(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102471499 A
(43)申请公布日 2012.05.23

(21)申请号 201080029575.6
(22)申请日 2010.06.29
(30)优先权数据
61/221139 2009.06.29 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2011.12.29
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2010/040286 2010.06.29
(87)PCT申请的公布数据
WO2011/008511 EN 2011.01.20
(71)申请人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州
(72)发明人 N·A·巴尼 M·J·莫利托尔
M·G·魏因伯格
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 孟慧岚 李炳爱
(51)Int.Cl.
C08J 5/00(2006.01)
C08K 3/34(2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 20 页

(54)发明名称

用于制备聚酯纳米复合材料的方法以及由其制得的成型的制品

(57)摘要

本发明涉及通过熔融配混纤维状粘土、钠盐、任选的至少一种线性聚酯低聚物和至少一种聚酯聚合物的混合物，并且任选地使所述纳米复合材料组合物经历固态聚合以增加聚酯分子量，制得具有改善的机械特性的聚酯纳米复合材料。所述聚酯纳米复合材料还可由包含纤维状粘土的熔融配混的母料制得，包含高于最终树脂组合物中所期望的浓度的纤维状粘土浓度。

CN 102471499 A

1. 制备聚酯纳米复合材料组合物的方法，所述方法包括熔融混合下列物质的混合物：

(a) 纤维状粘土；

(b) 钠盐；

(c) 至少一种聚酯聚合物；和

(d) 任选的至少一种线性聚酯低聚物；

并且任选地使所述纳米复合材料组合物经历固态聚合以增加聚酯分子量。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述纤维状粘土为海泡石、绿坡缕石、或它们的混合物。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种线性聚酯低聚物与所述至少一种聚酯聚合物的比率按重量计为约 0 ： 100 至约 99 ： 1。

4. 权利要求 1 的方法，其中纤维状粘土的量为约 0.1 至约 40 重量%，基于所述纤维状粘土和所述任选的至少一种线性聚酯低聚物以及所述至少一种聚酯聚合物的重量。

5. 权利要求 1 的方法，其中钠盐的量为约 0.5 至约 12 重量%，基于所述纤维状粘土的重量。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述钠盐为无水焦磷酸四钠、焦磷酸四钠十水合物、磷酸三钠、或碳酸钠。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述任选的至少一种线性聚酯低聚物和 / 或所述至少一种聚酯聚合物为支链或非支链的均聚物或共聚物，或包含至少一种此类均聚物或共聚物的聚合物共混物。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述任选的至少一种线性聚酯低聚物和 / 或所述至少一种聚酯聚合物选自下列物质：

(a) 由包含一种或多种二醇和一种或多种烃基二酸或此类二酸的酯的反应混合物制得的聚酯，其中所述二醇选自乙二醇、1,3- 丙二醇、1,2- 丙二醇、2,2- 二乙基 -1,3- 丙二醇、2,2- 二甲基 -1,3- 丙二醇、2- 乙基 -2- 丁基 -1,3- 丙二醇、2- 乙基 -2- 异丁基 -1,3- 丙二醇、1,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、2,2,4- 三甲基 -1,6- 己二醇、1,2- 环己烷二甲醇、1,3- 环己烷二甲醇、1,4- 环己烷二甲醇、2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇、异山梨醇、萘二酚、联苯二酚、二甘醇、三甘醇、间苯二酚、对苯二酚、叔丁基对苯二酚、聚四亚甲基醚二醇以及作为二醇或多元醇与环氧烷烃的反应产物的其它较长链的二醇和多元醇、以及所述二醇的烷基取代形式和氯取代形式；并且所述二酸选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、环己烷二甲酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、1,12- 十二烷二酸、富马酸、马来酸、以及所述二酸的烷基取代形式和氯取代形式；

(b) 由包含一种或多种可聚合的聚酯单体的反应混合物制得的聚酯，所述单体选自羟基苯甲酸、羟基萘甲酸、乳酸、对苯二甲酸双 (2- 羟基乙基) 酯、对苯二甲酸双 (4- 羟基丁基) 酯、萘二甲酸双 (2- 羟基乙基) 酯、间苯二甲酸双 (2- 羟基乙基) 酯、对苯二甲酸双 [2-(2- 羟基乙氧基) 乙基] 酯、间苯二甲酸双 [2-(2- 羟基乙氧基) 乙基] 酯、对苯二甲酸双 [(4- 羟基甲基环己基) 甲基] 酯、和间苯二甲酸双 [(4- 羟基甲基环己基) 甲基] 酯、对苯二甲酸单 (2- 羟基乙基) 酯、磺基间苯二甲酸双 (2- 羟基乙基) 酯、丙交酯、以及所述可聚合的聚酯单体的烷基取代形式和氯取代形式；和

(c) 由包含大环聚酯低聚物的反应混合物直接制得的聚酯，所述大环聚酯低聚物选自如下大环聚酯低聚物：对苯二甲酸 1,4- 丁二醇酯、对苯二甲酸 1,3- 丙二醇酯、对苯二甲酸

1,4- 环己二甲醇酯、对苯二甲酸乙二醇酯、2,6- 萘二甲酸 1,2- 乙二醇酯、对苯二甲酸和二甘醇的环酯二聚体、包含两种或更多种上述结构重复单元的大环共低聚酯、以及所述大环聚酯低聚物的烷基取代形式和氯取代形式。

9. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种线性聚酯低聚物和 / 或所述至少一种聚酯聚合物选自下列物质 :聚（对苯二甲酸乙二醇酯）、聚（对苯二甲酸 1,3- 丙二醇酯）、聚（对苯二甲酸 1,4- 丁二醇酯）、具有聚（对苯二甲酸 1,4- 丁二醇酯）和聚（四亚甲基醚）二醇嵌段的热塑性弹性体聚酯、聚（对苯二甲酸 1,4- 环己二甲醇酯）、和聚乳酸。

10. 权利要求 1 的方法，其中所述纤维状粘土是未改性的。

11. 权利要求 1 的方法，其中使用至少一个双螺杆挤出机实施所述组合物的熔融混合，从而形成挤出组合物。

12. 权利要求 11 的方法，其中将所述一个双螺杆挤出机的一些或全部挤出组合物通过所述相同挤出机再进料一次或多次。

13. 权利要求 11 的方法，所述方法还包括分段进料。

14. 权利要求 11 的方法，所述方法还包括分流进料至少一种成分。

15. 权利要求 11 的方法，所述方法还包括进料挤出机的挤出组合物，或将所述挤出组合物与附加聚合物物流共同进料到附加形成装置中以形成成型的制品的步骤。

16. 权利要求 15 的方法，其中所述附加形成装置为挤出机。

17. 权利要求 15 的方法，其中所述成型的制品选自单丝、复丝、薄膜、片材、管材和粒料。

18. 由母料制备聚酯纳米复合材料组合物的方法，所述方法包括熔融配混纤维状粘土、钠盐、任选的至少一种聚酯低聚物、以及至少一种聚酯聚合物的混合物，以制得包含纤维状粘土的纳米复合材料组合物，所述纤维状粘土的浓度高于最终树脂组合物中所期望的浓度 ;任选地使所述纳米复合材料组合物经历固态聚合以增加所述聚酯分子量 ;并且将所述纳米复合材料组合物与聚酯聚合物以及任选的附加成分进一步熔融配混。

19. 成型的制品，所述成型的制品包含由权利要求 1 或权利要求 18 的方法制得的聚酯纳米复合材料组合物，其中使用至少一种方法形成所述制品，所述方法选自注塑、（共）挤出、吹塑、热成型、溶液流铸、层压和薄膜吹塑。

20. 权利要求 19 的成型的制品，其中所述成型的制品选自 :

(a) 外观部件，所述外观部件选自机动车车身板、挡泥板、仪表板、发动机罩、油箱盖以及其它外部部件 ;内部机动车板 ;机动车照明器具（仪表前盖）;装置手柄、控制面板、底盘（壳）、洗衣机盆和外部部件、内部或外部冷藏机板、以及洗碗机前部或内部板 ;电动工具外壳 ;电子柜和外壳 ;用于交通工具的外部和内部板 ;用于建筑的装饰性内部板 ;办公室用和家用家具 ;电话和其它电话设备 ;

(b) 非外观部件，所述非外观部件选自

i) 电连接器、配电箱或熔断器的覆盖件、水箱支撑件、头灯座架、印刷电路板、插塞、开关、键盘组件、小型电动马达组件、分配器顶盖、线轴、线圈架、转子、雨刮器臂、前照灯座架、其它配件、传送带连接件、液压软管、有轨车联轴器、脱模粘结剂、汽车真空控制管材、门锁缓冲器、有轨电车减震器、耳机 ;特种纤维、薄膜和片材 ;套筒、机动车减震器、用于有轨电车的隔板、螺纹塑性管材、铁路牵伸齿轮、汽车电子摇窗传动带、CVJ 护罩、休闲鞋、导电橡

胶、线缆涂层、能量管理装置、电话听筒芯线、压缩弹簧垫、线缆夹、手枪皮套、传动束带、漏气保用轮胎嵌件和医用薄膜；

(c) 包装，所述包装选自包装膜、衬里、收缩袋、收缩包裹、冷冻食品托盘、CPET 托盘、其它托盘、托盘 / 容器组合件、可替换和不可替换的顶盖、封盖和饮料瓶颈、罐、盒、瓶、广口瓶、袋、化妆品包装、和闭口式管、热灌装瓶和广口瓶、塑性罐；和

(d) 单丝、复丝、渔线、牙刷刷毛、漆刷刷毛、包括由单丝制得的织造织物的工业束带和造纸机网毯、轮胎帘布、复合材料、束带、纺织物、强化橡胶和高强度工业织物。

用于制备聚酯纳米复合材料的方法以及由其制得的成型的制品

发明领域

[0001] 本公开涉及形成聚酯纳米复合材料的方法，所述材料包含纤维状粘土纳米填料和聚酯。

[0002] 发明背景

[0003] 纳米复合材料是用纳米尺寸颗粒强化的聚合物，纳米尺寸颗粒即尺寸为约 1 至几百纳米的颗粒。

[0004] 聚合物层状硅酸盐纳米复合材料在聚合物基质中掺入层状粘土无机填料。层状硅酸盐由堆积成被称为类晶团聚体的有序包的几百薄片晶层构成。这些片晶中的每一个的特征在于大纵横比（直径 / 厚度为约 100-1000）。因此，当在整个聚合物基体中粘土均匀分散并且以单个片晶片形式剥落时，强度、挠性和杨氏模量急剧提高，并且由于聚合物与填料间较大的接触表面积，在非常低的填料载量（＜按重量计 10％）下观察到热变形温度。此外，阻隔性能得到极大改善，因为片晶的大表面积极大增加了扩散物质透过聚合物材料必经途径的曲折性。

[0005] 共同未决的美国专利申请公布 20080315453（全文以引用方式并入本文）公开了通过熔融配混纤维状粘土、至少一种线性聚酯低聚物、和至少一种聚酯聚合物的混合物，将纤维状粘土颗粒分散到聚酯基质中，制得纳米复合材料组合物；并且任选使所述纳米复合材料组合物经历固态聚合以增加聚酯分子量的方法。还描述了由母料制备聚酯纳米复合材料组合物的方法，所述方法包括熔融配混纤维状粘土、至少一种聚酯低聚物、和至少一种聚酯聚合物的混合物，以制得包含纤维状粘土的纳米复合材料组合物，所述纤维状粘土的浓度高于最终树脂组合物中所期望的浓度；任选使所述纳米复合材料组合物经历固态聚合以增加聚酯分子量；并且将所述纳米复合材料组合物与聚酯聚合物以及任选的附加成分进一步熔融配混。

[0006] 期望制备具有改善的机械特性的聚酯 / 纤维状粘土纳米复合材料的方法。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明涉及制备聚酯纳米复合材料的方法，所述方法包括熔融配混下列物质的混合物：

[0009] a. 纤维状粘土，

[0010] b. 至少一种钠盐，

[0011] c. 任选的至少一种线性聚酯低聚物，和

[0012] d. 至少一种聚酯聚合物，

[0013] 以制得纳米复合材料组合物；并且任选使所述纳米复合材料组合物经历固态聚合以增加聚酯分子量。

[0014] 本发明还涉及由母料制备聚酯纳米复合材料组合物的方法，所述方法包括熔融配混纤维状粘土、至少一种钠盐、任选的至少一种聚酯低聚物、和至少一种聚酯聚合物的混合物，以制得包含纤维状粘土的纳米复合材料组合物，所述纤维状粘土的浓度高于最终树脂

组合物中所期望的浓度；任选使所述纳米复合材料组合物经历固态聚合以增加聚酯分子量；并且将所述纳米复合材料组合物与聚酯聚合物以及任选的附加成分进一步熔融配混。

[0015] 发明详述

[0016] 在本公开的上下文中将用到许多术语。

[0017] 如本文所用，术语“纳米复合材料”或“聚合物纳米复合材料”是指包含分散在整个聚合材料中的至少有一个维度在 0.1-100nm 范围内的颗粒（“纳米颗拉”）的聚合材料。纳米颗粒分散于其中的聚合材料通常称为“聚合物基质”。术语“聚酯复合材料”是指其中聚合材料包含至少一种聚酯的纳米复合材料。

[0018] 如本文所用，术语“纤维状粘土”是指天然存在的以及合成的粘土，所述粘土的主要特征在于细长的纤维（它可以是中空的），与片状或粒状结构截然相反。

[0019] 术语“剥落”在字面上是指成鳞片、薄片或碎片脱落，或指张开叶子或像张开叶子那样展开或伸展。在近晶粘土的情况下，“剥落”是指片晶从近晶粘土分离，并且这些片晶分散在整个聚合物基质中。如本文所用，就纤维状粘土而言，“剥落”或“剥落的”是指纤维束分离或聚集成纳米直径的纤维，其随后分散在整个聚合物基质中。

[0020] 如本文所用，术语“TSPP”是指焦磷酸四钠。“TSPP 十水合物”具体地讲是指 $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$。TSPP 还以无水形式 $Na_4P_2O_7$ 存在。

[0021] 如本文所用，“聚酯”是指其中 50％以上的连接重复单元的基团是酯基的缩聚物。因此，聚酯可包括聚酯、聚（酯－酰胺）和聚（酯－酰亚胺），只要一半以上是连接基团是酯基。优选至少 70％的连接基团是酯，更优选至少 90％的连接基团是酯，并且尤其优选基本上所有的连接基团是酯。酯连接基团的比例可通过用于制备聚酯的单体的摩尔比来估算出初步近似值。

[0022] 如本文所用，“PET”是指其中至少 80，更优选至少 90 摩尔％的二醇重复单元来自乙二醇，并且至少 80，更优选至少 90 摩尔％的二元羧酸重复单元来自对苯二甲酸的聚酯。

[0023] 如本文所用，“低聚物”是指包含 2 个或更多个具有相同或不同结构式的可确认结构重复单元的分子。

[0024] 如本文所用，“线性聚酯低聚物”是指自身或在单体存在下可聚合成更高分子量聚酯的低聚物材料，不包括大环聚酯低聚物。

[0025] 如本文所用，“聚酯组分”是指存在于纳米复合材料中的所有聚酯部分之和，即线性低聚物和一种或多种聚合物。

[0026] 如本文所用，“树脂”是指包含聚合物和至少一种附加成分（例如填料、阻燃剂、增韧剂、增塑剂等）的组合物。

[0027] 如本文所用，术语“熔融混合”是指将剪切应力施加到熔融物上以混合包括所述熔融物的多种成分。一种或多种成分（例如粘土、玻璃纤维）在熔融混合过程期间可保持不熔融，只要至少一种成分熔融。如本文所用，术语“熔融混合”、“配混”和“熔融配混”是同义的。

[0028] 如本文所用，术语“干混”是指通常在熔融混合之前将不熔融成分混合在一起。

[0029] 如本文所用，术语“分段进料”表示成分在熔融混合过程的不同阶段分开进料。例如，可将两种不同成分进料到挤出机的一个进料口中，并且将第三种成分进料到第一进料口下游的第二进料口中。

[0030] 如本文所用，术语“分流进料”表示将成分总量分成两份或更多份，并且将所述份在熔融混合过程的不同阶段分开进料。例如，可将成分分成三份，每一份进料到挤出机的不同进料口中。除非另行指出，凡在本文中给出某一数值范围之处，该范围均旨在包含其端点，以及位于该范围内的所有整数和分数。当定义一个范围时，不旨在将本发明的范围限定于所列举的具体值。

[0031] 本文所述的本发明一个方面涉及制备聚酯纳米复合材料的方法，所述方法包括熔融配混纤维状粘土、至少一种钠盐、任选的至少一种聚酯低聚物、和至少一种聚酯聚合物的混合物，以制得纳米复合材料组合物；并且任选使所述纳米复合材料组合物经历固态聚合以增加所述聚酯分子量。

[0032] 本文所述的本发明另一方面是由母料制备聚酯纳米复合材料组合物的方法，所述方法包括熔融配混纤维状粘土、至少一种钠盐、任选的至少一种聚酯低聚物、和至少一种聚酯聚合物的混合物，以制得包含纤维状粘土的纳米复合材料组合物，所述纤维状粘土的浓度高于最终树脂组合物中所期望的浓度；任选使所述纳米复合材料组合物经历固态聚合以增加聚酯分子量；并且将所述纳米复合材料组合物与聚酯聚合物以及任选的附加成分进一步熔融配混。

[0033] 制备聚酯纳米复合材料

[0034] 纤维状粘土

[0035] 所述纳米复合材料组合物包含约 0.1 至约 40 重量％的纤维状粘土。纤维状粘土包括天然存在的和合成的粘土，所述粘土的主要特征在于细长的纤维（它可以是中空的），与片状或粒状结构截然相反。单独纤维的长度一般在约 0.2 至 5 微米范围内，并且具有约 5 至 200 纳米范围内的直径。此类纤维状粘土一般以硅铝酸盐、硅酸镁和硅酸铝镁形式存在。纤维状粘土的实例包括但不限于：绿坡缕石（镁铝皮石）、海泡石、多水高岭土、多水埃洛石、温石棉、和伊毛缟石。由于长度与直径比率高、易得和低成本的集合，海泡石和绿坡缕石个体或其混合物引起关注。

[0036] 海泡石 [$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6(H_2O)$] 是水合硅酸镁填料，由于其纤维状结构而表现出高纵横比。海泡石由长条状微晶组成，这在硅酸盐中是仅有的，其中二氧化硅链平行于纤维轴延伸。已显示，所述材料包括两种形式，α 和 β 形式。已知 α 形式为长束状纤维，而 β 形式以非晶态聚集体形式存在。

[0037] 绿坡缕石（还称为镁铝皮石）在结构上和化学上几乎与海泡石相同，不同的是绿坡缕石具有稍小的晶胞。如本文所用，术语“纤维状粘土”包括绿坡缕石以及海泡石本身。

[0038] 纤维状粘土是层状纤维材料，其中每一层由两层二氧化硅四面体单元连接到含镁离子的八面体单元中心层构成（参见例如 L.Bokobza 等人的“Polymer International”(53,1060-1065(2004) 中的图 1 和 2)。纤维粘在一起形成纤维束，继而可形成附聚物。这些附聚物可通过工业处理如粉碎或化学改性而破碎（参见例如授予 Tolsa, S.A. 的欧洲专利 170,299) 以制得纳米直径的纤维即剥落的纤维状粘土。

[0039] 用于本发明中的纤维状粘土的量按所述组合物中纤维状粘土和聚酯组分计在约 0.1 至约 40 重量％范围内。如本领域熟知的，所选的具体量将取决于纳米复合材料的预期用途。

[0040] 纤维状粘土以高纯度（“流变级”）、未涂布形式（例如购自 Tolsa Groupe(Madrid,

Spain) 的 PANGEL®S9 海泡石粘土）获得，或更通常用有机材料处理，以使粘土更“亲有机物质”，即与低等至中等极性体系更相容（例如购自 Tolsa Group 的 PANGEL®B20 海泡石粘土）。此类纤维状粘土用涂料的实例是季铵盐如二甲基苄基烷基氯化铵，如欧洲专利申请 221,225 中所公开的。

[0041] 用于本文所述方法中的纤维状粘土通常是未改性的；即所述纤维状粘土表面没有用有机化合物（如鎓化合物，以使得其表面极性更低）处理。此类鎓化合物在用于处理聚酯如 PET 的温度下趋于降解。

[0042] 在一个实施方案中，所述纤维状粘土是流变级的，如欧洲专利申请 EP-A-0454222 和 EP-A-0170299 中所述，并且以商标 Pangel®由 Tolsa, S.A. (Madrid, Spain) 市售。如本文所述，“流变级”表示纤维状粘土具有大于 120m^2/g(N_2, BET) 的比表面积，和典型的纤维尺寸：200-2000nm 长，10-30nm 宽，和 5-10nm 厚。

[0043] 流变级海泡石经由特殊微粉化方法购自天然海泡石，所述方法基本上防止了海泡石纤维破损，使得海泡石易于分散于水和其它极性液体中，并且具有高度不规则的外表面，大于 300m^2/g 的高比表面，和高密度的用于吸附的活性中心，这使得在能够比较容易地与活性中心形成氢桥时，向其提供非常高的保水能力。流变级海泡石纳米颗粒的微纤特性使得海泡石成为具有高孔隙率和低表观密度的材料。

[0044] 此外，流变级海泡石具有非常低的阳离子交换容量 (10-20meq/100g)，并且与电解质的交互作用非常弱，这继而导致流变级海泡石几乎不受其所存在介质中盐存在的影响，因此它在广泛的 pH 范围内保持稳定。

[0045] 上述质量的流变级海泡石还可归属于粒度小于 40 微米的流变级绿坡缕石，如由 Engelhard Corporation 公司 (United States) 制造和销售的 ATTAGEL 商品系列（例如 ATTAGEL 40 和 ATTAGEL 50），和 Floridin Company 的 MIN-U-GEL 系列。

[0046] 通常，用于本发明中的纤维状粘土的量以所述组合物纤维状粘土和聚酯组分为基准在约 0.1 至约 40 重量％范围内。如本领域熟知的，所选的具体量将取决于纳米复合材料组合物的预期用途。例如，在薄膜中，尽可能少的使用纤维状粘土是有利的，以保持所期望的光学特性。

[0047] 本文所述方法尤其可用于制备纳米复合材料组合物的“母料”，所述母料包含较高浓度的纤维状粘土，通常为 15-30 重量％。所述母料接着可与附加聚酯（掺合）和任选的其它成分混合，以制得包含所期望的较低浓度纤维状粘土的树脂组合物。选择掺合比率，使得最终产品中存在所期望含量的分散填料颗粒。例如，可使用包含按重量计 30％的纤维状粘土的纳米复合材料组合物母料。接着，如果需要具有 3 重量％纤维状粘土的组合物，则可通过将 1 重量份的 30％母料与 9 重量份的“纯”聚酯熔融混合，即掺合比率为 9 份附加聚合物比 1 份母料，制得包含 3 重量％纤维状粘土的组合物。约 0.5-20 份附加聚合物或可聚合材料比 1 份母料的掺合比率，尤其是约 1-10 ：1，或甚至约 2-6 ：1 的掺合比率通常是合适的。这可便利地通过将组分熔融并且将它们混合，或通过形成干混物，然后加热并且熔融混合来完成。熔融混合期间，还可加入其它成分以形成最终所需组合物。

[0048] 基于纤维状粘土和聚酯组分的重量，纳米复合材料中纤维状粘土的量优选为约 0.1 至约 35 重量％。在一些实施方案中，纤维状粘土的含量介于（并且任选地包括）下列任何两个重量百分比之间：0.1、5、10、15、20、25、30、35 和 40。

[0049] 钠盐

[0050] 加入至少一种钠盐，其量基于所述纤维状粘土的重量在约 0.5 至约 12 重量％范围内，其中“基于所述纤维状粘土重量的重量％”定义为 100 乘以钠盐重量，除以纤维状粘土重量；例如 4 克钠盐和 50 克纤维状粘土将为基于所述纤维状粘土重量的 2 重量％的钠盐。在一些实施方案中，钠盐的含量介于（并且任选地包括）下列任何两个重量百分比之间：所述纤维状粘土重量的 0.5、1、3、5、7、9、11 和 12 重量％。适宜钠盐的实例无限制地包括：焦磷酸四钠（“TSPP”）、磷酸三钠（“TSP”，Na_3PO_4）、碳酸钠（Na_2CO_3）、以及它们的混合物。TSPP 可为无水形式 $Na_4P_2O_7$[CAS 登记号 7722-88-5]，或水合形式“TSPP 十水合物”$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$[CAS 登记号 13472-36-1]。它可以原接收的状态使用（薄片），或根据需要研磨成粉末。

[0051] 聚酯

[0052] 下面描述适用于本文所述方法中的线性聚酯低聚物和聚酯聚合物。聚酯聚合物的分子量将取决于最终组合物的最终用途。通常，数均分子量（M_n）将为约 12,000 至约 50,000。

[0053] 线性聚酯低聚物包括例如线性聚酯的低聚物和可聚合聚酯单体的低聚物。例如，当被实施以移除甲酯或羧基时，对苯二甲酸二甲酯或对苯二甲酸与乙二醇的反应通常获得对苯二甲酸二（2- 羟基乙基）酯和多种低聚物的混合物：对苯二甲酸二（2- 羟基乙基）酯的低聚物、对苯二甲酸一（2- 羟基乙基）酯的低聚物（其包含羧基）、和能够进一步扩链的聚酯低聚物。通常，此类低聚物将具有约 20 或更低，更典型约 10 或更低的平均聚合度（平均单体单元数）。所述线性聚酯低聚物可以聚酯聚合物制备过程的副产物形式获得（参见例如 S. Hansen 和 K. B. Atwood 的“Polyester Fibers”，Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology，John Wiley & Sons，A. Seidel 编辑，第 5 版，第 20 卷，1-31(2006)）。或者，它们可经由例如如 David E. Nikles、Medhat S. Farahat 在“New Motivation for the Depolymerization Products Derived from Poly(Ethylene Terephthalate)(PET)Waste：a Review”(Macromolecular. Materials and Engineering，290，13-30(2005)) 中所述的醇解，或经由糖解（参见例如“Kinetics of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) melts”，J. R. Campanelli，M. R. Kamal 和 D. G. Cooper，Journal of Applied Polymer Science，54(11)，1731-40(1994)），通过聚酯聚合物降解（加热分解）制得。

[0054] 由这些方法获得的线性聚酯低聚物可能具有宽分子量分布，并且可能包含显著量的单体物质。在本文所述方法中，线性聚酯低聚物还可通过将单体物质（例如乙二醇、二羟基对苯二酸）加入到聚酯聚合物和纤维状粘土的混合物中，然后熔融混合而就地制得。

[0055] 聚酯（其具有大部分或全部酯连接基）通常衍生自一种或多种二元羧酸和一种或多种二醇。它们还可由可聚合的聚酯单体或由大环或线性聚酯低聚物制得，如共同未决的美国专利申请 11/312068 中所述，将所述文献全文以引用方式并入本文。

[0056] 用于实施本文所述发明的聚酯可以是无定形的、结晶的、半结晶的、各向异性的（即液晶）、或各向同性的，或可包含这些形态的混合物。最适用于实施本发明的聚酯包括各向同性的热塑性聚酯均聚物和共聚物（嵌段的和无规的）。

[0057] 由包含二醇和烃基二酸或此类二酸的酯的反应混合物制备聚酯是本领域熟知的，如 A. J. East、M. Golden 和 S. Makhija 在“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”(John Wiley & Sons，J. I. Kroschwitz 执行编辑，M. Howe-Grant 编辑，第 4 版，

(1996),第 19 卷,609-653) 中所述。其中适宜的二酸 (和它们相应的酯) 是选自下列的那些 :对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、环己烷二甲酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、1,12- 十二烷二酸、富马酸、马来酸、以及它们的衍生物,如二甲基酯、二乙基酯、或二丙基酯。

[0058] 可用作二醇组分的一些二醇代表性实例包括乙二醇、1,3- 丙二醇、1,2- 丙二醇、2,2- 二乙基 -1,3- 丙二醇、2,2- 二甲基 -1,3- 丙二醇、2- 乙基 -2- 丁基 -1,3- 丙二醇、2- 乙基 -2- 异丁基 -1,3- 丙二醇、1,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、2,2,4- 三甲基 -1,6- 己二醇、1,2- 环己烷二甲醇、1,3- 环己烷二甲醇、1,4- 环己烷二甲醇、2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇、异山梨醇、萘二酚、联苯二酚、二甘醇、三甘醇、间苯二酚、对苯二酚、叔丁基对苯二酚、以及作为二醇或多元醇与环氧烷烃的反应产物的较长链的二醇和多元醇如聚四亚甲基醚二醇。还可使用这些物质的烷基取代形式和氯取代形式。

[0059] 适用于本发明的聚酯还可直接由包含可聚合聚酯单体的反应混合物制得。所述可聚合聚酯单体的某些代表性实例包括羟基酸如羟基苯甲酸、羟基萘甲酸和乳酸 ;对苯二甲酸双 (2- 羟基乙基) 酯、对苯二甲酸双 (4- 羟基丁基) 酯、萘二甲酸双 (2- 羟基乙基) 酯、间苯二甲酸双 (2- 羟基乙基) 酯、对苯二甲酸双 [2-(2- 羟基乙氧基) 乙基] 酯、间苯二甲酸双 [2-(2- 羟基乙氧基) 乙基] 酯、对苯二甲酸双 [(4- 羟基甲基环己基) 甲基] 酯、和间苯二甲酸双 [(4- 羟基甲基环己基) 甲基] 酯、对苯二甲酸单 (2- 羟基乙基) 酯、磺基间苯二甲酸双 (2- 羟基乙基) 酯、和丙交酯。还可使用这些物质的烷基取代形式和氯取代形式。

[0060] 聚酯聚合物还可直接由包含大环聚酯低聚物的反应混合物制得。适宜大环聚酯低聚物的实例无限制地包括下列的大环聚酯低聚物 :对苯二甲酸 1,4- 丁二醇酯 (CBT) ;对苯二甲酸 1,3- 丙二醇酯 (CPT) ;对苯二甲酸 1,4- 环己二甲醇酯 (CCT) ;对苯二甲酸乙二醇酯 (CET) ;2,6- 萘二甲酸 1,2- 乙二醇酯 (CEN) ;对苯二甲酸和二甘醇的环酯二聚体 (CPEOT) ;以及包含两种或更多种上述结构重复单元的大环共低聚酯。还可使用这些物质的烷基取代形式和氯取代形式。

[0061] 所述聚酯可以是支链或非支链的,并且可以是均聚物或共聚物,或包含至少一种此类均聚物或共聚物的聚合物共混物。

[0062] 具体的聚酯实例无限制地包括聚 (对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)、聚 (对苯二甲酸 1,3- 丙二醇酯)(PPT)、聚 (对苯二甲酸 1,4- 丁二醇酯)(PBT)、具有聚 (对苯二甲酸 1,4- 丁二醇酯) 和聚 (四亚甲基醚) 二醇嵌段的热塑性弹性体聚酯 (以商品名 HYTREL® 购自 E.I.du Pont de Nemours & Co., Inc.(Wilmington, DE,19898 USA))、聚 (对苯二甲酸 1,4- 环己二甲醇酯)(PCT)、和聚乳酸 (PLA)。

[0063] 聚酯组分为约 0 至约 99 重量 % 的线性低聚物和约 100 至约 1 重量 % 的聚酯聚合物。在一些实施方案中,线性低聚物的含量介于 (并且任选包括) 下列任何两个聚酯组分重量百分比之间 :0、5、10、13、15、17、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95 和 99。在一些实施方案中,所述聚酯聚合物的含量介于 (并且任选包括) 下列任何两个聚酯组分重量百分比之间 :100、95、90、87、85、83、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5 和 1。

[0064] 熔融混合加工条件

[0065] 在本文所述方法中,形成包含纤维状粘土、至少一种钠盐、至少一种聚酯聚合物、和任选的至少一种线性聚酯低聚物的混合物。所述混合物被熔融混合 (即将剪切应力施

加到熔融混合物上），并且任选经历固相聚合反应以提高聚酯分子量。可使用典型的用于分批或连续方式熔融混合热塑性塑料的加工设备。此类设备的实例无限制地包括捏合机（例如购自 Buss AG(Pratteln, Switzerland) 的 Buss 混炼捏合机）、挤出机（单螺杆、双螺杆、多螺杆）、Banbury®密炼机、Farrel®连续密炼机 (Banbury®和 Farrel®是 Farrel Corporation(Ansonia,Connecticut,USA) 的注册商标）等。通常使用双螺杆挤出机，如购自 Werner & Pfleiderer(现为 Coperion Werner & Pfleiderer GmbH & Co.KG(Stuttgart, Germany) 一部分）的 ZSK 机器。为使用双螺杆挤出机处理，螺杆设计包括典型的聚酯加工操作 :运送、熔融、混合、均化、分散体、脱挥发（即脱气）、捻股和制粒。最佳混合强度取决于混合时的密炼机构型、温度、组合物等，并且易于由本领域技术人员确定。

[0066] 可以多种不同方式将纳米复合材料成分导入到挤出机中。可将成分混合物一次性进料到后进料口中。在一些实施方案中，可将不同的成分进料到不同的进料口中（“阶段进料”;例如，将一种成分进料到一个进料口中，将两种其它成分进料到另一个进料口中）。在其它实施方案中，可将任何单独组分进料（线性聚酯低聚物、聚酯聚合物、纤维状粘土、钠盐、任选成分）分成两个或更多个物流，并且进料到多个进料口中（“分流进料”）。在其它实施方案中，可使用阶段进料和分流进料方法。

[0067] 在另一个实施方案中，可使用两个或更多个串联挤出机，每一个实施一个或多个混合步骤。作为另外一种选择，可将还被称为挤出机“输出物”的一些或全部挤出组合物通过相同挤出机再进料一次或多次以制得最终组合物。

[0068] 根据具体组合物即具体的材料和相对量来调节挤出条件。例如，根据线性聚酯低聚物浓度和加入时低聚物为固体还是熔融物，需要调节挤出温度来保持足够的熔融强度。此类考虑因素是本领域操作人员熟知的，并且易于适用于不同的组合物。

[0069] 所得纳米复合材料中聚合物材料的分子量可通过许多已知方法中的任一种，或通过任何这些方法的组合来提高，所述方法如链延长、反应挤出、挤出掺合、固态聚合或退火、在惰性气流下退火、真空退火、在熔融反应器中掺合等。此类提高分子量的方法的产率由于线性聚酯低聚物上存在端基而增大。通常采用固态聚合（“SSP”，还称为“固相聚合反应”）（参见例如 A.East 的“Polyesters,Thermoplastic”,Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,John Wiley & Sons,A.Seidel 编辑，第 5 版，第 20 卷，31-95(2006)）。

[0070] 将与纳米复合材料组合物熔融混合的任选成分

[0071] 纳米复合材料可包含附加成分，包括但不限于稳定剂、抗氧化剂、增韧剂、颜料、其它填料、增塑剂、润滑剂、脱模剂、阻燃剂、和其它聚合物。

[0072] 可以多种方式制备包含除了聚酯和纤维状粘土以外的成分的纳米复合材料组合物。采用本文所述方法，可制得具有高浓度纤维状粘土的聚酯纳米复合材料母料，然后通过熔融混合与附加聚酯掺合，接着与所期望的附加成分熔融混合（方法 A）。可供选择并且更经济地，可简单地使母料与附加聚酯以及所期望的附加成分一次性熔融混合（方法 B）。在另一变型（方法 C）中，可在所期望的最终纤维状粘土浓度下制得聚酯纳米复合材料，并且在单独步骤中与所期望的附加成分熔融混合，或（方法 D）在制备纳米复合材料时包含所有成分，制得最终组合物。其它变型可将这些方法组合 ;例如可在制备纳米复合材料母料时包含稳定剂，并且在母料与附加聚酯掺合时加入阻燃剂。使用这些或其它方法中的哪一种将取决于众多因素，如经济性和附加成分的特性，并且易于由本领域的普通技术人员决定。例

如，方法 B 比方法 A 更加经济，因为它具有两个工序，而 A 具有三个。方法 D 在某些情况下更便利，例如当附加成分较易挥发或热稳定性不确定时。方法 C 使得制造商在组合物配制方面具有某些灵活性，而使用方法 A 或 B 中的母料，通过使粘土含量易于在宽范围内变化而更加灵活。

[0073] 如果认为合适，由于一种或多种各样原因，可在挤出机的一个或多个下游点处加入成分，而不是加入到后进料口中，所述原因如降低固体如填料的磨损，改善分散，降低设备磨损，降低热较不稳定成分的受热历程，和 / 或降低挥发性成分的蒸发损失。

[0074] 不包含纤维状粘土的固体颗粒填料

[0075] 可在纤维状粘土 / 钠盐 / 聚酯混合物挤出期间加入其它固体填料，或在单独步骤中与所形成的纳米复合材料组合物熔融混合。

[0076] 此类填料必须是细分到足以在熔融混合条件下分散到所述组合物中。通常，所述固体颗粒填料将为已用于热塑性组合物中的材料，如颜料、增强剂和填料。所述固体颗粒填料在其上可具有或不具有涂层，例如胶料和 / 或包衣，以改善固体颗粒填料对组合物中聚合物的粘附性。所述固体颗粒填料可以是有机的或无机的。可用的固体颗粒填料包括矿物质如粘土（不是海泡石和绿坡缕石）、滑石、钙硅石、云母和碳酸钙；各种形式的玻璃，如纤维、磨制玻璃、实心或中空球体；碳，如炭黑、碳纤维、石墨片（膨胀石墨、氧化石墨）、碳纳米管或纳米金刚石；二氧化钛；短纤维、原纤或纤条体形式的芳族聚酰胺；和阻燃剂如氧化锑、锑酸钠、和适宜的不熔性有机化合物。

[0077] 所述固体颗粒物质通常可在例如双螺杆挤出机或 Buss 捏合机中与纳米复合材料熔融混合。然而，还可将所述颗粒物质加入到形成聚酯纳米复合材料的制程中，即加入作为形成的聚合物 / 纤维状粘土 / 线性低聚物 / 钠盐混合物的一部分。它可与纤维状粘土同时加入，然而如果加入大量颗粒物质，则可能增加经历熔融混合过程的材料的粘度，并且应小心不过度增加所述粘度以致材料难以处理。

[0078] 增塑剂

[0079] 可在纤维状粘土 / 线性聚酯低聚物 / 聚酯聚合物挤出期间加入增塑剂，或在单独步骤中与所形成的纳米复合材料组合物熔融混合。

[0080] 增塑剂是加入到聚合物中时通常通过降低其玻璃化转变温度使其更柔韧的化合物。增塑剂通常是具有约 50℃或更低熔点以及 2000 或更低（平均）分子量的化合物或化合物的混合物。通常，所述增塑剂占所述组合物中聚酯重量的 0 至约 5 重量％。具体的可用增塑剂包括数均分子量为约 946 的聚（乙二醇 400）二 -2- 乙基己酸酯和聚（乙二醇）二月桂酸酯。

[0081] 增韧剂

[0082] 可在纤维状粘土 / 线性聚酯低聚物 / 聚酯聚合物挤出期间加入增韧剂，或在单独步骤中与所形成的纳米复合材料组合物熔融混合。

[0083] 用于使聚合物增韧的材料是熟知的。该领域许多参考文献中的两个实例是“Polymer Blends”- 第 2 卷 :Performance(D.R.Paul 和 C.B.Bucknall 编辑，John Wiley & Sons,2000) 和“Rubber-toughened Plastics”(Advances in Chemistry，系列号 222)(C.K.Riew 编辑，American Chemical Society,1989)。

[0084] 本发明组合物中的一种任选成分是聚合物增韧剂。它是聚合物，通常为弹性体或

具有一般＜ 200℃，优选＜ 150℃的较低熔点，它具有与之连接的可与聚酯（和任选存在的其它聚合物）反应的官能团，如共同未决的美国专利申请 11/312065 中所述，将所述文献全文以引用方式并入本文。包含官能团的聚合物增韧剂含量通常为约 1 至约 20％，基于所述聚酯的重量。适宜增韧剂的实例包括美国专利 4,753,980 中所列出的那些，如乙烯、丙烯酸乙酯或丙烯酸正丁酯、和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物，由此将所述文献以引用方式并入。

[0085] 所述聚合物增韧剂通常将包含约 0.5 至约 20 重量％的包含官能团的单体，通常包含约 1.0 至约 15 重量％，或甚至约 7 至约 13 重量％的包含官能团的单体。

[0086] 其它聚合物

[0087] 可在纤维状粘土 / 线性聚酯低聚物 / 聚酯聚合物挤出期间加入其它聚合物，或在单独步骤中与所形成的纳米复合材料组合物熔融混合。

[0088] 所述聚酯纳米复合材料可与多种其它聚合物共混，如共同未决的美国专利申请 11/642182 中所述，将所述文献全文以引用方式并入本文。此类其它聚合物包括烯烃均聚物和共聚物、热塑性聚氨酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯共聚物、液晶聚合物、氟化聚合物、聚酰胺、聚酰亚胺、聚苯硫醚、聚苯醚、聚砜、聚醚砜、橡胶、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、萜烯树脂、聚缩醛、包含苯乙烯的共聚物、苯并呋喃 / 茚共聚物等、以及它们的组合。

[0089] 环氧化物或树脂

[0090] 另一类其它成分是环氧化物或树脂。据信，在某些情况下，环氧化物或树脂稳定熔融粘度，和 / 或改善所述组合物的颜色稳定性。此类化合物或树脂通常具有小于约 1000 的平均分子量。该环氧材料的含量通常占总组合物的 0 至约 1.0 重量％。它可在纤维状粘土 / 线性聚酯低聚物 / 聚酯聚合物挤出期间加入，或在单独步骤中与所形成的纳米复合材料组合物熔融混合。

[0091] 可用环氧化物或树脂的实例无限制地包括 Epon® 1002F、1009F 或 1031(Resolution Performance Products(Houston, Texas)) ; 和 Araldite® GT7099 或 GT6099(Huntsman Advanced Materials Americas Inc.(Los Angeles, California))。

[0092] 水解稳定剂

[0093] 可在纤维状粘土 / 线性聚酯低聚物 / 聚酯聚合物挤出期间加入水解稳定剂，或在单独步骤中与所形成的纳米复合材料组合物熔融混合。

[0094] 所述聚酯纳米复合材料可用有效量的任何水解稳定添加剂稳定，尤其是在它用于形成单丝时。所述水解稳定添加剂可以是增加聚酯纳米复合材料水解降解稳定性的任何已知材料。水解稳定添加剂的实例可包括 :重氮甲烷、碳二亚胺、环氧化物、环状碳酸酯、噁唑啉、氮丙啶、烯酮亚胺、异氰酸酯、烷氧基封端的聚亚烷基二醇等，如共同未决的美国专利申请 11/642182 中所述，将所述文献全文以引用方式并入本文。

[0095] 一般来讲，水解稳定添加剂的用量为基于所述聚酯纳米复合材料的 0.1 至 10.0 重量％。所述水解稳定添加剂的用量通常在 0.2 至 4.0 重量％范围内。

[0096] 其它添加剂

[0097] 可在纤维状粘土 / 线性聚酯低聚物 / 聚酯聚合物挤出期间加入其它添加剂，或在单独步骤中与所形成的纳米复合材料组合物熔融混合。根据所期望最终应用的需要，将热塑性塑料中的通常所用量的此类成分加入到本发明组合物中。此类材料的实例无限制地包

括抗氧化剂、润滑剂、脱模剂、阻燃剂、（涂料）粘附促进剂、热稳定剂、紫外线吸收剂、紫外线稳定剂、加工助剂、蜡、颜色稳定剂、颜料、成核剂、染料、去光剂如二氧化钛和硫化锌、防结块剂如二氧化硅、抗静电剂、增白剂、氮化硅、金属离子多价螯合剂、防污剂、硅油、表面活性剂、拒垢剂、粘度调节剂、和锆酸。

[0098] 应当了解，任何成分和／或成分量可与本文任何其它成分和／或成分量组合。

[0099] 用于制备聚酯纳米复合材料组合物的本文所述方法还可与附加成型流程整合，例如将产品直接进料到或与附加聚合物物流一起直接进料到附加的形成装置如挤出机中，挤出形成成型的制品，所述制品包括但不限于单丝、复丝、薄膜、片材、粒料和管材。一个实例是用于制备单丝的整合连续方法，其中将挤出机的输出物直接进料到长丝挤出机中，或与附加聚合物物流一起进料到长丝挤出机中。

[0100] 用途

[0101] 包含由本发明制得的纳米复合材料组合物的制品可由本领域已知的任何方法制得，如但不限于注塑方法、挤出方法、热成型方法、溶液流铸方法、或薄膜吹塑方法。它们尤其可用于外观部件、包装、单丝、以及其中通常使用工程塑料的其它应用中。

[0102] 外观部件

[0103] 本文所述组合物（通常在存在附加任选成分时）尤其可用作“外观部件”，所述外观部件是其中重要的是表面外观的部件。此类部件包括机动车车身板如挡泥板、仪表板、发动机罩、油箱盖以及其它外部部件；内部机动车板；机动车照明器具（例如仪表前盖）；装置（例如冷藏机、洗碗机、洗衣机、衣物烘干机、食品搅拌器、吹风机、煮咖啡机、烤面包片机、和照相机）部件，如手柄、控制面板、底盘（壳）、洗衣机盆和外部部件、内部或外部冷藏机板、以及洗碗机前部或内部板；电动工具外壳，如电钻和电锯；电子柜和外壳，如个人计算机外壳、打印机外壳、周边外壳、服务器外壳；用于交通工具的外部和内部板，所述交通工具如火车、拖拉机、割草机、货车、雪地机动车、飞行器和船只；用于建筑的装饰性内部板；家具，如办公室用和／或家用椅子和桌子；以及电话和其它电话设备。如上所述，这些部件可被涂漆，或它们可不涂漆，保持所述组合物的颜色。

[0104] 非外观部件

[0105] 也可用这些组合物制备非外观部件。这些是其表面外观不是关键性的部件。此类部件包括现用通称的工程热塑性塑料制得的那些，尤其是填充材料的那些，所述材料旨在增强所述组合物的物理特性，如硬度、韧性和拉伸强度。实例包括但不限于电连接器、配电箱或熔断器的覆盖件、水箱支撑件、印刷电路板、插塞、开关、键盘组件、小型电动马达组件、分配器顶盖、线轴、线圈架、转子、雨刮器臂、头灯座架、其它配件、和传送带连接件。

[0106] 当至少一种聚酯为热塑性弹性体时，将发现所述纳米复合材料可用于涉及某些重复机械运动形式的应用中，如弯曲、挠曲、推挤、旋转、脉冲、撞击或再绕，因为它们具有所期望的优异的强度、韧性、柔韧性和变形回复性的组合（参见前面引用的 East 的文献）。用途实例包括但不限于液压软管、有轨车联轴器、脱模粘结剂、汽车真空控制管材、门锁缓冲器、有轨电车减震器、耳机；特种纤维、薄膜、和片材；套筒、机动车减震器、用于有轨电车的隔板、螺纹塑性管材、铁路牵伸齿轮、汽车电子摇窗传动带、CVJ 护罩、休闲鞋、导电橡胶、线缆涂层、能量管理装置、电话听筒芯线、压缩弹簧垫、线缆夹、手枪皮套、传动束带、漏气保用轮胎嵌件、和医用薄膜。

[0107] 包装

[0108] 由本文所述方法制得的纳米复合材料组合物可形成成型的制品，所述制品可用于包装应用中，如薄膜、片材、容器、隔膜、层压体、粒料、包衣和泡沫。制品可经由本领域已知的任何方法制得，所述方法如但不限于注塑方法、（共）挤出方法、热成型方法、溶液流铸方法、层压方法、和薄膜吹塑方法。所述制品可为注坯拉伸吹塑模制瓶。

[0109] 包含由本文所述方法制得的纳米复合材料组合物的制品实例无限制地包括用于食品、个人护理（健康和卫生）用品和化妆品的包装。包装是指整个包装或包装组件。包装组件实例包括但不限于包装膜、衬里、收缩袋、收缩包裹；托盘，如但不限于“CPET”（结晶对苯二甲酸乙二醇酯）托盘，包括但不限于冷冻食品托盘；托盘/容器组合件、可替换和不可替换的顶盖、封盖和饮料瓶颈。所述包装可为适用于具体应用的任何形式，如罐、盒、瓶、广口瓶、袋、化妆品包装、或闭口式管。食品包装的其它实例无限制地包括用于例如果汁和运动饮料的热灌装瓶和广口瓶；以及用于例如蔬菜、汤羹、罐装焖炖食品、肉类和菜豆的塑性罐。

[0110] 所述包装可经由本领域已知的任何方法塑成，所述方法如但不限于挤出、共挤出、热成型、注塑、层压、或吹塑。

[0111] 用于个人护理用品和化妆品的包装的某些具体实例包括但不限于用于食品以及用于处方和非处方胶囊和药丸的瓶、广口瓶和顶盖；用于眼、耳、鼻、喉、阴道、泌尿道、直肠、皮肤、和毛发接触的溶液、霜膏、洗剂、粉末、洗发剂、调理剂、除臭剂、止汗剂和悬浮液；和唇用产品。

[0112] 单丝纤维和复丝

[0113] 聚合物单丝可用作橡胶制品、渔线、牙刷刷毛、漆刷刷毛等的强化材料。此外，由单丝制得的织造织物用于例如工业束带和造纸机网毯。聚（对苯二甲酸乙二醇酯）（“PET”）长丝也用于工业应用中，如轮胎帘布、复合材料、束带、和纺织物。

[0114] 可采用本领域熟知的用于制备复丝聚酯纱线的典型方法，制备包含本文所述聚酯纳米复合材料的复丝（参见例如 Reese, Glen 的“Polyesters, Fibers”(Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc. (2002)，第3卷，652-678)；美国专利 3,409,496、4,933,427、4,929,698、5,061,422、5,277.858；英国专利 1,162,506)。纺织用长丝纱线是在高速下制得的连续纱线，并且用于具有丝状美观性的织物。工业长丝纱线用于橡胶强化材料和高强度工业织物。

实施例

[0115] 本发明将在下面的实施例中得到进一步阐述。应当理解，尽管这些实施例说明了本发明的优选实施方案，但仅是以例证的方式给出的。通过上述论述和这些实施例，本领域的技术人员可确定本发明的必要特征，并且在不脱离本发明的实质和范围的前提下，可对本发明进行各种变化和修改以适应多种用途和条件。

[0116] 缩写的含义如下：“bk”是指一个或多个断裂，“h”是指一小时或数小时，“IV”是指特性粘度，“kg”是指一千克或数千克，“lb”是指一磅或数磅，“MB”是指一种或多种母料，“mm”是指一毫米或数毫米，“MPa”是指一兆帕斯卡或数兆帕斯卡，“N”是指一牛顿或数牛顿，“PET”是指聚（对苯二甲酸乙二醇酯），“pph”是指一磅或数磅每小时，“RPM”是指每分

钟转数，“SD”是指标准偏差，“TSP”是指磷酸三钠，“TSPP”是指焦磷酸四钠，并且“重量%”是指重量百分比。

[0117] 材料

[0118] 线性PET低聚物作为PET制造过程的副产品购自E I.du Pont de Nemours & Co., Inc.(Wilmington,Delaware,USA)。通过萃取到丙酮中并且气相色谱分析测得，所述材料包含5.2%的游离二醇。由基质辅助激光解吸/电离质谱法（“MALDI”）表征示出，所述聚酯是4%的单体（即对苯二甲酸二(2-羟基乙基）酯）、95%的聚合度为2至14的低聚物、和1%的聚合度大于14的低聚物。

[0119] Crystar®3905 PET均聚物(IV＝0.62)和Crystar®5005 PET均聚物(IV＝0.85)购自E.I.du Pont de Nemours & Co., Inc.(Wilmington,Delaware,USA)。9506等级的PET均聚物(IV＝0.95)购自M&G Polymers USA LLC(Houston,Texas,USA)。

[0120] TSP和TSPP十水合物购自Aldrich Chemical Company(Milwaukee,Wisconsin,USA)。无水TSPP购自BHS Marketing(Salt Lake City,Utah,USA)。碳酸钠购自EMD Chemicals(Gibbstown,New Jersey,USA)。

[0121] Pangel®S-9海泡石购自EM Sullivan Associates,Inc.(Paoli,Pa,USA)，其为制造商Tolsa SA.(Madrid 28001,Spain)的分销商。Pangel®S-9为具有未改性表面的流变级海泡石。

[0122] 脱模剂Licowax®PE520聚乙烯蜡购自Clariant(Muttenz,Switzerland)。

[0123] Irganox®1010抗氧化剂购自Ciba Specialty Chemicals(Basel,Switzerland)。

[0124] 表征方法。

[0125] 在室温下，由Goodyear R-103B方法，测定聚酯聚合物的特性粘度，所述聚酯聚合物的浓度为0.5g/100mL 50 ： 50重量%的三氟乙酸：二氯甲烷酸性溶剂体系。

[0126] 在Nissei 3000注塑机上，以265-280℃的温度和120℃的模塑温度，由干燥的聚酯纳米复合材料树脂模制ISO 1A多用途条块(4mm厚)。根据ISO 527方法，以5mm/min的延伸速率测定模塑条块的拉伸特性。每个条件下测定最少5个条块。

[0127] 样品制备

[0128] 母料

[0129] 除非另外指明，使用30mm Werner & Pfleiderer 13-筒双螺杆挤出机(Coperion Werner & Pfleiderer GmbH & Co.KG(Stuttgart,Germany))来制备聚酯纳米复合材料母料。以表中所列量将所述钠盐混入到Pangel®S-9海泡石、干燥Crystar®PET粒料和（当存在时）线性PET低聚物的组合中。使用两个单独的校准过的重量损失喂料机（钠盐、海泡石和低聚物薄片使用K-Tron T-35 Twin-Screw；而PET粒料使用K-Tron S-200(K-Tron International(Pitman, New Jersey, USA))，将成分同时加入到挤出机的后进料口中。如表中所示，首先在聚乙烯袋中将适宜量的钠盐、海泡石(20重量%）和（当存在时）低聚物(16重量%）共混在一起，然后加入到K-Tron T-35喂料机中。料筒温度在240至280℃范围内，并且螺杆转速为300RPM。使用45度-1/8英寸(3.2mm)单孔模头。将所得股段在水浴中骤冷，用Conair 304造粒机(The Conair Group,Inc.(Pittsburgh,Pennsylvania,USA))造粒。

[0130] 然后在具有循环氮气的烘箱(Blue M 336型，General Signal Co.）中将树脂固

相聚合。温度在 3h 内从室温升至 235℃，然后保持恒定 24h。然后关闭加热器，并且将粒料在冷却后取出。

[0131] 与附加 PET 掺合以获得所期望的树脂组合物

[0132] 然后在聚乙烯袋中将这些固相聚合母料粒料与干燥的 Crystar®PET、Licowax® PE520(Clariant)、和 Irganox®1010 干燥共混，制得聚酯纳米复合材料，所述材料具有最终 3 重量%浓度的海泡石、1 重量%浓度的 Licowax®、和 0.25 重量%浓度的 Irganox®1010。接着用单个 K-Tron S-200 喂料机将这些干燥共混物中的每一种以 30pph(13.6kg/h) 流量进料到螺杆转速为 250RPM 的 30mm Werner & Pfleiderer 13- 筒双螺杆挤出机的后进料口中。料筒温度设定为 270℃。使用 3/16 英寸 (4.8mm) 单孔模头。将所得股段在水浴中骤冷，用 Conair 304 造粒机造粒。接着干燥所得粒料。

[0133] 在所述实施例中，所有份数均为重量份。

[0134] 实施例 1-2，比较实施例 A

[0135] 实施例 1 和 2 示出由包含海泡石和 TSPP 十水合物粉末的母料制备聚酯纳米复合材料。在比较实施例 A 中，由不包含 TSPP 十水合物的母料制备对照聚酯纳米复合材料。

[0136] 如上所述，使用 Crystar®3905 PET 用于两种母料，并且掺合，并且使用 TSPP 十水合物作为钠盐，制得纳米复合材料树脂和测试条块。将 TSPP 十水合物以研磨粉末形式导入，使用 Reitz 锤磨机 (12,000RPM,1/16 英寸 (1.59mm) 模孔筛)，由原接收薄片研磨出所述粉末。所述母料包含 16 重量%的线性低聚物和 20 重量%的海泡石。实施例的母料总混合速率为 20lb/h(9.1kg/h)，而比较实施例 A 的母料总混合速率为 30lb/h(13.6kg/h)。测试条块的组成和拉伸特性示于表 1 中。拉伸测试结果示出，加入 TSPP 十水合物后，拉伸强度和断裂伸长率显著单调提高，模量无显著变化。

[0137] 表 1

[0138]

实施例	研磨的 TSPP 十水合物浓度，海泡石重量%	拉伸强度，MPa（SD）	断裂应变，%（SD）	模量，MPa（SD）
比较实施例 A	0	47.9 (0.8)	1.36 (0.05)	3863 (116)
实施例 1	1	56.5 (4.7)	1.70 (0.17)	3809 (109)
实施例 2	5	61.1 (3.9)	1.95 (0.17)	3659 (145)

[0139] 实施例 3-4，比较实施例 B

[0140] 实施例 3 和 4 示出由包含海泡石和 TSPP 十水合物薄片（即未研磨）的母料制备聚酯纳米复合材料。在比较实施例 B 中，由不包含 TSPP 十水合物的母料制备对照聚酯纳米复合材料。

[0141] 如上所述，使用 Crystar®3905 PET 用于两种母料，并且掺合，并且使用 TSPP 十水合物作为钠盐，制得纳米复合材料树脂和测试条块，不同的是 TSPP 十水合物以原接收到的较大薄片形式导入，而不是以研磨过的粉末形式导入。所述母料包含 16 重量%的线性低聚物和 20 重量%的海泡石。此外，所述母料混合挤出机使用具有过滤网组合的模头，采用 20 和 40 目的筛网，包围过滤效率为平均 7 微米、绝对 10 微米的 Dynalloy®过滤介质 X5(Pall Inc.)。母料总混合速率为 20pph(9.1kg/h)。测试条块的组成和拉伸特性示于表 2 中。表

2 中的拉伸测试结果示出，加入 TSPP 十水合物后，拉伸强度和断裂伸长率显著单调提高，模量无显著变化。

[0142] 表 2

[0143]

实施例	TSPP 十水合物薄片浓度（海泡石的重量%）	拉伸强度，MPa（SD）	断裂应变，%（SD）	模量，MPa（SD）
比较实施例 B	0	45.3 (4.9)	1.29 (0.17)	3789 (193)
实施例 3	1	50.1 (4.8)	1.48 (0.17)	3761 (152)
实施例 4	5	61.2 (3.4)	1.93 (0.176	3753 (71)

[0144] 实施例 5-10，比较实施例 C

[0145] 实施例 5-10 是由包含海泡石和 TSPP 十水合物薄片（即未研磨）或粉末的母料制备聚酯纳米复合材料的附加实施例。在比较实施例 C 中，由不包含 TSPP 十水合物的母料制备对照聚酯纳米复合材料。

[0146] 如上所述，使用 Crystar® 3905 PET 用于两种母料，并且掺合，并且使用 TSPP 十水合物作为钠盐，制得树脂和测试条块。如表 3 中所示，以研磨过的粉末或薄片形式导入含量为 5、7.5 或 10 重量%（基于海泡石）的 TSPP 十水合物。所述母料包含 16 重量%的线性低聚物和 20 重量%的海泡石。母料总混合速率为 40pph(18.2kg/h)。表 3 中的拉伸测试结果表明，无论 TSPP 十水合物的物理形式如何，加入 TSPP 十水合物后，拉伸强度和断裂伸长率显著提高，模量无显著变化。

[0147] 表 3

[0148]

实施例-	TSPP 十水合物重量%（基于海泡石）	TSPP 十水合物状态	拉伸强度，MPa（SD）	断裂应变，%（SD）	模量，MPa（SD）
比较实施例 C	0		41.8 (3.0)	1.13 (0.11)	3975 (254)
实施例 5	5	研磨过的	55.9 (8.0)	1.65 (0.30)	3812 (90)
实施例 6	7.5	研磨过的	60.6(2.3)	1.85 (0.06)	3771 (147)
实施例 7	10	研磨过的	58.9 (5.6)	1.73 (0.23)	3919 (55)
实施例 8	5	未研磨的	58.5 (2.1)	1.73 (0.08)	3796 (147)
实施例 9	7.5	未研磨的	56.3 (2.8)	1.65 (0.10)	3814 (58)
实施例 10	10	未研磨的	57.7 (7.1)	1.73 (0.28)	3847 (84)

[0149] 实施例 11，比较实施例 D

[0150] 实施例 11 示出将 TSPP 十水合物加入到没有添加线性低聚物的聚酯纳米复合材料组合物中获得的性能改善。在比较实施例 D 中，由不包含 TSPP 十水合物并且没有添加线性低聚物的母料制得的对照聚酯纳米复合材料。依照与上文相同的步骤。母料总混合速率为 40pph(18.2kg/h)。

[0151] 表 4

[0152]

实施例-	TSPP 十水合物重量%（基于海泡石）	TSPP 十水合物状态	拉伸强度，MPa（SD）	断裂应变，%（SD）	模量，MPa（SD）
比较实施例 D	0		48.1 (2.4)	1.38 (0.09)	3768 (154)
实施例 11	5	研磨过的	71.3 (1.0)	2.53 (0.11)	3738 (91)

[0153] 实施例 12-21，比较实施例 D 和 E

[0154] 实施例 12 至 20 示出 PET 分子量和钠盐类型对纳米复合材料特性的影响。

[0155] 如上所述制得树脂和测试条块，不同的是当使用时，TSPP 十水合物以原接收的薄片形式导入，如表 5 中所示导入 0 或 16 重量%的低聚物，母料总混合速率为 40pph(18.2kg/h)，使用如表 5 中所示的一定范围的钠盐：TSPP 十水合物、磷酸三钠 (TSP) 和碳酸钠 Na_2CO_3，并且用于混合和掺合的 PET 等级为 Crystar® 3905(IV = 0.62) 或 Crystar® 5005(IV = 0.85)（更高分子量的 PET 等级）。在比较实施例 E 中，由包含 Crystar® 5005、16 重量%线性低聚物并且无钠盐的母料制备对照聚酯纳米复合材料。在比较实施例 F 中，由包含 Crystar® 5005、未添加线性低聚物并且无钠盐的母料制备对照聚酯纳米复合材料。

[0156] 表 5

[0157]

实施例	Crystar® PET 级	PET 低聚物浓度（重量%）	海泡石浓度（重量%）	钠盐浓度（重量%，基于海泡石）	盐
比较实施例 E	5005	16	20	0	
实施例 12	5005			5	TSP
实施例 13	5005			4.9	Na_2CO_3
实施例 14	5005			6.1	TSPP 十水合物
实施例 15	5005			5	TSPP 十水合物
实施例 16	3905			5	TSPP 十水合物
实施例 17	3905	0	20	5	TSPP 十水合物
实施例 18	5005			5	TSPP 十水合物
实施例 19	5005			6.1	TSPP 十水合物
实施例 20	5005			5	TSP
实施例 21	5005			4.9	Na_2CO_3
比较实施例 F	5005			0	

[0158] 如表 6 中所示，使用较高分子量等级的 Crystar® 5005 造成拉伸测试期间韧性断裂（即条块折断），而不是使用 Crystar® 3905 时观察到的脆性断裂。因此，应变断裂以两种方式报告：以脆性断裂方式断裂的条块的平均应变断裂（即当由于样本随着测试仪持续增加钳口距离而断裂，应力降至零时；用伸长仪测定该情况下的应变），和以韧性断裂方式断裂的条块的平均标称应变断裂（即测试仪持续增加钳口距离，应力降至有限值时；由钳

口间隔测定应变断裂）。此外，将断裂平均总能量计算为应力－应变曲线下的面积。结果表明，在 16％低聚物和无低聚物下，每一种盐有效地增加应变和断裂总能量。

[0159] 表 6

[0160]

实施例	断裂的条块#（5 次测试中）	屈服应力，MPa（SD）	屈服应变％（SD）	拉伸强度，MPa（SD）	断裂应力，MPa（SD）	断裂应变％（SD）	标称断裂应变，％（SD）	模量，MPa（SD）	断裂总能量，N*mm（SD）
比较实施例 E	0	****	****	64.0 (10.5)	63.8 (10.5)	2.62 (1.28)	****	3596 (152)	2,196 (1.800)
实施例 12	4	76.8 (0.4)	4.11 (0.07)	71.6 (11.6)	68.3 (9.7)	1.54	8.38 (0.72)	3672 (70)	10,669 (5.667)
实施例 13	0	****	****	76.3 (4.7)	76.3 (4.7)	3.60 (1.00)	****	3762 (43)	3,693 (1,509)
实施例 14	5	77.2 (0.3)	4.06 (0.05)	77.2 (0.3)	73.9 (0.8)	****	7.22 (0.25)	3677 (26)	10,388 (686)
实施例 15	3	78.0 (0.7)	4.16 (0.04)	73.7 (5.8)	72.6 (4.8)	2.34 (0.02)	6.47 (0.62)	3707 (81)	5,900 (3,866)
实施例 16	0	****	****	68.7 (5.1)	64.0 (6.0)	2.34 (0.31)	****	3730 (72)	1,798 (407)
实施例 17	0	****	****	73.2 (1.7)	73.2 (1.7)	2.69 (0.22)	****	3867 (190)	2,290 (294)
实施例 18	5	75.0 (0.2)	4.05 (0.02)	75.0 (0.2)	69.2 (1.4)	****	9.55 (0.73)	3580 (76)	14,934 (1,693)
实施例 19	4	75.6 (0.3)	3.97 (0.02)	75.3 (0.6)	68.2 (5.7)	3.19	9.59 (0.92)	3559 (48)	12,675 (5,848)
实施例 20	5	75.8 (0.4)	3.98 (0.06)	75.8 (0.4)	69.6 (1.2)	****	10.07 (0.41)	3638 (188)	16,215 (1,424)
实施例 21	5	77.0 (0.3)	4.07 (0.06)	77.0 (0.3)	73.3 (2.6)	****	7.70 (0.88)	3853 (193)	10,832 (1,692)
比较实施例 F	4	75.8 (0.1)	3.95 (0.03)	75.7 (0.2)	74.5 (0.9)	3.02	6.20 (0.77)	3745 (285)	6,706 (2,697)

[0161] 实施例 22-33

[0162] 实施例 22-33 示出 PET 分子量和钠盐类型对纳米复合材料特性的影响。

[0163] 如上所述制备树脂和测试条块，不同的是以原收到的薄片形式导入 5 重量％（基于海泡石）含量的 TSPP 十水合物或无水 TSPP，不使用低聚物，使用不同分子量等级的 PET(IV ＝ 0.85 或 0.95) 来制备母料和随后的掺合物，并且一些母料在掺合前没有固相聚合。母料总混合速率为 40lb/h(18.2kg/h)。具体条件列于表 7 中（“MB”表示母料）。表 8 中所列的拉伸结果表明，TSPP 十水合物和无水 TSPP 之间无显著功效差异；母料固相聚合反应提高断裂应变，而不影响模量；并且一定 PET 分子量范围可用于母料制备或掺合物，而不显著影响结果。

[0164] 表 7

[0165]

实施例#	掺合树脂 IV	固相? #	MB 螺杆设计（料筒）	MB 树脂 IV	MB TSPP
实施例 22	0.85	否	13	0.85	无水
实施例 23	0.85	否	13	0.85	十水合物
实施例 24	0.85	是	13	0.85	无水
实施例 25	0.85	是	13	0.85	十水合物
实施例 26	0.85	否	13	0.95	无水
实施例 27	0.85	否	13	0.95	十水合物
实施例 28	0.85	是	13	0.95	无水
实施例 29	0.85	是	13	0.95	十水合物
实施例 30	0.95	否	13	0.95	无水
实施例 31	0.95	否	13	0.95	十水合物
实施例 32	0.95	是	13	0.95	无水
实施例 33	0.95	是	13	0.95	十水合物

[0166] 表 8

[0167]

实施例	断裂的条块#（5次测试中）	屈服应力，MPa（SD）	屈服应变，%（SD）	拉伸强度，MPa（SD）	断裂应力，MPa（SD）	断裂应变，%（SD）	断裂标称应变，%（SD）	模量，MPa（SD）	断裂总能量，N-mm（SD）
实施例22	0	***	***	75.4 (4.8)	75.4 (4.8)	3.08 (0.67)	***	3978 (120)	2861 (983)
实施例23	0	***	***	73.1 (7.0)	71.4 (7.0)	2.84 (0.69)	***	3839 (147)	2506 (936)
实施例24	4	75.4 (0.5)	4.08 (0.05)	75.4 (0.4)	73.9 (1.2)	4.93	6.55 (0.28)	3489 (100)	5425 (226)
实施例25	5	76.4 (0.3)	4.16 (0.07)	76.4 (0.3)	71.3 (2.3)	***	9.27 (1.03)	3628 (114)	11427 (2371)
实施例26	5	77.4 (0.8)	3.50 (0.43)	77.4 (0.8)	73.4 (6.3)	***	4.22 (0.34)	3842 (65)	3571 (737)
实施例27	5	77.0 (0.7)	3.13 (0.12)	77.0 (0.7)	75.5 (3.2)	***	3.98 (0.16)	3793 (130)	2943 (215)
实施例28	4	75.4 (0.5)	4.03 (0.05)	73.8 (3.5)	67.6 (3.9)	2.40	7.44 (2.31)	3582 (55)	8147 (5214)
实施例29	5	76.1 (0.5)	3.97 (0.11)	76.1 (0.5)	71.1 (4.6)	***	6.73 (1.98)	3616 (29)	8212 (3906)
实施例30	5	77.7 (0.8)	3.54 (0.36)	77.7 (0.8)	75.4 (4.8)	***	4.26 (0.32)	3746 (145)	3588 (632)
实施例31	4	77.8 (0.5)	3.31 (0.11)	77.0 (1.8)	72.5 (7.5)	2.73	4.11 (0.11)	3844 (126)	3083 (414)
实施例32	5	75.9 (0.4)	4.04 (0.04)	75.9 (0.4)	71.3 (4.4)	***	6.95 (1.79)	3740 (31)	8787 (3634)
实施例33	5	75.8 (0.2)	4.07 (0.03)	75.8 (0.2)	68.3 (3.0)	***	7.98 (1.67)	3668 (64)	10819 (3329)

[0168] 实施例 34-37，比较实施例 G 和 H

[0169] 实施例 34-37 示出 PET 分子量、固相聚合反应、和挤出机料筒长度对纳米复合材料特性的影响。

[0170] 使用如上所述相同的步骤来制备母料。然而，使用 9- 筒 30mm Werner & Pfleiderer 双螺杆挤出机 (Coperion Werner & Pfleiderer GmbH & Co.KG(Stuttgart, Germany))，而不是 13- 筒挤出机。如表 9 中所示，使用不同分子量等级的 PET(IV = 0.85 和 0.95) 来制备母料和掺合物，并且一些母料在掺合前固相聚合。母料总混合速率为 401b/h(18.2kg/h)。导入 5 重量%含量（基于海泡石）的原接收的薄片形式的无水 TSPP。在比较实施例 G 和 H 中，由不包含钠盐并且以相同条件混合的母料制备对照聚酯纳米复合材料。

[0171] 表 10 中的结果表明，在该不同挤出机构型下，加入无水 TSPP 后断裂应变显著改善。

[0172] 表 9

[0173]

实施例#	掺合树脂	固相#	MB 螺杆设计（料筒）	MB 树脂 IV	MB TSPP
实施例 34	0.85	否	9	0.85	无水
实施例 35	0.85	是	9	0.85	无水
实施例 36	0.95	否	9	0.95	无水
实施例 37	0.95	是	9	0.95	无水
比较实施例 G	0.85	否	9	0.85	无
比较实施例 H	0.85	是	9	0.85	无

[0174] 表 10

[0175]

实施例	断裂的条块#（5次测试中）	屈服应力，MPa（SD）	屈服应变，%（SD）	拉伸强度，MPa（SD）	断裂应力，MPa（SD）	断裂应变，%（SD）	断裂标称应变，%（SD）	模量，MPa（SD）	断裂总能量，N-mm（SD）
实施例 34	4	75.4 (2.3)	2.72 (0.27)	72.5 (6.7)	69.5 (6.2)	1.82	3.58 (0.24)	3929 (59)	2193 (682)
实施例 35	4	76.9 (0.4)	4.00 (0.05)	74.5 (5.4)	70.1 (4.2)	2.13	7.30 (0.28)	3875 (105)	7970 (3659)
实施例 36	5	75.5 (2.1)	3.08 (0.35)	75.5 (2.1)	72.9 (6.3)	***	3.85 (0.32)	3817 (123)	2836 (501)
实施例 37	5	76.2 (0.2)	3.99 (0.09)	76.2 (0.2)	73.2 (1.8)	***	5.27 (0.79)	3723 (70)	5404 (1462)
比较实施例 G	3	65.5 (4.4)	2.02 (0.18)	63.8 (6.7)	61.3 (6.8)	1.82 (0.44)	2.87 (0.27)	3963 (95)	1379 (393)
比较实施例 H	5	76.0 (2.2)	3.39 (0.47)	76.0 (2.2)	75.4 (2.2)	***	4.21 (0.48)	3782 (147)	3326 (811)

[0176] 凡在本文中给出某一数值范围之处，所述范围包括其端点，以及位于所述范围内的所有单独整数和分数，并且还包括由其中那些端点和内部整数和分数的所有各种可能组合形成的每一个较窄范围，以在相同程度的所述范围内形成更大数值群的子群，如同那些较窄范围中的每一个都被明确地列举一样。当本文中的数值范围被描述为大于某设定值时，所述范围仍然是有限的，并且被如本文所述的发明上下文中切实可行的值限定其上限。当本文中的数值范围被描述为小于某设定值时，所述范围仍然被非零值限定其下限。

[0177] 在本说明书中，除非在使用情形下另外明确指明或相反地指出，其中本发明主题的实施方案被论述或描述为包含、包括、含有、具有、涵盖或由一些特征或要素构成，除了明确指明或描述的那些以外的一种或多种特征或要素也可存在于实施方案中。然而，本发明主题的一个可供选择的实施方案可被论述或描述为基本上由某些特征或要素组成，则其中将会显著地改变操作原理或实施方案显著特性的实施方案特征或要素不存在于其中。本发明主题的另一个可供选择的实施方案可被论述或描述为基本上由某些特征或要素组成，在所述实施方案或其非本质变型中，仅存在所具体论述或描述的特征或要素。

[0178] 在本说明书中，除非在使用情形下另外明确指明或有相反指明，否则

[0179] (a) 本文给出的数量、尺寸、范围、配方、参数、以及其他量和特性，尤其是当用术语“约”修饰时，可以但不必是精确的，并且还可为近似和 / 或大于或小于（如所期望的）所述的，在本发明的上下文中，表达公差、转换因子、数值修约、测量误差等，以及包含在其以外的那些值的所述值中具有与所述值相当的实用性和 / 或可操作性；

[0180] (b) 所有给出的份数、百分比或比率的数量均为按重量计的份数、百分比或比率。

[0181] (c) 针对本发明存在的元素或特征的陈述或描述而使用的不定冠词“一个”或“一种”并不将存在的所述元素或特征的数目限制为一；以及

[0182] (d) 如果实际上没有跟随短语“非限定性”，则词语“包括”、“包含”和“含有”应被解读为和理解为相当于它们有短语“非限定性”跟随。