(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5843874号
(P5843874)

(45)発行日　平成28年1月13日(2016.1.13)　(24)登録日　平成27年11月27日(2015.11.27)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 77/02	(2006.01)	C08L	77/02
C08K 5/19	(2006.01)	C08K	5/19
C08K 5/49	(2006.01)	C08K	5/49
C08L 33/08	(2006.01)	C08L	33/08
C08K 3/04	(2006.01)	C08K	3/04

請求項の数 5　(全 19 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2013-537110 (P2013-537110)
(86)(22)出願日　平成23年10月31日 (2011.10.31)
(65)公表番号　特表2013-541627 (P2013-541627A)
(43)公表日　平成25年11月14日 (2013.11.14)
(86)国際出願番号　PCT/EP2011/069127
(87)国際公開番号　WO2012/059468
(87)国際公開日　平成24年5月10日 (2012.5.10)
審査請求日　平成26年7月3日 (2014.7.3)
(31)優先権主張番号　102010043473.6
(32)優先日　平成22年11月5日 (2010.11.5)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　501073862
エボニック　デグサ　ゲーエムベーハー
Ｅｖｏｎｉｋ　Ｄｅｇｕｓｓａ　ＧｍｂＨ
ドイツ連邦共和国　エッセン　レリングハウザー　シュトラーセ　１－１１
Ｒｅｌｌｉｎｇｈａｕｓｅｒ　Ｓｔｒａｓｓｅ　１－１１，　Ｄ－４５１２８　Ｅｓｓｅｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100114890
弁理士　アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】カーボンナノチューブを含有するポリアミド１２組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
次の成分
ａ）ＰＡ１２少なくとも４０質量部、
ｂ）非金属カチオンを有する少なくとも１の塩０．１～１５質量部、
ｃ）エステル又はアミドを基礎とする少なくとも１の分散剤０．１～２５質量部、並びに、
ｄ）ポリアミド組成物中でＩＥＣ　６０１６７に応じた表面抵抗率10^{-1}～$10^{10}\Omega$を生じる量でカーボンナノチューブ、
ｅ）少なくとも１の金属塩０～５質量部、並びに任意に、
ｆ）衝撃強さ改質性ゴム、更なるポリマー、可塑剤、着色剤、顔料、充填剤、難燃剤、加工助剤、離型助剤、ガラス球、ガラス繊維、酸化防止剤、ＵＶ吸収剤、ＨＡＬＳ安定化剤及び抗ドリッピング剤からなる群から選択される助剤及び添加剤、
を含み、成分ａ）～ｆ）の質量部の合計が１００であり、
１～１０質量部のカーボンナノチューブを含み、
成分ｃ）の分散剤が、
ｃ１）ポリアクリル酸エステルであって、
アルキル基が１～３個の炭素原子を有する、重合により得られるポリアクリル酸アルキルエステルと、
ａ）４～５０個の炭素原子を有する飽和脂肪族アルコール、及び／又は、

ｂ）４～５０個の炭素原子を有する不飽和脂肪族アルコールとの
エステル交換によって製造可能なポリアクリル酸エステル、ここで、ａ）及びｂ）は、エステル基の３０～１００％がエステル交換される量で使用される、及び
ｃ２）ポリエステル－ポリアミン－縮合生成物であって、
Ａ）少なくとも４個のアミノ基を含む１又はそれより多いアミノ官能性ポリマー、と
Ｂ）一般式（Ｉ）／（Ｉａ）
【化１】

$$T\text{-}C(O)\text{-}[O\text{-}A\text{-}C(O)]_x\text{-}OH \quad (I)$$

$$T\text{-}O\text{-}[C(O)\text{-}A\text{-}O\text{-}]_y\text{-}Z \quad (Ia)$$

の１又はそれより多いポリエステル、と
Ｃ）一般式（ＩＩ）／（ＩＩａ）
【化２】

$$T\text{-}C(O)\text{-}B\text{-}Z \quad (II)$$

$$T\text{-}O\text{-}B\text{-}Z \quad (IIa)$$

の１又はそれより多いポリエーテルとの、
部分的な又は完全な反応により得られるポリエステル－ポリアミン－縮合生成物
［式中、
Ｔは、水素基及び／又は場合によって置換された、鎖状又は分枝状の、１～２４個の炭素原子を有するアリール基、アリールアルキル基、アルキル基又はアルケニル基、
Ａは、鎖状、分枝状、環状及び芳香族の炭化水素の群から選択される、少なくとも１の二価の基、
Ｚは、スルホン酸、硫酸、ホスホン酸、リン酸、カルボン酸、イソシアナート、エポキシドの群から選択される、少なくとも１の基、
Ｂは、一般式（ＩＩＩ）
【化３】

$$-(C_lH_{2l}O)_a\text{-}(C_mH_{2m}O)_b\text{-}(C_nH_{2n}O)_c\text{-}(SO)_d\text{-} \quad (III)$$

（式中、ＳＯ＝－ＣＨ$_2$－ＣＨ（Ｐｈ）－Ｏ－（Ｐｈ＝フェニル基）、
ａ、ｂ、ｃは相互に独立して０～１００の値であり、
但し、ａ＋ｂ＋ｃからの合計は≧０、であり、但し、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄからの合計は＞０である、
ｄ≧０、
ｌ、ｍ、ｎは相互に独立して≧２、
ｘ、ｙは相互に独立して≧２である）の基である］
から選択されている、ポリアミド組成物。
【請求項２】
ＩＥＣ　６００９３に応じたその体積抵抗率が最高１０^{9}Ωｍであることを特徴とする請求項１記載のポリアミド組成物。
【請求項３】
成分ｂ）の非金属カチオンが、四級窒素化合物又はリン化合物であることを特徴とする請求項１又は２記載のポリアミド組成物。
【請求項４】
成分ｅ）の金属塩が、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又は亜鉛塩であることを特徴とする請求項１から３のいずれか１項記載のポリアミド組成物。
【請求項５】

請求項１から４のいずれか１項記載のポリアミド組成物から製造された成形部材。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明の主題は、導電性炭素基材としてＣＮＴｓ（カーボンナノチューブ）並びに非金属カチオンを有する塩又はその塩と金属塩からの相乗作用混合物を含むポリアミド１２（ＰＡ１２）を基礎とする組成物であり、特殊な分散剤との組み合わせが重要である。
【０００２】
プラスチックは一般的であり、かつ、少ない極めて特殊な例外を除き、そこから製造されるシート又は成形部材の製造、加工及び使用の際に高い表面電荷を蓄積できる、電気絶縁体である。
【０００３】
この静電荷は、不所望な作用及び重大なリスク状況を生じ、これはダストの引きつけ、衛生的に憂慮すべき汚染物質の付着、火花フラッシュオーバーによるエレクトロニクス部材の分解、生理学的に不快な感電、その中で燃焼可能な液体が撹拌され、注がれ又は輸送される容器又は管中の燃焼可能な液体の発火から、例えばダスト又は粉末で充填した大コンテナーの詰め替えの際又は岩石又は炭採掘の際のダスト爆発にまで、及ぶ。
【０００４】
したがって、以来プラスチックの使用には、静電荷を妨げるか又は静電荷がもはや危険になり得ない規模に最小限化する必要性がある。
【０００５】
電荷の誘導（Ableiten）を可能にし、かつ、静電荷を最小限にするために一般的に適用される方法は、帯電防止剤、即ち、非イオン性又はイオン性の界面活性化合物、特にアンモニウム塩及びアルカリ金属塩の使用である。
【０００６】
今日では実質的に外部帯電防止剤及び内部帯電防止剤が使用される。
【０００７】
外部帯電防止剤は、水溶液又はアルコール溶液として、吹付け、ハケ塗り又は浸漬及び続く空気乾燥によって、プラスチック表面に設けられる。残存する帯電防止性フィルムは、ほぼ全てのプラスチックに対して作用し、しかし、摩擦又は液体によって極めて容易にかつ意図に反して再度除去されるという欠点を有する。ポリマー材料内部から後移動する帯電防止剤分子のデポー効果が欠けているために（例えば、内部帯電防止剤では存在する）、外部帯電防止剤は長期作用を有しない。
【０００８】
したがって、好ましくは内部帯電防止剤が使用され、これはポリマー材料に、可能である限りは純粋な形で、さもなければいわゆる「マスターバッチ」の形で、即ち、濃縮された処方物において、加工の前又は間に添加され、そして、その中に射出プロセス又は押出プロセスの間に均質に分散される。
【０００９】
ＥＰ　２０３８３３７は、ポリマー及びイオン液体及び金属塩（溶媒及び溶液媒介剤としてのグリコールと一緒にポリマー組成物の帯電防止特性に作用することができる）からのポリマー組成物を研究する。炭素基材はここでは使用されない。
【００１０】
ＥＰ　１５１９９８８もまた、イオン液体と一緒のポリマーからのポリマー組成物及びその帯電作用を記載する。炭素基材又は金属塩もここでは使用されない。
【００１１】
ポリマーの機械的特性を不利に影響しないことが望まれる場合には、わずかな割合の帯電防止剤しかポリマー中に導入できないことが両刊行物の欠点である。
【００１２】
典型的な熱可塑性樹脂は、10^{16}～10^{14}Ｏｈｍの範囲内の面積抵抗率を有し、したが

って１５０００ボルトまでの応力が発生することがある。有効な帯電防止剤は、10^{10}～10^{9}Ｏｈｍへプラスチックの面積抵抗率を減じることがある。これに対して、プラスチックが大装置のエレクトロニクス部材において、例えばトランスフォーマー製造者領域又は電気キャビネット製造領域において、又は自動車建造及び飛行機建造における多数の適用において使用されることが望ましい場合に、電気的荷電の誘導のための顕著により高いレベルが達成されなければならない。ここでは、10^{9}Ｏｈｍ未満の表面抵抗率を有しなくてはならない導電性成形材料が使用されなければならない。さらに、この種のプラスチック適用において表面抵抗のみならず、数ミリメーターまでの厚さを有するプラスチック部を通じた体積抵抗もまたそのような範囲になくてはならず、かつ、射出成形によって製造される部分は、一般に妨げることが困難である異方性作用をしばしば形成することが、決定的である。

【００１３】

したがって、導電性プラスチック成形部材の作製には、既に導電性のプラスチック、例えばポリアニリン等を使用するか、又は前述のかつ電気絶縁体として特徴付けられるプラスチックを、例えばカーボンブラック、特に導電性カーボンブラック、カーボンファイバー、グラファイト、グラフェン（Graphen）及び／又はＣＮＴｓの使用によって導電性にする手段しか存在しない。

【００１４】

この場合に、導電性カーボンブラックは、相互の接触によってポリマー中の電気的荷電を伝達することができ、かつ、低い体積抵抗も保証することができるフラクタル構造である。そのため、一般に１５～２５質量％の高い充填度が必要であり、これは技術的なポリマー特性を、特にその機械的特性値、例えばノッチ付き衝撃強さ又は引張強度に関して不利に作用するのみならず、産業上非難される、部材のための不十分な表面品質を可視可能な領域において生じさせもする。

【００１５】

導電性カーボンブラックとは、特にファーネス－カーボンブラック法によって又はアセチレン－カーボンブラック法を用いた熱分解によって製造される、特殊な工業カーボンブラックを指す。そのＤＢＰ（ジブチルフタラート）値は、この場合に、極めて高い比表面積を有するカーボンブラック１００ｇ毎に１１０ｍｌ超である。典型的な市販製品は、例えばＡｋｚｏ　Ｋｅｔｊｅｎｂｌａｃｋ　ＥＣ又はＥｖｏｎｉｋ　Ｐｒｉｎｔｅｘ　ＸＥ２又はＰｒｉｎｔｅｘ　Ｌ６である。

【００１６】

これと比較して、確かにカーボンナノチューブ（ＣＮＴｓ）は顕著により少ない濃度で使用できるが、しかしその分散は極端にプロセス依存的である。例えば、ＣＮＴｓがインプット／フィードの範囲で押出スクリューへと導入され、そのスクリュー形状が押出プロセスにおいて選択されることが、後の有効性にとって決定的である。このことは、任意の単純な利用の妨げになる、ほんのわずかの関連するプロセスパラメーターである。さらに、ＣＮＴｓのコストは導電性カーボンブラックの価格を顕著に上回り、そのため、ここで更なる最適化要求がＣＮＴ濃度の低下にあることがすぐさま明らかになる。さらに、いくつかのプラスチックにおいて、この生成物の分散化が特に困難であり、というのも、いくつかの熱可塑性樹脂の溶融粘度及び極性が妨げになるからである。

【００１７】

カーボンナノチューブは、グラファイト、ダイアモンド、無定形カーボン及びフラーレンの他の、元素炭素の更なる変態である。炭素原子はこの場合に、六角形中に配置されている。この構造は、グラファイトの一原子又は多原子の巻かれた層に相応し、そのため、典型的には数ナノメーターの直径から数ミリメーターの長さまでを有する中空円柱体が発生する。根本的に、複数壁の炭素－ナノチューブと一壁の炭素－ナノチューブが区別され、文献では大抵はＭＷＮＴｓ及びＳＷＮＴｓ（英語由来：ｍｕｌｔｉ　ｗａｌｌｅｄ　ｎａｎｏｔｕｂｅｓ　ｕｎｄ　ｓｉｎｇｌｅ　ｗａｌｌｅｄ　ｎａｎｏｔｕｂｅｓ）とも略称される。炭素－ナノチューブは、Ｖａｎ－ｄｅｒ－Ｗａａｌｓ力のために、束になって

一緒になろうとする著しい傾向を示し、そのため、押出プロセスにおいて強力な剪断力による著しく短くならないでの巻きほどき／分散化は、本質的である。典型的な市販製品は種々の製造者から入手され、そのうちここでは無論、Ｂａｙｅｒ、Ｎａｎｏｃｙｌ及びＡｒｋｅｍａ社の、そのグレードＢａｙｔｕｂｅｓ（Ｒ） Ｃ １５０Ｐ、Ｂａｙｔｕｂｅｓ（Ｒ） Ｃ １５０ＨＰ、Ｂａｙｔｕｂｅｓ（Ｒ） Ｃ ７０Ｐ、Ｎａｎｏｃｙｌ（ＴＭ） ＮＣ ７０００及びＥｌｅｃｔｒｏｖａｃ Ｇｒａｐｈｉｓｔｒｅｎｇｔｈ Ｃ１００が挙げられるものである。更なる製造者は、ＣＮＴｓをマスターバッチの形で提供し、例えばＨｙｐｅｒｉｏｎ及びＣ－Ｐｏｌｙｍｅｒｓである。

【００１８】

金属塩は、既知かつ有効な帯電防止剤である。しかしこれらは、プラスチック中への均質な分布のために、適用前に溶解されなければならないという欠点を有する。通常の溶媒は、アルコール、エーテル、エステル、ポリエーテル、環状エーテル、環状エステル、アミド、環状アミド、芳香族化合物又は極めて一般的に有機溶媒である。

【００１９】

金属塩の溶解性は、しかし、一部では極めて少なく、そのため、十分に有効な使用濃度のためには大量の溶媒を使用しなければならない。

【００２０】

ポリマー組成物中の添加物質としてのそのような溶媒量は、大量でも少量でも安全技術的に、押出プロセスにおいて熱可塑性樹脂の溶融及び導電性炭素ベース生成物の混和の際に消費されることも、プラスチック組成物の機械的パラメーターのため発生する可塑化特性に関しても許容されることもできず、というのも、確かに、機械的特性値の逸脱は寛容可能であるが、しかしこれは一般に、添加剤－ここでは例えば、そのために必要な溶媒と一緒での金属塩－の使用無しに充填されたポリマーの出発値の１０％を超えて下回ってはならない。

【００２１】

この種の帯電防止剤処方物がプラスチック中で使用される限り、これらは最終生成物の光学的特性、特に物理学的特性に不利に影響するという欠点を有する。

【００２２】

ポリアミド、例えばＰＡ６又はＰＡ６６を基礎とする成形材料に対して、ＰＡ１２を基礎とする成形材料は、より少ない湿分吸収、極性媒体に対しても非極性媒体に対しても良好な耐性、並びに、良好な機械的特性のために、多くの適用にとって第一の選択である。

【００２３】

この種の成形材料は、しばしば電気散逸性に又は電気伝導性に調節されなければならず、その際、現在では次の適用が関心の的である：

－例えば包装の際の、エアロゾル、粉末又は液体のための計量供給システムでの、燃料ラインでの、及び、例えばエレクトロニクス部材、例えばチップキャリアでの静電荷の防止、ここでは安全の理由から静電電荷が防止されなければならない、

－例えば車両、コンピューター・データ処理、通信及びコミュニケーション技術における、電気的装置及びエレクトロニクスアセンブリーの電磁的シールド、並びに

－電気伝導性の利用、例えばケーブル中のポテンシャル制御、電流依存的切換エレメント、加熱エレメント又はプラスチック部品の静電塗装のため。

【００２４】

静電塗装は近年極めて多くの領域において、特に自動車産業において成果を収めている。静電塗装の基本前提は、塗装すべき成形部材上に電気的荷電を設けることができる手段である。これは金属では容易であるが、通常の熱可塑性樹脂ではその少ない導電性のために、通常は十分な規模では可能でない。

【００２５】

しかし、ポリマーと導電性充填剤とのコンパウンド化では、完全に分散していない充填剤のアグロメレートがしばしば発生し、これはこの組成物の生成物品質を制限する。例えば、このようなアグロメレートは、適用にとって寛容できない表面欠陥を生じることがあ

る。加えて、所定の濃度の導電性充填剤では、前記の達成可能な最高の導電性は遠く達成されない。

【００２６】

分散度の評価は、例えば、薄片に対する光学顕微鏡検査を介して行うことができ、その際、アグロメレートの面積割合が把握される。

【００２７】

以上の背景から、ＰＡ１２中のカーボンナノチューブの分散化を改善するという課題が存在していた。前記課題の一観点において、成形材料の表面品質はこの方法で改善されることが望ましい。前記課題の更なる一観点において、所定の含有量のカーボンナノチューブでは、導電性が改善されるか又は所望の導電性の達成のためにより少ない充填剤含有量が必要であることが望ましい。

【００２８】

前記課題は、分散化の改善を達成するために、所定の助剤を添加することによって解決された。

【００２９】

したがって、本発明の主題は、以下の成分を含む、ポリアミド組成物である：

ａ）少なくとも４０質量部、好ましくは少なくとも５０質量部、特に好ましくは少なくとも６０質量部のＰＡ１２、

ｂ）０．１～１５質量部、好ましくは０．５～１０質量部、特に好ましくは１～５質量部、特に好ましくは１～３．５質量部の、非金属カチオンを有する少なくとも１の塩、

ｃ）０．１～２５質量部、好ましくは１～１５質量部、特に好ましくは１．５～１０質量部、特に好ましくは２～８質量部の、エステル又はアミドを基礎とする少なくとも１の分散剤、並びに

ｄ）ポリアミド組成物中でＩＥＣ　６０１６７に応じた表面抵抗率10^{-1}～10^{10}Ω、好ましくは10^{0}～10^{8}Ω、特に好ましくは10^{1}Ω～10^{6}Ωを生じる量のカーボンナノチューブ。

【００３０】

前記ポリアミド組成物は、さらに任意に、

ｅ）０～５質量部、好ましくは０．１～４質量部、特に好ましくは０．５～３質量部の少なくとも１の金属塩、並びに

ｆ）通常の助剤及び添加剤

を含むことができ、その際、成分ａ）～ｆ）の質量部の合計は１００である。

【００３１】

可能性のある一実施態様において、ポリアミド組成物は、１～１０質量部、好ましくは２～８質量部、特に好ましくは２．５～６質量部のカーボンナノチューブを含む。

【００３２】

更なる可能性のある一実施態様において、ポリアミド組成物はさらに、ＩＥＣ　６００９３に応じた体積抵抗率、最高10^{9}Ωｍ、好ましくは10^{-3}Ωｍ～10^{7}Ωｍ、特に好ましくは10^{-1}Ωｍ～10^{5}Ωｍを有する。

【００３３】

ＰＡ１２は、ラウリンラクタム又はω－アミノドデカン酸から知られている通りに製造可能である。ジアミン及びジカルボン酸、他のω－アミノカルボン酸及び／又は他のラクタム（より少ない割合、例えば最高４０ｍｏｌ％、３０ｍｏｌ％又は２０ｍｏｌ％までにある）から誘導される、更なる構成要素を含む、コポリアミドも適している。さらに、ＰＡ１２を基礎とするポリエーテルアミド並びにポリエーテルエステルアミドも本発明により適している。ポリエーテルアミドは、ジカルボン酸制御されたポリアミドブロック及びポリエーテルジアミンブロックから構築されており、ポリエーテルエステルアミドはジカルボン酸制御されたポリアミドブロック及びポリエーテルジオールブロックからのものに相応する。ポリエーテル単位は、通常はエーテル酸素毎に２～４個のＣ炭素原子を含む。ポリエーテルアミド及びポリエーテルエステルアミドは当業者に知られており、多くのタ

イプで市販されている。

【００３４】

本発明によって成分ｂ）として使用される、非金属性カチオンを有する塩は、好ましくは、四級窒素化合物及び／又はリン化合物の少なくとも１及び少なくとも１のアニオンから構成され、その際、前記カチオンは特に好ましくは、置換されたアンモニウム－、ホスホニウム－、ピリジニウム－、イミダゾリニウム－及び／又はイミダゾリウム－カチオンの群から、特に好ましくは非環式四級アンモニウム－、１，３－ジアルキルイミダゾリウム－、１，２，３－トリアルキルイミダゾリウム－、１，３－ジアルキルイミダゾリニウム－及び／又は１，２，３－トリアルキルイミダゾリニウムカチオンの群から選択されており、その際、前記カチオン及びアニオンの異なる電荷が全体としてそのつど収支があわせられる。

【００３５】

特に好ましくは、非金属カチオンは、一般式

【化１】

$$R^1R^2R^3R^4N^+ \quad (1)$$

$$R^1R^2N^+{=}CR^3R^4 \quad (2)$$

$$R^1R^2R^3R^4P^+ \quad (3)$$

$$R^1R^2P^+{=}CR^3R^4 \quad (4)$$

［式中、R^1、R^2、R^3、R^4は同じか又は異なっていてよく、かつ、次の意味を有することができる：

水素、１～３０個の炭素原子を有する鎖状又は分枝状の又は二重結合を含む脂肪族炭化水素基、又は５～４０個の炭素原子を有する飽和又は不飽和の脂環式炭化水素基、６～４０個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基、７～４０個の炭素原子を有するアルキルアリール基、１又は複数のヘテロ原子を含む基、例えば酸素、－ＮＨ－、－ＮＲ′－によって中断された鎖状又は分枝状の、場合によって不飽和の、２～３０個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－（Ｏ）Ｃ－Ｏ－、－ＮＨ－Ｃ（Ｏ）－、－（Ｏ）Ｃ－ＮＨ、－（CH_3）Ｎ－Ｃ（Ｏ）－、－（Ｏ）Ｃ－Ｎ（CH_3）－、－Ｓ（O_2）－Ｏ－、－Ｏ－Ｓ（O_2）－、－Ｓ（O_2）－ＮＨ－、－ＮＨ－Ｓ（O_2）－、－Ｓ（O_2）－Ｎ（CH_3）－、－Ｎ（CH_3）－Ｓ（O_2）－の群から選択される１又は複数の官能性によって中断された鎖状又は分枝状の又は二重結合を含む、２～３０個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、片側で－ＯＨ、－ＯＲ′、－NH_2、－Ｎ（Ｈ）Ｒ′、－Ｎ（Ｒ′）$_2$で官能化された鎖状又は分枝状の又は二重結合を含む脂肪族又は脂環式の、１～３０個の炭素原子を有する炭化水素基、又はブロック式に又はランダムに合成された、－（R^5－Ｏ）$_n$－R^6に応じたポリエーテル、

式中、

Ｒ′は、飽和又は不飽和のC_1～C_{30}－アルキル基、特にCH_3基であり、

R^5は、２～４個の炭素原子を含む鎖状又は分枝状の炭化水素基であり、

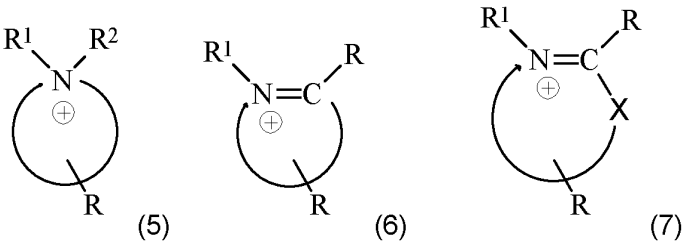
ｎは１～１００、好ましくは２～６０であり、かつ

R^6は、水素、鎖状又は分枝状の又は二重結合を含む、１～３０個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、又は飽和の又は二重結合を含む、５～４０個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、６～４０個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基、又は７～４０個の炭素原子を有するアルキルアリール基を意味し、又は－Ｃ（Ｏ）－R^7であり、

R^7は、鎖状又は分枝状の又は二重結合を含む、１～３０個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、又は二重結合を含む、５～４０個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、又は６～４０個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基、又は７～４０個の炭素原子を有するアルキルアリール基である］

のカチオン少なくとも１から選択される。

【００３６】
カチオンとして、飽和又は不飽和の環状化合物並びに芳香族化合物であってそのつど少なくとも１の三価の窒素原子を４～１０、好ましくは５～６員環の複素環（さらに置換されていてよい）中に有するものから誘導されるイオンがさらに考慮される。そのようなカチオンは、以下の一般式（５）、（６）及び（７）
【化２】



によって簡略化して（即ち、分子中の二重結合の正確な位置及び数の記載無しに）記載され、その際、この複素環式環は場合によって複数のヘテロ原子を有することもでき、式中、置換基は以下の意味合いを有する：
Ｒは、水素、鎖状又は分枝状の、場合によって二重結合を含む、１～３０個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、場合によって二重結合を含む、５～４０個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、６～４０個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基、又は７～４０個の炭素原子を有するアルキルアリール基を意味し、
R^1及びR^2はこの場合に既に前述の意味合いを有し、
Ｘは、酸素原子、硫黄原子又は置換した窒素原子NR^{1a}であり、その際
R^{1a}は、水素、１～３０個の炭素原子を有する鎖状又は分枝状の、場合によって二重結合を含む脂肪族炭化水素基、５～４０個の炭素原子を有する場合によって二重結合を含む脂環式炭化水素基、６～４０個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基、７～４０個の炭素原子を有するアルキルアリール基、１又は複数のヘテロ原子（酸素、ＮＨ、ＮＲ′、Ｒ′は場合によって二重結合を含むC_1～C_{30}－アルキル基、特にCH_3）によって中断された鎖状又は分枝状の、場合によって二重結合を含む、２～３０個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－（Ｏ）Ｃ－Ｏ－、－ＮＨ－Ｃ（Ｏ）－、－（CH_3）Ｎ－Ｃ（Ｏ）－、－（Ｏ）Ｃ－Ｎ（CH_3）－、－Ｓ（O_2）－Ｏ－、－Ｏ－Ｓ（O_2）－、－Ｓ（O_2）－ＮＨ－、－ＮＨ－Ｓ（O_2）－、－Ｓ（O_2）－Ｎ（CH_3）－、－Ｎ（CH_3）－Ｓ（O_2）－の群から選択される１又は複数の官能性によって中断された鎖状又は分枝状の、場合によって二重結合を含む２～３０個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、片側でＯＨ、ＯＲ′、NH_2、Ｎ（Ｈ）Ｒ′、Ｎ（Ｒ′）$_2$（Ｒ′は場合によって二重結合を含むC_1～C_{30}－アルキル基）で官能化された鎖状又は分枝状の、場合によって二重結合を含む脂肪族又は脂環式の、１～３０個の炭素原子を有する炭化水素基、又はブロック式に又はランダムに合成された、－（R^5－Ｏ）$_n$－R^6に応じたポリエーテルを意味する。

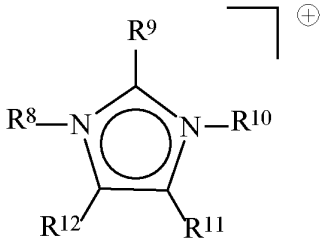
【００３７】
前述の種類の窒素化合物を基礎とする環状カチオンの例は、窒素が環の一部であるものであり、ピロリジン、ジヒドロピロール、ピロール、イミダゾリン、オキサゾリン、オキサゾール、チアゾリン、チアゾール、イソキサゾール、イソチアゾール、インドール、カルバゾール、ピペリジン、ピリジン、異性体のピコリン及びルチジン、キノリン及びイソキノリンから選択されている。一般式（５）、（６）及び（７）の環状窒素化合物は、非置換であってよく（Ｒ＝Ｈ）、１回又は複数回基Ｒによって置換されていてよく、その際、Ｒによる複数置換では個々のＲは異なっていてよい。
【００３８】
カチオンとして、飽和の非環式の、飽和又は不飽和の環式化合物並びに芳香族化合物であってそのつど１より多い三価の窒素原子を４～１０、好ましくは５～６員環の複素環式

環中に有するものから誘導され、かつ、環中に１より多くの窒素原子が含まれるイオンがさらに考慮される。この化合物は炭素原子で置換されていてもよいし、窒素原子で置換されていてもよい。この化合物はさらに、場合によって置換されたベンゼン環及び／又はシクロヘキサン環によって、多核構造を形成しつつ縮合されてよい。このような化合物の例は、ピラゾール、３，５－ジメチルピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、Ｎ－メチルイミダゾール、ジヒドロピラゾール、ピラゾリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、２，３－、２，５－及び２，６－ジメチルピラジン、キモリン（Cimolin）、フタラジン、キナゾリン、フェナジン及びピペラジンである。特に、イミダゾール及びそのアルキル誘導体及びフェニル誘導体から誘導された、一般式（８）のカチオンは、非金属カチオンを有する塩の成分として有効であることが実証された。

【００３９】

さらにカチオンとして、２つの窒素原子を含み、かつ、一般式（８）

【化３】



(8)

によって描写されるイオンが考慮され、

式中、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}は、同じか又は異なり、水素、１～３０個、好ましくは１～８個、特に１～４個の炭素原子を有する鎖状又は分枝状の、場合によって二重結合を含む脂肪族炭化水素基、５～４０個の炭素原子を有する場合によって二重結合を含む脂環式炭化水素基、６～４０個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基、７～４０個の炭素原子を有するアルキルアリール基、１又は複数のヘテロ原子（酸素、ＮＨ、ＮＲ′、Ｒ′は場合によって二重結合を含むC_1～C_{30}－アルキル基）によって中断された鎖状又は分枝状の、場合によって二重結合を含む、１～３０個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－（Ｏ）Ｃ－Ｏ－、－ＮＨ－Ｃ（Ｏ）－、－（Ｏ）Ｃ－ＮＨ－、－（CH_3）Ｎ－Ｃ（Ｏ）－、－（Ｏ）Ｃ－Ｎ（CH_3）－、－Ｓ（O_2）－Ｏ－、－Ｏ－Ｓ（O_2）－、－Ｓ（O_2）－ＮＨ－、－ＮＨ－Ｓ（O_2）－、－Ｓ（O_2）－Ｎ（CH_3）－、－Ｎ（CH_3）－Ｓ（O_2）－の群から選択される１又は複数の官能性によって中断された鎖状又は分枝状の、場合によって二重結合を含む１～３０個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、片側でＯＨ、ＯＲ′、NH_2、Ｎ（Ｈ）Ｒ′、Ｎ（Ｒ′）$_2$（Ｒ′は場合によって二重結合を含むC_1～C_{30}－アルキル基）で官能化された鎖状又は分枝状の、場合によって二重結合を含む脂肪族又は脂環式の、１～３０個の炭素原子を有する炭化水素基、又はブロック式に又はランダムに－（R^5－Ｏ）$_n$－R^6から合成されたポリエーテルを意味する、

式中、R^5は、２～４個の炭素原子を含む炭化水素基であり、

ｎは１～１００であり、

R^6は、水素、鎖状又は分枝状の、場合によって二重結合を含む、１～３０個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、場合によって二重結合を含む、５～４０個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、６～４０個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基、７～４０個の炭素原子を有するアルキルアリール基を意味し、又は基－Ｃ（Ｏ）－R^7であり、

式中、R^7は、鎖状又は分枝状の、場合によって二重結合を含む、１～３０個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、場合によって二重結合を含む、５～４０個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、６～４０個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基、又は７～４０個

の炭素原子を有するアルキルアリール基である。

【００４０】

成分ｂ）の塩中のアニオンの種類は重要でない。例えば、ハロゲン化物アニオン、カルボン酸アニオン、リン酸アニオン、チオシアン酸アニオン、イソチオシアン酸アニオン、ジシアナミドアニオン、硫酸アニオン、硫酸水素アニオン、アルキル硫酸アニオン及びアリール硫酸アニオン、ポリエーテル硫酸アニオン及びポリエーテルスルホン酸アニオン、ペルフルオロアルキル硫酸アニオン、アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオン、過フッ化アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン、ヘキサフルオロリン酸アニオン、ビス（ペルフルオロアルキルスルホニル）アミド又はーイミド、ビス（トリフルオロメチルイルスルホニル）イミド、アルキル－及びアリールトシル酸アニオン、ペルフルオロアルキルトシル酸アニオン、硝酸アニオン、アルキル－及びアリールカルボン酸アニオン、ペルフルオロアルキルカルボン酸アニオン、過塩素酸アニオン、テトラクロロアルミン酸アニオン、サッカリン酸アニオン、テトラフェニルホウ酸アニオン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸アニオン及び／又はポリエーテルリン酸アニオンの群から選択されるアニオンが適する。この場合に、種々の塩の混合物も使用できる。

【００４１】

本発明により好ましくは、１，３－ジアルキルイミダゾリウムカチオン、１，２，３－トリアルキルイミダゾリウムカチオン、１，３－ジアルキルイミダゾリニウムカチオン及び／又は１，２，３－トリアルキルイミダゾリニウムカチオンと、ハロゲン化物アニオン、ビス（トリフルオロメチルイルスルホニル）イミドアニオン、ペルフルオロアルキルトシル酸アニオン、アルキル硫酸アニオン及びアルキルスルホン酸アニオン、過フッ化アルキルスルホン酸アニオン及び－硫酸アニオン、ペルフルオロアルキルカルボン酸アニオン、過塩素酸アニオン、ジシアナミドアニオン、チオシアン酸アニオン、イソチオシアン酸アニオン、テトラフェニルホウ酸アニオン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン及び／又はヘキサフルオロリン酸アニオンの群から選択されるアニオンとの組み合わせを作り出す、非金属カチオンを有する塩又はその混合物である。さらに、単純な市販されている非環式四級アンモニウム塩、例えばエチル－ビス（ポリエトキシエタノール）獣脂アルキルアンモニウムエチルスルファート、メチル－ビス（ペンタエトキシエタノール）ココス－アンモニウムメチルスルファート、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムチオシアナート、１－エチル－３－メチルイミダゾリウム臭化物、１，３－ジメチルイミダゾリウムメチルスルファート、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルファート、ビス（２－ヒドロキシエチル）－ジメチルアンモニウムメタンスルホナート又はＲｅｚｏｌ　Ｈｅｑａｍｓ（Ｅｖｏｎｉｋ　Ｇｏｌｄｓｃｈｍｉｄｔ　ＧｍｂＨの製品）も使用できる。

【００４２】

成分ｃ）の分散剤は、例えば以下の物質クラスから選択されていてよい：

ｃ１）ポリアクリル酸エステルであって、

アルキル基が１～３個の炭素原子を有し、かつ、好ましくは１０００～１００００ｇ／ｍｏｌ、特に好ましくは２０００～５０００ｇ／ｍｏｌのモル質量を有する、重合により得られるポリアクリル酸アルキルエステルと、

ａ）４～５０個、好ましくは８～３０個の炭素原子を有する飽和脂肪族アルコール、及び／又は、

ｂ）４～５０個、好ましくは８～３０個の炭素原子を有する不飽和脂肪族アルコールのエステル交換によって製造可能な、ポリアクリル酸エステル、

その際、アルコール成分ａ）とｂ）とのモル比は、１：０～０：１、好ましくは０．７５：０．２５～０．２５：０．７５、特に好ましくは０．６：０．４～０．４：０．６であり、成分ａ）及びｂ）は、エステル基の３０～１００％、好ましくは７０～１００％がエステル交換される量で使用される。

【００４３】

特別な一実施態様において、少なくとも２５％のエステル基は、アルコール含分中に１～４個の炭素原子を有する短鎖であり、少なくとも２５％、特に好ましくは少なくとも３０％、とりわけ好ましくは少なくとも４０％のエステル基は、アルコール含分中に１０～５０個の炭素原子、好ましくは１４～５０個の炭素原子を有する長鎖である。この場合に、オレイル基及びステアリル基が好ましい。

【００４４】

前述のアルコールの他に、所望の場合には、エステル交換の際に他のアルコール、例えばポリオキシアルキレンモノオール及び／又はジアルキルアミノアルカノール（例えば、ＥＰ　０７５１１７１　Ａ２に記載されている）も併用できる。

【００４５】

好適な生成物は、例えば、名称ＴＥＧＯＭＥＲ（Ｒ）　ＤＡ　１００Ｎ及びＴＥＧＯＭＥＲ（Ｒ）　ＤＡ　１０２　（Ｅｖｏｎｉｋ　Ｇｏｌｄｓｃｈｍｉｄｔ　ＧｍｂＨ）で市販されている。

【００４６】

ｃ２）ポリエステル－ポリアミン－縮合生成物であって、

Ａ）少なくとも４個のアミノ基を含む１又はそれより多いアミノ官能性ポリマー、と

Ｂ）一般式（Ｉ）／（Ｉａ）

【化４】

$$T\text{-}C(O)\text{-}[O\text{-}A\text{-}C(O)]_x\text{-}OH \quad (I)$$

$$T\text{-}O\text{-}[C(O)\text{-}A\text{-}O\text{-}]_y\text{-}Z \quad (Ia)$$

の１又はそれより多いポリエステル、と

Ｃ）一般式（ＩＩ）／（ＩＩａ）

【化５】

$$T\text{-}C(O)\text{-}B\text{-}Z \quad (II)$$

$$T\text{-}O\text{-}B\text{-}Z \quad (IIa)$$

の１又はそれより多いポリエーテル、との

部分的な又は完全な反応により得られるポリエステル－ポリアミン－縮合生成物、

式中、

Ｔは、水素基及び／又は場合によって置換された、鎖状又は分枝状の、１～２４個の炭素原子を有するアリール基、アリールアルキル基、アルキル基又はアルケニル基、

Ａは、鎖状、分枝状、環状及び芳香族の炭化水素基の群から選択される、少なくとも１の二価の基、

Ｚは、スルホン酸、硫酸、ホスホン酸、リン酸、カルボン酸、イソシアナート、エポキシド、特にリン酸及び（メタ）アクリル酸の群から選択される、少なくとも１の基、

Ｂは、一般式（ＩＩＩ）

【化６】

$$-(C_lH_{2l}O)_a\text{-}(C_mH_{2m}O)_b\text{-}(C_nH_{2n}O)_c\text{-}(SO)_d\text{-} \quad (III)$$

の基であり、

式中、ＳＯ＝－ＣＨ$_2$－ＣＨ（Ｐｈ）－Ｏ－（Ｐｈ＝フェニル基）、

ａ、ｂ、ｃは相互に独立して０～１００の値であり、

但し、ａ＋ｂ＋ｃからの合計は≧０、好ましくは５～３５、特に１０～２０であり、但し、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄからの合計は＞０である、

ｄ≧０、好ましくは１～５、

ｌ、ｍ、ｎは相互に独立して≧２、好ましくは２～４、

ｘ、ｙは相互に独立して≧２である。

【００４７】

反応生成物は、アミド及び／又はその相応する塩の形で存在できる。分子部分「Ｚ」が多重結合を有する場合（例えば、ポリエーテル及びアルコールから開始するポリエステルの場合であってよい、この末端ＯＨ基は不飽和酸、例えば（メタ）アクリル酸でエステル化されている）には、この結合は二重結合へのＮＨ官能性のミカエル付加を介して行われる。

【００４８】

アミノ官能性ポリマーの例は、アミノ官能性ポリアミノ酸、例えばＡｌｄｒｉｃｈ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏのポリリシン；商品名Ｔｅｇｏｍｅｒ（Ｒ） ＡＳｉ ２１２２でＥｖｏｎｉｋ Ｄｅｇｕｓｓａ ＧｍｂＨから得られるアミノ官能性シリコーン；商品名Ｐｏｌｙｐｏｘ（Ｒ）、Ａｒａｄｕｒ（Ｒ）又は"Ｓｔａｒｂｕｒｓｔ（Ｒ）"デンドリマーでＡｌｄｒｉｃｈ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏから得られるポリアミドアミン；ポリアリルアミン及びポリ（Ｎ－アルキル）アリルアミン（商品名ＰＡＡでＮｉｔｔｏ Ｂｏｓｅｋｉから得られる）；商品名Ｌｕｐａｍｉｎ（Ｒ）でＢＡＳＦ ＡＧから得られるポリビニルアミン；ポリアルキレンイミン、例えばポリエチレンイミン、商品名Ｅｐｏｍｉｎ（Ｒ）（Ｎｉｐｐｏｎ Ｓｈｏｋｕｂａｉ Ｃｏ．， Ｌｔｄ．）、Ｌｕｐａｓｏｌ（Ｒ）（ＢＡＳＦ ＡＧ）で得られる；商品名Ａｓｔｒａｍｏｌ（Ｒ）でＤＳＭ ＡＧから得られるポリプロピレンイミン、である。アミノ官能性ポリマーの更なる例は、アミン反応基との架橋による上述の系である。この架橋反応は、例えば、多官能性イソシアナート、カルボン酸、（メタ）アクリラート及びエポキシドを介して行われる。更なる例は、ポリ（メタ）アクリラートポリマー、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド（Ｅｖｏｎｉｋ Ｄｅｇｕｓｓａ ＧｍｂＨ）又はジメチルアミノエチル（メタ）アクリラート（Ｅｖｏｎｉｋ Ｄｅｇｕｓｓａ ＧｍｂＨ）をモノマーとして包含するポリ（メタ）アクリラートポリマーである。

【００４９】

同様に使用できる他のアミノ官能性ポリマーも可能であることが当業者には知られている。典型的には、分子量４００ｇ／ｍｏｌ～６０００００ｇ／ｍｏｌを有するアミノ官能性ポリマーが使用される。

【００５０】

基Ｔの例は、１～２４個の炭素原子を有するアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、三級ブチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、オクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基及びオクタデシル基である。場合によって置換された、２４個までの炭素原子を有するアリール基又はアリールアルキル基の例は、フェニル基、ベンジル基、トルイル基又はフェネチル基である。

【００５１】

ポリエステル基－［Ｏ－Ａ－Ｃ（Ｏ）］$_x$－及び－［Ｃ（Ｏ）－Ａ－Ｏ－］$_y$－は、平均して２より多いエステル基を含み、かつ、１００～５０００ｇ／ｍｏｌの平均分子量M_nを有する。特に好ましくは、M_n＝２００～２０００ｇ／ｍｏｌの値である。

【００５２】

本発明の特に好ましい実施態様は、ポリエステル基が、出発分子、例えばＴ－CH_2－ＯＨ又はＴ－ＣＯＯＨ及び１又は複数のラクトン、例えばβ－プロピオラクトン、β－ブチロラクトン、γ－ブチロラクトン、３，６－ジメチル－１，４－ジオキサン－２，５－ジオン、δ－バレロラクトン、γ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン、γ－カプロラクトン、４－メチルカプロラクトン、２－メチルカプロラクトン、５－ヒドロキシドデカン酸ラクトン、１２－ヒドロキシドデカン酸ラクトン、１２－ヒドロキシ－９－オクタデセン酸、１２－ヒドロキシオクタデカン酸を用いた開環重合によるそれ自体知られている方法によって得られることを特徴とする。

【００５３】

出発分子、例えばＴ－ＣＯＯＨ－並びにそこから製造可能な脂肪アルコールＴ－CH_2－ＯＨ－は、好ましくはこの分野で知られている、かつ、通常の一塩基性の脂肪酸であり、６～２４個の炭素原子、特に１２～１８個の炭素原子を有する天然の植物性又は動物性の油脂を基礎とし、例えば、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトオレイン酸、イソステアリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、ペトロセリン酸、エライジン酸、アラキン酸、ベヘン酸、エルカ酸、ガドレン酸、ナタネ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、トール油脂肪酸であり、これは単独で又は混合して、そのグリセリド、メチルエステル又はエチルエステルの形で又は遊離酸として使用でき、並びに、圧力分解の際に発生する工業的混合物が使用できる。好適には、原則として、類似の鎖分布を有する全ての脂肪酸である。

【００５４】

不飽和含分に対する前記脂肪酸又は脂肪酸エステルの含有量は、必要である場合には、知られている触媒作用した水素化方法によって所望のヨウ素価に調節されるか、又は完全水素化された脂肪成分と非水素化脂肪成分との混合によって達成される。脂肪酸の平均的飽和度に関する尺度値の基準としてのヨウ素価は、二重結合の飽和のための化合物１００ｇにより吸収されるヨウ素量である。

【００５５】

脂肪酸も発生するアルコールも、アルキレンオキシド、特にエチレンオキシド及び／又はスチレンオキシドの付加によって改質されることができる。

【００５６】

Ｃのポリエーテル構成要素の例は、アルキレンオキシド、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、ドデセンオキシド、テトラデセンオキシド、２，３－ジメチルオキシラン、シクロペンテンオキシド、１，２－エポキシペンタン、２－イソプロピルオキシラン、グリシジルメチルエステル、グリシジルイソプロピルエステル、エピクロロヒドリン、３－メトキシ－２，２，－ジメチルオキシラン、８－オキサビシクロ［５．１．０］オクタン、２－ペンチルオキシラン、２－メチル－３－フェニルオキシラン、２，３－エポキシプロピルベンゼン、２－（４－フルオロフェニル）オキシラン、テトラヒドロフラン、並びに、その純粋なエナンチオマー対又はエナンチオマー混合物である。

【００５７】

基Ｚは、無水カルボン酸、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸又は無水フタル酸の付加生成物から構築されていてよい。

【００５８】

ポリエステル対ポリエーテルの質量比は、本発明の分散樹脂において、５０：１～１：９、好ましくは４０：１～１：５、特に好ましくは３０：１～１：１である。

【００５９】

好適なポリエステル－ポリアミン－縮合生成物は、例えば名称ＴＥＧＯＭＥＲ（Ｒ）ＤＡ　６２６（Ｅｖｏｎｉｋ　Ｇｏｌｄｓｃｈｍｉｄｔ　ＧｍｂＨ）で市販されている。

【００６０】

好ましいカーボンナノチューブは、典型的には、グラファイト層から形成されるチューブの形を有する。グラファイトシートは、円柱軸の周囲に同心状に配置されている。カーボンナノチューブは、炭素－ナノフィブリルとも称される。カーボンナノチューブは、少なくとも５、好ましくは少なくとも１００、特に好ましくは少なくとも１０００の、直径に対する長さの比を有する。ナノフィブリルの直径は、典型的には０．００３～０．５μｍの範囲、好ましくは０．００５～０．０８μｍの範囲、特に好ましくは０．００６～０．０５μｍの範囲にある。炭素－ナノフィブリルの長さは、典型的には０．５～１０００μｍ、好ましくは０．８～１００μｍ、特に好ましくは１～１０μｍである。炭素－ナノフィブリルは、中空の、円筒状の核を有する。この中空室は、典型的には０．００１～０．１μｍの直径、好ましくは０．００８～０．０１５μｍの直径を有する。カーボンナノチューブの典型的な一実施態様においては、フィブリルの壁は、中空室周囲の、例えば８

つのグラファイトシートからなる。炭素－ナノフィブリルは、この場合に、複数のナノフィブリルからの１０００μｍの直径までのアグロメラートとして存在できる。アグロメラートは、鳥の巣、コーミングした糸、又はオープンネット構造の形を有することができる。カーボンナノチューブの合成を、例えば、炭素含有ガス及び金属触媒を含む反応器において行い、これは例えばＵＳ－Ａ　５６４３５０２に記載されている。

【００６１】

多壁カーボンナノチューブ（ＭＷＣＮＴｓ、ｍｕｌｔｉ－ｗａｌｌｅｄ　ｃａｒｂｏｎ　ｎａｎｏｔｕｂｅｓ）の他に、本発明によれば、一壁カーボンナノチューブ（ＳＷＣＮＴｓ、ｓｉｎｇｌｅ－ｗａｌｌｅｄ　ｃａｒｂｏｎ　ｎａｎｏｔｕｂｅｓ）も使用できる。ＳＷＣＮＴｓは、典型的には、数ナノメーターの範囲内の直径を有し、しかし、その断面に対して考慮した長さは、典型的には数マイクロメーターの範囲内に達する。ＳＷＣＮＴｓの構造的構築物は、一原子グラファイトシート（グラフェン）から導かれ、これはシームレスな円筒へと巻き取られて表されることができる。ＳＷＣＮＴｓは、傑出した電気導体であってよい。

【００６２】

達成可能な電流密度は、10^9Ａ／cm^2であって、銅又は銀からの金属線よりも約１０００倍より高い。ＳＷＣＮＴｓの製造は、例えばＵＳ　５４２４０５４に記載される。

【００６３】

任意に成分ｅ）として併用される金属塩は、単純な又は複雑な化合物であり、これはカチオンとしてアルカリ土類金属カチオン又はアルカリ金属カチオン及び／又は亜鉛カチオンを有し、かつ、アニオンとして例えば、ビス（ペルフルオロアルキルスルホニル）アミド又はビス（ペルフルオロアルキルスルホニル）イミド、例えばビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、アルキルトシル酸アニオン及びアリールトシル酸アニオン、ペルフルオロアルキルトシル酸アニオン、硝酸アニオン、硫酸アニオン、硫酸水素アニオン、アルキル硫酸アニオン及びアリール硫酸アニオン、ポリエーテル硫酸アニオン及びポリエーテルスルホン酸アニオン、ペルフルオロアルキル硫酸アニオン、アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオン、過フッ化アルキル－及びアリールスルホン酸アニオン、アルキル－及びアリールカルボン酸アニオン、ペルフルオロアルキルカルボン酸アニオン、過塩素酸アニオン、テトラクロロアルミン酸アニオン、サッカリン酸アニオン、そして好ましくはチオシアン酸アニオン、イソチオシアン酸アニオン、ジシアナミドアニオン、テトラフェニルホウ酸アニオン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン、ヘキサフルオロリン酸アニオン、リン酸アニオン及び／又はポリエーテルリン酸アニオンの群から選択されたものを有し、その際、アニオン－カチオン組み合わせ内で電荷が収支あわせされ、異なる塩の混合物も使用できる。金属塩のアルカリ金属カチオンとして、ナトリウムカチオン、カリウムカチオン、リチウムカチオン及びセシウムカチオンが好ましい。

【００６４】

好ましい混合物は、特に、アルカリ金属塩としてＮａＳＣＮ又は$NaN(CN)_2$及び／又はKPF_6を、そして、非金属性カチオンを有する塩としてイミダゾリニウム塩又はイミダゾリウム塩、好ましくは１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチル硫酸（ＥＭＩＭ　ＥＳ）を含むものである。

【００６５】

成分ａ）～ｅ）の他に、ポリアミド組成物はさらに少量の助剤又は添加剤を含むことができ、これは所定の特性の調節のために必要とされる。そのための例は、衝撃強さ改質性ゴム、更なるポリマー、例えばポリフェニレンエーテル、ＡＢＳ又はポリオレフィン、可塑剤、着色剤、顔料又は充填剤、例えば二酸化チタン、硫化亜鉛、ケイ酸塩又は炭酸塩、難燃剤、加工助剤、例えばワックス、ステアリン酸亜鉛又はステアリン酸カルシウム、離型助剤、ガラス球、ガラス繊維、酸化防止剤、ＵＶ吸収剤、ＨＡＬＳ安定化剤又は抗ドリッピング剤である。

【００６６】

可能性のある一実施態様において、ポリアミド組成物は、１～２５質量％、特に好ましくは２～２０質量％、とりわけ３～１５質量％の可塑剤を含む。

【００６７】

可塑剤及びポリアミドでのその使用は知られている。ポリアミドに適している可塑剤に関する一般的概要は、Ｇａｅｃｈｔｅｒ／Ｍｕｅｌｌｅｒ、Ｋｕｎｓｔｓｔｏｆｆａｄｄｉｔｉｖｅ、Ｃ．Ｈａｎｓｅｒ　Ｖｅｒｌａｇ、第２版、２９６頁から取り出すことができる。

【００６８】

可塑剤として好適な通常の化合物は、例えば、２～２０個のＣ原子をアルコール成分中に有するｐ－ヒドロキシ安息香酸のエステル、又は２～１２個のＣ原子をアミン成分中に有するアリールスルホン酸のアミド、好ましくはベンゼンスルホン酸のアミドである。

【００６９】

可塑剤として、特に、ｐ－ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、ｐ－ヒドロキシ安息香酸オクチルエステル、ｐ－ヒドロキシ安息香酸－ｉ－ヘキサデシルエステル、トルエンスルホン酸－ｎ－オクチルアミド、ベンゼンスルホン酸－ｎ－ブチルアミド又はベンゼンスルホン酸－２－エチルヘキシルアミドが考慮される。

【００７０】

本発明のポリアミド組成物は、個々の成分から、好ましくは、混練ユニットにおける溶融混合によって製造される。

【００７１】

成分ｂ）及びｃ）はそのつど、それ自体で又は混合物として一緒になって直接的に顆粒に、ポリマーメルトに又は残りの全成分のメルトに添加されることができる。例えばこれは、場合によって加熱したポンプを介して、場合によって加熱したラインを介して、液体計量供給を介して、押出区域の１／３に添加されることができる。しかしこれはそのつど、それ自体で又は混合物として一緒になって、マスターバッチの形で添加されることもできる。この種のマスターバッチは、前記成分の約２０～約７０質量％を含むことができる。マスターバッチの残分は通常は、成分ａ）としても使用されるポリアミドからなり、又は、成分ａ）のポリアミドと相容性であるポリアミドからなってもよい。

【００７２】

本発明のポリアミド組成物は好ましくはポリアミド成形材料である。これはしかし、粉末であってもよく、前記粉末は例えば表面コーティングのために又は積層式に構築する方法のために、例えばラピッドプロトタイピングにおいて用いられることもでき、例えばレーザー焼結、マスク焼結又は選択的吸収焼結（ＳＡＳ）である。

【００７３】

本発明のポリアミド成形材料からは成形部材が、先行技術の全ての慣用方法によって製造かつ加工されることができ、例えば押出、共押出、ブロー成形又は射出成形である。この場合に、「成形部材」との概念には、平面体、例えばシート又はプレートも理解される。得られる成形部材は同様に本発明の主題である。

【００７４】

意外なことに、成分ｂ）及びｃ）の添加によって、成分ｄ）によって引き起こされる、電気散逸作用又は電気的伝導性、が更に改善されることが見出された。この場合に、ｂ）及びｃ）の同時の存在では、相乗作用が確認できる。ｂ）も存在する場合には、所定の導電性レベルの達成のためのｃ）の必要量は、ｃ）が単独で存在する場合に比較して半分だけである。パーコレーション挙動の改善によって、比較して極めて高価な成分ｄ）が全体としてより少量のみ必要とされる。

【００７５】

より良好な分散化によって並びに成分ｄ）濃度の可能な減少によって、成形材料から製造した成形部材は、改善された表面品質を有し、これは顕微鏡によって又はより良好にはさらに摩耗係数又は光沢度の測定によって測定可能である。

【００７６】

さらに、多くの場合に、本発明の成形材料から製造した成形部材の衝撃強さ又はノッチ付き衝撃強さが、成分ｂ）及びｃ）を含まない組成物に比較して改善されている。同様のことは、引張強さにも該当する。

【００７７】

本発明のポリアミド成形材料からの成形部材は、良好な導電特性が良好な機械的特性と一緒に必要とされる更なる用途が、例えば産業領域の自動車、航空及びエレクトロニクスにおいて並びにコミュニケーション技術、安全技術及び軽量構造技術において、見出される。例示的な適用として、外部保護（exschuetzten）された空間のための装置接続器、帯電防止ハウジング、燃料フィルター並びに差込接続、が挙げられる。

【図面の簡単な説明】

【００７８】

【図１】図１は本発明の混合物並びに比較混合物の測定結果を示す図である。

【図２】図２は本発明の混合物並びに比較混合物の測定結果を示す図である。

【００７９】

以下の実施例では、以下の材料を使用した：

ＢＳ　１１８９：　過剰量のカルボキシル末端基を有する低粘度ＰＡ１２、一晩真空乾燥棚中で８０℃で乾燥させ、その後デシケーター中で貯蔵する、

ＢＳ　１１９０：　過剰量のアミノ末端基を有する低粘度ＰＡ１２、一晩真空乾燥棚中で８０℃で乾燥させ、その後デシケーター中で貯蔵する、

Ｂａｙｔｕｂｅｓ　Ｃ１５０Ｐ：多壁カーボンナノチューブ（ＭＷＮＴ）；一晩真空乾燥棚中で８０℃で乾燥させ、その後デシケーター中で貯蔵する（以下ではＣＮＴとも称する）、

Ｔｅｇｏｍｅｒ　Ｐ１２１：　要求に応じた分散剤、

Ｔｅｇｏ　Ａｎｔｉｓｔａｔ　２００：　非金属カチオンを有する、要求に応じた塩。

【００８０】

ＰＡ１２、Ｔｅｇｏｍｅｒ　Ｐ１２１及びＴｅｇｏ　Ａｎｔｉｓｔａｔ　２００を、ＤＡＣＡマイクロコンパウンダー中で予備混合した。引き続き、ＭＷＮＴを２１０℃及び２５０ｒｐｍで５分間の間混入する。使用量は表１に挙げられている。

【００８１】

表１：本発明の組成物

【表１】

実施例	BS1189 [g]	BS1190 [g]	CNT [g]	CNT [質量％]	TG [g]	AS [g]	トルク [Nm]
1	4,158		0,021	0,5	0,021	0,38	0’ 2,80 5’ 3,00
2	4,158		0,042	1	0,025	0,039	0’ 2,95 5’ 3,10
3	4,134		0,063	1,5	0,033	0,054	0’ 2,60 5’ 2,70
4	4,115		0,084	2	0,043	0,050	0’ 2,85 5’ 3,05
5	4,095		0,105	2,5	0,053	0,069	0’ 2,85 5’ 2,90
6	4,072		0,126	3	0,063	0,062	0’ 2,85 5’ 3,30
7		4,156	0,042	1	0,025	0,023	0’ 2,35 5’ 2,40
8		4,136	0,063	1,5	0,032	0,038	0’ 2,30 5’ 2,35
9		4,116	0,084	2	0,043	0,043	0’ 2,40 5’ 2,45
10		4,074	0,126	3	0,064	0,067	0’ 2,50 5’ 2,55
11		4,033	0,168	4	0,086	0,090	0’ 2,55 5’ 2,70

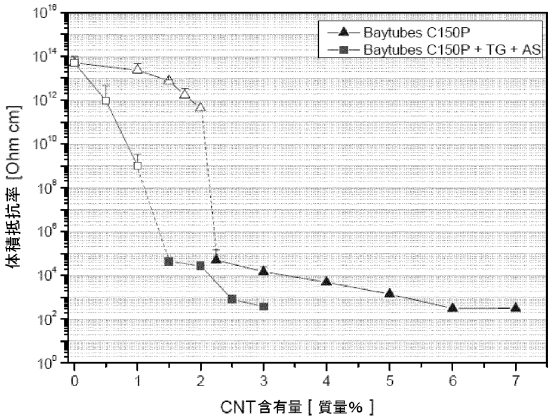
【００８２】
同じようにして、ＰＡ１２及びＭＷＮＴのみからなる比較混合物を製造した。
【００８３】
本発明の混合物並びに比較混合物から（そのつど８０℃で真空乾燥棚中で一晩乾燥させる）、３ｃｍの直径及び０．５ｍｍの厚さを有するプレートをプレスした（２２０℃、１分）。プレス後に、プレートをすぐさまミニチラー中で０℃に冷却した。
【００８４】
プレートを電気的体積抵抗の測定前にエタノールで清浄化した。10^7Ω・ｃｍ超の体積抵抗率を有する試料のために、Ｋｅｉｔｈｌｅｙ－Ｅｌｅｋｔｒｏｍｅｔｅｒ　Ｅ６５１７Ａを備えたプレート測定セルＫｅｉｔｈｌｅｙ　８００９を使用し、その一方で、10^7Ω・ｃｍ未満の試料のために、Ｋｅｉｔｈｌｅｙ－Ｅｌｅｋｔｒｏｍｅｔｅｒ　Ｅ６５１７Ａを備えたテープ測定セルを使用した。本発明の混合物並びに比較混合物の測定結果は図１及び図２に示されている。ここで並びに表１中でＴｅｇｏｍｅｒ　Ｐ１２１は「ＴＧ」と、そしてＴｅｇｏ　Ａｎｔｉｓｔａｔ　２００は「ＡＮ」と称されている。
【００８５】
図１は、ＢＳ１１８９から出発した混合物の結果を示す。ｂ）及びｃ）に応じた要求に応じた成分の使用によって、電気的パーコレーション閾の達成のための、ＣＮＴ含有量は顕著に低下されることができた。１質量％のＢａｙｔｕｂｅｓ　Ｃ１５０Ｐを有する本発

明の組成物は既に、抵抗の顕著な減少を示し、それに対して、２質量％のＢａｙｔｕｂｅｓ　Ｃ１５０Ｐでのｂ）及びｃ）に応じた成分無し（即ち、純粋なＢＳ１１８９から出発）では、出発抵抗の変更はほとんど起こらなかった。10^5Ω・ｃｍ未満の体積抵抗率（又はこのための同義語ｖｏｌｕｍｅ　ｒｅｓｉｓｔｉｖｉｔｙ）を、本発明では既に１．５質量％のＣＮＴで見出した。比較混合物ではこのために２．２５質量％のＣＮＴを必要とする。

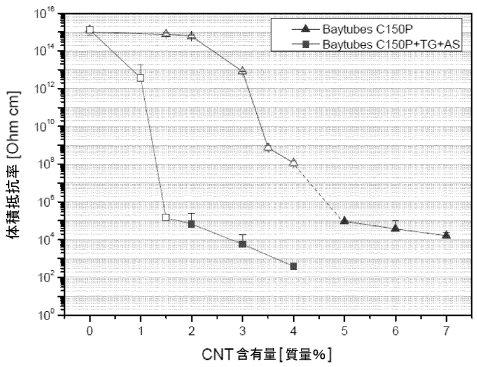
【００８６】

図２は、ＢＳ１１９０から出発する相応する混合物を示す。ここでも、電気的パーコレーション閾に対する顕著な影響が認識される。10^5Ω・ｃｍ未満の体積抵抗率は本発明では当初ＣＮＴ濃度の半分未満で見出された。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ＦＩ
Ｃ０８Ｌ 77/12 (2006.01) Ｃ０８Ｌ 77/12

(72)発明者 ズィルヴィア アニータ ヘアマシュ
ドイツ連邦共和国 マール ブダペスターシュトラーセ ３８
(72)発明者 ローラント ヴアシェ
ドイツ連邦共和国 デュルメン アルター オストダム ７０
(72)発明者 ハラルト ヘーガー
ドイツ連邦共和国 リューディングハウゼン アム ドアン １１
(72)発明者 ペトラ ペチュケ
ドイツ連邦共和国 ドレスデン ライニックシュトラーセ ８
(72)発明者 ベアーテ クラウゼ
ドイツ連邦共和国 マイセン タールシュトラーセ ７２
(72)発明者 ローベアト ゾハー
ドイツ連邦共和国 マンハイム ゴンタートプラッツ ７－８

審査官 杉江 渉

(56)参考文献 特開平０９－１６９８２１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－２０９１６２（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－１４４０００（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－２１５９０８（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－２３１０９６（ＪＰ，Ａ）
特表２０１２－５０６４７５（ＪＰ，Ａ）
特表２００５－５３２４４０（ＪＰ，Ａ）
国際公開第０３／０４６０８４（WO，Ａ１）
国際公開第２０１０／１１４０８９（WO，Ａ１）
国際公開第２００６／１３６７１５（WO，Ａ１）
国際公開第２００６／０８２７６８（WO，Ａ１）
国際公開第２０１２／０５９４８９（WO，Ａ１）
欧州特許出願公開第０２０３８３３７（ＥＰ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｋ ３／００ － １３／０８
Ｃ０８Ｌ １／００ － １０１／１４
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）