



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1934183 B

(45) 授权公告日 2011.04.06

(21) 申请号 200580004375.4

WO 02/102586 A2,2002.12.27, 说明书第 25 页第 11 行~第 26 页第 23 行.

(22) 申请日 2005.02.17

US 2003/0228454 A1,2003.12.11, 全文.

(30) 优先权数据

60/545,868 2004.02.19 US

JP 55-131031 A,1980.10.11, 权利要求书, 说明书第 2 页右上栏第 2 段, 说明书第 3 页右上栏第 2 段, 实施例.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2006.08.08

US 6265037 B1,2001.07.24, 权利要求书, 实施例.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2005/005044 2005.02.17

审查员 任卫华

(87) PCT 申请的公布数据

WO2005/080496 EN 2005.09.01

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 D · M · 迪恩

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

72001

代理人 刘元金 李连涛

(51) Int. Cl.

C08L 23/02 (2006.01)

C08L 97/02 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2002/0092279 A1,2002.07.18, 全文.

权利要求书 2 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

包含纤维素和聚合物组分的复合材料组合物

(57) 摘要

本发明是在聚合物基体中包含纤维素材料的复合材料组合物和由这种复合材料制成的制品, 所述聚合物基体包含热塑性聚合物和至少一种由烯烃和官能共聚单体制成的增容共聚物。本发明的组合物能适用于作合成木材。

1. 木质复合材料组合物,包含:
 - (1) 占木质复合材料组合物总重量 20 重量%~ 70 重量%的纤维素材料;和
 - (2) 80 重量%~ 30 重量%的聚合物基质组合物,它包含:
 - (a) 用量占木质复合材料组合物总重量 30 重量%~ 80 重量%的聚合物基础树脂,其中基础树脂包含至少一种选自下列一组的聚合物:聚烯烃、由乙烯与极性单体的共聚得到的乙烯共聚物、聚氯乙烯、氯化聚氯乙烯和聚苯乙烯;和
 - (b) 包含乙烯和官能共聚单体的增容共聚物,其中 i) 所述共聚物通过高压自由基共聚方法使乙烯和所述官能共聚单体共聚制得,以及所述共聚物基于其总重量计,含 3 重量%或更多所述官能共聚单体, ii) 所述共聚物在木质复合材料组合物中的含量为木质复合材料组合物总重量的 0.1~ 10 重量%,以及 iii) 所述官能共聚单体选自马来酸二酯、马来酸单酯、富马酸单酯和它们的混合物。
2. 权利要求 1 的组合物,其中官能共聚单体选自马来酸单酯和马来酸二酯的任何混合物。
3. 权利要求 1 的组合物,其中基础树脂包含至少一种选自下列一组的聚烯烃:高密度聚乙烯、低密度聚乙烯,以及聚丙烯均聚物和共聚物。
4. 权利要求 1 的组合物,其中基础树脂包含线形低密度聚乙烯。
5. 权利要求 1 的组合物,其中基础树脂包含超高分子量聚乙烯。
6. 权利要求 1 的组合物,其中基础树脂包含超低密度聚乙烯。
7. 权利要求 1 的组合物,其中基础树脂包含用茂金属催化剂制成的乙烯和 α - 烯烃单体的共聚物。
8. 权利要求 1 的组合物,其中基础树脂包含至少一种选自下列一组的聚烯烃:乙烯/丙烯共聚物和乙烯/丙烯/二烯单体的三元共聚物。
9. 权利要求 1 的组合物,其中基础树脂包含至少一种选自下列一组的乙烯共聚物:乙烯/丙烯酸酯共聚物、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、乙烯/丙烯酸共聚物、乙烯/甲基丙烯酸共聚物、衍生自乙烯/丙烯酸和/或甲基丙烯酸共聚物的盐、乙烯/丙烯酸酯共聚物以及乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物。
10. 由包含下列组分的聚合物-纤维素复合材料组合物获得的制品:
 - (1) 占聚合物-纤维素复合材料组合物 20 重量%~ 70 重量%纤维素材料;和
 - (2) 30 重量%~ 80 重量%聚合物基体组合物,它包含:
 - (a) 用量占聚合物-纤维素复合材料组合物总重量 30 重量%~ 80 重量%的聚合物基础树脂,其中基础树脂包含至少一种选自下列一组的聚合物:聚烯烃、由乙烯与极性单体的共聚得到的乙烯共聚物、聚氯乙烯、氯化聚氯乙烯和聚苯乙烯;和
 - (b) 包含乙烯和官能共聚单体的增容共聚物,其中 i) 所述共聚物通过高压自由基共聚方法使乙烯和所述官能共聚单体共聚制得,以及所述共聚物基于其总重量计,含 3 重量%或更多所述官能共聚单体, ii) 所述共聚物在木质复合材料组合物中的含量为木质复合材料组合物总重量的 0.1~ 10 重量%,以及 iii) 所述官能共聚单体选自马来酸二酯、马来酸单酯、富马酸单酯和它们的混合物。
11. 权利要求 10 的制品,其中所述制品适合于用作装饰性模塑件、家具、甲板、栏栅、窗部件、门部件、屋顶体系或其它结构构件。

12. 权利要求 10 的制品,其中所述制品适合于用作画框。
13. 权利要求 10 的制品,其中所述制品适合于用作窗模塑件。
14. 权利要求 10 的制品,其中所述官能共聚单体选自马来酸单酯及马来酸单酯的混合物。
15. 权利要求 1 的组合物,其中所述增容共聚物以占所述木质复合材料组合物总重量的 0.1-5 重量%的量存在于所述木质复合材料组合物中。
16. 权利要求 15 的组合物,其中所述增容共聚物以占所述木质复合材料组合物总重量的 0.1-1 重量%的量存在于所述木质复合材料组合物中。
17. 权利要求 1 的组合物,其中所述官能共聚单体以占所述共聚物重量的 3-25 重量%的量存在于所述共聚物中。
18. 权利要求 1 的组合物,其中所述官能共聚单体以占所述共聚物重量的 3.5-15 重量%的量存在于所述共聚物中。
19. 权利要求 1 的组合物,其中所述官能共聚单体以占所述共聚物重量的 4-12.5 重量%的量存在于所述共聚物中。

包含纤维素和聚合物组分的复合材料组合物

[0001] 本申请要求保护 2004 年 2 月 19 日提交的 U. S. 临时申请 60/545, 868 的利益。

发明领域

[0002] 本发明涉及包含热塑性聚合物、纤维素纤维和至少一种起增容剂作用的共聚物的混合物的组合物以及由其制成的制品。本发明尤其涉及包含乙烯共聚物作为增容剂的这类组合物。

[0003] 发明背景

[0004] 随木材价格上涨和成熟树木的短缺, 目前需要找到能在今后长期持续发展的高质量木材替代品。前些年已出现了在甲板、窗户、篱笆、车内零件和底板等应用中用聚合物-木材复合材料代替传统实木产品的增长市场。这些复合材料一般由热塑性材料和锯末状木材颗粒的混合物组成。复合材料能用于与全木产品相同的许多应用中但具有下列优点:耐腐烂;耐虫蛀;以及耐湿作用引起的劣化。这类产品也具有象木材一样的可加工性且无碎片。

[0005] 近来人们对复合材料作为回收热塑性塑料的有价值出路越来越感兴趣。这种兴趣已受强制回收这些材料的环境控制前景的激励。另一项效益是, 如果重新利用锯末和用过的塑料材料而不是埋入掩埋场就可以节省掩埋空间。

[0006] U. S. 专利 6, 011, 091 提出了含 60 ~ 70 重量%纤维素材料、30 ~ 40 重量%聚氯乙烯材料和至多 4 重量%极性热固性材料的纤维素复合材料。U. S. 专利 6, 103, 791 公开了包含 50 ~ 65 重量%纤维素材料、25 ~ 30 重量%聚氯乙烯材料和至多 4 重量%极性热固性材料的纤维素复合材料。

[0007] U. S. 专利 6, 066, 680 描述了一种由含聚合物树脂的可发泡塑料和木粉颗粒形成的复合材料。所述聚合物树脂是聚氯乙烯、氯化聚氯乙烯和聚苯乙烯。已出版 U. S. 专利申请 2003/0229160 描述了包含聚合物和纤维素纤维的复合材料。一般而言, 传统技术描述接枝马来酸酐聚合物或加入了少量(低于 3 重量%)能与纤维素材料形成共价键的官能度的共聚物的用途。

[0008] 马来酸酐接枝聚合物(马来聚合物)和乙烯共聚物是木材复合材料的已知和传统增容剂(也可称之为“偶联剂”)。马来酸酐接枝聚合物, 如本文所用, 包括马来聚乙烯、马来聚丙烯、马来苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物和马来聚丁二烯。有关木材复合材料中酸酐偶联剂的一般讨论可见诸于:“Effectiveness of Functionalized Polyolefins as Compatibilizers for Polyethylene/Wood Flour Composites(官能化聚烯烃作为聚乙烯/木粉复合材料增容剂的有效性)”, Y. Wang, F. C. Yeh, S. M. Lai, H. C. Chan, and H. F. Shen, Polym. Eng. and Sci., 2003 年 4 月, 第 43 卷, 第 4 期, 第 933 页; 和“Surface of Cellulosic Materials Modified with Functionalized Polyethylene Coupling Agents(经官能化聚乙烯偶联剂改性的纤维素材料的表面)”, Q. Li and L. M. Matuana, J. of Appl. Polym. Sci., (2003) 第 88 卷, 第 278 页。

[0009] 但是, 使用马来聚烯烃也不是没有困难的。以大于 2 重量%的浓度接枝马来酸酐

会是困难和 / 或麻烦的。为了达到较高的接枝度,如 3 重量%,可能必须包括较高浓度的自由基引发剂。用较高浓度的引发剂会造成不希望发生的副反应,如交联和断链。而且,生产马来接枝率高的马来聚烯烃的成本也会相当高。再说,用直接共聚法生产含 3 重量%马来酸酐官能度的马来酸酐共聚物可能是成问题的。例如,U. S. 出版专利申请 2003/0021915A1 公开了使用可购自 Atofina 的 Lotader2210 和 3410,这是一种马来酸酐官能度小于 3 重量%的乙烯 / 马来酸酐直接共聚物。

[0010] 最好在木材复合材料组合物中包含偶联官能度较高的增容剂而不会出现与马来聚烯烃中接枝度较高相关的问题。目前需要基于易加工聚合物且其耐候性和尺寸稳定性与传统产品至少相当的聚合物 - 纤维素纤维复合材料。

[0011] 包括反应性官能基如马来酸酐或官能等效物的非接枝乙烯共聚物可以用高压自由基法获得。

[0012] 发明概述

[0013] 本发明提供木质复合材料组合物,它包含:

[0014] (1) 占复合材料组合物总重量约 20 重量%~约 70 重量%的纤维素材料;和

[0015] (2) 约 80 重量%~约 30 重量%的聚合物基质组合物,它包含:

[0016] (a) 用量占组合物总重量约 30 重量%~约 80 重量%的聚合物基础树脂;和

[0017] (b) 包含乙烯和官能共聚单体的增容共聚物,其中官能共聚单体在共聚物中的含量为 3 重量%或更多,以及其中共聚物在复合材料组合物中的含量为复合材料组合物总重量的约 0.1 ~约 10 重量%。

[0018] 本发明还提供包含本发明木质复合材料组合物的制品。

[0019] 发明详述

[0020] 本文公开的所有参考文献都引于此供参考。

[0021] “共聚物”,作为本文所用的术语,具有本领域内普通技术人员所知的传统意义,是由 2 种或多种单体组分通过共聚生成单一聚合物所形成的聚合物。本文用特定的数字前缀来确定用来获得特定共聚物的组分数。

[0022] 热塑性组合物是在压力下加热时能流动的聚合物材料。熔体指数 (MI) 是聚合物在控制温度和压力条件下通过特定毛细管的质量流率。本文报告的熔体指数按 ASTM 1238 在 190°C 用 2160 g 砝码测定,MI 值以 g/10min 报告。

[0023] 在一个实施方案中,本发明的目标是复合材料木质组合物,这是一种聚合物 - 纤维素复合材料组合物,包含聚合物,如高密度聚乙烯 (HDPE),与纤维素纤维和至少一种由烯烃与官能共聚单体获得的增容共聚物混合。

[0024] 纤维素材料可衍生自锯末状、长径比 (即纤维长度与纤维直径之比) 大于 1 的纤维状、木粉等的木材,也可以衍生自其它源,如回收纸板。

[0025] 在实践本发明时,纤维素材料要与包括基础聚合物树脂和增容剂的聚合物基体组合。本发明通过使用增容剂烯烃 / 马来共聚物,如乙烯 / 马来酸酐 (E/MAH) 或乙烯 / 马来酸乙氢酯 (也叫做乙烯 / 马来酸单酯或 E/MAME) 共聚物,产生填充了木材的改进聚合物组合物。本发明的增容剂是在高压釜内直接合成的。这样就取消了传统上用来产生增容剂的第二接枝工艺步骤并允许使用比传统增容剂更大量的偶联官能度。

[0026] 增容剂

[0027] 本发明的木质复合材料包含起增容木质复合材料作用的共聚物。适用于实践本发明的增容共聚物能通过共价化学键合起到偶联木质复合材料中多种组分的作用和 / 或能改变木质复合材料的化学环境,使混合物内的所有组分都能分散,从而形成稳定的复合材料。在实践本发明时,增容剂是起偶联剂作用还是以其它方式起作用并不很重要。本发明的增容剂会是比传统偶联增容剂更好的增容剂并能提供更高的偶联官能度。

[0028] 增容共聚物(此后,称之为增容剂)是由烯烃和至少一种其它共聚单体获得的共聚反应产物。适用于实践本发明的烯烃包括且选自如下列一组烯烃:乙烯、丙烯、丁烯的异构体和 / 或用传统(齐格勒-那塔)催化剂或茂金属催化剂的传统聚合反应中常用的其它烯烃。优选本发明的共聚物是乙烯和至少一种其它共聚单体的共聚产物。

[0029] 本发明的适用增容剂包含官能共聚单体。官能共聚单体,作为本文所用的术语,是能与合适烯烃在适合于烯烃聚合的条件下共聚的单体,其中共聚单体还包含酸酐官能度。优选官能共聚单体是马来酸酐或其官能等效物。这类等效物包括,例如:马来酸酐的衍生物,如马来酸和 / 或其盐;马来酸二酯或单酯,包括 C1 ~ C4 醇,如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇和正丁醇的酯在内;衣康酸;富马酸;富马酸单酯;或它们的任意混合物。更优选官能共聚单体是马来酸酐或马来酸的单酯和 / 或二酯。

[0030] 在实践本发明时能优选使用下列单体的三元共聚物为增容剂:乙烯(E);马来酸酐或等效物;和第三共聚单体 X,其中 X 是选自下列一组的单体:醋酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸,和 / 或它们的衍生物。适用的(甲基)丙烯酸衍生物包括化学领域内一般技术人员熟知的盐、酯、酸酐或其它酸衍生物。优选的酸衍生物包括,例如,丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯。

[0031] 适用于本文的增容共聚物由高压自由基聚合法直接从单体得到。适用于实践本发明的高压法已描述在,例如,U.S. 专利 4,351,931 中。

[0032] 为实现材料的物理、力学和热性能的改进,这些增容剂的存在量可以是组合物总重量的约 0.1 ~ 约 10 重量%。优选增容剂的存在量为约 0.1 重量% ~ 约 5 重量%,更优选约 1 重量% ~ 约 4 重量%。

[0033] 可优选使用少至获得所期望结果所必要的增容材料。因此,一般而言,为了用尽量少的增容剂获得增容效果,最好官能单体的含量尽可能高。在这一点上,优选本发明的增容剂材料中含至少约 3 重量%的官能共聚单体。实践中,只有生产官能共聚物的方法限制在适用共聚物中加进官能共聚单体的上限。更优选官能共聚单体的含量范围为共聚物重量的约 3 重量% ~ 约 25 重量%。甚至更优选加入共聚物的官能共聚单体量为约 3.5 重量% ~ 约 15 重量%,非常优选约 4 重量% ~ 约 12.5 重量%。

[0034] 本发明的增容剂,特别包含较大量官能共聚单体的增容剂,能与其它聚合物材料共混以稀释官能度的浓度并因此而提供适用于各类木质复合材料的共混组合物。

[0035] 聚合物基础树脂

[0036] 聚合物基体包含热塑性聚合物基础树脂为第二组分。本发明复合材料中基础树脂的含量为复合材料组合物总重量的约 20 重量% ~ 约 80 重量%。对于挤出产品,优选基础树脂的含量为约 35 ~ 约 60 重量%,更优选约 40 ~ 约 55 重量%,非常优选约 42 重量% ~ 50 重量%。对于注塑产品,为了使熔融材料具有足够的流动性,通常需要更多的基础树脂;因此优选含约 65 ~ 80 重量%基础树脂。

[0037] 适用于作本发明组合物中基础树脂的聚合物包括如下聚烯烃:高密度聚乙烯

(HDPE) ;低密度聚乙烯 (LDPE) ;线形低密度聚乙烯 (LLDPE) ;超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) ;超低密度聚乙烯 (ULDPE) ;用茂金属催化剂获得的乙烯与第二 α - 烯烃单体的共聚物 (茂金属聚乙烯, 或 MPE) ;乙烯 / 丙烯共聚物 ;乙烯 / 丙烯 / 二烯单体 (EPDM) 之类的三元共聚物 ;和丙烯均聚物和共聚物。

[0038] 适用的基础树脂也可以包括由乙烯与极性单体, 如醋酸乙烯酯单体、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体、丙烯酸单体和它们盐的共聚反应所获得的乙烯共聚物。这类适用共聚物包括, 例如 : 乙烯 / 丙烯酸酯共聚物 ; 乙烯 / 醋酸乙烯酯共聚物 ; 乙烯 / 丙烯酸共聚物 ; 乙烯 / 甲基丙烯酸共聚物 ; 可衍生自乙烯 / 丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸共聚物的盐 ; 乙烯 / 丙烯酸酯共聚物 ; 乙烯 / 甲基丙烯酸酯共聚物 ; 聚氯乙烯 ; 氯化聚氯乙烯 ; 聚苯乙烯, 和 / 或它们的任何混合物。

[0039] 优选基础树脂是能在低于 220 °C 的温度下熔体加工的热塑性聚合物, 如 MPE、LLDPE、HDPE、聚丙烯和乙烯与丙烯酸酯单体的共聚物。非常优选基础树脂是 HDPE。

[0040] 在包括乙烯共聚物的特别优选的实施方案中, 乙烯共聚物是在管式反应器内按照“High Flexibility EMA Made from High Pressure Tubular Process (由高压管式法制成的非常柔软的 EMA)” (Annual Technical Conference-Society of Plastics Engineers (2002), 第 60 届 (第 2 卷), 1832 ~ 1836) 制备的那类。

[0041] 不受理论的限制, MPE 因其基本线形的结构和窄的分子量分布是本发明实践中很重要的。

[0042] MPE 技术已描述在, 例如, U. S. 专利 5, 272, 236、U. S. 专利 5, 278, 272、U. S. 专利 5, 507, 475、U. S. 专利 5, 264, 405 和 U. S. 专利 5, 240, 894 中。

[0043] 纤维素材料

[0044] 本发明能利用许多种纤维素材料。典型的纤维素材料能获自, 但不限于, 下列来源 : 木材和木材产品, 如木浆纤维 ; 源自棉花的非木质造纸纤维 ; 禾秆和青草, 如稻秆和北非的一种又粗又大的草 ; 甘蔗和芦苇, 如蔗渣 ; 竹子 ; 有韧皮纤维的茎, 如黄麻、亚麻、南非槿麻、大麻、亚麻和苧麻 ; 以及叶纤维, 如焦麻和剂麻 ; 纸或涂布了聚合物的纸, 包括回收纸和涂布聚合物的纸。可以用一种或多种纤维素材料。优选所用的纤维素材料源自木源。适用的木源包括软木源, 如松树、云杉和冷杉, 以及硬木源如橡树、槭树、桉树、杨树、山毛榉树和山杨树。源自木源的纤维素材料可以是锯末、木屑、木粉等。

[0045] 除锯末外, 还可以用农业残留物和 / 或废物作为实践本发明的纤维素材料源。农业残留物是作物收获后的残余物。这类适用残留物的实例包括如小麦、稻子和棉花在收获后的残留物。适用于本文的农业废物的实例是禾秆 ; 玉米秆 ; 稻壳 ; 小麦 ; 燕麦 ; 大麦和燕麦壳 ; 可可壳 ; 花生壳 ; 核桃壳 ; 黄麻 ; 大麻 ; 蔗渣 ; 竹子 ; 亚麻和南非槿麻 ; 以及它们的组合。

[0046] 纤维素材料可以用各种筛网过筛, 例如, 30 目或 40 目筛, 以获得不同尺寸材料的混合物。本发明组合中所用的纤维素材料的尺寸范围为约 10 ~ 约 100 目, 优选约 40 ~ 约 100 目。

[0047] 本发明组合中所用的木粉包括软木和硬木粉及它们的组合。优选的木粉是橡树和松树粉, 可分别购自 Americal Wood Fibers of Schofield, Wis 的 Oak 4037 (40 目) 和 Pine 402050 (40 目)。另一种优选的木粉是槭树粉。

[0048] 本发明复合材料组合物能包括占组合物总重量约 20 ~ 约 70 重量%, 优选约 40 ~

约 60 重量%，更优选约 50 ~ 约 65 重量%的纤维素纤维。复合材料组合物可以包括约 30 重量%~约 80 重量%包含基础树脂和增容剂的聚合物基体组分。对于挤出零部件，优选聚合物组分在复合材料组合物中的含量为复合材料组合物总重量的约 35 ~ 约 60 重量%，更优选约 40 ~ 约 55 重量%。对于注塑产品，为了使熔融材料具有足够的流动性，组合物中通常需要更多的聚合物；因此，优选注塑用组合物含有约 65 ~ 80 重量%聚合物组分。

[0049] 本发明的组合物还能包含任选材料，如聚合物材料中常用的添加剂，包括增塑剂、包括粘度稳定剂和水解稳定剂在内的稳定剂、抗氧剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、染料、颜料或其它着色剂、无机填料、阻燃剂、润滑剂、增强剂如玻璃纤维和箔、发泡剂、加工助剂、防堵剂、脱模剂和 / 或它们的混合物。任选组分，在使用时，能以不同量存在一前提是它们的用量不降低组合物的基本和新颖的特性。

[0050] 能任选地使用包含无机化合物如矿物质和盐的颗粒的无机填料。更优选的填料是碳酸钙和滑石粉 ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_3$)，非常优选的是滑石粉。能加进本发明组合物中的填料量为约 0 ~ 约 15 重量%。

[0051] 为了降低人造木材产品的密度，可以最多加入 3 重量%的发泡剂，还可以在挤出工艺中把产品裁制到所需的尺寸。适用的发泡剂包括，例如，可购自 Reedy International Corp. 的 FPE 50。适用的其它发泡剂包括放热发泡剂，如偶氮二碳酸胺、4,4-氧-双(苯磺酰肼)、对-甲苯磺酰卡巴肼、苯基四唑，和吸热发泡剂，如无机碳酸盐和碳酸氢盐，包括碳酸镁和碳酸氢镁。

[0052] 为防止木质复合材料因热历史引起的降解，热稳定剂的用量可以是不超过 1% 的任意量。适用的热稳定剂包括，例如，Ciba Geigy Chemicals 以注册商标 Recyclostab 411 销售的受阻酚的钙 / 磷酸盐衍生物。热稳定剂化合物也可以是选自下列一组的化合物：羟基胺、酚、磷酸盐和金属皂。

[0053] 适用的任选抗氧剂包括烷基化酚和双酚，如受阻酚、多酚、硫和二硫代多烷基化酚、内酯如 3-芳基苯并呋喃-2-酮和羟基胺以及维生素 E。

[0054] 为了提高木质复合材料的弯曲模量，能任选地使用增强剂如玻璃纤维和箔，使材料具有适用于结构应用的更高的刚度和强度。

[0055] 本发明的组合物可以用诸如注塑、模压、重叠注塑或挤出成形法成形为制品。任选地，包含本发明木质复合材料的成形制品还可进一步加工。例如，可以制备本发明的粒、丸、棒、绳、片和模塑制品并用作后续工序如热成形工序的原料，在其中，制品受热、压力和 / 或其它机械力作用，以形成成形制品。模压法是进一步加工的一个例子。

[0056] 为了提供所期望的形状和尺寸，本发明的组合物可以经切割、注塑、模压、重叠模塑、层合、挤出、研磨等，以产生工业上有用的产品。所得产品的外观类似于木材并可以用与天然木材相同的加工方法进行锯切、用砂纸打磨、成形、车削、紧固和 / 或上罩面漆。它耐腐烂和风化以及白蚁蛀，且可用作天然木材的替代品，例如，作为房屋内外的装饰性模塑件、画框、家具、甲板、栅栏、窗模塑件、窗部件、门部件、屋顶系统和其它类结构元件。

[0057] 虽然能优选包括某些任选组分，但也能因任何理由而排除任何任选的组分。这类理由可包括成本、美观或专业人员认为重要的任何其它考虑。例如，为了获得超过类似产品的工业或商业优越性，能排除任选组分。更进一步，如果包括了任选组分会影响本发明木质复合材料组合物的基础和新颖特性，则能排除任选组分。例如，对于本发明的目的，把颜色、

气味、外观、手感、处理或使用中的安全性看成是本发明的基本特性。除其它性能外,任何干扰这些特性的任选组分都要排除在本文要求权利的组合物之外。

[0058] 虽然本文使用了宽泛的权利要求语言,但任何任选组分,只要它们的掺入会对本文所要求保护的发明的新颖性有负面影响或它们的掺入会有损于本发明追求的目标,则可排除在要求保护的发明之外。

[0059] 实施例

[0060] 虽然本发明已参考其优选实施方案进行了具体说明和描述,但本领域的技术人员会理解,在形式或细节上可以作各种变化而不偏离本发明的精神和范围。

[0061] 以下实施例仅是例证性的,而不要把它们看成是对本文所述和 / 或要求保护的发明范围的限制。

[0062] 所用的材料

[0063] WF1-40 目橡木粉 ;可获自 American Wood Fibers of Schofield, Wis. 商品名为 Oak 4037。

[0064] PE1- 线形低密度聚乙烯 (LLDPE),可获自 Nova, 商品名为 **Sclair**[®] 11E1。

[0065] PE2- 高密度聚乙烯 (HDPE),可获自 Nova, 商品名为 **Sclair**[®] 2907, MI 为 5。

[0066] M1- 聚乙烯 / 马来酸酐 (MAH) 接枝共聚物 ;熔体指数 (MI) = 1.5, 密度 (d)=0.93g/cm³ ;可获自杜邦公司, 商品名为 **Fusabond**[®] EMB226D, 马来酸酐接枝少于 2.0 重量%。

[0067] M2- 聚乙烯 / 乙基马来酸单酯 (MAME), MAME 含量为 9 重量%, MI 为 30。

[0068] M3- 聚乙烯 / 乙基马来酸单酯, MAME 含量为 4.4 重量%, MI 为 3.5。

[0069] M4- 聚乙烯 / 乙基马来酸单酯, MAME 含量为 6 重量%, MI 为 30。

[0070] M5- 聚乙烯 / 乙基马来酸单酯, MAME 含量为 7.6 重量%, MI 为 30。

[0071] M6- 聚乙烯 / 马来酸酐, MAH 含量为 4 重量%, MI 为 65。

[0072] 除非另有说明,所有百分数都是指重量%。

[0073] 混合木质复合材料的一般步骤

[0074] 加工前,要把木粉 (WF1) 放在烘箱干燥盘内在 170° F 烘 48 小时。按下列步骤以 350g 批量制备样品。

[0075] 把带 350cm³ 混合头的 B rabender 浆叶混合器加热到 165°C。把 PE1 和改性剂 (M1 或 M2) 混合在一起,装进混合器并在混合器内混合约 20 秒钟。将木粉 WF1 分成 4 等分加进混合器。前 3 个等分用加料斜槽加入,第 4 个等分用装料冲头加入。

[0076] 从热混合器内取出混好的共混物并放在已预热到 193°C 的铝板上进行加工。把材料插进已加热 (180°C) 的 24 英寸 × 24 英寸压机 (获自 PHI) 并保持 3 ~ 4 分钟后施加外压,并逐渐增压至最高为 25 吨,无恒温时间。从热压机中取出材料并乘热切成 6 英寸 × 6 英寸正方形用于模压。用 6 英寸 × 6 英寸 × 1/8 英寸钢质画框模具。把该模具夹在 2 块钢板之间。把样品放在模具内,然后把样品 / 模具组件插进预热 (193°C) 的 24 英寸 × 24 英寸 PHI 压机。在施压前先让该组件平衡 5 分钟,然后逐渐升压到最高达 25 吨,并在最大压力下保持 1 分钟。慢慢卸压,然后把组件转移到 24 英寸 × 24 英寸室温压机上,在这里再加压并迅速增加到至少 25 吨。保压约 5 分钟或直到钢板摸起来是温的。从模内取出 6 英寸 × 6 英寸的样板,并对每一组合物重复 6 次,以制成 7 块样板 (见表 1 ~ 3)。在棘轮式冲切机上把用表 1 材料制成的样板冲切成 ASTM 弯曲和拉伸试片,用来测量表 4 和 5 中报告的

物理性能。用带有适用于木材加工的刀片的动力锯把用表 2 和表 3 材料制成的样板刨削成 ASTM 弯曲和拉伸试片。表 2 和表 3 材料的物理性能报告在表 6 和表 7 内。

[0077] 表 1 中的实施例 3 和 5 是本发明的木质复合材料组合物。对比实施例 C1 是不含偶联剂的木粉和 LLDPE 的组合物。对比实施例 C2 和 C4 是木粉、LLDPE 和传统马来聚乙烯接枝共聚物偶联剂的组合物。

[0078] 在表 2 和表 3 中,实施例 10 ~ 20 是本发明的木质复合材料组合物。对比实施例 C6 是不含偶联剂的木粉和 HDPE 的组合物。对比实施例 C7、C8 和 C9 是木粉、HDPE 和传统 MAH- 接枝偶联剂的组合物。

[0079] 表 1

实施例	组分 (重量%)			
	WF1	PE1	M1	M2
C1	55 %	45 %	--	--
C2	55 %	44 %	1 %	--
3	55 %	44 %	--	1 %
C4	55 %	43 %	2 %	--
5	55 %	43 %	--	2 %

[0080]

[0081] 表 2

实施例	组分 (重量%)			
	WF1	PE2	M1	M2
C6	55 %	45 %	--	--
C7	55 %	44.5 %	0.5 %	--
C8	55 %	44 %	1 %	--
C9	55 %	43 %	2 %	--
10	55 %	44.5 %	--	0.5 %
11	55 %	44 %	--	1 %
12	55 %	43 %	--	2 %

[0082]

[0083] 表 3

实施例	组分 (重量%)					
	WF1	PE2	M3	M4	M5	M6
13	55 %	44.5 %	0.5 %	--	--	--
14	55 %	43 %	2 %	--	--	--
15	55 %	44.5 %	--	0.5 %	--	--
16	55 %	43 %	--	2 %	--	--
17	55 %	44.5 %	--	--	0.5 %	--
18	55 %	43 %	--	--	2 %	--
19	55 %	44.5 %	--	--	--	0.5 %
20	55 %	43 %	--	--	--	2 %

[0084]

[0085] 试验步骤

[0086] Izod(悬臂梁式)冲击强度用 5 英寸长、1/2 英寸宽和 1/8 英寸厚的试片按 ASTM D-256 测定。

[0087] 拉伸强度用切割自 1/8 英寸厚模压片材的试片按 ASTM D-638 以 2 英寸/min 的十字头速度测定。

[0088] 弯曲强度和模量用切割自 1/8 英寸厚模压片材的试片按 ASTM D-790 以 0.05 英寸/min 的十字头速度测定。

[0089] 粘度用毛细管口模流变仪测定。表 5 给出了 180°C 的粘度随切变速率的变化。

[0090] 吸水性用切割自模压片材的弯曲试片(5 英寸长、1/2 英寸宽和 1/8 英寸厚)按 ASTM D-570 测定。

[0091] 表 4

	实施例				
	C1	C2	3	C4	5
缺口 Izod 冲击强度, 23°C, 英尺-磅/英寸 (5个试样的平均值) ASTM D256	0.78	1.62	1.32	1.85	1.39
完全断裂	3	3	4	1	4
部分断裂	1	2	--	3	1
铰链断裂	1	--	1	1	--
弯曲模量, MPa ASTM D790	1523	1466	1695	1749	1630
拉伸强度, psi	921.2	3119.5	3111.3	1820.3	3063.6
断裂强度, psi	490.4	3087.8	3102.9	2819.9	2929.5
伸长率, %	3	5	3	2	5

[0093] 表 5

速率 (1/s)	表观粘度 (Pa-s)				
	C1	C2	3	C4	5
316.2	1578.1	1457.4	1386.3	1501.2	1311.6
7.3	28418.5	25340.6	26791.8	30172.7	27341.3
681	727.2	725	694.2	758.8	692
316.2	1510.4	1363.1	1324.5	1421.7	1271.1
145.9	3065.9	2744.6	2693.5	--	2935
73	4935.8	5608.7	5581.6	--	5530.4
36.5	7843	10279.8	--	--	9897.1
12.2	17673.1	20199.1	--	--	19006.6
1447.2	377.2	367.5	--	--	354.2
1994.5	280.2	279.4	--	--	--
3089	--	186.2	--	--	--

[0095] 表 6

	实施例						
	C6	C7	C8	C9	10	11	12
缺口 Izod 冲击强度, 23°C 英尺-磅/英寸 (5个试样的平均值) ASTM D 256	0.5	0.9	1.1	1.0	0.7	0.7	0.7
拉伸强度 (psi) (ASTM D638)	1600	3500	3700	4000	3400	2900	2400
弯曲断裂强度 (psi) (ASTM D790)	3500	7200	7900	8100	7200	6200	5500
弯曲模量 (kpsi) (ASTM D790)	330	370	410	430	400	390	350
吸水性 (%) (2小时) ASTM D570	1.2	0.8	NM	0.7	0.8	NM	0.8
吸水性 (%) (24小时) ASTM D570	3.3	1.7	NM	1.4	1.4	NM	1.8
吸水性 (%) (48小时) ASTM D570	4.7	2.1	NM	1.9	1.8	NM	2.2
吸水性 (%) (7天) ASTM D570	8.1	3.2	NM	2.9	2.8	NM	3.3
吸水性 (%) (14天) ASTM D570	13	5.1	NM	4.8	4.6	NM	5.2
吸水性 (%) (21天) ASTM D570	14	5.5	NM	4.8	5.0	NM	5.8
吸水性 (%) (28天) ASTM D570	15	6.2	NM	5.4	5.8	NM	6.7
吸水性 (%) (35天) ASTM D570	16	7.0	NM	5.9	6.4	NM	7.3
吸水性 (%) (42天) ASTM D570	16	7.7	NM	6.6	7.0	NM	7.9

[0096]

[0097] 表 7

	实施例							
	13	14	15	16	17	18	19	20
[0098] 缺口 Izod 冲击强度, 23℃英尺-磅/英寸 (5个试样的平均值) ASTM D 256	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5
拉伸强度 (psi) (ASTM D638)	3600	2700	3700	3200	3900	3200	4200	3700
弯曲断裂强度 (psi) (ASTM D790)	6000	4000	5600	5300	5700	5200	6500	5500
弯曲模量 (kpsi) (ASTM D790)	460	390	470	430	470	450	520	440

[0099] 如表 4 数据所示,相对于对比实施例 C1,实施例 3 和 5 有更好的拉伸强度和弯曲模量。表 5 给出了流变数据,这些数据表明,本发明的新颖组合物具有与对比实施例类似的流动特性。

[0100] 表 6 含有含 HDPE 和木粉的组合物的数据。这些数据表明,相对于对比实施例 C6,实施例 10、11 和 12 有更好的弯曲强度和拉伸强度。此外,概括在表 6 内的吸水性试验结果表明,相对于对比实施例 C6,实施例 10 和 12 性能更好。此外,包括 0.5 重量%含乙烯共聚物的官能共聚单体的实施例 10 的吸水性(42 天浸泡后为 7.0%),比用 0.5 重量%传统马来酸酐接枝偶联剂的对比实施例 C7(42 天浸泡后为 7.7%)更好。

[0101] 表 7 含有使用了衍生自含官能共聚单体的乙烯共聚物的偶联剂添加剂的其它实施例的数据。这些实施例表明强度较对比实施例更高。

[0102] 在以某种程度的特殊性描述并举例说明了本发明后,值得注意的是,无意以此来限制下面的权利要求,而是为各权利要求及其等效物的用语提供相应的范围。