



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1950446 B

(45) 授权公告日 2010. 10. 13

(21) 申请号 200580014034. 5

(22) 申请日 2005. 07. 13

(30) 优先权数据

10/899, 743 2004. 07. 27 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006. 11. 01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/024779 2005. 07. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02006/019774 EN 2006. 02. 23

(73) 专利权人 伊奎斯塔化学有限公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 M·G·布特罗斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

C08L 51/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1316459 A, 2001. 10. 10, 全文.

US 5473015 A, 1995. 12. 05, 全文.

US 2004034166 A1, 2004. 02. 19, 全文.

CN 1126652 A, 1996. 07. 17, 全文.

US 5367022 A, 1994. 11. 22, 全文.

吴立波, 华幼卿. 聚丙烯 / 马来酸酐接枝聚丙烯 / 蒙脱土纳米复合材料的非等温结晶研究. 北京化工大学学报 30 2. 2003, 30(2), 45-48, 53.

审查员 张倩

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

官能化丙烯聚合物组合物以及包含该组合物的复合材料

(57) 摘要

本文提供了一种适用作偶联剂 / 相容性试剂的官能化丙烯聚合物组合物。该组合物是两种不同官能化丙烯聚合物的混合物。本文还提供了包含填料和 / 或不相容树脂并采用混合官能化偶联剂 / 相容性试剂配制的聚丙烯复合材料。

1. 一种包含下列组分的复合材料：

(i) 30-98.995 重量%聚丙烯基础树脂；

(ii) 1-70 重量%选自与所述聚丙烯基础树脂不相容的聚合物的分散组分，所述聚合物是聚酰胺；以及

(iii) 0.005-10 重量%官能化丙烯聚合物组合物，该组合物包含 (a) 5-95 重量%以官能化组合物重量计经马来酸酐接枝的丙烯-乙烯抗冲击共聚物，其接枝量与以克/10 分钟表示的熔体流动速率之比为等于或大于 0.5，该熔体流动速率是根据 ASTM D1238，条件 L，2.16 千克载荷，230℃确定的，该抗冲击共聚物是以气相、搅拌床、多段聚合工艺制备的丙烯均聚物与乙烯-丙烯共聚物橡胶的反应器制造的均匀混合物和 (b) 95-5 重量%以官能化组合物重量计经马来酸酐接枝的丙烯均聚物；

其中各组分含量之和为 100%。

2. 权利要求 1 的复合材料，其中基础树脂是立构规整度指数高于 94%，熔体流动速率为 0.5-100 克/10 分钟的高度结晶丙烯均聚物，该熔体流动速率是根据 ASTM D1238，条件 L，2.16 千克载荷，230℃确定的。

3. 权利要求 2 的复合材料，其中所述分散组分是选自聚己二酰丁二胺、聚己二酰己二胺、聚壬二酰己二胺、聚癸二酰己二胺、聚十二烷二酰己二胺、聚己内酰胺、聚丁内酰胺、聚戊内酰胺以及聚-11-氨基十一烷酸的聚酰胺。

4. 权利要求 2 的复合材料，其中 (a) 的分子量分布为等于或小于 7，并且包含等于或大于 20 重量%的乙烯-丙烯共聚物，并经 1-3.5 重量%马来酸酐接枝，和 (b) 是经 0.75-1.5 重量%马来酸酐接枝的。

5. 权利要求 4 的复合材料，包含 50-97.49 重量%聚丙烯基础树脂，2.5-60 重量%分散组分和 0.01-5 重量%官能化丙烯聚合物组合物；其中各组分含量之和为 100%。

6. 权利要求 5 的复合材料，其中官能化丙烯聚合物组合物由 25-75 重量% (a) 和 75-25 重量% (b) 组成。

7. 权利要求 6 的复合材料，其中 (a) 是经 1.5-2.8 重量%马来酸酐接枝的，丙烯-乙烯抗冲击共聚物的乙烯含量为 5-30 重量%。

8. 权利要求 7 的复合材料，其中 (b) 是经 0.8-1.25 重量%马来酸酐接枝的。

9. 一种包含下列组分的复合材料：

(i) 30-98.995 重量%聚丙烯基础树脂；

(ii) 1-70 重量%选自水合硅酸钙、硅酸镁和水合硅酸镁、氧化硅凝胶、煅制二氧化硅、滑石、石英、云母、白土和玻璃纤维的分散组分；以及

(iii) 0.005-10 重量%官能化丙烯聚合物组合物，该组合物包含 (a) 5-95 重量%以官能化组合物重量计经马来酸酐接枝的具有接枝量与以克/10 分钟表示的熔体流动速率之比为等于或大于 0.5 的丙烯-乙烯抗冲击共聚物，该熔体流动速率是根据 ASTM D1238，条件 L，2.16 千克载荷，230℃确定的，该抗冲击共聚物是以气相、搅拌床、多段聚合工艺制备的丙烯均聚物与乙烯-丙烯共聚物橡胶的反应器制造的均匀混合物；和 (b) 95-5 重量%以官能化组合物重量计经马来酸酐接枝的丙烯均聚物；

其中各组分含量之和为 100%。

10. 权利要求 9 的复合材料，其中 (a) 的分子量分布为等于或小于 7，并且包含等于或

大于 20 重量%的乙烯-丙烯共聚物,并经 1-3.5 重量%马来酸酐接枝,和 (b) 是经 0.75-1.5 重量%马来酸酐接枝的。

11. 权利要求 10 的复合材料,包含 50-97.49 重量%聚丙烯基础树脂,2.5-60 重量%分散组分和 0.01-5 重量%官能化丙烯聚合物组合物;其中各组分含量之和为 100%。

12. 权利要求 11 的复合材料,其中官能化丙烯聚合物组合物由 25-75 重量% (a) 和 75-25 重量% (b) 组成。

13. 权利要求 12 的复合材料,其中 (a) 是经 1.5-2.8 重量%马来酸酐接枝的,丙烯-乙烯抗冲击共聚物的乙烯含量为 5-30 重量%。

14. 权利要求 13 的复合材料,其中 (b) 是经 0.8-1.25 重量%马来酸酐接枝的。

15. 权利要求 9 的复合材料,其中分散组分选自膨润土、蒙脱土、硅镁土、硅灰石、高岭土。

官能化丙烯聚合物组合物以及包含该组合物的复合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及官能化丙烯聚合物组合物,更具体地说,本发明涉及包含两种不同的但都含有羧酸或羧酸衍生物官能度的丙烯聚合物的组合物。本发明的混合官能化丙烯聚合物产品都可用作相容性试剂/偶联剂,以利于填料和/或不相容树脂掺混入聚丙烯基础树脂中并提供具有改进性能的复合材料。

背景技术

[0002] 多相聚丙烯(PP)复合材料已广泛用于各个领域。例如,PP通常与不相容的聚合物(如聚酰胺、乙烯-乙烯醇(EVOH)共聚物)相结合以提供适用制造具有高的阻隔性能和物理性能的薄膜、涂料和模塑制品的组合物。同样,PP也常常与热塑性工程塑料相共混以形成具有高机械性能的组合物和模塑制品。在另外一些情况下,为了提供兼有所需刚度和冲击强度等的增强组合物,可在PP中掺混各种如矿物填料、玻璃纤维和纤维素纤维等填料。对于某些其它用途来说,为了降低可燃性,可在PP组合物中加入水合无机填料。在还有其它一些情况中,为了制成增强的聚合物复合材料,PP是与不相容聚合物和填料例如尼龙和玻璃纤维等相结合的。

[0003] 为了使不相容聚合物和/或填料在非极性的PP聚合物中分散和/或与非极性PP聚合物相键合,可采取的措施包括加入通常称为偶联剂和/或相容性试剂的一种或多种官能化化合物。一般认为,官能化化合物通过在各组分的界面上发生相互作用来提高添加组分的相容性,从而提高了所需的功能并形成具有改进了性能的复合材料。通常用作偶联剂/相容性试剂的官能化化合物包括经烯键式不饱和羧酸接枝的烯烃聚合物,经烯键式不饱和羧酸接枝的氢化乙烯基芳族/共轭二烯嵌段共聚物,烯烃/丙烯酸酯/烯键式不饱和羧酸三元共聚物以及烯烃/丙烯酸酯/丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物。

[0004] 在International Publication No. W0 02/059196 A1已公开了用作以木纤维填充的PP组合物的偶联剂/相容性试剂的官能化丙烯-乙烯共聚物。该组合物包含40-70重量%具有特定的立构规整度和分子量分布的结晶丙烯聚合物,20-60重量%木纤维和0.3-12重量%的官能化烯烃聚合物。虽然官能化丙烯均聚物是优选的,但丙烯与另一种 α -烯烃如乙烯等的共聚物也是值得提及的。

[0005] 美国专利4990550公开了包含30-90重量%聚酰胺,5-50重量%玻璃纤维和10-70重量%聚烯烃的纤维增强聚合物复合材料,其中部分可以是一种不饱和羧酸改性的聚烯烃。该专利指出经不饱和羧酸或其衍生物改性的聚烯烃并不限于 α -烯烃的均聚物,而可包括不同 α -烯烃的共聚物。丙烯与其它 α -烯烃(最值得提及的是乙烯)的无规和嵌段共聚物,其中丙烯含量为50摩尔%或以上,更优选为80摩尔%或以上,是特别值得提及的。

[0006] International Publication No. W097/33941公开了包含具有特定的立构规整度和分子量分布的丙烯聚合物、乙烯/ C_{4-6} α -烯烃塑性体和官能化烯烃聚合物的玻璃纤维填充的聚烯烃复合材料。还公开了经接枝的丙烯均聚物和共聚物。该专利还提出了对抗冲击

改性进行全部或部分官能化。

[0007] 美国专利 No. 5514745 公开了由 PP 树脂和长玻璃纤维增强的 PP 母料组成的玻璃纤维增强的模塑组合物,其中玻璃纤维表面是经包含偶联剂的涂饰剂涂饰过的,PP 母料是用具有能与偶联剂相反应的官能度的改性 PP 浸渍过的。羧酸和羧酸酐改性的 PP 树脂公开作为有用的改性 PP。

[0008] 美国专利 No. 5324755 公开了经烯键式不饱和羧酸或其衍生物化学改性的聚乙烯、聚丙烯以及乙烯与丙烯的共聚物在包含经苯乙烯类单体接枝的丙烯聚合物、玻璃纤维和任选一种或多种橡胶聚合物组分的组合物中作为偶联剂的用途。

[0009] 公开的美国专利申请 US2001/0033924 A1 公开了包含层状硅酸盐材料和聚烯烃基质聚合物的纳米级复合材料浓缩物组合物。该聚烯烃基质聚合物是由马来酸酐改性的聚烯烃和未改性的聚烯烃组成的。层状硅酸盐是与以聚合物形态或能经聚合成为聚合物的低聚物形态的基质聚合物相夹杂的。该专利申请指出,包含乙烯-丙烯橡胶的抗冲击共聚物可用作该发明的基质聚合物和聚合物夹杂体。

[0010] 共同待审查申请 Serial No. 10/816389 公开了以气相、搅拌床、多段聚合工艺制造的丙烯均聚物和丙烯-乙烯共聚物反应器制造的均匀混合物的官能化丙烯-乙烯抗冲击共聚物适用作丙烯聚合物复合材料的相容性试剂/偶联剂。

[0011] 美国专利 No. 5317059 公开了采用多种相容性试剂的聚酰胺/烯烃聚合物共混物组合物。采用 α -烯烃、丙烯酸酯与 α, β -烯属不饱和二元羧酸或丙烯酸缩水甘油基酯的三元共聚物的第一相容性试剂和辅助相容性试剂。用马来酸酐接枝的乙烯-丙烯弹性体是一类可用于本发明的辅助相容性试剂。

[0012] 丙烯聚合物复合材料配方中仍需要适宜的新颖官能化相容性试剂/偶联剂。特别是在采用这些官能化材料制得的复合材料具有改进的物理性能时尤为需要。通过混合有本发明的官能化丙烯聚合物组合物可达到这些和其它目的。

发明内容

[0013] 本发明涉及适用作偶联剂/相容性试剂的官能化丙烯聚合物组合物以及包含该官能化丙烯聚合物组合物的复合材料。更具体地说,本发明的官能化组合物是两种不同的官能化丙烯聚合物的混合物,该混合物包含 5-95 重量%(以组合物重量计)经羧酸或羧酸衍生物接枝的丙烯-乙烯抗冲击共聚物和 95-5 重量%(以组合物重量计)经羧酸或羧酸衍生物接枝的丙烯均聚物。在本发明高度适用的实施方案中,丙烯-乙烯抗冲击共聚物和丙烯均聚物都是经马来酸酐接枝的。当丙烯-乙烯抗冲击共聚物中含 1-3.5 重量%接枝的马来酸酐,丙烯均聚物中含 0.75-1.5 重量%接枝的马来酸酐时是特别有利的。

[0014] 采用混合官能化丙烯聚合物偶联/相容性组合物配制的复合材料包含 30-98.995 重量%聚丙烯基础树脂,1-70 重量%选自填充型材料和与所述基础树脂不相容的聚合物的分散组分以及 0.005-10 重量%的混合官能化丙烯聚合物组合物。所用丙烯基础树脂优选立构规整度指数高于 94%,熔体流动速度为 0.5-100 克/10 分钟。在分散组分为聚合物时,该聚合物优选选自乙烯-乙醇共聚物、聚酰胺、聚酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、乙烯-一氧化碳共聚物和三元共聚物、聚碳酸酯、聚醚、高抗冲击聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物,在分散组分是填充型材料时,优选选自无机化合

物、含硅材料、纤维素材料和纳米级填料。包含 2.5-60 重量%的尼龙、玻璃纤维和纤维素纤维材料和 0.01-5 重量%的本发明混合官能化丙烯聚合物偶联 / 相容性组合物的聚丙烯复合材料是特别有利的。

具体实施方式

[0015] 在本发明适用作聚丙烯复合材料配方中的相容性试剂 / 偶合剂的官能化丙烯聚合物组合物是两种不同官能化丙烯聚合物的混合物。用于本发明的官能化丙烯聚合物（也称为改性丙烯聚合物）是通过用烯属不饱和羧酸或烯属不饱和羧酸衍生物（本文中也称为接枝单体）接枝丙烯聚合物制得的。

[0016] 根据本发明，将两种不同的接枝丙烯聚合物相混合以获得本发明组合物。第一官能化组分是接枝的丙烯-乙烯抗冲击共聚物，第二官能化组分是接枝的聚丙烯即丙烯均聚物。第一和第二官能化组分可以用相同的或不相同的接枝单体进行接枝，也可用相同的或不相同的接枝工艺进行接枝。

[0017] 可用来对丙烯聚合物进行接枝的适用接枝单体包括烯属不饱和羧酸或羧酸衍生物如酸酐、酯、盐等。这样的单体包括（但不受此限制）：丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、中康酸、马来酸酐、4-甲基环己-4-烯-1,2-二羧酸酐、双环(2,2,2)辛-5-烯-2,3-二羧酸酐、1,2,3,4,5,8,9,10-八氢萘-2,3-二羧酸酐、2-氧杂-1,3-二酮螺(4,4)壬-7-烯、双环(2,2,1)庚-5-烯-2,3-二羧酸酐、马来海松酸、四氢邻苯二甲酸酐、降冰片-5-烯-2,3-二羧酸酐、桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸(Nadic)酐、甲基桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐、Himic anhydride、methyl Himic anhydride 以及 X-甲基双环(2,2,1)庚-5-烯-2,3-二羧酸酐(XMNA)。马来酸酐是特别适用的接枝单体，当第一和第二官能化组分都是用马来酸酐接枝时尤为有利。

[0018] 第一和第二官能化丙烯聚合物是采用常规接枝方法制造的。在本发明特别适用的实施方案中，第一和第二官能化组分是在基本无溶剂的情况下，在带剪切装置的反应器（如挤出机 / 反应器）中，采用能产生自由基的催化剂（如过氧化物），通过对聚合物和接枝单体进行熔体共混而实施接枝的。诸如由 Coperion（以前为 Werner-Pfleiderer）销售的牌号为 ZSK-53、ZSK-83 和 ZSK-90 的双螺杆挤出机 / 反应器是这些工艺中常用的设备。

[0019] 对于这类工艺来说，过氧化物催化剂可在加入接枝单体前或后导入到熔融丙烯聚合物中。由于不使用大量溶剂，因而催化剂和接枝单体优选以纯净形态添加到反应器中。单体用量通常为反应混合物的约 1-约 5 重量%。在挤出机 / 反应器的长度范围内，优选的温度曲线是逐渐上升的，在接枝反应区达到最高，然后向反应器出口逐渐下降。对于造粒情况来说，希望温度是逐渐降低的，反应器中的最高温度应避免过氧化物催化剂蒸发损失和 / 或过早分解。例如，对于过氧化二叔丁基和 2,5-二甲基-2,5-二（过氧化叔丁基）己烷来说，反应器中最高温度应保持在或低于约 260℃。相比之下，对先有技术不包含催化剂的所谓“热”接枝工艺来说，反应器温度可高达约 380℃。反应器最高温度随所选催化剂而异。适用的过氧化物催化剂实例包括 1,1-双（过氧化叔丁基）环己烷、正丁基-4,4-双（过氧化叔丁基戊酸酯）、1,1-双（过氧化叔丁基）-3,3,5-三甲基环己烷、2,2-双（过氧化叔丁基）丁烷、过氧化二枯基、过氧化叔丁基枯基、 α, α' -双（过氧化叔丁基过氧化异丙基）苯；过氧化二叔丁基(DTBP)、2,5-二甲基-2,5-二（过氧化叔丁基）己烷等。美国专利 5367022

中有关于另外一些接枝方法和反应器挤出机的详细介绍,这些内容已列入本文供参考。

[0020] 按照上述接枝方法得到的第一官能化丙烯聚合物组分是结晶(丙烯均聚物)相和无定形或橡胶(乙烯-丙烯共聚物)相组成的丙烯-乙烯抗冲击共聚物。该抗冲击共聚物的乙烯含量一般为约 5-约 30 重量%,更优选为 6-25 重量%。热塑性聚烯烃(TPO)和热塑性弹性体(TPE)也包括在上述规定之内。

[0021] 在本发明特别适用的实施方案中,可衍生为第一官能化组分的丙烯-乙烯抗冲击共聚物是一种以气相、搅拌床、多段聚合工艺制造的丙烯均聚物与乙烯-丙烯共聚物的反应器制造的均匀混合物。它们通常是在两个串联连接的反应器中,采用高活性经载持的过渡金属催化剂制造的。丙烯均聚物是在第一反应器中制造的,然后导入装有根据需要计量的另外的丙烯、乙烯、氢和催化剂的第二反应器中,以产生包含用于本发明的丙烯-乙烯抗冲击共聚物的均匀物理混合物。这类气相聚合已在 Ross 等人的题为“An Improved Gas-Phase Polypropylene Process”(Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1985, 24, 149-154)一文中有所说明,该内容已列入本文供参考。

[0022] 在本发明的另一个特别有利的实施方案中,丙烯-乙烯抗冲击共聚物具有高的接枝量与熔体流动速率(MFR)之比。本文中 MFR 是根据 ASTM D1238,条件 L(2.16 千克载荷,230℃)确定的。在高橡胶含量、窄分子量分布(MWD)的抗冲击共聚物是用马来酸酐接枝时,可得到特别适用于本发明组合物的具有高的接枝单体含量和较低 MFR 的官能化丙烯-乙烯抗冲击共聚物。更具体地说,这些抗冲击共聚物的橡胶含量为 20%或以上,MWD 为 7 或以下。更为优选的丙烯-乙烯抗冲击共聚物的橡胶含量为 25%或以上,MWD 为 6 或以下。通过采用高橡胶含量、窄 MWD 的丙烯-乙烯抗冲击共聚物,就可制造出具有接枝量与 MFR 之比为 0.5 或更高的官能化产物。接枝量与 MFR 之比是根据式(接枝的单体重量百分比 ÷ MFR) × 100 确定的。

[0023] 例如,若 2%马来酸酐接枝的接枝产物的 MFR 为 20,则接枝量与 MFR 之比为 10。本文中所采用的术语接枝及接枝的等表示使单体共价键合在共聚物链上。接枝量与 MFR 之比为 1 和以上的接枝丙烯-乙烯抗冲击共聚物在美国专利 6716928 中已有说明,该内容已列入本文中供参考。

[0024] 第一官能化组分是用 1-3.5 重量%羧酸或羧酸衍生物接枝的,更优选为包含 1.5-2.8 重量%的接枝单体。在混合的官能化丙烯聚合物组合物中包含 5-95 重量%,更优选包含 25-75 重量%的接枝丙烯-乙烯抗冲击共聚物。本文中第一和第二官能化组分的重量百分比是以组合物总重量计。

[0025] 使第二官能化组分与第一官能化组分相混合,第二官能化组分构成组合物的其余部分。混合物中第二官能化组分是根据前述步骤接枝的丙烯均聚物,其含量为混合官能化组合物的 95-5 重量%,更优选 75-25 重量%。该官能化聚丙烯组分是经 0.75-1.5 重量%羧酸或羧酸衍生物接枝的。在第二官能化组分包含 0.8-1.25 重量%接枝单体时是特别有利的。用于获得第二接枝官能化组分的丙烯均聚物可以是任何一种已知的立构规整度指数为 90%或以上,更常用的为高于 94%的高度结晶的全同立构聚丙烯树脂。

[0026] 将由上述第一和第二官能化组分混合得到的混合官能化组合物用作制备聚丙烯复合材料的偶联剂/相容性试剂是很有利的。本文所用术语“复合材料”是指包含一种或多种组分如填充材料和/或聚合物的聚丙烯组合物,其中填充材料和/或聚合物与聚丙烯

是不相容的或是不易相容的。这些填充材料和不相容的聚合物在本文中称为分散组分，而聚丙烯称为基础树脂。

[0027] 用于复合材料中的聚丙烯基础树脂是任何一种已知的立构规整度指数为 90% 或以上，更优选高于 94% 的高度结晶的全同立构丙烯均聚物。通常，该基础树脂的 MFR 为约 0.5 至高达约 /100 克 /10 分钟，更优选为 2-50 克 /10 分钟。

[0028] 通常用于复合材料中的填料型材料可包括常用作增强材料的无机和有机材料。这些材料包括选自无机化合物、含硅材料、纤维素材料和纳米级填料的天然和合成制造的材料。

[0029] 适用的无机和含硅材料可包括水合氧化铝、水合氧化镁、碳酸钙、水合硅酸钙、硼酸锌、硅酸镁和水合硅酸镁、氧化硅凝胶、煅制二氧化硅、滑石、石英、云母、白土（如膨润土、蒙脱土、硅镁土、硅灰石、高岭土等），玻璃纤维等。

[0030] 适用的纳米级填料可包括任何已知的粒度在纳米范围的填充材料如 SiO_2 、 SiC (nanowhiskers)、碳纳米管以及纳米级白土 (nanoclay)。

[0031] 用于制备 PP 复合材料的适用玻璃纤维包括以作为纱、粗纱、切断的丝束等制造的那些玻璃纤维。以作为切断丝束制造的玻璃纤维增强剂的长度为约 1/8- 约 1 英寸，更优选为 3/16-1/2 英寸，直径为约 5-20 微米 (μm)。在采用长的和 / 或连续纤维通过如拉挤成型、推挤成型或挤塑工艺制造复合材料时使用本发明混合的官能化组合物也是有利的。在模塑操作期间供入长的和 / 或连续长纤维的技术已广泛应用于常规和特种复合材料的领域中。

[0032] 玻璃纤维可用各种浸润剂进行表面处理，最普通的浸润剂是硅烷化合物和其它官能化单体。常用的硅烷浸润剂包括乙烯基三氯硅烷、乙烯基三 (β - 甲氧基乙氧基) 硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 γ - 甲基丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4- 环氧环己基) 乙基三甲氧基硅烷、 γ - 环氧丙氧基 - 丙基三甲氧基硅烷、N-(β - 氨基乙基) - γ - 氨基丙基二甲氧基硅烷、 γ - 氨基丙基三乙氧基硅烷、N- 苯基 - γ - 氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ - 氯丙基三甲氧基硅烷等。

[0033] 虽然玻璃纤维已广泛用作热固性和热塑性材料的增强剂，以获得有高的刚度、强度、尺寸稳定性和耐热性的复合材料，但它们较纤维素纤维具有更为严重的缺点。而且，玻璃纤维还会磨蚀加工设备。为此，纤维素纤维增强的复合材料已越来越多地在汽车模塑件和建筑物 / 结构领域中得到应用，在这些领域中重量轻是一个重要的考虑因素。

[0034] 用于复合材料的纤维素是从各种天然材料中获得的。由甘蔗、纸浆、苧麻、南非槿麻、亚麻、黄麻、剑麻等制得的纤维，研磨成粉的花生壳、樱桃核粉等都可采用。由不同原料制得的木纤维如木粉也是可采用的。纤维素浆特别是 α 纤维素纯度高于 80% 的纤维素是一类极适用的增强剂。这类纤维素纤维材料已在美国专利 6270883 中作了详细说明，该专利内容已列入本文供参考。

[0035] 本发明混合官能化组合物除了用于包含上述填料型材料的复合材料是有利的以外，用在聚丙烯基础树脂中掺混非相容聚合物时，也是极有效的。这类分散的聚合物成分通常是具有足够的极性的聚合物，所以在熔体共混时不容易与非极性聚丙烯基础树脂相溶混。这类树脂包括乙烯 - 乙烯醇 (EVOH) 共聚物，聚酰胺 (PA)，聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)，聚氯乙烯 (PVC)，聚偏二氯乙烯 (PVDC)，乙烯 - 一氧化碳 (ECO) 共聚物和三元共聚物，聚碳酸酯，聚醚如聚苯醚 (PPO) 或聚缩醛，高抗冲击聚苯乙烯 (HIPS)，苯乙烯 - 丙烯腈

(SAN), 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 等。

[0036] 在一个极适用的实施方案中, 本发明的混合官能化组合物可用来使聚酰胺较容易地掺混入 PP 基础树脂中。任何一种已知的由 C_{4-12} 二元羧酸与 C_{4-16} -二胺缩聚或由环内酰胺开环聚合制得的聚酰胺都可采用。然而, 混合官能化组合物对于制备包含聚己二酰丁二胺 (尼龙 4,6)、聚己二酰己二胺 (尼龙 6,6)、聚壬二酰己二胺 (尼龙 6,9)、聚癸二酰己二胺 (尼龙 6,10)、聚十二烷二酰己二胺 (尼龙 6,12)、聚己内酰胺 (尼龙 6)、聚丁内酰胺、聚戊二酰胺以及聚-11-氨基十一烷酸的聚丙烯复合材料是最有利的。

[0037] 采用本发明的混合官能化组合物制得的具有高的物理性能的复合材料是由 30-98.995 重量%聚丙烯基础树脂、1-70 重量%非相容性聚合物和 / 或填料以及 0.005-10 重量%混合的官能化相容试剂 / 偶联剂所构成。该复合材料可包含其它技术上已知的添加剂以改善加工性、稳定性和外观。这些添加剂包括发泡剂、热稳定剂和氧化稳定剂、增塑剂、紫外光稳定剂、润滑剂、脱模剂、阻燃剂、着色剂、染料、颜料等。

[0038] 主要组分即基础树脂、分散组分和混合官能化偶联剂 / 相容性试剂以及可采用的其它添加剂可按照已知的、通常可行的操作, 通常可采用树脂配混技术中常用的常规设备来进行熔体共混和挤出。能进行高剪切混合的混合机如 Banbury 混炼机、双螺杆挤塑机等都可用来实施熔体共混操作。通常熔体挤塑、注塑或压塑等制成的组合物可用来制造成品复合材料产品。

[0039] 在制造复合材料时, 尤其是在掺混极少量的混合官能化组合物时, 一种适用的技术是先制备一种混合官能化组合物和基础树脂或另外一种易加工的聚烯烃树脂的母料或浓缩料, 然后再在熔体共混操作时将浓缩料放在聚丙烯基础树脂和填料和 / 或非相容树脂中“稀释”。

[0040] 在本发明的一个极适用的实施方案中, 采用本发明混合官能化相容性试剂 / 偶联剂组合物制造的复合材料优选包含 50-97.49 重量%聚丙烯基础树脂, 2.5-60 重量%非相容聚合物和 / 或填料及 0.01-5 重量%混合的官能化相容性试剂 / 偶联剂。当混合官能化相容性试剂 / 偶联剂用量为 0.01-2 重量%时更加有利。在一个极适用的复合材料包含玻璃纤维增强材料的实施方案中, 该复合材料包含 5-50%, 更优选包含 10-40% 的分散组分。在另一个极适用的分散组分为纤维素材料的实施方案中, 该纤维组分为复合材料的 40-70%, 更优选为 50-60%。在再一个优选的分散组分为尼龙或聚酯聚合物的实施方案中, 该分散组分用量为 1-30%, 优选为 5-20%。

[0041] 以下列实施例对本发明进行说明, 然而, 技术熟练人员都知道在本发明的精神和权利要求所规定的范围内是可以有许多变化的。

[0042] 实施例 1

[0043] A. 第一官能化丙烯聚合物组分的制备

[0044] 按照美国专利 6716928 中所述的一般步骤制备具有高含量接枝单体、较低 MFR 的马来酸酐接枝的丙烯-乙烯抗冲击共聚物。用于实施接枝的丙烯-乙烯抗冲击共聚物包含 14.8 重量%乙烯, 其 MFR 为 1 克 / 10 分钟。该抗冲击共聚物由结晶相 (全同立构聚丙烯均聚物) 和橡胶态相 (EPR) 所构成。该抗冲击共聚物包含约 30 重量%乙烯-丙烯共聚物 (EPR), 其 MWD (M_w/M_n) 为 5。

[0045] 马来酸酐接枝操作是在装置有换网器、口模板以及聚合物粒料和反应物料计量供

入设备的多段的 Werner-Pfleiderer ZSK-90 型双螺杆挤塑机 / 反应器中实施的。该反应器 / 挤塑机与标准切粒机相连接。加热 / 混合段的温度为 176℃ 至最高达 222℃。在最后的加热 / 混合阶段的温度和挤塑机口模板的温度为 200℃。螺杆转速保持每分钟 300 转, 反应器的产出量为约 1000 磅 / 小时。对喂料速率进行调节以达到所需要的接枝度。向挤塑机 / 反应器加入的马来酸酐量为抗冲击共聚物喂入速率的 4 重量%。添加的有机过氧化物 (2,5- 二甲基 -2,5- 二 (过氧化叔丁基) 己烷) 量为抗冲击共聚物喂入速率的 0.7 重量%。马来酸酐的接枝量为 2.17% (由 FTIR 测定), MFR 为 350 克 /10 分钟。以上述数值计算该接枝的抗冲击共聚物的接枝量与 MFR 之比为 0.62。

[0046] B. 第二官能化丙烯聚合物组分的制备

[0047] 采用与制备抗冲击共聚物相同的一般步骤来制备马来酸酐接枝的丙烯均聚物。所用聚丙烯的立构规整度指数高于 99%, MFR 为 0.90 克 /10 分钟。

[0048] 采用装置有换网器、口模板以及聚合物粒料和反应物料计量供入设备的多段的 Werner-Pfleiderer ZSK-90 型双螺杆挤塑机 / 反应器实施接枝。该反应器 / 挤塑机与标准切粒机相连接。加热 / 混合段的温度为 160℃ 至最高达 196℃。在最后的加热 / 混合阶段的温度和挤塑机口模板的温度为 171℃。螺杆转速保持每分钟 300 转, 反应器的产出量为约 1000 磅 / 小时。向挤塑机 / 反应器加入的马来酸酐量为聚丙烯喂入速度的 4 重量%。添加的 LUPEROX 101 (2,5- 二甲基 -2,5- 二 (过氧化叔丁基) 己烷) 量为聚丙烯均聚物喂入速率的 0.75 重量%。马来酸酐接枝量通过滴定法测定为 1.2 重量%。接枝聚丙烯均聚物的 MFR 为 750 克 /10 分钟。

[0049] C. 官能化丙烯聚合物浓缩料的制备

[0050] 为了便于使用本发明的混合官能化丙烯聚合物组合物来配制复合材料, 制备第一官能化组分 (IA) 和第二官能化组分 (IB) 的浓缩料。

[0051] 通过对官能化材料 (IA 或 IB) 与 MFR 为 5 克 /10 分钟的聚丙烯共混树脂进行熔体共混来制备浓缩料。熔体共混是采用 30 毫米啮合同向旋转螺杆和有八个加热段的双螺杆挤塑机实施的。挤出机料筒内温度从第一加热段的约 200℃ 增加到最后加热段的最高温度为 255℃。挤塑机装置的加热模头的温度保持在 227℃。螺杆转速为每分钟 240 转, 产出量为 49.4 磅 / 小时。计算接枝组分与共混树脂之比, 以使浓缩料中马来酸酐浓度为 0.88 重量%。于是, 对浓缩料 IA 来说, 40.6 重量%的官能化组分与 59.4 重量 PP 共混树脂相混合, 对于浓缩料 IB 来说, 73 重量%的官能化组分与 27 重量% PP 共混树脂相混合。

[0052] 本发明的混合官能化组合物的浓缩料是通过等份量的浓缩料 IA 与 IB 相混合并采用与上述相同的设备和条件进行熔体共混制得的。这种浓缩料 (以浓缩料 IC 表示) 用来制备下面实施例 II、III 和 IV 中的本发明复合材料。浓缩料 IA 用于对照实施例 A 和 C 中对照复合材料, 浓缩料 IB 用于对照实施例 B 和 D 中对照复合材料。

[0053] 实施例 II

[0054] 为了证明本发明的混合官能化丙烯聚合物组合物的实用性及其达到的改进效果, 采用浓缩料 IC 来制备聚丙烯 / 尼龙 6 复合材料。所用的 PP 基础树脂是 MFR 为 5 的丙烯均聚物 (立构规整度 > 99%), 并含 4500ppm 的稳定剂。该复合材料包含 88 重量%基础树脂, 10 重量%尼龙 6 和 2 重量%浓缩料 IC 即 50/50IA 和 IB 共混物。采用与上述制备浓缩料相同的设备和条件, 通过所有组分的熔体共混制备复合材料。试样是由该复合材料组合

物用 Battenfeld 230E 注塑机、根据 ASTM D648-00 模塑成的,首先按照 ASTM D 790-00 规定的 5%应变下挠曲强度,ASTM 638-00 规定的杨氏模量,ASTM D 638-00 规定的断裂伸长率,以及 ASTM D638-00 规定的拉伸韧性进行评价。试验结果列于表 1 中。

[0055] 对照实施例 A

[0056] 按照实施例 II 所述方法制备聚丙烯 / 尼龙 6 复合材料并进行评价。除了只用第一官能化组分替代混合官能化相容剂作为相容性试剂外,其余按与实施例 II 相同的步骤制备该复合材料。对于对照复合材料的配方来说,以 2 重量%的浓缩料 IA 与 PP 基础树脂 (88 重量%) 和尼龙 6 (10 重量%) 进行熔体共混。对以相同方法制备的试样进行评价,试验结果列于表 1 中。

[0057] 对照实施例 B

[0058] 除了在 PP/ 尼龙复合材料中采用 2 重量%浓缩料 IB 外,其余重复对照实施例 A 的步骤。换言之,用于该对照复合材料中的相容性试剂是由第二官能化组分所组成。按此方法制备的对照复合材料所得的试验结果列于表 1 中。

[0059] 表 1

[0060]

	挠曲强度 (PSI)	杨氏模量 (PSI)	断裂伸长率 (%)	拉伸韧性 (PSI)
实施例 II	7400	376, 000	142	4740
对照实施例 A	7060	354, 000	140	4700
对照实施例 B	7080	351, 000	53	2352

[0061] 表 1 所列数据表明,采用本发明混合官能化组合物即浓缩料 IC 配制的复合材料与采用第一官能化组分或第二官能化组分制备的复合材料相比,一致地具有较高的物理性

能。出乎意料的是,采用第一和第二官能化组分的混合物所组成的组合物与采用第一或第二官能化组分相比,得到的挠曲强度和杨氏模量明显提高。

[0062] 实施例 III

[0063] 为了证明采用本发明组合物配制的复合材料的冲击性能有显著的提高,除了增加尼龙 6 用量外,其余都重复实施例 II。复合材料包含 65 重量%聚丙烯、30 重量%尼龙 6 和 5 重量%包含两种不同官能化聚丙烯聚合物的混合物的浓缩料 IC。对由该复合材料制成的模塑试样按照 ASTM D256-00 进行悬臂梁式抗冲击(无缺口)试验(18℃)进行评价。冲击强度为 8.33 英尺-磅/英寸,而采用 5 重量%浓缩料 IB 即马来酸酐接枝聚丙烯组分制备的对照复合材料冲击强度只有 3.62 英尺-磅/英寸。根据本发明的配制的复合材料的冲击强度也明显地高于只用相同用量的马来酸酐接枝的抗冲击共聚物即浓缩料 IA 制备的对照复合材料得到的冲击强度 7.63 英尺-磅/英寸。

[0064] 实施例 IV

[0065] 为了证明采用本发明混合官能化组合物制备的以滑石填充的复合材料所具有的优点,制备的复合材料包含 68 重量%聚丙烯(12MFR)、30 重量%滑石(平均粒度为 10 微米)和 2 重量%包含第一和第二官能化丙烯聚合物的混合物的浓缩料 IC。该复合材料中的原料混合和试样制备同实施例 II。对照的以滑石填充的复合材料又分为对照 C 和对照 D,它们除了分别用 2 重量%的浓缩料 IA(对照 C)和 2 重量%的浓缩料 IB(对照 D)代替浓缩料 IC 外,其余步骤都是相同的。在相容性试剂/偶联剂是接枝的抗冲击共聚物和接枝的丙烯均聚物的混合物时,试验结果证明其性能获得明显和意外的提高,如表 2 所列。挠曲断裂强度和挠曲模量是按照 ASTM D 790-00 测定的,Dynatup 抗冲强度是按照 ASTM D 3763 测定的。

[0066] 表 2

[0067]

	挠曲断裂强度 (PSI)	挠曲模量 (PSI)	Dynatup 冲击强度 @-18℃ (ft-Ib/in)
实施例 IV	9684	552,900	2.53
对照实施例 C	9590	520,500	2.15
对照实施例 D	9560	510,000	2.01