

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局



(43) 国际公布日:  
2002年4月4日(04.04.02)

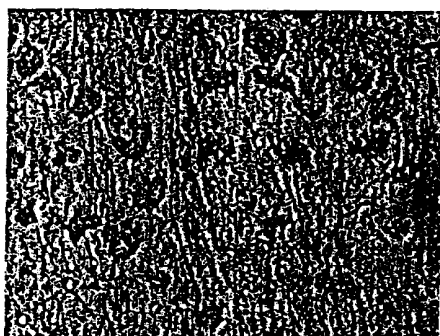
PCT

(10) 国际公布号:  
WO 02/26869 A1

- (51) 国际分类号: C08J 5/00
- (21) 国际申请号: PCT/CN01/01265
- (22) 国际申请日: 2001年8月22日(22.08.01)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
00123559.1 2000年8月22日(22.08.00) CN  
00130387.2 2000年11月3日(03.11.00) CN
- (71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 中国石油化工股份有限公司(CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区惠新东街甲6号, Beijing 100029 (CN)。中国石油化工股份有限公司北京化工研究院(CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人(仅对美国): 乔金梁(QIAO, Jinliang) [CN/CN]; 张师军(ZHANG, Shijun) [CN/CN]; 张晓红(ZHANG, Xiaohong) [CN/CN]; 刘轶群(LIU, Yiqun) [CN/CN]; 高建明(GAO, Jianming) [CN/CN]; 张薇(ZHANG, Wei) [CN/CN]; 魏根栓(WEI, Genshuan) [CN/CN]; 邵静波(SHAO, Jingbo) [CN/CN]; 尹华(YIN, Hua) [CN/CN]; 翟仁立(ZHAI, Renli) [CN/CN]; 宋志海(SONG, Zhikai) [CN/CN]; 黄帆(HUANG, Fan) [CN/CN]; 李久强(LI, Jiuchang) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。
- (74) 代理人: 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所(CCPIT PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国北京市复兴门内大街158号远洋大厦10层, Beijing 100031 (CN)。
- (81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW
- (84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- 根据细则4.17的声明:  
— 关于申请人在国际申请日有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))对除美国以外的所有指定国  
— 关于申请人在国际申请日有权要求该在先申请的优先权(细则4.17(iii))对除美国以外的所有指定国  
— 发明人资格(细则4.17(iv))仅对美国
- 本国际公布:  
— 包括国际检索报告。
- 所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: TENACITY PLASTIC AND ITS PREPARATION METHOD

(54) 发明名称: 增韧塑料及其制备方法



(57) Abstract: This invention provides a high tenacity plastic and its preparation method. Mixing rubber particle with average diameter of 20-200nm and tenacity plastic in which the weight ratio of rubber particle and plastic is 0.5:99.5-70:30, finally, a high tenacity plastic can be obtained, which has a balance of rigidity-tenacity, stabilizing property and good moulding property. This invention also provides a high rigidity and tenacity plastic and its preparation method. Mixing rubber particle with average diameter of 20-200nm and crystal plastic, in which the rubber particle is 0.3-5 part based on the plastic matrix. Finally, an improving rigidity-tenacity and heat resistance plastic can be obtained, which has excellent rigidity-tenacity property and good moulding property.

[见续页]

WO 02/26869 A1



---

(57) 摘要

本发明提供了一种高韧性塑料及其制备方法。将平均粒径为 20 ~ 200nm 的橡胶粒子和韧性塑料共混，橡胶粒子和塑料的重量比 0.5: 99.5 ~ 70: 30，由此而制得刚韧平衡、性能稳定且具有良好的加工成型性的高韧性塑料。本发明还提供了一种高刚高韧性塑料及其制备方法。将平均粒径为 20 ~ 500nm 的橡胶粒子和结晶型塑料共混，橡胶粒子在塑料基质中添加量为 0.3 ~ 5 份，由此可制得刚性和韧性同时提高、耐热性提高，且具有良好的加工成型性的高刚高韧性塑料。

## 增韧塑料及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及增韧塑料及其制备方法，更具体地说，本发明涉及利用粉末橡胶与韧性塑料共混而制得的高韧性塑料和利用低份数粉末橡胶与结晶型塑料共混而制得的高刚高韧性塑料以及这些塑料的制备方法。

### 发明背景

塑料作为一种应用广泛的材料越来越受到人们的重视。根据美国杜邦公司的 Souheng Wu 发表于 POLYMER INTERNATIONAL VOL. 29, No.3, (1992) 229-247 上的文章所述：塑料由于高分子链特征属性不同可分为韧性塑料和脆性塑料。当塑料的链缠结密度  $V_e < \sim 0.15 \text{mmol/ml}$ 、特征比  $C_{\infty} > \sim 7.5$  时，对于外来冲击能主要以基体形成银纹来耗散，属于脆性塑料；当塑料的链缠结密度  $V_e > \sim 0.15 \text{mmol/ml}$ 、特征比  $C_{\infty} < \sim 7.5$  时，对于外来冲击能主要以基体产生剪切屈服来耗散能量，属于韧性塑料。无论韧性塑料还是脆性塑料均可通过与橡胶共混来进一步提高韧性。

许多科学家对塑料增韧理论和增韧方法进行了广泛的研究。八十年代 Souheng Wu 提出了塑料增韧的逾渗理论，指出在橡胶增韧塑料中，塑料发生脆韧转变的条件是：橡胶作为分散相其粒子之间的距离  $\tau$  小于一特定的临界距离  $\tau_c$  时，即发生脆韧转变。由于橡胶相的粒子之间距离  $\tau$  与橡胶相的粒子直径  $d$  之间存在关系式： $d = \tau [k(\pi/\phi r)^{1/3} - 1]^{-1}$ ，故当橡胶粒子直径  $d$  小于临界直径  $d_c$  时，即发生脆韧转变。也就是说分散的橡胶相其粒径越小，增韧塑料越容易发生脆韧转变。现有的橡胶增韧塑料的技术中，将橡胶作为增韧剂与塑料共混而得到增韧塑料。如美国专利

US4517319 所述的美国 Dupont 公司选用异氰酸聚氨酯类共聚物弹性体增韧聚甲醛、欧洲专利 EP120711 和 EP121407 所记载的德国 Hoechst 公司选用二烯烃接枝聚合物弹性体增韧聚甲醛、欧洲专利 EP117664 所述的日本旭化成公司选用苯乙烯嵌段共聚物弹性体增韧聚甲醛以及法国阿托化学公司的专利 FR8519421、FR8803877、FR9512701、FR9609148、日本三井化学株式会社的专利 JP127503/97、日本岸本产业株式会社的专利 JP190634/97、JP90635/97 记载的用马来酸酐接枝乙丙胶增韧聚酰胺等橡胶增韧塑料的技术。其存在如下不足之处：（1）在目前的橡塑加工的共混条件下，作为分散相的橡胶粒径难以控制在较小的范围，一般平均橡胶相粒子直径大于 200nm。若要实现脆韧转变，则需要较大份数的橡胶，从而造成增韧塑料刚性的降低；（2）橡胶相粒径不稳定，随着加工过程中剪切速率等因素的变化，增韧塑料中的橡胶相粒径一直在变化中；（3）橡胶相粒径很不均匀；（4）橡胶含量不能超过 40%，否则易出现“海-海”相态结构，甚至出现相反转，使增韧塑料的性能变差。

另外，由于韧性和刚性是塑料的两个重要的力学性能指标，如何大幅度地提高塑料的韧性而同时保持其应有的刚性，即获得刚韧平衡的材料，一直是人们不断追求的目标。目前较能有效地提高塑料韧性的方法是将橡胶类弹性体材料作为增韧剂分散于塑料基质中进行增韧，如采用 EPR、EPDM 增韧 PP，采用丙烯酸酯橡胶增韧聚酯等，但使用橡胶等弹性体在增韧的同时会使塑料的弯曲强度、弯曲模量等刚性力学指标下降，目前还未见有只使用橡胶类弹性材料能同时提高韧性和刚性的报道。

为了提高塑料韧性又要保持其刚性，人们通常将橡胶和刚性的无机填料（云母、滑石粉等）并用来改性塑料。即通过弹性的橡胶相来提高塑料的韧性，同时通过所加入的无机填料来弥补橡

胶相加入所引起的刚性下降。但用无机填料来增强时，其加入量一般均较大（基于100重量份塑料为20重量份以上），这会增韧塑料带来种种不利的影响，如增加塑料的密度，使其加工性能变差等等。

另外，采用无机刚性粒子对部分塑料（基体具有一定韧性的塑料）也可增韧，同时可保持其刚性不下降，即所谓的刚性粒子增韧方法（参见李东明和漆宗能，“碳酸钙增强聚丙烯复合材料的断裂韧性”，高分子材料科学与工程，1991年第2期，第18-25页）。但对这种刚性粒子增韧的方法而言，其增韧效果非常有限，尚未获得工业应用，仍处于实验探索阶段。

采用无机纳米粒子也可增韧并能保持刚性，如“高分子学报”，2000年第1期，第99-104页所报道的采用纳米SiO<sub>2</sub>增韧聚丙烯在SiO<sub>2</sub>含量为1.5-5%时对PP具有室温增韧增强的效果，但目前采用无机纳米粒子增韧塑料在工业化生产上仍存在一定问题，如在树脂基体中的分散较差，从而影响其最终的增韧效果。

### 发明概述

本发明人经过长期深入的研究后发现，使用有别于上述各种增韧剂的一类特定粉末橡胶作为橡胶类增韧剂，其尺寸可达纳米级，在树脂中极易分散。使用该类橡胶增韧剂增韧韧性塑料与使用普通橡胶增韧韧性塑料相比，在添加量较高（基于100重量份塑料为10重量份以上）时，同样的添加份数下，本发明的橡胶增韧剂的增韧效果要明显优于其他橡胶。在达到相同的增韧指标时，本发明的橡胶增韧剂的添加量可明显少于其他橡胶，从而使增韧塑料的刚性损失要低于普通橡胶增韧的塑料，因而有利于获得较理想的刚韧平衡效果。尤其是在添加量较低的情况下，本发明的橡胶增韧剂对部分树脂，尤其是对于一些结晶型塑料，如聚丙烯、聚乙烯、PBT等，在保证粉末橡胶在塑料基质中分散良好时，可

使塑料的韧性和刚性同时提高，而且材料的热变形温度、结晶温度也得到提高，从而达到优异的刚韧平衡。这说明，在结晶型塑料中添加很少量的超细粉末橡胶不但会起到增韧剂的作用，同时也会起到补强剂的作用。

因此，本发明的一个目的是提供一种所含橡胶相平均粒径小，且橡胶粒径均匀、稳定的高韧性塑料。即使其橡胶含量达 70 重量%也不出现相反转，橡胶始终保持为分散相。该高韧性塑料在具有较高韧性的同时也具有较好的刚性。

本发明的另一目的是提供一种含有少量超细粉末橡胶增韧剂的高刚高韧性塑料。该高刚高韧性塑料与纯的塑料基质相比，其刚性和韧性同时提高。

本发明的又一目的是提供所述高韧性塑料和所述高刚高韧性塑料的制备方法，该方法工艺简单，易于操作。

在本发明的第一方面，提供了一种高韧性塑料，其包含以下组分：高分子链缠结密度  $V_e > \sim 0.15 \text{mmol/ml}$ 、特征比  $C_e < \sim 7.5$  的韧性塑料和平均粒径为 20~200nm 的橡胶粒子，其中橡胶粒子和塑料的重量比为 0.5:99.5~70:30。该种增韧改性的塑料具有良好的刚韧平衡的综合性能。

在本发明的第二方面，提供了一种高刚高韧性塑料，其包含以下组分：结晶型塑料和平均粒径为 20~500nm 的橡胶粒子，其中橡胶粒子在塑料基质中的添加量基于 100 重量份塑料基质为 0.3~5 重量份。

在本发明的第三方面，提供了一种制备本发明高韧性塑料的方法，包括将高分子链缠结密度  $V_e > \sim 0.15 \text{mmol/ml}$ 、特征比  $C_e < \sim 7.5$  的韧性塑料和平均粒径为 20~200nm 的橡胶粒子进行共混，其中橡胶粒子和塑料的重量比为 0.5:99.5-70:30。

在本发明的第四方面，提供了一种制备本发明高刚高韧性塑

料的方法，包括将结晶型塑料和平均粒径 20 ~ 500nm 的橡胶粒子进行熔融共混，其中橡胶粒子在塑料基质中的添加量基于 100 重量份塑料基质为 0.3 ~ 5 份。

#### 附图简述

图 1 为实施例 5 所得样品的原子力显微镜照片，放大倍数为 4 万倍。

#### 发明详述

在本发明的高韧性塑料中，橡胶粒子和塑料的重量比为 0.5:99.5 ~ 70:30，优选 5:95 - 50:50。橡胶粒子的平均粒径为 20 ~ 200nm 之间，优选为 50 ~ 150nm 之间。

在本发明的高韧性塑料中，作为连续相的塑料是高分子链缠结密度  $V_e > \sim 0.15 \text{mmol/ml}$ 、特征比  $C_\infty < \sim 7.5$  的韧性塑料，可以选自聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺、聚甲醛、聚碳酸酯、聚酯、聚苯醚或聚氨酯等。

在本发明的高韧性塑料中，作为分散相的橡胶粒子优选为均相结构的橡胶粒子，其最好为凝胶含量  $\geq 60\%$  的交联橡胶粒子。该种橡胶粒子可采用按照本发明人于 1999 年 12 月 3 日提交的中国专利申请 99125530.5（其公开内容全部引入本文供参考）所制备的全硫化粉末橡胶，具体包括但不限于以下全硫化粉末橡胶的至少一种：全硫化粉末天然橡胶、全硫化粉末丁苯橡胶、全硫化粉末羧基丁苯橡胶、全硫化粉末丁腈橡胶、全硫化粉末羧基丁腈橡胶，全硫化粉末氯丁橡胶、全硫化粉末聚丁二烯橡胶、全硫化粉末硅橡胶或全硫化粉末丙烯酸酯橡胶等，其制备方法参考前面提到的中国专利申请 99125530.5。该种全硫化粉末橡胶是指凝胶含量达 60% 以上，干燥后无需加隔离剂即可自由流动的离散的橡胶微粉。该粉末橡胶是通过辐照交联将橡胶粒子粒径固定的。当全硫化粉末橡胶与塑料混合时，这些粒子极易均匀稳定地分散在

塑料中，不易凝聚，能保持很小的粒径。

本发明的高韧性塑料所含橡胶相粒径小，且粒径均匀、稳定，也易于达到高橡塑比；其具有高韧性及良好的加工成型性，适用于非常广泛的领域。

在本发明的高刚高韧性塑料中，橡胶粒子的用量基于 100 重量份塑料基质为 0.3 ~ 5 重量份，优选 0.5 ~ 2 重量份。橡胶粒子的平均粒径为 20 ~ 500nm，优选为 50 ~ 300nm。

在本发明的高刚高韧性塑料中，作为连续相的塑料是结晶型塑料，可以选自聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺、聚甲醛、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）等。

在本发明的高刚高韧性塑料中，作为分散相的橡胶粒子优选为均相结构的橡胶粒子，其最好为凝胶含量不小于 60% 的交联橡胶粒子。该种橡胶粒子可采用按照本发明人于 1999 年 12 月 3 日提交的中国专利申请 99125530.5 所制备的全硫化粉末橡胶，具体如上面对高韧性塑料所述。该种全硫化粉末橡胶是指凝胶含量达 60% 以上，干燥后无需加隔离剂即可自由流动的离散的橡胶微粉。该种全硫化粉末橡胶可以通过将橡胶乳液辐照交联而得到。当全硫化粉末橡胶与塑料混合时，这些粒子极易均匀稳定地分散在塑料中，不易凝聚，能保持很小的粒径。

本发明的高刚高韧性塑料所含橡胶相粒径小，且粒径均匀、稳定；其具有高刚高韧性及更高的热变形温度，良好的加工成型性，适用于非常广泛的领域。

通过将高分子链缠结密度  $V_e > \sim 0.15 \text{mmol/ml}$ 、特征比  $C_{\infty} < \sim 7.5$  的韧性塑料和平均粒径为 20 ~ 200nm 的上述橡胶粒子共混即可制得本发明的高韧性塑料。橡胶粒子的平均粒径优选为 50 ~ 150nm 之间。橡胶粒子和塑料的重量比为 0.5:99.5 - 70:30，优选 5:95 - 50:50。

通过将结晶型塑料和平均粒径为 20~500nm 的上述橡胶粒子共混即可制得本发明的高刚高韧性塑料。橡胶粒子在塑料基质中的添加量基于 100 重量份塑料基质为 0.3~5 份, 优选 0.5~2 份。橡胶粒子的平均粒径优选为 50~300nm 之间。

在本发明高韧性塑料和高刚高韧性塑料的制备方法中, 全硫化粉末橡胶可以以干燥的交联粉末形态加入或以未干燥的交联乳液形态加入。

在上述制备方法中, 物料的共混温度即为普通塑料加工中所用的共混温度, 可根据基体塑料的熔融温度而定, 应该在既保证基体塑料完全熔融又不会使塑料分解的范围内选择。此外, 根据加工需要, 可在共混物料中适量加入塑料加工的常规助剂, 例如增塑剂、抗氧剂、光稳定剂和增容剂等助剂。

本方法所使用的共混设备为橡塑加工业中的通用共混设备, 可以是单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、开炼机或密炼机等。

本发明的制备高韧性塑料和高刚高韧性塑料的方法工艺简单、易于操作, 适用于各种塑料的增韧。

### 实施例

下面结合实施例进一步描述本发明, 本发明的范围不受这些实施例的限制。本发明的范围在权利要求书中给出。

#### 高韧性塑料的制备实施例

##### 实施例 1-2:

将全硫化丁苯粉末橡胶(在兰化胶乳研制中心的丁苯-50 乳液中, 按丁苯乳液干胶重量的 3% 加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后, 进行辐照硫化, 辐照剂量为 2.5Mrad, 经喷雾干燥后得到, 平均粒径为 100nm, 凝胶含量为 90.4%) 和聚丙烯粉料(天津第二石化厂生产, 牌号为 3-1 型) 及抗氧剂 1010(瑞士汽巴加基生产) 均匀混合。采用德国 WP 公司的 ZSK-25 双螺杆

挤出机共混造粒，挤出机各段温度分别为：170℃、185℃、190℃、190℃、190℃和190℃（机头温度）。具体配方见表1，其中全硫化粉末丁苯橡胶与聚丙烯的组分含量均以重量份数计，抗氧化剂以占各组分总和的重量百分数计。粒料经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试，测试标准及结果如表1所示。

#### 对比例 1:

将实施例1中的聚丙烯粉料、抗氧化剂均匀混合后经双螺杆挤出机造粒，其余条件与实施例1相同。具体配方及力学测试结果列于表1。

#### 实施例 3:

将全硫化丁苯粉末橡胶（同实施例1）和聚丙烯粒料（济南炼油厂，牌号为T30S）及抗氧化剂1010（瑞士汽巴加基生产）均匀混合，并通过挤出机共混造粒，加工条件与实施例1中相同。具体配方见表1，其中全硫化粉末丁苯橡胶与聚丙烯的组分含量均以重量份数计，抗氧化剂以占各组分总和的重量百分数计。所得粒料经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试，测试标准及结果如表1所示。

#### 对比例 2:

将实施例3中的聚丙烯粒料和三元乙丙橡胶粒料（杜邦Dow生产，牌号3745）以9/1的重量比均匀混合，再加入抗氧化剂1010（同实施例1）后通过挤出机共混造粒，加工条件与实施例1中相同。所得粒料经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试，测试标准及结果如表1所示。

表 1

	聚丙 烯	全硫化 粉末丁 苯橡胶	三元乙 丙橡胶	抗氧 剂	拉伸 强度	拉伸 断裂 伸长率	悬臂梁 缺口冲 击强度	弯曲 强度	弯曲 模量
实施 例 1	94	6	—	0.5%	31.0	221	129	33.3	1.51
实施 例 2	30	70	—	0.5%	10.5	220	311 (不 断)	—	—
对比 例 1	100	0	—	0.5%	39.1	92	78.1	38.7	1.63
实施 例 3	90	10	—	0.5%	28.4	211	87.4	28.4	1.28
对比 例 2	90	0	10	0.5%	28.7	171	70.0	29.1	1.33
单位	—	—	—	—	MPa	%	J/m	MPa	GPa
测试 标准	—	—	—	—	ASTM D638	ASTM D638	ASTM D256	ASTM D790	ASTM D790

#### 实施例 4-5:

将全硫化粉末羧基丁苯橡胶（在燕山石化生产的牌号为 XSBRL-54B1 羧基丁苯乳液中，按羧基丁苯乳液干胶重量的 3% 混入交联助剂丙烯酸异辛酯后，进行辐照硫化，辐照剂量为 2.5Mrad，经喷雾干燥得到，平均粒径为 150nm，凝胶含量为 92.6%）与尼龙 6（日本宇部兴产株式会社，牌号 1013B）及硬脂酸钙（北京长阳化工厂生产，化学纯）和超细滑石粉（河北鹿泉市建筑材料厂生产，1250 目）均匀混合。采用德国 WP 公司的 ZSK

- 25 双螺杆挤出机共混造粒，挤出机各段温度分别为：230℃、235℃、240℃、245℃、240℃和 235℃（机头温度）。具体配方见表 2，其中全硫化粉末羧基丁苯橡胶与尼 6 的组分含量均以重量份数计，其它助剂以占各组分总和的重量百分数计。粒料烘干后经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试。测试标准及性能结果如表 2 所示。实施例 5 样品的原子力显微镜照片如图 1 所示（放大倍数：40, 000），其中黑色阴影为分布在尼龙 6 中的全硫化粉末羧基丁苯橡胶的粒子。

#### 对比例 3:

将实施例 4 中的尼龙 6 及硬脂酸钙和超细滑石粉均匀混合后经双螺杆挤出机共混造粒，其余条件与实施例 4 相同。具体配方、测试标准及性能结果如表 2 所示。

#### 对比例 4

将实施例 4 中的尼龙 6 与丙烯酸酯橡胶（美国杜邦公司 Lucite44-N）及实施例 4 中所述的硬脂酸钙和超细滑石粉均匀混合后经双螺杆挤出机共混造粒，其余条件与实施例 4 相同。具体配方见表 2，其中丙烯酸酯橡胶与尼龙 6 的组分含量均以重量份数计，其它助剂以占各组分总和的重量百分数计。测试标准及性能结果如表 2 所示。

#### 对比例 5

将实施例 4 中的尼龙 6 与马来酸酐接枝的 POE（即 POE-g-MAH，美国联碳化学公司（UCC）生产，牌号 DFDA1373）及实施例 4 中所述的硬脂酸钙和超细滑石粉均匀混合后经双螺杆挤出机共混造粒，其余条件与实施例 4 相同。具体配方见表 2，其中马来酸酐接枝的 POE 与尼龙 6 的组分含量均以重量份数计，其它助剂以占各组分总和的重量百分数计。测试标准及性能结果如表 2 所示。

### 实施例 6

重复实施例 4-5 的操作，不同的是将粉末羧基丁苯橡胶与尼龙 6 的配比变为 15: 85。测试标准及性能结果如表 2 所示。

表 2

	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	对比 例 3	对比 例 4	对比 例 5	单位	测试 标准
尼龙 6	90	80	85	100	80	80	-	-
全硫化粉末羧基 丁苯橡胶	10	20	15	-	-	-	-	-
丙烯酸酯橡胶	-	-	-	-	20	-	-	-
POE-g-MAH	-	-	-	-	-	20	-	-
硬脂酸钙	0.6%	0.6%	0.6%	0.6%	0.6%	0.6%	-	-
超细滑石粉	0.8%	0.8%	0.8%	0.8%	0.8%	0.8%	-	-
拉伸强度	62.6	51.5	56.1	72	52.1	53.2	MPa	ASTM D638
断裂伸长率	75	175	135	60	120	135	%	ASTM D638
弯曲强度	72.8	56.6	63.4	80.5	57.2	55.6	MPa	ASTM D790
弯曲模量	1.97	1.72	1.81	2.2	1.78	1.75	GPa	ASTM D790
悬臂梁缺口冲击 强度	176	665	428	45	325	409	J/m	ASTM D256
热变形温度 (1.82MPa)	64.2	61.8	62.7	68.5	59.8	59.6	℃	ASTM D648

### 实施例 7-8

将全硫化粉末羧基丁苯橡胶（在燕山石化生产的牌号为 XSBRL-54B1 羧基丁苯乳液中，按羧基丁苯乳液干胶重量的 3% 混入交联助剂丙烯酸异辛酯后，进行辐照硫化，辐照剂量为 2.5Mrad，经喷雾干燥得到，平均粒径为 150nm，凝胶含量为 92.6%）与聚甲醛（日本旭化成株式会社生产，共聚型，牌号 4520）及硬脂酸钙（北京长阳化工厂生产，化学纯）、聚乙烯蜡（北京化工大学生产，化学纯）、抗氧化剂 1010（汽巴加基生产）和超细

滑石粉（河北鹿泉市建筑材料厂生产，1250目）均匀混合。采用德国 WP 公司的 ZSK-25 双螺杆挤出机共混造粒，挤出机各段温度分别为：175℃、180℃、185℃、185℃、180℃和 175℃（机头温度）。具体配方见表 3，其中全硫化粉末羧基丁苯橡胶与聚甲醛的组分含量均以重量份数计，其它助剂以占各组分总和的重量百分数计。粒料烘干后经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试。测试标准及性能结果如表 3 所示。

对比例 6:

将实施例 7 中的聚甲醛及硬脂酸钙、抗氧剂 1010、聚乙烯蜡和超细滑石粉均匀混合后经双螺杆挤出机共混造粒，其余条件与实施例 7 相同。具体配方、测试标准及性能结果如表 3 所示。

对比例 7:

将实施例 7 中的聚甲醛与丙烯酸酯橡胶（美国杜邦公司 Lucite44-N）及实施例 7 中所述的硬脂酸钙、抗氧剂 1010、聚乙烯蜡和超细滑石粉均匀混合后经双螺杆挤出机共混造粒，其余条件与实施例 7 相同。配方见表 3，其中丙烯酸酯橡胶与聚甲醛的组分含量均以重量份数计，其它助剂以占各组分总和的重量百分数计。测试标准及性能结果如表 3 所示。

表 3

	实施例 7	实施例 8	对比例 6	对比例 7	单位	测试标准
尼龙 6	85	72	100	85	-	-
全硫化粉末巯基丁苯橡胶	15	28	-	-	-	-
丙烯酸酯橡胶	-	-	-	15	-	-
硬脂酸钙	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%	-	-
聚乙烯蜡	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%		
超细滑石粉	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	-	-
抗氧化剂 1010	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%		
拉伸强度	54.3	41.2	60.2	50.1	MPa	ASTM D638
断裂伸长率	62	215	30	42	%	ASTM D638
弯曲强度	67.3	46.7	82.5	64.5	MPa	ASTM D790
弯曲模量	1.81	1.35	2.34	1.83	GPa	ASTM D790
悬臂梁缺口冲击强度	189	562	42	146	J/m	ASTM D256
热变形温度 (1.82MPa)	83.5	63.2	110	84.2	℃	ASTM D648

### 实施例 9

将全硫化粉末丙烯酸丁酯橡胶（在北京东方化工厂生产的牌号为 BC-01 的丙烯酸丁酯乳液中，按丙烯酸丁酯乳液干胶重量的 3% 混入交联助剂丙烯酸异辛酯后，进行辐照硫化，辐照剂量为 2.5Mrad，经喷雾干燥得到，平均粒径为 100nm，凝胶含量为 87.7%）与聚碳酸酯（美国通用电气公司生产，牌号 141R）均匀混合。采用德国 WP 公司的 ZSK-25 双螺杆挤出机共混造粒，挤

出机各段温度分别为：265℃、270℃、275℃、275℃、270℃和265℃（机头温度）。具体配方见表4。其中全硫化粉末丙烯酸丁酯橡胶与聚碳酸酯的组分含量均以重量份数计。粒料烘干后经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试。测试标准及性能结果如表4所示。

#### 对比例8

将实施例9中的聚碳酸酯直接经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试。测试标准及性能结果如表4所示。

表4

	实施例9	对比例8	单位	测试标准
聚碳酸酯	96	100	-	-
全硫化粉末丙烯酸丁酯橡胶	4	-	-	-
拉伸强度	64.8	65.2	MPa	ASTM D638
断裂伸长率	175	115	%	ASTM D638
弯曲强度	96.5	92.1	MPa	ASTM D790
弯曲模量	2.32	2.28	GPa	ASTM D790
悬臂梁缺口冲击强度	785	679	J/m	ASTM D256
热变形温度(1.82MPa)	129.6	132.0	℃	ASTM D648

### 高刚高韧性塑料的制备实施例

#### 实施例10

将聚丙烯粒料（济南炼油厂生产，牌号T30S）和全硫化聚丁二烯粉末橡胶（在吉化合成树脂厂的聚丁二烯乳液中，牌号0700，

按乳液干胶重量的 3% 加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后，辐照硫化，辐照剂量为 2Mrad，经喷雾干燥后得到，平均粒径 280nm，凝胶含量 88.5%）及抗氧化剂 1010（瑞士汽巴加基生产）混合配料，以塑料的重量份数为 100 份计，其具体组成为：聚丙烯 100 份，全硫化聚丁二烯粉末橡胶 0.5 份，抗氧化剂为 0.5 份。采用德国 WP 公司的 ZSK-25 双螺杆挤出机共混造粒，挤出机各段温度分别为：170℃、185℃、190℃、190℃、190℃和 190℃（机头温度）。粒料经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试，其结果如表 5 所示。

#### 实施例 11

将实施例 10 中的全硫化聚丁二烯粉末橡胶用量改为 1 份，其余条件与实施例 10 相同，粒料经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试，力学测试结果列于表 5。

#### 实施例 12

将实施例 10 中的全硫化聚丁二烯粉末橡胶用量改为 1.5 份，其余条件与实施例 10 相同，粒料经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试，力学测试结果列于表 5。

#### 实施例 13

将实施例 10 中的全硫化聚丁二烯粉末橡胶用量改为 2 份，其余条件与实施例 10 相同，粒料经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试，力学测试结果列于表 5。

#### 对比例 9

将实施例 10 中的聚丙烯粒料直接注塑制成标准样条，进行各项力学性能测试，力学测试结果列于表 5。

#### 对比例 10

用丁苯橡胶（吉化有机合成厂，牌号：1502）代替实施例 11 中的全硫化聚丁二烯粉末橡胶，其余条件与实施例 11 相同，粒料

经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试，力学测试结果列于表 5。

#### 实施例 14

将聚丙烯粉料（天津第二石化厂生产，牌号 3-1 型）和全硫化丁苯粉末橡胶乳液（在兰化胶乳研制中心的丁苯-50 乳液中，固含量 45%，按乳液干胶重量的 3% 加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后，辐照硫化，辐照剂量为 2.5Mrad，乳液粒子平均粒径 100nm，凝胶含量 90.4%）及抗氧剂 1010（瑞士汽巴加基生产）混合配料，具体组成以重量份数计为：聚丙烯 100 份，全硫化丁苯粉末橡胶乳液 2 份（以干胶计算），抗氧剂为 0.5 份。采用德国 WP 公司的 ZSK-25 双螺杆挤出机共混造粒，挤出机各段温度分别为 170℃、185℃、190℃、190℃、190℃和 190℃（机头温度）。粒料经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试，其结果如表 5 所示。

#### 对比例 11

将实施例 14 中的聚丙烯粉料和抗氧剂混合后，经挤出，注塑制成标准样条，进行各项力学性能测试，力学测试结果列于表 5。

表 5

	拉伸强度	拉伸断裂伸长率	悬臂梁缺口冲击强度	弯曲强度	弯曲模量	热变形温度
单位	MPa	%	J/m	MPa	GPa	℃
实施例 10	32.9	656(不断)	56.2	36.5	1.70	107.5
实施例 11	34.7	698(不断)	54.0	37.5	1.75	108.6
实施例 12	34.0	386	59.9	35.4	1.61	107.2
实施例 13	33.7	413(不断)	64.8	33.8	1.48	104.1
对比例 9	34.8	502	46.8	34.4	1.56	103.0
对比例 10	34.3	697	50.6	33.6	1.56	104.4
实施例 14	35.6	92	89.2	41.7	1.99	-
对比例 11	39.1	92	78.1	38.7	1.63	-
测试标准	ASTM D638	ASTM D638	ASTM D256	ASTM D790	ASTM D790	ASTM D648

### 实施例 15

将全硫化粉末丙烯酸丁酯橡胶（在北京东方化工厂生产的牌号为 BC-01 的丙烯酸丁酯乳液中，按丙烯酸丁酯乳液干胶重量的 3% 混入交联助剂丙烯酸异辛酯后，进行辐照硫化，辐照剂量为 2.5Mrad，经喷雾干燥得到，平均粒径为 100nm，凝胶含量为 87.7%）与聚对苯二甲酸乙二醇酯（燕山石化生产，特性粘度 0.76）及硬脂酸钙（北京长阳化工厂，化学纯）、超细滑石粉（河北鹿泉市建筑材料厂，1250 目）均匀混合，具体组成以重量份数计为：全硫化粉末丙烯酸丁酯橡胶 0.5 份，聚对苯二甲酸乙二醇酯 100 份，硬脂酸钙为 0.3 份，超细滑石粉 0.3 份。采用德国 WP 公司的 ZSK-25 双螺杆挤出机共混造粒，挤出机各段温度分别为：260℃、280℃、280℃、280℃、285℃和 280℃（机头温度）。粒料

烘干后经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试。测试标准及性能结果如表 6 所示。

#### 实施例 16

将实施例 15 中的组分配比改为：全硫化粉末丙烯酸丁酯橡胶 1 份，聚对苯二甲酸乙二醇酯 100 份，其余条件与实施例 15 相同，粒料经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试，力学测试结果列于表 6。

#### 实施例 17

将实施例 15 中的组分配比改为：全硫化粉末丙烯酸丁酯橡胶 2 份，聚对苯二甲酸乙二醇酯 100 份，其余条件与实施例 15 相同，粒料经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试，力学测试结果列于表 6。

#### 实施例 18

将实施例 15 中的组分配比改为：全硫化粉末丙烯酸丁酯橡胶 5 份，聚对苯二甲酸乙二醇酯 100 份，其余条件与实施例 15 相同，粒料经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试，力学测试结果列于表 6。

#### 对比例 12

将聚对苯二甲酸乙二醇酯（同实施例 15）经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试，力学测试结果列于表 6。

表 6

	拉伸强度	拉伸断裂 伸长率	悬臂梁缺 口冲击强度	弯曲强度	弯曲模量	热变形 温度
单位	MPa	%	J/m	MPa	GPa	℃
实施例 15	65.8	18	39.8	81.1	2.43	68.1
实施例 16	68.3	26	53.8	84.5	2.52	70.6
实施例 17	63.5	25	51.6	79.7	2.45	67.9
实施例 18	54.8	29	53.1	72.3	2.19	63.2
对比例 12	59.6	6	26.1	76.8	2.26	63.2
测试标准	ASTM D638	ASTM D638	ASTM D256	ASTM D790	ASTM D790	ASTM D648

### 实施例 19

将全硫化粉末丙烯酸丁酯橡胶（同实施例 15）与聚对苯二甲酸丁二醇酯（BASF，牌号 4500，特性粘度 1.02）及硬脂酸钙（北京长阳化工厂，化学纯）、超细滑石粉（河北鹿泉市建筑材料厂，1250 目）均匀混合，具体组成以重量份数计为：全硫化粉末丙烯酸丁酯橡胶 0.5 份，聚对苯二甲酸丁二醇酯 100 份，硬脂酸钙为 0.3 份，超细滑石粉 0.3 份。采用德国 WP 公司的 ZSK-25 双螺杆挤出机共混造粒，挤出机各段温度分别为：220℃、240℃、240℃、240℃、245℃和 240℃（机头温度）。粒料烘干后经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试。测试标准及性能结果如表 7 所示。

### 实施例 20

将实施例 19 中的组分配比改为：全硫化粉末丙烯酸丁酯橡胶 1 份，聚对苯二甲酸丁二醇酯 100 份，其余条件与实施例 19 相同，粒料经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试，力学测试

结果列于表 7。

#### 实施例 21

将实施例 19 中的组分配比改为：全硫化粉末丙烯酸丁酯橡胶 2 份，聚对苯二甲酸丁二醇酯 100 份，其余条件与实施例 19 相同，粒料经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试，力学测试结果列于表 7。

#### 实施例 22

将实施例 19 中的组分配比改为：全硫化粉末丙烯酸丁酯橡胶 5 份，聚对苯二甲酸丁二醇酯 100 份，其余条件与实施例 19 相同，粒料经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试，力学测试结果列于表 7。

#### 对比例 13

将聚对苯二甲酸丁二醇酯（同实施例 19）经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试，力学测试结果列于表 7。

表 7

	拉伸强度	拉伸断裂 伸长率	悬臂梁缺 口冲击强度	弯曲强度	弯曲模量	热变形 温度
单位	MPa	%	J/m	MPa	GPa	℃
实施例 19	63.7	22	48.7	80.9	2.39	67.2
实施例 20	67.6	32	59.8	83.6	2.46	69.5
实施例 21	66.8	34	63.1	81.2	2.41	68.7
实施例 22	61.5	37	56.7	78.3	2.21	66.9
对比例 13	55.2	9	31.5	74.3	2.18	62.8
测试标准	ASTM D638	ASTM D638	ASTM D256	ASTM D790	ASTM D790	ASTM D648

## 权 利 要 求

1. 一种高韧性塑料, 包含以下组分: 高分子链缠结密度  $V_e > \sim 0.15\text{mmol/ml}$ 、特征比  $C_e < \sim 7.5$  的韧性塑料和平均粒径为  $20 \sim 200\text{nm}$  的橡胶粒子, 其中橡胶粒子和塑料的重量比为  $0.5:99.5 \sim 70:30$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的高韧性塑料, 其特征在于所述韧性塑料包括聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺、聚甲醛、聚碳酸酯、聚酯、聚苯醚或聚氨酯。
3. 根据权利要求 1 所述的高韧性塑料, 其特征在于所述橡胶粒子的平均粒径范围为  $50 \sim 150\text{nm}$ 。
4. 根据权利要求 1 所述的高韧性塑料, 其特征在于所述橡胶粒子与塑料的重量比为  $5:95 \sim 50:50$ 。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的高韧性塑料, 其特征在于所述橡胶粒子为均相结构的橡胶粒子。
6. 根据权利要求 5 所述的高韧性塑料, 其特征在于所述橡胶粒子为凝胶含量不小于  $60\%$  重量的交联橡胶粒子。
7. 根据权利要求 6 所述的高韧性塑料, 其特征在于所述橡胶粒子为全硫化粉末橡胶。
8. 根据权利要求 7 所述的高韧性塑料, 其特征在于所述全硫化粉末橡胶包括以下物质中的至少一种: 全硫化粉末天然橡胶、全硫化粉末丁苯橡胶、全硫化粉末羧基丁苯橡胶、全硫化粉末丁腈橡胶、全硫化粉末羧基丁腈橡胶、全硫化粉末氯丁橡胶、全硫化粉末聚丁二烯橡胶、全硫化粉末硅橡胶或全硫化粉末丙烯酸酯橡胶。
9. 一种制备权利要求 1-8 中任一项所述的高韧性塑料的方法, 包括将高分子链缠结密度  $V_e > \sim 0.15\text{mmol/ml}$ 、特征比  $C_e < \sim$

7.5 的韧性塑料和平均粒径 20~200nm 的橡胶粒子共混，其中橡胶粒子和塑料重量比为 0.5:99.5~70:30。

10. 根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于所述橡胶粒子为全硫化粉末橡胶。

11. 根据权利要求 10 所述的方法，其特征在于所述的全硫化粉末橡胶以干燥的交联粉末形态或干燥的交联乳液形态加入。

12. 一种高刚高韧性塑料，包含以下组分：结晶型塑料和平均粒径为 20~500nm 的橡胶粒子，其中橡胶粒子在塑料基质中的添加量基于 100 重量份塑料为 0.3~5 份。

13. 根据权利要求 12 所述的高刚高韧性塑料，其特征在于所述结晶型塑料包括：聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺、聚甲醛、聚对苯二甲酸丁二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯。

14. 根据权利要求 12 所述的高刚高韧性塑料，其特征在于所述橡胶粒子的平均粒径范围为 50~300nm。

15. 根据权利要求 12 所述的高刚高韧性塑料，其特征在于橡胶粒子在塑料基质中的添加量基于 100 重量份塑料为 0.5~2 份。

16. 根据权利要求 12-15 中任一项所述的高刚高韧性塑料，其特征在于所述橡胶粒子为均相结构的橡胶粒子。

17. 根据权利要求 16 所述的高刚高韧性塑料，其特征在于所述橡胶粒子为凝胶含量不小于 60% 重量的交联橡胶粒子。

18. 根据权利要求 17 所述的高刚高韧性塑料，其特征在于所述橡胶粒子为全硫化粉末橡胶。

19. 根据权利要求 18 所述的高刚高韧性塑料，其特征在于所述全硫化粉末橡胶包括以下物质中的至少一种：全硫化粉末天然橡胶、全硫化粉末丁苯橡胶、全硫化粉末羧基丁苯橡胶、全硫化粉末丁腈橡胶、全硫化粉末羧基丁腈橡胶、全硫化粉末氯丁橡胶、全硫化粉末聚丁二烯橡胶、全硫化粉末硅橡胶或全硫化粉末丙烯

酸酯橡胶。

20. 一种制备权利要求 12 - 19 中任一项所述的高刚高韧性塑料的方法，包括将结晶型塑料和平均粒径为 20 ~ 500nm 的橡胶粒子共混，其中橡胶粒子在塑料基质中的添加量基于 100 重量份塑料基质为 0.3 ~ 5 重量份。

21. 根据权利要求 20 所述的方法，其特征在于所述橡胶粒子为全硫化粉末橡胶。

22. 根据权利要求 21 所述的方法，其特征在于所述的全硫化粉末橡胶以干燥的交联粉末形态或干燥的交联乳液形态加入。

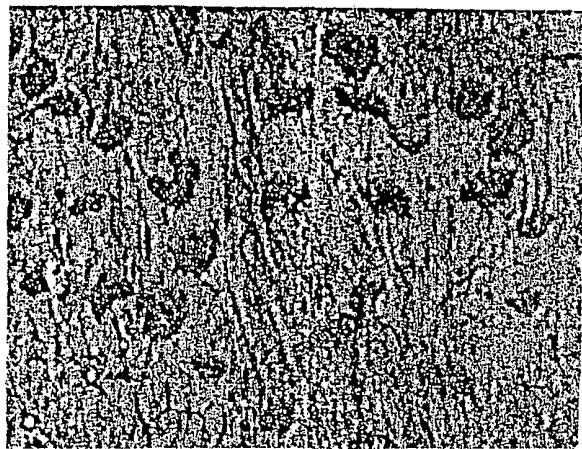


Fig. 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN01/01265

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC<sup>6</sup> C08J5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED** IPC<sup>6</sup> C08J,C08F,C08L

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI EPODOC PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1194995(Yang Bai) 07.Oct,1998 (see the whole document)C08F212/08	1,3,9
A	CN1150160(Li Yun Neng) 21.May.1997 (see the whole document) C008L23/14	1,2,9,12,13,20
A	CN1132517(David Schrader) 02.Oct.1996 (see the whole document) C08F287/00	1,9

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24.Dec.2001

Date of mailing of the international search report

**17 JAN 2002 (17.01.02)**

Name and mailing address of the ISA/CN

6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,  
100088 Beijing, China  
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Telephone No. 86-10-62093035




**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN01/01265

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family Member(s)	Publication date
CN1194995	07.10.1998	NO	
CN1150160	21.05.1997	NO	
CN1132517	02.10.1996	WO9506686	09.03.1995
		AU7555194	22.03.1995
		US5428106	27.06.1995
		US5491195	13.02.1996
		TW268028	11.01.1996
		EP0716664	19.06.1996
		BR9407574	16.07.1996
		JP85112981	26.11.1996
		AU678050	15.10.1997
		EP0716664	15.10.1997
		DE69406300E	20.11.1997
		ES2107857T	01.12.1997
		MX185748	26.08.1997

国际检索报告

国际 号  
PCT/CN01/01265

A. 主题的分类		
IPC <sup>6</sup> C08J5/00		
按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和IPC 两种分类		
B. 检索领域 IPC <sup>6</sup> C08J, C08F, C08L		
检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)		
WPI EPODOC PAJ		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
A	CN1194995A (杨柏)1998 年 10 月 7 日 (全文) C08F212/08	1, 3, 9
A	CN1150160A(李蕴能)1997 年 5 月 21 日 (全文) C08L23/14	1, 2, 9, 12, 13, 20
A	CN1132517A(David Schrader)1996 年 10 月 2 日 (全文) C08F287/00	1, 9
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的专用类型: “A” 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利 “L” 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布的在后文件它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理 “X” 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性 “&” 同族专利成员的文件		
国际检索实际完成的日期 24.12 月 2001 (24.12.01)		国际检索报告邮寄日期 <b>17. 1月 2002 (17.01.02)</b>
国际检索单位名称和邮寄地址 ISA/CN 中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088) 传真号: 86-10-62019451		授权官员 贺芳  电话号码: 86-10-62093035

国际检索报告  
关于同族专利成员的情报

国际申请号  
PCT/CN01/01265

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
CN1194995	07.10.1998	无	
CN1150160	21.05.1997	无	
CN1132517	02.10.1996	WO9506686	09.03.1995
		AU7555194	22.03.1995
		US5428106	27.06.1995
		US5491195	13.02.1996
		TW268028	11.01.1996
		EP0716664	19.06.1996
		BR9407574	16.07.1996
		JP8511298T	26.11.1996
		AU678050	15.10.1997
		EP0716664	15.10.1997
		DE69406300E	20.11.1997
		ES2107857T	01.12.1997
		MX185748	26.08.1997