



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101448641 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 30

(21) 申请号 200780018123. 6

代理人 郭国清 樊卫民

(22) 申请日 2007. 04. 13

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B32B 27/32 (2006. 01)

60/792, 631 2006. 04. 18 US

B32B 27/34 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2008. 11. 18

WO 2005018892 A1, 2005. 03. 03,

(86) PCT申请的申请数据

审查员 郑楠

PCT/EP2007/053634 2007. 04. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02007/118860 EN 2007. 10. 25

(73) 专利权人 索维高级聚合物股份有限公司

地址 美国佐治亚州

(72) 发明人 詹姆斯·K·多蒂 埃里斯·维民·刘

格雷戈里·瓦科斯基 简·德坎尼尔

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

权利要求书 3 页 说明书 21 页 附图 3 页

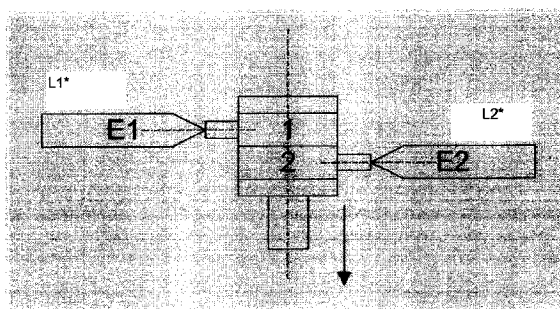
(54) 发明名称

多层聚合体结构

(57) 摘要

包括至少一对 (L1-L2) 相邻层 (L1) 和 (L2) 的多层聚合体结构;其中:层 (L1) 包括至少一种聚合体组合物 (C1),该聚合体组合物包括:(i) 至少一种半芳族聚酰胺,以及(ii) 至少一种抗冲击改性剂 (11);层 (L2) 包括至少一种聚合体组合物 (C2),该聚合体组合物包括:(i) 至少一种非功能化的聚烯烃 (P02);(ii) 至少一种功能化的聚烯烃 (FP02),所述功能化的聚烯烃包括选自羧基基团、它们的酯类、它们的酸酐类以及它们的盐类的功能基团。用于制造该多层结构的方法,该方法包括共挤压或共吹气模制的聚合体组合物 (C1) 和 (C2),从而获得一对 (L1-L2) 相邻层 (L1) 和 (L2)。包含本发明多层结构的成型物品和用于制造该成型物品的方法。

共挤出装置的设置



1. 一种多层结构,包括至少一对 L1-L2 相邻层 L1 和 L2 ;其中
 - 层 L1 包括至少一种聚合物组合物 C1,该聚合物组合物包括:(i) 至少一种半芳族聚酰胺,以及(ii) 至少一种抗冲击改性剂 I1 ;
 - 层 L2 包括至少一种聚合物组合物 C2,该聚合物组合物包括:(i) 至少一种未官能化的聚烯烃 P02 ;以及(ii) 至少一种官能化的聚烯烃 FP02。
2. 根据权利要求 1 所述的多层结构,其特征在于所述层 L1 和 L2 是单独的层。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的多层结构,其特征在于它是空心体或是其一部分,并且层 L1 比层 L2 更靠近内部。
4. 根据权利要求 1 所述的多层结构,其特征在于所述层 L1 基本上由所述聚合物组合物 C1 构成。
5. 根据权利要求 1 所述的多层结构,其特征在于所述半芳族聚酰胺是 PMXDA。
6. 根据权利要求 5 所述的多层结构,其特征在于所述 PMXDA 包括至少 90mole% 的重复单元,这些重复单元是通过己二酸和间亚二甲苯基二胺的缩合反应得到的。
7. 根据权利要求 5 所述的多层结构,其特征在于所述 PMXDA 具有至少为 3,000 的数均分子量 Mn。
8. 根据权利要求 1 所述的多层结构,其特征在于所述半芳族聚酰胺是聚邻苯二甲酰胺。
9. 根据权利要求 1 所述的多层结构,其特征在于所述半芳族聚酰胺的重量占所述聚合物组合物 C1 的总重量的百分比为至少 50wt. %。
10. 根据权利要求 1 所述的多层结构,其特征在于所述抗冲击改性剂 I1 是官能化的聚烯烃 FP01,该官能化的聚烯烃包括选自羧基基团、它们的酯类、它们的酸酐类以及它们的盐类的官能团。
11. 根据权利要求 10 所述的多层结构,其特征在于所述官能化的聚烯烃 FP01 是通过将至少一种接枝剂 G1 接枝到未官能化的聚烯烃 P01' 上而获得的。
12. 根据权利要求 11 所述的多层结构,其特征在于所述未官能化的聚烯烃 P01' 是乙烯与至少一种 α - 烯烃的共聚物。
13. 根据权利要求 10 所述的多层结构,其特征在于所述官能化的聚烯烃 FP01 是通过将马来酸酐接枝到乙烯与选自丙烯和辛烯的 α - 烯烃的共聚物上而获得的,所述接枝的马来酸酐的重量为所述共聚物重量的至少 0.1%。
14. 根据权利要求 1 所述的多层结构,其特征在于所述抗冲击改性剂 I1 占所述聚合物组合物 C1 的总重量的重量百分比是至少 5wt. %。
15. 根据权利要求 1 所述的多层结构,其特征在于所述层 L2 基本上由所述聚合物组合物 C2 构成。
16. 根据权利要求 1 所述的多层结构,其特征在于所述未官能化的聚烯烃 P02 包括基于重复单元总摩尔数的至少 70mole% 的亚乙基重复单元。
17. 根据权利要求 1 所述的多层结构,其特征在于所述未官能化的聚烯烃 P02 具有至少为 930kg/m³ 的标准密度。
18. 根据权利要求 1 所述的多层结构,其特征在于所述未官能化的聚烯烃 P02 具至多为 5.0g/10min 的熔体流动指数,MI5。

19. 根据权利要求 1 所述的多层结构,其特征在于所述官能化的聚烯烃 FP02 包括选自羧基基团、它们的酯类、它们的酸酐类以及它们的盐类的官能团。

20. 根据权利要求 1 所述的多层结构,其特征在于所述聚合物组合物 C1 进一步包括导电填充剂。

21. 根据权利要求 20 所述的多层结构,其特征在于所述导电填充剂占所述聚合物组合物 C1 的总重量的重量百分比是至少 1wt. %。

22. 根据权利要求 20 所述的多层结构,其特征在于所述导电填充剂占所述聚合物组合物 C1 的总重量的重量百分比是至多 25wt. %。

23. 根据权利要求 20 所述的多层结构,其特征在于所述导电填充剂选自炭粉、炭黑、碳纳米管以及它们的混合物。

24. 根据权利要求 20 所述的多层结构,其特征在于所述导电填充剂具有至少为 $800\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

25. 根据权利要求 20 所述的多层结构,其特征在于所述半芳族聚酰胺占所述聚合物组合物 C1 总重量的重量百分比是至少 60wt. %。

26. 根据权利要求 20 所述的多层结构,其特征在于所述抗冲击改性剂 I1 占所述聚合物组合物 (C1) 总重量的重量百分比是至少 15wt. %。

27. 根据权利要求 20 所述的多层结构,其特征在于所述未官能化的聚烯烃 P02 占所述聚合物组合物 C2 总重量的重量百分比是至少 85wt. %。

28. 根据权利要求 20 所述的多层结构,其特征在于所述官能化的聚烯烃 FP02 占所述聚合物组合物 C2 总重量的重量百分比是至少 5wt. %。

29. 根据权利要求 1 所述的多层结构,其特征在于所述聚合物组合物 C1 不含导电填充剂。

30. 根据权利要求 29 所述的多层结构,其特征在于所述抗冲击改性剂 I1 占所述聚合物组合物 C1 的总重量的重量百分比是至少 10wt. %。

31. 根据权利要求 29 所述的多层结构,其特征在于所述半芳族聚酰胺占所述聚合物组合物 C1 的总重量的重量百分比是至少 75wt. %。

32. 根据权利要求 29 所述的多层结构,其特征在于所述未官能化的聚烯烃 P02 占所述聚合物组合物 C2 的总重量的重量百分比超过 90wt. %。

33. 根据权利要求 29 所述的多层结构,其特征在于所述官能化的聚烯烃 FP02 占所述聚合物组合物 C2 的总重量的重量百分是至少 2wt. %。

34. 根据权利要求 1 所述的多层结构,其特征在于所述聚合物组合物 C2 包括层 L1 和 / 或 L2 的再研磨物。

35. 根据权利要求 34 所述的多层结构,其特征在于所述再研磨物占所述聚合物组合物 C2 总重量的重量百分比是至多 60wt. %。

36. 用于制造根据权利要求 1 到 35 中任一项所述的多层结构的方法,该方法包括共挤出或共吹塑所述聚合物组合物 C1 和所述聚合物组合物 C2,从而获得一对 L1-L2 相邻层 L1 和 L2。

37. 一种成型物品,包括根据权利要求 1 到 35 中任一项所述的多层结构。

38. 根据权利要求 37 所述的成型物品,其特征在于它是选自导管、和容器的空心体。

39. 根据权利要求 38 所述的成型物品,其特征在于所述空心体是内部与燃料相接触的软管。

40. 一种用于制造根据权利要求 37 到 39 中任一项所述的成型物品的方法,其包括共挤出或共吹塑所述聚合物组合物 C1 和 C2。

多层聚合体结构

[0001] 相关申请的交叉引用。

[0002] 本申请要求 2006 年 4 月 18 日申请的 U. S. 申请号 60/792, 631 的优先权, 其全部内容通过引用结合在此。

[0003] 本发明是针对一种改善的多层聚合体结构, 一种用于制造该聚合体结构的方法, 一种包含该聚合体结构的成型物品以及一种制造所述成型物品的方法。

[0004] 像基于乙烯的聚合体的聚烯烃类是相对地便宜的热塑性材料, 显示出良好的机械性能、尺寸恒定性和可加工性。然而这种材料特点是对不同类型化合物 (如碳氢化合物、燃料、气体像氧气, 蒸气像水蒸气) 的不良的屏障性能。这使得它们不合适某些应用, 例如, 燃料箱, 汽车燃料管, 食品包装, 清洁空气管道等等。

[0005] 目标在于限制 (至少在一定程度上) 这个问题的先有技术解决方案在于非常复杂的五或六层构造, 这些构造在一个基于多层聚烯烃 (如聚乙烯) 的结构中结合了聚 (乙烯 - 乙烯醇) 或脂肪族聚酰胺的一个屏障层。

[0006] 然而, 对于一些要求高的应用, 仍然存在对于新的基于多层聚烯烃的结构的一种需要, 这些结构与上述先有技术结构相比具有改进的性能水平。值得注意地, 存在对于改进的基于多层聚烯烃结构的需要, 这些结构具有更好的屏障行为, 更高的尺寸恒定性、更低的脱层的倾向、更高的机械强度、更高的化学稳定性以及改进的对于老化的整体表现的恒定性。此外, 高度令人希望的是这种改进的基于多层聚烯烃的结构比先有技术结构更加有成本效益。

[0007] 事实上, 要得到上述的先有技术的基于多层聚烯烃的结构所要求的五或六层共挤出或共吹气模制方法可以是相当资本密集的。另外, 使用聚 (乙烯 - 乙烯醇) 作为屏障层的五或六层共挤出或共吹气模制方法因为这种聚合物随时间的降解而被怀疑要受到广泛净化和清除过程。这导致额外的更高的成本。类似的利用脂肪族聚酰胺的方法是相对地更加稳定的, 但最终的五或六层结构通常不能胜任用于更高要求的屏障应用。

[0008] 令人希望的是上述的基于改进的多层聚烯烃的结构可以通过比包括涂层、挤出涂层和 / 或粘合剂叠层的先有技术的制造方法更有吸引力的方法来获得。特别是, 这些方法比先有技术方法更适合, 这得注意的是用于制造多层成型物品, 这些物品的复杂和 / 或多样化程度达到如扁平形式和 / 或管状形式的多层膜 (如汽车燃料管线或软管、蒸气管线, 热交换器管), 以及多层的空心体, 尤其是那些具有非常复杂的截面结构的物体, 像燃料箱。

[0009] 尽管真实的情况是某些先有技术的基于多层聚烯烃结构已经是由共挤出来制造, 但是在所包括的聚合物不同于已经在本领域使用的那些的新多层结构的情况下, 这种方法的活力是高度不可预知的。

[0010] 这是由于以下事实, 一般来说, 任何共挤出方法的成功不仅取决于模具的设计以及如何将单独被挤压的熔体放到一起的方式, 而且还取决于形成该多层结构的不同层的这些聚合物的选择。

[0011] 另外, 不适当的共挤出参数和 / 或不适当选择的这些聚合物层导致不同的问题, 例如包括由于弱的层间粘附力引起的脱层; 尤其是在高温下的聚烯烃层的部份降解; 由于

特别是在高温下聚烯烃的不适当的融体强度使多层结构在模具出口处的低的尺寸稳定性；不能接受的表面质量；不稳定和 / 或不良的可重现的操作条件。

[0012] 本发明的目标在于满足上述需求的大多数（若非全部的话）并且克服上述的问题的大多数（若非全部的话）。

附图说明

[0013] 图 1. 模块式共挤出圆柱形模具

[0014] 图 2. 共挤出装置的设置

[0015] 图 3. 模具的温度区域

[0016] 本发明的说明

[0017] 本发明是针对一种多层结构，包括至少一对 (L1-L2) 相邻的层 (L1) 和 (L2)；其中：

[0018] ■层 (L1) 包括至少一种聚合体组合物 (C1)，该聚合体组合物包括：(i) 至少一种半芳族聚酰胺，以及 (ii) 至少一种抗冲击改性剂 (I1)；

[0019] ■层 (L2) 包括至少一种聚合体组合物 (C2)，该聚合体组合物包括：(i) 至少一种非功能化的聚烯烃 (P02)；以及 (ii) 至少一种功能化的聚烯烃 (FP02)，所述功能化的聚烯烃包括选自羧基的基团，它们的酯类，它们的酸酐类以及它们的盐类的多个功能基团。

[0020] 多层结构

[0021] 本发明的多层结构包括至少一对 (L1-L2) 相邻层 (L1) 和 (L2)。在它的一些某些实施方案中，该多层结构包括超过二个层。包括超过二个层的多层结构的实例包含的多层结构包括不超过一对 (L1-L2) 并且至少一个附加层，特别是三层和四层结构，其中该一个或多个附加层可以是最内层和 / 或最外层。

[0022] 本发明的多层结构有利地是一个空心体或是其一部分。当该多层结构是一个空心体或其一部分时，层 (L1) 比层 (L2) 可以要么是更外部要么是更内部。优选地，层 (L1) 比层 (L2) 更内部。

[0023] 当该多层结构是一个空心体或其一部分时，表述“更内部”和“更外部”是指一层相对于另一层在多层结构中的位置。在多层结构中一层是比另一层“更内部”是指该第一层是在该多层结构的内侧上或更接近内侧，为了本发明的目的，多层结构的内侧被定义为直接面对由该空心体部分或完全包围的空间区域的一侧；包括在该空心体的多层结构中一层比另一层“更外部”是指该第一层是在该多层结构的外侧上或与该外侧更接近，该多层结构的外侧被定义为朝向离开该多层结构内部的一侧。

[0024] 通常，该多层结构包括至多 4 层。优选地，多层结构是一种两层结构。这意味着层 (L1) 和 (L2) 是唯一的两层。当该多层结构是一种两层结构并且是一个空心体或其一部分时，层 (L1) 可以要么内层要么是外层；优选地，层 (L1) 是内层。

[0025] 在本发明的多层结构中，值得注意地，层 (L1) 有利地为该多层结构提供了优异的耐化学性和对流体（例如碳氢燃料和酒精）的不渗透性，并且在本发明的某些实施方案中，如果需要的话，层 (L1) 还赋予消散静电荷的能力。值得注意地，层 (L2) 有利地为本发明的多层结构提供了尺寸稳定性、强度和成本效益。

[0026] 另外的层（如果存在的话）可用于进一步提高该多层结构的整体性能水平，特别

是它的机械强度、不渗透性和它的尺寸稳定性,以便符合某些特定应用的要求。

[0027] 层 (L1)

[0028] 层 (L1) 的物理尺寸不是特别受限制的。

[0029] 在本发明的某些优选实施方案中,层 (L1) 的厚度是至少 0.002 毫米,更优选地是至少 0.02 毫米,仍然更优选地是至少 0.1 毫米。另外,在这些实施方案中,层 (L1) 的厚度是小于 2 毫米。

[0030] 聚合体组合物 (C1) 占层 (L1) 总重量的重量百分比有利地是至少 10wt. %,优选地是至少 40wt. %,更优选地是至少 60wt. %,仍然更优选地是至少 80wt. %。最优选地,层 (L1) 基本上由聚合体组合物 (C1) 构成。

[0031] 该半芳族聚酰胺是一种聚合物,其中超过 15mol % 的重复单元包括至少一个酰胺基 (-CONH-),至少一个亚芳基,例如亚苯基、萘、对亚联苯基和间苯二甲基,以及至少一个非芳香基,例如烯烷基。

[0032] 所述重复单元可以值得注意地由以下反应获得:(i) 一个芳香二羧酸单体与一个脂肪族二胺单体的缩合反应,(ii) 一种脂肪族二羧酸单体与一种芳香二胺单体的缩合反应,(iii) 一种芳香二羧酸单体与一种芳香二胺单体的缩合反应,(iv) 芳香氨基酸的自缩合反应以及它们的组合。

[0033] 正-邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和 2,6-萘二羧酸是芳香二羧酸单体的实例,而间苯二胺、间苯二甲基二胺和对苯二甲基二胺是芳香二胺单体的实例。

[0034] 己二酸和癸二酸是合适的脂肪族二羧酸单体的实例,而六亚甲基二胺、甲基戊二胺和壬二胺是适当的脂肪族二胺单体的实例

[0035] 半芳族聚酰胺可以进一步包括由至少一个酰胺基和至少一个烯基构成的多个重复单元。所述重复单元值得注意地可以由一种脂肪族二羧酸单体与一种脂肪族二胺单体的缩合反应,或者由脂肪族氨基酸的自缩合反应而获得。

[0036] 基于重复单元的摩尔总数,该半芳族聚酰胺优选包括超过 15mol % 的重复单元,这些重复单元是由 (i) 一种脂肪族二羧酸单体与一种芳香二胺单体的缩合反应和 / 或 (ii) 一种芳香二羧酸单体与一种脂肪族二胺单体的缩合反应而获得。

[0037] 此外,基于重复单元的摩尔总数,该半芳族聚酰胺优选地包括小于 15mol % 的重复单元,这些重复单元是由 (iii) 一种芳香二羧酸单体与一种芳香二胺单体缩合反应和 (iv) 芳香氨基酸的自缩合反应而获得。

[0038] 更优选地,该半芳族聚酰胺是一种 PMXDA、一种聚邻苯二甲酰胺或者是一种 PMXDA 和一种聚邻苯二甲酰胺的混合物。仍然更优选地该半芳族聚酰胺是 PMXDA。

[0039] “PMXDA”在此处旨在表示一种半芳族聚酰胺,其中基于重复单元摩尔的总数,超过 50mol % 的重复单元是得自一种脂肪族二羧酸单体(优选是己二酸)与一种芳香二胺单体(优选是间苯二甲基二胺)的缩合反应。

[0040] 对本发明有用的 PMXDA 优选地包括至少 70mol %,更优选地至少 80mol %,仍然更优选地 90mol %,并且最优选地至少 95mol % 的由己二酸和间苯二甲基二胺的缩合反应得到的重复单元。

[0041] 符合这些特点的 PMXDA 值得注意地是来自 Solvay Advanced Polymers, L. L. C 的可商购的 [®] 聚酰胺。

[0042] PMXDA 的分子量不是特别受限制的。在本发明的某些优选的实施方案中该 PMXDA 具有的数均分子量 (M_n) 至少为 3,000, 更优选地是至少 7,000, 仍然更优选地是至少 22,000。另外,在所述实施方案中,PMXDA 具有的数均分子量 (M_n) 至多为 60,000, 更优选地是至多 50,000 和仍然更优选地是至多 30,000。

[0043] M_n 基于以下公式计算

[0044] $M_n = 2 \times 10^6 / \Sigma (-\text{COOH 端基}) + (-\text{NH}_2 \text{ 端基})$

[0045] $(-\text{COOH 端基}) = \text{微当量的酸端基的数量} / \text{克产品树脂 (用一种碱滴定)}$

[0046] $(-\text{NH}_2 \text{ 端基}) = \text{微当量的碱端基数量} / \text{克产品树脂 (用一种酸滴定)}$

[0047] 基于重复单元的摩尔总数,此处聚邻苯二甲酰胺旨在表示任何半芳族聚酰胺,其中至少 35mol% 的重复单元是由至少一种邻苯二甲酸单体与至少一种脂肪族二胺单体共聚形成的。

[0048] 此处的邻苯二甲酸单体表示任何一种邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸或它们的混合物。

[0049] 该脂肪族二胺单体有利地是一种 $\text{C}_3\text{--C}_{12}$ 的脂肪族二胺,优选地是 $\text{C}_6\text{--C}_9$ 的脂肪族二胺,并且更优选地是六亚甲基二胺。

[0050] 聚邻苯二甲酰胺是来自 Solvay Advanced Polymers, L. L. C 可商购的 AMODEL[®] 聚酰胺。

[0051] 根据本发明,该聚邻苯二甲酰胺优选地是一种聚对苯二甲酰胺。

[0052] 基于重复单元的摩尔总数,此处聚对苯二甲酰旨在表示一种聚邻苯二甲酰胺,其中至少 35mol% 重复单元是由对苯二甲酸与至少一种脂肪族二胺共聚形成的。

[0053] 该聚邻苯二甲酰胺更优选地是一种聚对苯二甲酰,它是由对苯二甲酸单体,任选是间苯二甲酸和至少一个脂肪族二羧酸单体(优选地是己二酸)与至少一个脂肪族二胺单体(优选地是六亚甲基二胺)共聚形成的。

[0054] 该半芳族聚酰胺占聚合体组合物 (C1) 的总重量的重量百分比有利地是至少 50wt. %, 优选地是至少 60wt. %, 和更优选地是至少 70wt. %。此外,半芳族聚酰胺占聚合体组合物 (C1) 的总重量的重量百分比有利地是至多 95wt. %, 和优选地是至多 90wt. %。

[0055] 适合为本发明的抗冲击改性剂不是特别受限制的,只要它们将有用的机械性能赋予聚合体组合物 (C1), 例如足够的屈服和断裂拉伸伸长率。有利地是,抗冲击改性剂 (I1) 进一步提高了组合物 (C1) 的可加工性,值得注意地是它被共挤出和 / 或共吹气模制的能力。

[0056] 抗冲击改性剂 (I1) 有利地选自:(i) 除聚烯烃外的功能化弹性体的和非功能化弹性体的聚合物;(ii) 非功能化的聚烯烃 (P01);(iii) 功能化的聚烯烃 (FP01);(iv) 它们的混合物。

[0057] 此处的术语“聚烯烃”旨在表示一种聚合物,其重复单元是由不饱和的脂肪族烃的聚合而获得的。

[0058] 对本发明有用的除聚烯烃外的功能化弹性体的和非功能化弹性体的聚合物的实例是:乙烯(下文中简称为“Ee”)/1-辛烯(下文中简称为“10e”)/苯乙烯三元共聚物、Ee/10e/丙烯腈三元共聚物、Ee/10e/甲基丙烯酸酯三元共聚物、Ee/10e/乙酸乙烯酯三元共聚物、Ee/10e/甲基丙烯酸甲酯三元共聚物,丙烯(下文中简称为“Pe”)/10e/苯乙烯三

元共聚物, Pe/10e/ 丙烯腈三元共聚物, Pe/10e/ 甲基丙烯酸酯三元共聚物, Pe/10e/ 乙酸乙烯酯三元共聚物, Pe/10e/ 甲基丙烯酸甲酯三元共聚物、腈丁二烯橡胶、苯乙烯 / 丁二烯橡胶、苯乙烯 /Ee/ 丁二烯 / 苯乙烯橡胶, 其中丁二烯也许被氢化或没有被氢化、Ee/ 丙烯酸酯交联的橡胶 (乙烯与甲基丙烯酸甲酯共聚物)、反式 -1,4- 聚氯丁二烯 (氯丁二烯橡胶或氯丁橡胶)、聚醚像环氧氯丙烷弹性体和环氧丙烷弹性体、polypentenamers 例如聚环戊烯、热塑性氨基甲酸酯弹性体和它们的混合物。

[0059] 对本发明有用的非功能化聚烯烃 (P01) 的实例是 :Ee 均聚物 ;Ee 与 α - 烯烃类的共聚物或三元共聚物, 例如像 :Ee/1- 丁烯 (1Be) 共聚物、Ee/1- 己烯 (1H) 共聚物、Ee/10e 共聚物、Ee/1Be/1H 三元共聚物、Ee/Pe/10e 三元共聚物、Ee/1Be/10e 三元共聚物、Ee/10e/1- 戊烯三元共聚物 ;Pe/10e 共聚物 ;Pe/1Be/10e 三元共聚物 ;Ee/10e/1,4- 己二烯三元共聚物 ;Pe/10e/1,4- 己二烯三元共聚物 ;Ee/10e/ 亚乙基降冰片烯三元共聚物 ;Pe/10e/ 亚乙基降冰片烯三元共聚物 ;Ee/Pe 共聚物 (通常所知的 “EPR 橡胶”) ;Ee/Pe/ 二烯烃三元共聚物, 例如像 Ee/Pe/1,4- 己二烯三元共聚物和 Ee/Pe/ 亚乙基降冰片烯三元共聚物 (通常所知的 “EPDM 橡胶”) ;反式 -1,4 聚丁二烯 (通常所知的 “丁二烯橡胶”) ;反式 -1,4 聚异戊二烯 (通常所知的 “天然橡胶”)。

[0060] 非功能化聚烯烃 (P01) 有利地选自乙烯均聚物、乙烯与至少一种 α - 烯烃的共聚物以及乙烯与一种 α - 烯烃以及至少一种二烯烃的共聚物。

[0061] 该非功能化聚烯烃 (P01) 优选地是乙烯与至少一种 α - 烯烃的共聚物。

[0062] 功能化聚烯烃 (FP01) 有利地包括选自羧基、它们的酯类、它们的酸酐类和它们的盐类的功能化基团。

[0063] 抗冲击改性剂 (I1) 优选地选自 : (i) 非功能化的聚烯烃 (P01) ; (ii) 功能化的聚烯烃 (FP01), 它们含有选自羧基、它们的酯类、它们的酸酐类和它们的盐类的功能基团 ; (iii) 它们的混合物。

[0064] 抗冲击改性剂 (I1) 更优选地是一种功能化的聚烯烃 (FP01), 它含有选自羧基、它们的酯类、它们的酸酐类和它们的盐类的功能基团。

[0065] 该功能化的聚烯烃 (FP01) 能通过本领域已知的任何技术获得, 例如通过至少一种烯烃与带有至少一种适当的功能基的至少一种烯键不饱和的单体进行共聚。优选地, 功能化的聚烯烃 (FP01) 是通过将至少一种接枝剂 (G1) 接枝到至少一种非功能化的聚烯烃 (P01') 上而获得的。

[0066] 该接枝剂 (G1) 有利地选自烯键不饱和的羧酸、它们的酯类、它们的酸酐类和它们的盐类。

[0067] 该接枝剂 (G1) 有利地选自烯键不饱和的化合物, 这些化合物包括至多两个羧基。更优选地, 该接枝剂 (G1) 进一步包括从 3 个到 20 个碳原子, 像丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸酐 (MAH), 琥珀酸酐、衣康酸酐、巴豆酸酐、柠康酸酐和它们的混合物。仍然更优选地, 该接枝剂 (G1) 是选自马来酸酐 (MAH)、琥珀酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、琥珀酸和它们的混合物。最优选地, 该接枝剂 (G1) 是马来酸酐 (MAH)。

[0068] 该接枝剂 (G1) 对功能化聚烯烃 (FP01) 总重量的重量百分比有利地是至少 0.01wt. %, 优选地是至少 0.1wt. %, 更优选地是至少 0.2wt. %, 并且仍然更优选地是至

少 0.4wt. %。另外,它有利地是至多 5.0wt. %,优选地是至多 3.0wt. %,更优选地是至多 2wt. %,并且仍然更优选地是至多 1.5wt. %。

[0069] 该非功能化的聚烯烃 (P01') 有利地选自乙烯的均聚物,乙烯与至少一种 α -烯烃的共聚物以及乙烯与至少一种 α -烯烃和至少一种二烯烃的共聚物。

[0070] 该非功能化的聚烯烃 (P01') 优选地是乙烯与至少一种 α -烯烃的共聚物。

[0071] 上述的 α -烯烃有利地选自包括从 3 个到 8 个碳原子的烯烃 (例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯,以及它们的异构体),并且优选地选自包括从 4 个到 6 个碳原子烯烃 (例如 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯,以及它们的异构体)。

[0072] 基于重复单元的摩尔总数,上述的乙烯与至少一种 α -烯烃的共聚物有利地包括至少 50mol % 的乙烯重复单元。优选地,基于重复单元的摩尔总数,这些共聚物包括至少 60mol % 的乙烯重复单元。另外,基于重复单元的摩尔总数,这些共聚物有利地包括至多 95. mol % 并优选地至多 90mol % 的乙烯重复单元。

[0073] 该功能化的聚烯烃 (FP01) 具有的结晶熔点有利地至少为 100℃,优选地至少 110℃和更优选地至少 115℃。另外,该结晶熔点有利地是在至多 130℃,并且优选地至多为 125℃。结晶熔点是基于 ISO 标准 11357 测量的。

[0074] 基于 ASTM 1238 或 ISO 标准 1133,该功能化的聚烯烃 (FP01) 的熔体流动指数按常规在 190 或 230℃,并在 2.16、5 或者 10 公斤 (MI2, MI5 or MI10) 的载荷下进行测量,这取决于它的熔体粘度,这在本领域是众所周知的。考虑到这些规定,FP01 的 MI 一般至少为 0.1g/10min,优选地是至少 0.5g/10min,更优选地是至少 2.0g/10min,最优选地是至少 5.0g/10min。另外,MI 一般至多为 35g/10min,优选地是至多 25g/10min 并且更优选地至多为 20g/10min。

[0075] 在本发明的某些实施方案中,功能化的聚烯烃 (FP01) 是一种马来酸化的直链低密度聚乙烯 (LLDPE),其中接枝马来酸酐单元对总重量马来酸化的直链低密度聚乙烯的重量百分比是至少 0.3wt. %。此处的表述“直链低密度聚乙烯 (LLDPE)”是旨在表示乙烯与 α -烯烃的共聚物,其中乙烯重复单元是至少重复单元总数的 50mol % 并是至多 90mol %。

[0076] 用于本发明目的的包含功能化聚烯烃的可商购的组合物是,例如:EXXELOR® VA 1801 马来酸化的 Ee/Pe 共聚物,可获自 Exxon Mobil Chemical Company;EXXELOR® VA1850,可获自 Exxon Mobil Chemical Company;EXXELOR® VA 1201 马来酸化的 Ee 中等黏度共聚物,可获自 Exxon Mobil Chemical Company 提供,ROYALTUF® 498 马来酸化的 Ee/Pe/diene 三元共聚物,由 Crompton Corporation;FUSABOND® 493D 马来酸化的 Ee/1-Oe 共聚物和 FUSABOND® E MB226 DE 马来酸化的 LLDPE,可获自 DuPont Company。用于本发明目的的包含聚烯烃之外的功能化聚合物的其他可商购的组合物是,例如:SURLYN® 9920 丙烯酸或丙烯酸酯修饰过的聚乙烯橡胶,可获自 DuPont Company;KRATON® FG1901X 马来酸酐修饰过的苯乙烯-Ee-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物,可获自 Kraton Polymers。

[0077] 特别适合于本发明目的的抗冲击改性剂是选自马来酸化的 Ee 共聚物。

[0078] 抗冲击改性剂 (I1) 的量值有利地是足以赋予值得注意地希望的机械特性 (如屈服和断裂时的拉伸伸长率) 以及对聚合体组合物 (C1) 的可加工性。

[0079] 抗冲击改性剂 (I1) 对聚合体组合物 (C1) 总重量的重量百分比优选是至少

5wt. %，更优选地是至少 10wt. %，仍然更优选地是至少 15wt. %，和最优选地是至少 20wt. %。此外，抗冲击改性剂 (I1) 比对聚合物组合物 (C1) 总重量的重量百分优选地是小于 50wt. %，更优选地是小于 40wt. %，并且仍然更优选地是小于 30wt. %。

[0080] 在本发明的某些优选的实施方案中，聚合物组合物 (C1) 进一步包括一种导电填充剂。

[0081] 有利地，该导电填充剂是选自炭粉、炭黑、碳纳米管和它们的混合物。对本发明有用的碳纳米管要么是多壁的要么是单壁的纳米管。优选地，导电填充剂是炭黑。适合本发明目的的可商购的炭黑比如说是导电炭黑，其以小片形式可获自 AKZO NOBEL，商品名为 KetjenblackEC-600JD 和 Ketjenblack EC-300J。有利地，该导电填充剂的比表面积有至少为 $500\text{m}^2/\text{g}$ ，优选地至少为 $800\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选地至少为 $1000\text{m}^2/\text{g}$ ，并且仍然更优选地至少为 $1300\text{m}^2/\text{g}$ 。比表面按照 BET 的方法测量。

[0082] 在这些实施方案中，导电填充剂对聚合物组合物 (C1) 总重量的重量百分比有利地是至少 1wt. %，优选地是至少 2wt. %，并且更优选地是至少 3wt. %。此外，导电填充剂对聚合物组合物 (C1) 总重量的重量百分比有利地是至多 25wt. %，优选地是至多 20wt. %，更优选地是至多 15wt. %，仍然更优选地是至多 10wt. %，并且最优选地是至多 5wt. %。

[0083] 在这些实施方案中，半芳族聚酰胺对聚合物组合物 (C1) 总重量的重量百分比有利地是至少 60wt. %，并且优选地是至少 65wt. %。另外，它有利地是至多 85wt. %，优选地是至多 80wt. %，并且更优选地是至多 75wt. %。

[0084] 此外，在这些实施方案中抗冲击改性剂 (I1) 对聚合物组合物 (C1) 的总重量的重量百分比有利地是至少 15wt. %，优选地是至少 20wt. %。另外，它有利地是至多 45wt. %，优选地是至多 35wt. %，并且更优选地是至多 30wt. %。

[0085] 在本发明的某些其他的实施方案中，聚合物组合物 (C1) 没有导电填充剂。

[0086] 在这些其他的实施方案中，抗冲击改性剂 (I1) 对聚合物组合物 (C1) 的总重量的重量百分比有利地是至少 10wt. %。此外，它有利地是至多 25wt. %，并且优选地是至多 20wt. %。

[0087] 在这些其他的实施方案中，半芳族聚酰胺对聚合物组合物 (C1) 的总重量的重量百分比有利地是至少 75wt. %。此外，它有利地是至多 90wt. %，并且优选地是至多 85wt. %。

[0088] 任选地，聚合物组合物 (C1) 进一步包括一种或多种添加剂像润滑剂、颜料、抗氧化剂和加工稳定剂、热稳定剂、染料、阻燃剂、增塑剂、脱模剂、光稳定剂、除导电填充剂之外的填充剂和除半芳族聚酰胺之外的聚酰胺类。所述添加剂可以被单独或以任何组合来使用。这些添加剂的水平可以基于特定的用途来确定，基于本公开可以由本领域的一个普通技术人员所想到；非常经常地，它不超出 10wt. %；经常，它低于 5wt. %。

[0089] 对聚合物组合物 (C1) 有用的优选的润滑剂的实例是金属的硬脂酸盐、聚四氟乙烯 (PTFE)、低密度聚乙烯 (LDPE)、金属硫化物例如 MoS_2 、石墨、氮化硼和它们的混合物。更优选地，该润滑剂包括一种 PTFE，并且仍然更优选地，它包括非一种非原纤维化的 PTFE，例如 POLYMIST® F5A，可获自 Solvay Solexis SpA。基于聚合物组合物 (C1) 的总重量，润滑剂的量值范围优选地从 0.10wt.% 到 1.0wt. %。

[0090] 作为聚合物组合物 (C1) 的成份可能有用的抗氧化剂和加工稳定剂值得注意地是

立体空间受阻的胺类,立体空间受阻的酚类(如季戊四醇四(3,5-二-叔-丁基-4-羟氢肉桂酸酯;N,N'-六亚甲基二(3,5-二-t-丁酰基-4-羟氢肉桂酰胺),磷酸酯类[即三(2,4-二-叔-丁基苯基)亚磷酸酯]、亚磷酸酯类、硫增效剂类以及它们的混合物。基于聚合体组合物(C1)的总重量,抗氧化剂常用的重量范围从0.10wt.%到1.0wt.%。对本发明有用的抗氧化剂和加工稳定剂是,例如,酚醛基抗氧化剂IRGANOX® 1010,IRGANOX® 1098 和IRGANOX® MD1024,可获自 Ciba;加工稳定剂 IRGAFOS 168,可获自 Ciba。

[0091] 在本发明的某些实施方案中聚合体组合物(C1)进一步包括至少一种润滑剂,至少一种抗氧化剂和至少一种加工稳定剂。

[0092] 作为聚合体组合物(C1)的成份可能有用的热稳定剂值得注意是基于铜的稳定剂,它们包括一种在聚酰胺中可溶的铜化合物和一种碱金属的卤化物。它们的实例是铜碘化物和/或铜溴化物与一种碱的溴化物和/或碘化物的混合物。

[0093] 除导电填充剂之外的作为聚合体组合物(C1)的成分可能有用的填充剂值得注意地是玻璃纤维、碳纤维、石墨纤维、碳化硅纤维、芳族聚酰胺纤维、硅灰石、滑石、云母、二氧化钛、钛酸钾、硅石、高岭土、白垩、铝土、氮化硼、氧化铝。这些填充剂可能值得注意地提高机械强度(如挠曲模量)和/或尺寸稳定性和/或耐摩擦和耐磨损性。

[0094] 半芳族聚酰胺、抗冲击改性剂(I1)、任选的导电性填充剂以及早先被提及的其他添加剂能够以任何本领域所熟知的方式混合在一起。混合可以在一台分开的挤出机中在共挤出之前预先完成,或可以在同一台用于向共挤出模具进料的挤出机中直接在共挤出之前完成。

[0095] 层(L2)

[0096] 层(L2)的物理尺寸不是特别受限制的。

[0097] 在本发明的某些优选实施方案中,层(L2)的厚度是至少0.001毫米,更优选地是至少0.002毫米。另外,在这些实施方案中,层(L2)的厚度小于1毫米。

[0098] 在本发明的某些优选的实施方案中,层(L2)的厚度是至少1毫米。另外,在所述其他优选的实施方案中,层(L2)的厚度是至多8毫米,更优选地是至多6毫米,仍然更优选地是至多4毫米。

[0099] 在本发明的某些仍然其他的优选实施方案中,层(L2)的厚度是大于4毫米。另外,在所述其他的优选的实施方案中,层(L2)的厚度是至多15毫米,更优选地是至多10毫米,仍然更优选地是至多8毫米。

[0100] 聚合体组合物(C2)占层(L1)总重量的重量百分比有利地是至少10wt.%,优选地是至少40wt.%,更优选地是至少60wt.%,仍然更优选地是至少80wt.%。最优选地,层(L2)基本上由聚合体组合物(C2)构成。

[0101] 基于重复单元的摩尔总数,该非功能化的聚烯烃(P02)有利地包括至少70mol%的乙烯重复单元,并且优选地至少为80mol%。

[0102] 在本发明的某些实施方案中,该非功能化的聚烯烃(P02)是乙烯均聚物。

[0103] 在本发明的某些实施方案中,该非功能化的聚烯烃(P02)是乙烯与至少一种 α -烯烃的共聚物。所述 α -烯烃符合早先在非功能化的聚烯烃(P01')的情况下描述的 α -烯烃的所有特征,在任何优选水平下。

[0104] 在上述的共聚物中,从共聚的 α -烯烃衍生的重复单元对非功能化的聚烯烃

(P02) 总重量的重量百分比有利地是至少 0.1wt. %, 优选地是至少 0.5wt. %, 并且更优选地是至少 1.0wt. %。另外, 它有利地是至多 10wt. %, 并且优选地是至多 5wt. %。

[0105] 该非功能化的聚烯烃 (P02) 有利地具有至少为 930kg/m^3 的标准密度, 优选地至少为 935kg/m^3 , 更优选地至少为 938kg/m^3 和仍然更优选地至少为 940kg/m^3 。另外, 标准密度有利地是至多 960kg/m^3 , 优选地是至多 955kg/m^3 , 并且更优选地是至多 948kg/m^3 。标准密度是基于 ISO 标准 1183 测量的。

[0106] 该非功能化的聚烯烃 (P02) 具有的熔点有利地至少为 110°C , 优选地至少 120°C 并且更优选地至少 130°C 。另外, 该熔点有利地是至多 140°C , 并且优选地至多为 138°C 。熔点是基于 ISO 标准 11357 测量的。

[0107] 该非功能化的聚烯烃 (P02) 具有有利地是至少 $0.1\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动指数 (MI5), 优选地是至少 $0.2\text{g}/10\text{min}$ 和更优选地是至少 $0.3\text{g}/10\text{min}$ 。另外, 熔体流动指数 (MI5) 有利地是至多 $5\text{g}/10\text{min}$, 优选地是至多 $3\text{g}/10\text{min}$, 更优选地是至多 $1\text{g}/10\text{min}$ 和仍然更优选地是至多 $0.6\text{g}/10\text{min}$ 。MI5 是在 190°C 、在 5 公斤载荷下根据 ISO 标准 1133 测量的。

[0108] 该非功能化的聚烯烃 (P02) 具有的熔体粘度有利地是至少 $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$, 优选地是至少 $1500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 和更优选地是至少 $2000\text{Pa}\cdot\text{s}$ (在剪切率 100s^{-1} 和温度 190°C 下)。此外, 熔体粘度有利地是至多 $2800\text{Pa}\cdot\text{s}$ 和优选地是至多 $2500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0109] 在本发明的某些实施方案中, 该非功能化的聚烯烃 (P02) 具有的熔体流动指数 MI5 至多为 $1\text{dg}/\text{min}$, 熔体粘度至少为 $2000\text{Pa}\cdot\text{s}$ (在剪切率 100s^{-1} 和温度 190°C 下)。

[0110] 该非功能化的聚烯烃 (P02) 有利地具有窄的或宽的分子量分布。优选地, 它具有宽的分子量分布。

[0111] 用作非功能化的聚烯烃 (P02) 有用的聚烯烃类值得注意地是来自 Ineos 的可商购的商品名为 PE **ELTEX**® 等级。

[0112] 该功能化的聚烯烃 (FP02), 像功能化的聚烯烃 (FP01), 有利地包括选自羧基、它们的酯类、它们的酸酐类和它们的盐类的功能基。

[0113] 该功能化的聚烯烃 (FP02) 能通过本领域已知的任何技术获得。例如通过至少一种烯烃与带有至少一种适当的功能基的至少一种烯键不饱和单体进行共聚。优选地, 它是通过将至少一种接枝剂 (G2) 接枝到至少一种非功能化的聚烯烃 (P02') 上而获得的。

[0114] 接枝剂 (G2) 有利地选自先前在 (G1) 的情况下所描述的同一组化合物, 在任何优选水平下。

[0115] 在某些实施方案中, 该非功能化的聚烯烃 (P02') 符合非功能化的聚烯烃 (P01') 的所有的结构特点并且该功能化的聚烯烃 (FP02) 符合功能化的聚烯烃聚烯烃 (FP01) 的所有特点, 在任何优选水平下。

[0116] 在某些优选的实施方案中, 该非功能化的聚烯烃 (P02') 符合非功能化的聚烯烃 (P02) 所有的结构特点, 在任何优选水平下。

[0117] 在这些优选的实施方案中, 接枝剂 (G2) 对 (FP02) 总重量的重量百分比有利地是至少 0.1wt. %, 并且优选地是至少 0.2wt. %。另外, 该重量百分比有利地是至多 2.0wt. %, 优选地是至多 1.0wt. % 并且更优选地是至多 0.6wt. %。

[0118] 在这些优选的实施方案中, 该功能化的聚烯烃 (FP02) 具有的熔点有利地至少为

120℃并且优选地至少为 125℃。另外,该熔点温度有利地是至多 140℃,并且优选地至多为 135℃。熔点是根据 ISO 标准 11357 测量的。

[0119] 在这些优选的实施方案的某些方案中,该功能化的聚烯烃 (FP02) 的标准密度有利地至少为 930kg/m³,并优选地至少为 935kg/m³。另外,标准密度有利地是至多 950kg/m³并且优选地是至多 945kg/m³。

[0120] 在这些优选实施方案的某些其他方案中,该功能化的聚烯烃 (FP02) 的标准密度有利地至少为 940kg/m³,优选地至少为 945kg/m³。另外,标准密度有利地是至多 960kg/m³,并且优选地是至多 955kg/m³。标准密度根据 ISO 标准 1183 测量的。

[0121] 在这些优选的实施方案的某些方案中,该功能化的聚烯烃 (FP02) 的熔体流动指数 MI5 有利地是至少 0.5g/10min,更优选地是至少 1.0g/10min 和仍然更优选地是至少 1.5g/10min。另外,MI5 有利地是至多 10g/10min,更优选地是至多 5g/10min,仍然更优选地是至多 2.5g/10min。

[0122] 在这些优选的实施方案的某些其他方案中,功能化的聚烯烃 (FP02) 的熔体流动指数 (MI5) 是超过 10g/10min,更优选地是至少 20g/10min 和仍然更优选地是至少 25g/10min。另外,MI5 是至多 50g/10min,更优选地是至多 40g/10min,并且仍然更优选地是至多 30g/10min。MI5 是根据 ISO 标准 1133 在 190℃、5 公斤载荷下测量的。

[0123] 聚合体组合物 (C2),像 (C1),任选地进一步包括一种或多种像早先对于 (C1) 描述为那些添加剂。优选地,聚合体组合物 (C2) 进一步包括至少一种抗氧化剂。至少一抗氧剂的添加对于提高聚合体组合物 (C2) 的热和化学稳定以及层 (L2) 的长期粘附行为可以是有益的。

[0124] 可以添加到聚合体组合物 (C2) 的其他抗氧剂,除早先对于 (C1) 所提及的那些以外,是例如酚类抗氧剂,它们包括一种或多种空间受阻的酚基并且不含有酯基,或者它们混合物。

[0125] 在这些抗氧化剂中,可以提及以下这些:1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷;2,2'-异亚丁基二(4,6-二甲基苯酚);2,2'-亚甲基二(6-叔丁酰基-4-甲基苯酚);2,6-二(α-甲苄基)-4-甲基苯酚;4,4'-硫代二-(6-叔丁基-m-甲酚);2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-壬基酚);1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟苄)苯。

[0126] 更优选地,聚合体组合物 (C2) 进一步包括 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟苄)苯作为单一的抗氧化剂。1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟苄)苯是可商购的,如IRGANOX® 1330,来自 Ciba。

[0127] 该非功能化的聚烯烃 (P02) 对聚合体组合物 (C2) 的总重量的重量百分比有利地是至少 70wt. %。另外,它有利地是至多 99wt. %。

[0128] 该功能化的聚烯烃 (FP02) 对聚合体组合物 (C2) 的总重量的重量百分比有利地是至少 1wt. %。另外,它有利地是至多 30wt. %。

[0129] 在某些实施方案中,其特征在于在聚合体组合物 (C1) 包含一种导电填充剂,该非功能化的聚烯烃 (P02) 对聚合体组合物 (C2) 总重量的重量百分比是至少 85wt. %,优选地是至少 90wt. %。

[0130] 除了在这些实施方案中包括导电填充剂以外,功能化聚烯烃 (FP02) 对聚合体组

合物 (C2) 总重量的重量百分比是至少 5wt. % 并且优选地是至少 10wt. %。

[0131] 在某些其他实施方案中,其特征在于在聚合体组合物 (C1) 没有导电填充剂,该非功能化的聚烯烃 (P02) 对聚合体组合物 (C2) 总重量的重量百分比是高于 90wt. %,优选地是至少 95wt. %。

[0132] 除了在这些实施方案中没有导电填充剂以外,功能化聚烯烃 (FP02) 对聚合体组合物 (C2) 总重量的重量百分比是至少 2wt. % 并且优选地是 5wt. %。

[0133] 如果需要的话,聚合体组合物 (C2) 也可以包括层 (L1) 和 / 或层 (L2) 的一种再研磨物。此处所用的术语“再研磨物”是旨在表示一种再利用的材料,它是通过将多层结构制造过程中产生的热塑碎片和废料进行再研磨而产生的。

[0134] 在这些包括再研磨物的实施方案中,再研磨物对聚合体组合物 (C2) 总重量的重量百分比有利地是至少 10wt. %,优选地是至少 20wt. %,更优选的是至少 30wt. %,并且仍然更优选地是至少 40wt. %。另外,再研磨物的重量百分比有利地是至多 60wt. %,并且优选地是至多 50wt. %。

[0135] 非功能化聚烯烃 (P02)、功能化聚烯烃 (FP02) 以及包括一种或多种添加剂和 / 或层 (L1) 和 / 或者层 (L2) 的再研磨物的其他任选成分能够以本领域所熟知的任何方式混合在一起。混合可以在一台分开的挤出机中在共挤出之前预先完成,或在可以在同一台用于向共挤出模具进料的挤出机中直接在共挤出之前完成。

[0136] 本发明的多层聚合体结构总体上具有高的拉伸性能,高的抗冲击和撕裂强度并且,在它们的导电的形式中,能非常高效率地消散静电荷。此外,这些多层聚合体结构通常具有比现有技术中的包括聚烯烃材料 (如 PE、LDPE、HDPE) 和 / 或者脂肪族聚酰胺材料 (如 PA 6 或 PA 66) 的多层结构具有更好的屏障性能 (特别是对于燃料、水和气体),并且具有改进的成本效益。本发明的多层结构总体上可以用于各种各样的采用先有技术的包括脂肪族聚酰胺和 / 或者聚烯烃的多层结构的应用,但是提供了更好的性能。

[0137] 例如,本发明的多层结构可以用于:热水应用,其中需要低渗透和更高温度、低成本的蒸汽管线、热交换管、高温燃料系统应用、并且特别是比常规聚酰胺更高温的应用、燃料箱,在电动机和其他电子设备中的绝缘装置、在工业变压器中的绝缘体和压缩机电机的线圈绝缘体、包装、涂层。

[0138] 根据本发明的多层结构总体上对各种各样的化合物具有优秀的化学稳定性,例如醇类、酯类、酮类,弱酸类,脂肪族和芳香组烃类。

[0139] 本发明还针对用于制造上述多层结构的一个方法,它包括共挤出或共吹气模制 (j) 聚合体组合物 (C1)、(jj) 聚合体组合物 (C2),从而获得一对 (L1-L2) 相邻层 (L1) 和 (L2)。

[0140] 本发明还针对包括上述的多层结构的一种成型物品。本发明的成型物品有利地是一个空心体,它选自管状管道、软管、管材、容器、燃料箱和瓶子的组。在本发明的某些实施方案中,该空心体是是一种软管,其内在部分与燃料接触。本发明还针对用于制造上述的成型物品的一种方法,该方法包括共挤出或共吹气模制聚合体组合物 (C1) 和 (C2)。

[0141] 下面提供的是共挤出试验的实例,目的是获得管状双层结构,其构成为一种内部聚酰胺基层 (填充的 (L1*) 和未填充的 (L1*)') 和一种外部的基于聚乙烯的层 (L2*)。

[0142] 这些实例是说明本发明的,但不是限制它。

[0143] 在制造展示性双层结构 (L1*-L2*) 中所涉及的原材料

[0144] (1) 半芳族聚酰胺:来自 Solvay Advanced Polymers, L. L. C. 的IXEF® PMXD6 聚酰胺,包括超过 95mol%的由己二酸和间苯二甲基二胺的缩合反应得到的重复单元,具有估计的数均分子量 (M_n) 为 15900-16260[其中 $M_n = 2 \times 10^6 / (\text{碱滴定的在微当量每克中的端基和酸滴定的在微当量每克中的端基的总数})$]。

[0145] (2. a) 抗冲击改性剂 (I1. a*) :FUSABOND® EMB226DE 马来酸酐接枝的直链低密度聚乙烯 (MAH-g-LLDPE),可由 DuPont de Nemours 获得,具有熔体流动指数 MI2 为 1.5g/10min(190°C /2.16kg) 和接枝 MAH 含量为 0.75-1.0wt. %。

[0146] (2. b) 抗冲击改性剂 (I1. b*) :EXXELOR® VA 1201 马来酸酐接枝的中等粘度的乙烯共聚物,可由 Exxon Mobil Chemical 获得,具有熔体流动指数 MI2 为 1.5g/10min(190°C /2.16kg) 和接枝 MAH 含量为 0.75-1.0wt. %。

[0147] (3) 导电填充剂 :KETJENBLACK® EC600JD,可由 Akzo Nobel 获得,导电炭黑具有高的比表面为 1400m²/g(BET 方法)。

[0148] (4) 非功能化聚烯烃 (P02*) :ELTEX® B6922 N1347,可由 Ineos 获得,高密度聚乙烯 (HDPE) 具有熔体流动指数 MI5 为 0.4g/10min(190°C /5kg),标准密度为 944kg/m³,晶体熔点为 132°C。

[0149] (5) 功能化聚烯烃 (FP02*) :PRIEX® 11002,可由 SOLVAY SA 获得,马来酸酐接枝的高密度聚乙烯 (MAH-g-高密度聚乙烯),具有熔体流动指数 MI5 为 2g/10min(190°C /5kg),标准密度为 940kg/m³,晶体熔点为 132°C,并且接枝 MAH 的含量为 0.4wt. %。

[0150] (6) 添加剂:

[0151] ■POLYMIST® F5A 可由 Solvay Solexis S.p.A. 获得、非原纤维化的 PTFE 处于白色自由流动粉末的形式。

[0152] ■可从 Ciba 得到的抗氧化剂的加工稳定剂。

[0153] 展示性双层结构 (L1*-L2*)、(L1*-L2*)'、(L1*-L2*)'' 和对比双层结构 (L1*-A2)' 的制造

[0154] 实例 1 (L1*-L2*)

[0155] 非导电双层结构 (L1*-L2*) 是通过共挤出具有物理混合 (B2*)5/95 的未填充的聚合体组合物 (C1*) 来制造的。

[0156] A) 未填充的聚合体组合物 (C1*) 的制备

[0157] IXEF® PMXD6 经受固相聚合处理以增加它的分子量。一个内部具有螺杆的带有油套的反应器被装入 40 磅聚间苯二甲基二胺的聚合物粒料。装料和关闭反应器后,螺杆转速设为 24 转每分钟。用 N₂ 冲洗该反应器,氮气喷射几个小时后,去除排气口的塞子加入 65ml 水再关上。同时保持 N₂ 冲洗,油加热器温度设定点设置到 121°C。油在 121°C 保持一个小时然后温度设定点改到 204°C。当内部的粒料到达 150°C 后,将油持续加热 4 个小时,如表 1 所示。在反应器打开了之前,允许粒料在氮气下冷却。起始和最后的粒料特性在表 2 中说明。

[0158] 表 1. 固相聚合方法的参数

[0159]

渡过的时间 (min)	测量的温度 (°C)		油温设定点 (°C)
	油	粒料	
7	86	43	121
22	248	88	121
27	250	93	121
77	250	114	121
90	169	129	204
98	194	150	204
202	204	193	204
332	206	194	204

[0160] 表 2. 聚间苯二甲基二胺聚合物在固相聚合处理之前 (IXEF® PMXD6) 和之后 (PMXD6*) 的数均分子量 (Mn)

[0161]

聚间苯二甲基二胺聚合体	COOH	NH2	估计的惰性末端	估计的 Mn
起始树脂 IXEF® PMXD6	75	48	≤3	16,260 到 15,900
产物树脂 PMXD6*	51	23	≤3	27,030 到 26,000

[0162] $M_n = 2 \times 10^6 / \Sigma (-COOH \text{ 端基}) + (-NH_2 \text{ 端基})$

[0163] $(-COOH \text{ 端基}) = \text{微当量的酸端基数} / \text{克产品树脂 (用一种碱滴定)}$

[0164] $(-NH_2 \text{ 端基}) = \text{微当量的碱端基数} / \text{克产品树脂 (用一种酸滴定)}$

[0165] 为了得到未填充的聚合体组合物 (C1*), 表 3 中报告的该聚合物组分是熔体复合的。

[0166] 表 3. 聚合体组合物 (C1*)

[0167]

成分	wt. %
PMXD6*	83.5
POLYMIST® F5A PTFE	0.5
抗氧化剂和加工稳定剂	1.0
抗冲击改性剂 (I1.a*)	15

[0168] 熔体复合是通过一台 Berstorff® 双螺旋挤压进行的, 其操作条件是在表 4 报告的

那些。为了成功的粒化,类白色的条被浸泡在冷水。如此复合的粒料包含 450ppm 水分,粒料的密度为 1.18g/cc。

[0169] 表 4. 聚合物组合物 (C1*)-挤出机^(a) 操作条件和温度设置

[0170]

桶的温度 (°C)							温度 (°C)		螺旋速度	加料速率
#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	模具	接头	(rpm)	(lbs/hr)
260	26	26	26	25	25	25	255	255	230	20
	0	0	0	5	5	5				

[0171] ^(a) Berstorff® 双螺旋挤出机 (25 毫米)

[0172] B) 物理混合物 (B2*) 5/95 的制备

[0173] 包括非功能化的聚烯烃 (P02*) 和功能化的聚烯烃 (FP02*) 的物理混合 (B2*) 5/95 是通过干燥混,由手工翻转 ELTEX® B6922 N1347 (HDPE) 和 PRIEX® 11002 (MAH-g-HDPE) 的粒料而获得 (表 5)。

[0174] 表 5. 物理混合 (B2*) 5/95 的构成

[0175]

物理混合	PRIEX® 11002 (MAH-g-HDPE) (粒料 wt.%)	ELTEX® B6922 N1347 (HDPE) (粒料 wt.%)
(B2*) 5/95	5	95

[0176] C) 共挤出设备的说明

[0177] 共挤出设备包括:

[0178] ■ 一个模块式柱状模具包括二个叠置的流动分配器 (SFD1, SFD2), 使之能获得外径 (OD) 8 毫米和内径 (ID) 6 毫米的两层的管材 (图. 1)。模具喷嘴的 OD 为 16 毫米和 ID 为 11.5 毫米。校准器的 ID 为 8.3 毫米。SFD1 用于获得内层。SFD2 用于获得外层。

[0179] ■ 二台单螺杆挤出机, E1 具有 20 毫米的直径和 E2 具有 30 毫米的直径。

[0180] 每个叠置的流动分配器 SFD1 和 SFD2 由一个挤出机供料。挤出机 E1 用于到叠置的流动分配器 SFD1 的聚合物组合物 (C1*) 的挤出和供料以形成内层 (L1*)。挤出机 E2 用于到叠置的流动分配器 SFD2 的物理混合 (B2*) 5/95 的挤出和供料以形成外层 (L2*)。

[0181] 图 2 示出共挤出设置。挤出机 E1 有三个桶温度区: 从入口到出口分别是 Z1、Z2 和 Z3。挤出机 E2 有三个桶温度区: 分别从入口到出口的 Z1、Z2 和 Z3。模块式柱状模具具有四个不同温度区, 如图 3 所示。Td1 是背板的温度。Td2 是叠置流动分配器 SFD1 的加料层 (L1*) 的温度; Td3 是叠置的流动分配器 SFD2 的加料层 (L2*) 的温度, 并且 Td4 是模具顶部的温度。

[0182] D) 管状双层结构 (L1*-L2*) 的共挤出和粘着力试验。

[0183] 管状双层结构 (L1*-L2*) (管材的 OD = 8 毫米) 在先前所描述的共挤出设备中

利用表 6 所示的加工参数通过共挤出未填充组合物 (C1*) (形成层 (L1*)) 和物理混合 (B2*) 5/95 (形成层 (L2*)) 而获得。在模具出口的管状结构的型胚用包括真空定标器的一个常规系统进行校准并冷却并且在真空中还保持一个喷水浴。

[0184] 表 6. 用于管状双层结构 (L1*-L2*) 的共挤出加工参数, 管材的 OD = 8 毫米
[0185]

温度设定		
挤出机 E1	测量单位	值
桶温		
区域 1	°C	240
区域 2	°C	250
区域 3	°C	250
适配器层 1	°C	250
模具入口层 1	°C	240
挤出机 E2		
桶温		
区域 1	°C	
区域 2	°C	160
区域 3	°C	220
适配器层 2	°C	240
模具入口层 2	°C	240
模具		
背板, TD1	°C	230
分配器层 1, TD2	°C	240
分配器层 2 + 前板, TD3	°C	240
模具顶部, TD4	°C	240

[0186]

通过量和线速		
挤出机 E1		
螺旋速度	Rpm	20
估计的通过量	Cm ³ / minute	±6.3
	g/min	±6.7
挤出机 E2		
螺旋速度	Rpm	15
估计的通过量	Cm ³ / minute	±16.7
	g/min	±15.8
总通过量		
总质量速率	g/min	±22 到 26
线速	m/min	±1.1 到 1.3

[0187] 挤出机 E1 :Collin® 20 毫米。挤出机 E2 :Scamex® 30 毫米。

[0188] 基于未填充的 (C1*) 层 (L1*) 和基于 (B2*)5/95 的层 (L2*) 之间的粘附力是利用四根在管材中纵切的小条根据 SAE J2260 (REV. 2004 年 11 月, § 7.13, 25 到 27 页) 进行测试。对于共挤出管测量的最小和平均剥离强度在表 7 中给出。

[0189] 表 7. 在共挤出管双层结构 (L1*-L2*) 中的 (L1*) 和 (L2*) 之间的剥离强度

[0190]

共挤出管双层结构 (L1*-L2*)		最小剥离强度 (N/m)	平均剥离强度 (N/m)	注释
层(L1*) (内层)	层 (L2*) (外层)			
由组合物(C1*)形成	由物理混合 (B2*)5/95 形成	1.79	2.75	通过 SAEJ2260

[0191] 实例 2. (L1*-L2*)'

[0192] 导电双层结构 (L1*-L2*)' 是通过填充聚合体组合物 (C1*)' 与物理混合 (B2*)10/90 共挤出来制造。

[0193] A) 制备导电填充聚合体组合物 (C1*)' 并测量它的导电性。

[0194] 聚合体组合物 (C1*)' 由通过表 8 中所示成分的熔体复合来获得。

[0195] 表 8. 聚合体组合物 (C1*)'

[0196]

成分	wt. %
PMXD6*	70.00
POLYMIST [®] F5A PTFE	0.50
抗氧化剂和加工稳定剂	1.00
抗冲击改性剂 (I1.a*)	25.00
KETJENBLACK [®] EC-600JD 导电填充剂	3.50

[0197] 熔体复合是通过一台Berstorff[®]双螺旋挤出机进行的,其操作条件和温度设置是在表 9 报告的那些。对于如此复合的粒料的粒料密度为 1.11g/cc。

[0198] 表 9. 聚合物组合物 (C1*)' - 挤出机^(a) 操作条件和温度设置

[0199]

桶温 (°C)							温度 (°C)		螺旋速度	加料速率
#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	模具	适配器	(rpm)	(lbs/hr)
26	25	25	25	24	24	24	255	250	230	20
0	5	0	0	5	0	0				

[0200] ^(a) Berstorff[®]双螺旋挤出机 (25 毫米)

[0201] 聚合物组合物 (C1*)' 的导电性按如下测量。

[0202] 一个聚合物组合物 (C1*)' 的膜 (厚度 100 μm) 在EGAN[®]单螺旋挤出机以压缩比 3 和 L/D20 被挤出。在薄膜挤出之前,组合物 (C1*) 的复合的粒料被干燥以确保水分在 400ppm 以下。挤出机的设置总结在表 10 中。

[0203] 表 10. 挤出聚合物组合物 (C1*)' 的膜 - 挤出机设置

[0204]

温度设置点 (°C)								螺杆 RPM
# 1	# 2	#3	# 4	AB	AD	模具	轧辊	
254	254	254	232	260	232	260	110	60

[0205] “AB”、“AD” 分别表示桶和模具适配器。

[0206] 然后将以此获得的薄膜切成 3.8cm 乘 8.4cm 的小条,然后涂附间距 29 毫米、长度 38 毫米的二个银色小条。用Fluke[®] 77 III 测量横跨小条宽度的电阻,并且根据 SAE J1645 (REV. 1999 年 1 月,1994-02 发布) 计算表面电阻率 (Rs) :

[0207]
$$R_s = \frac{R \cdot d}{f}$$

[0208] 其中 R 是宽度 d 和长度 f 的表面的电阻,并且 R_s 是表面电阻率。结果在表 11 给出。

[0209] 表 11. (C1*)' 膜在流动方向和横向方向的电阻 (R) 和表面电阻率 (Rs)。

[0210]

宽度 (mm)	长度 (mm)	R _{流向} (ohms)	R _{s, 流向} (ohms/sq)	R _{横向} (kilo-ohms)	R _{s, 横向} (ohms/sq)
29	38	46, 340	3. 5E+04	64, 580	4. 9E+04

[0211] B) 物理混合 (B2*) 10/90 的制备

[0212] 包括非功能化的聚烯烃 (P02*) 和功能化的聚烯烃 (FP02*) 的物理混合 (B2*) 10/90 是通过干燥混合由手工翻转 ELTEX® B4922 N1347 (HDPE) 和 PRIEX® 11002 (MAH-g-HDPE) 的粒料而获得 (表 12)。

[0213] 表 12. 物理混合 (B2*) 10/90 的成分

[0214]

物理混合	PRIEX®11002 (MAH-g-HDPE) (粒料 wt.%)	ELTEX® B6922 N1347 (HDPE) (粒料 wt.%)
(B2*)10/90	10	90

[0215] C) 共挤出设备的说明

[0216] 共挤出设备与实例 1 中相同。

[0217] D) 管状双层结构 (L1*-L2*)' 的共挤出和粘着力试验。

[0218] 管状双层结构 (L1*-L2*)' (管的 OD = 8 毫米) 是在先前所描述的共挤出设备中利用表 13 所示的加工参数通过共挤出未填充组合物 (C1*)' (形成层 (L1*)') 和物理混合 (B2*) 10/90 (形成层 (L2*)') 而获得的。

[0219] 表 13. 管状双层结构 (L1*-L2*)' 的共挤出加工参数, 管材的 OD = 8 毫米

[0220]

温度设置		
挤出机 E1	测量单位	值
桶温		
区域 1	°C	240
区域 2	°C	250
区域 3	°C	250
适配器层 1	°C	250
模具入口层 1	°C	240
挤出机 E2		
桶温		
区域 1	°C	160
区域 2	°C	220
区域 3	°C	240
适配器层 2	°C	240
模具入口层 2	°C	240
模具		
背板, TD1	°C	240
分配器层 1, TD2	°C	240
分配器层 2 + 前板, TD3	°C	240
模具顶部, TD4	°C	240

[0221]

通过量和线速		
挤出机 E1		
螺杆速度	Rpm	20 到 30
估计的通过量	Cm3 / minute	±6.3 到 ±9.5
	g/min	±6.7 到 ±10.0
挤出机 E2		
螺杆速度	Rpm	20
估计的通过量	Cm3 / min	±33.3
	g/min	±31.7
总通过量		
总质量速率	g/min	±38 到 ±40
线速	m/min	±1.6 到 ±1.8

[0222] 挤出机 E1 :Collin® 20 毫米。挤出机 E2 :Collin® 30 毫米。

[0223] 在层 (L1*) 和层 (L2*) 之间的粘附力按先前说明的方式测试。在表 14 中给出对于共挤出管的最小和平均剥离强度的测量。

[0224] 表 14. 在共挤出管双层结构 (L1*-L2*)' 中的 (L1*)' 和 (L2*)' 之间的剥离强度

[0225]

共挤出管双层结构 (L1*-L2*)'		最小剥离强度(N/m)	平均剥离强度 (N/m)	注释
层(L1*)' (内层)	层 (L2*)' (外层)			
由填充的组合物 (C1*)形成	由物理混合 (B2*)10/90 形成	1.67	2.12	通过 SAEJ2260

[0226] 实例 3. (L1*-L2*)'

[0227] 如本实例中所述,在类似的操作条件下重覆实例 2 的操作,除了聚合体组合物 (C1*)' 中的抗冲击改性剂 (I1. a*) (产品 FUSABOND® EMB226 DE) 被相当数量抗冲击改性剂 (I1. b*) (产品 EXXELOR® VA 1201E) 替换。获得的 (C1*)' 薄膜在流动方向和横向方向的电阻 (R) 和表面电阻率 (Rs) 是接近实例 1 中的 (C1*)' 膜。在根据本实例而获得的双金属挤出的管状双层结构 (L1*-L2*)' 中层 (L1*)' 与 (L2*)' 之间的剥离强度也是与实例 2 中双金属挤出的管状双层结构 (L1*-L2*)' 的相同特性是可比的。

[0228] 对比实例 C2. (L1*-2)'

[0229] 为了比较的目的,一种管状双层结构 (L1*-2) (管的 OD = 8 毫米) 也是通过共挤出填充组合物 (C1*)' (形成内层 (L1*)') 和 ELTEX® B6922N1347 粒料 (形成外层 (2)) 而

得到。共挤出设备和加工参数与实例 2 相同。在这种情况下在层 (L1*)' 和层 (2) 之间没有粘附力 (表 15)。

[0230] 表 15. 在共挤出管状双层结构 (L1*-2)' 中的 (L1*)' 和 (2) 之间的剥离强度
[0231]

共挤出管双层结构 (L1*-2)'		最小剥离 强度(N/m)	最大剥离强度 (N/m)	注释
层 (L1*)' (内层)	层(2) (外层)			
由填充的组合物 (C1*)'形成	由 ELTEX® B6922 N1347 HDPE 形成	0	0	无粘附力

[0232] 未填充 (C1*) 和填充 (C1*)' 挤出膜的抗燃料渗透性能

[0233] 由未填充聚合物组合物 (C1)* 或填充的聚合物组合物 (C1*)' 得到的膜的燃料渗透性在 60°C 在 CE10 燃料 (45% 异辛烷、45% 甲苯、10% 乙醇) 中进行测量。样品被置于加热的槽中, 在这里一侧被暴露用于渗透, 样品的另一侧用氦气清扫, 它流进一个电离探测器以测量气相的成分。有 $100 \pm 10 \mu\text{m}$ 厚度的膜在实例 2 的 EGAN® 单螺旋挤出机中制备。膜样品浸泡于 CE10 燃料中之前被密封在防潮袋中。渗透性能的结果总结在表 16 中。

[0234] 表 16. 在 60°C 下在 CE10 中的渗透性能的结果。

[0235]

膜 (厚度, 50 ± 5 μm)	乙醇渗透性 $\text{g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$	异辛烷渗透性 $\text{g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$	甲苯渗透性 $\text{g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$
组合物 (C1*)	0.50	<0.001	0.001
组合物 (C1*)'	0.89	0.026	0.26

图1. 模块式共挤出柱形模具

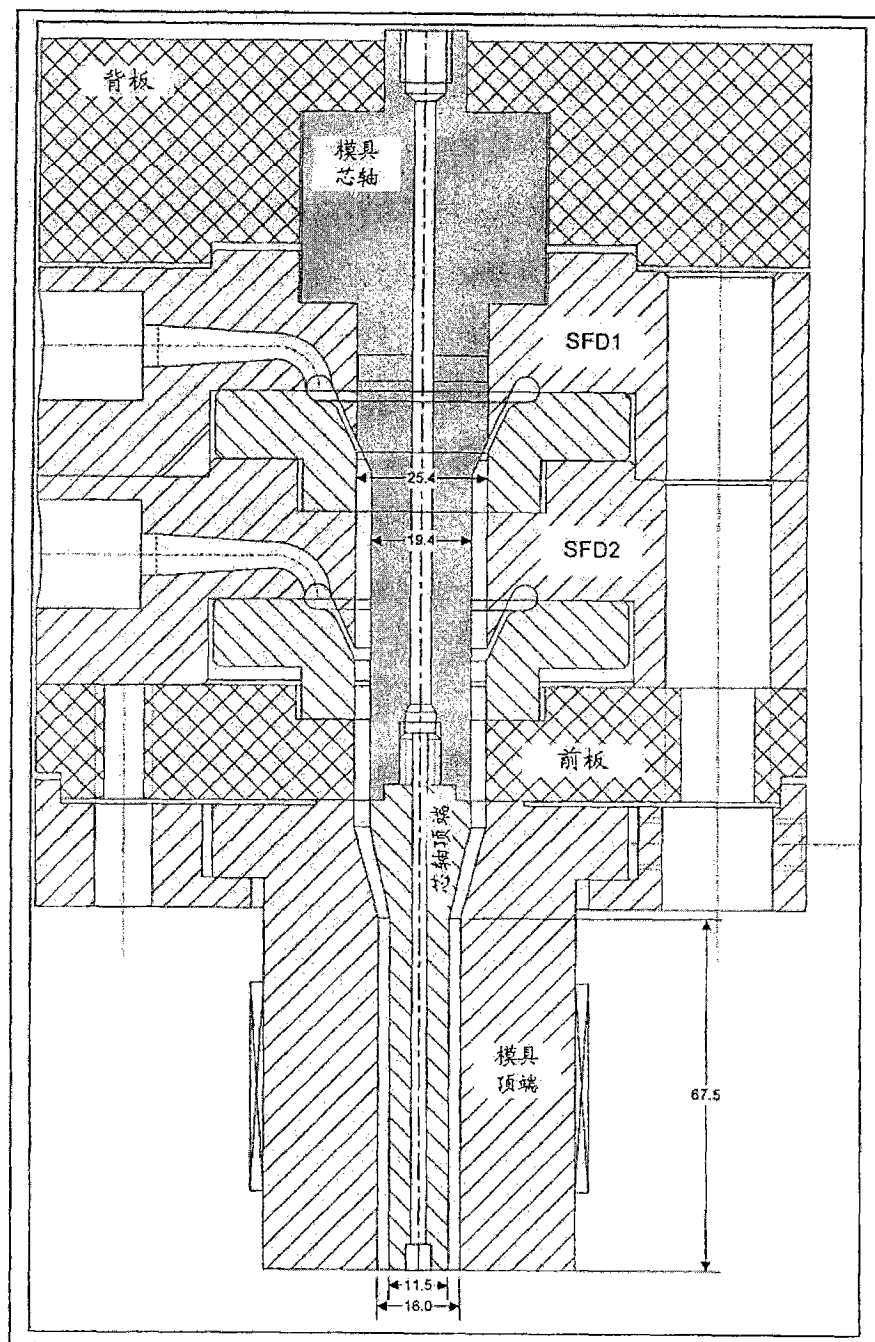


图2. 共挤出装置的设置

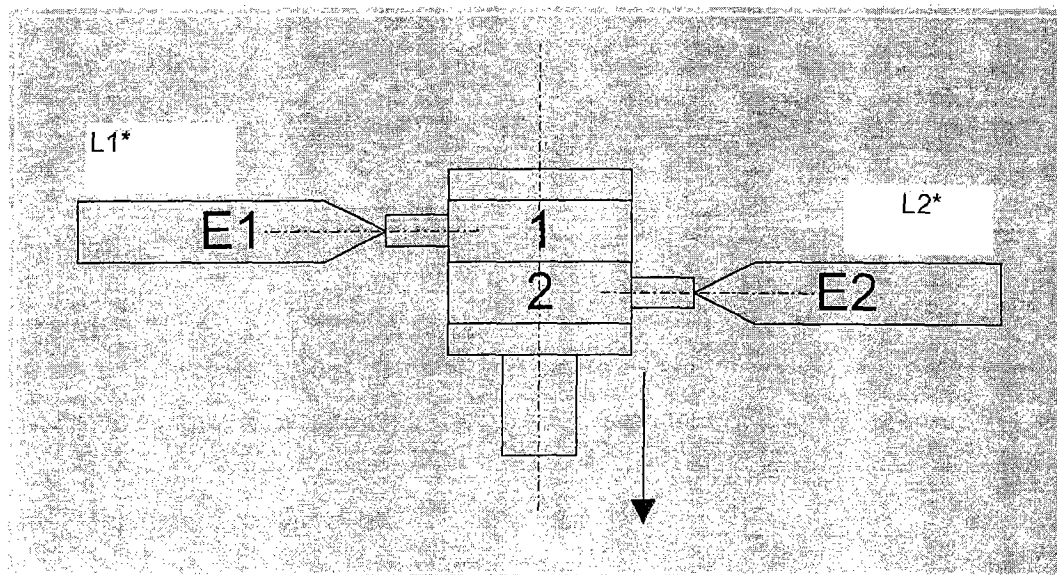


图3. 模具的温度区

