



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101861352 A

(43) 申请公布日 2010. 10. 13

(21) 申请号 200880116351. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 09. 15

C08J 3/205 (2006. 01)

(30) 优先权数据

0717937. 7 2007. 09. 14 GB

0807857. 8 2008. 04. 30 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2008/003130 2008. 09. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02009/034361 EN 2009. 03. 19

(71) 申请人 拉夫伯勒大学

地址 英国莱斯特郡

(72) 发明人 蔡栋宇 J·金 M·宋

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 吴娟 李炳爱

权利要求书 2 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

方法

(57) 摘要

本发明提供一种制备经处理的或改性聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:(I) 提供包含液体、添加剂和聚合物的混合物,其中将所述添加剂分散在所述液体中;和(II) 将在步骤(I) 中得到的混合物加热以软化所述聚合物的表面,使得所述添加剂附着在所述聚合物上。

1. 一种制备经处理的或改性聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:
 - (I) 提供包含液体、添加剂和聚合物的混合物,其中将所述添加剂分散在所述液体中;
和
 - (II) 将在步骤 (I) 中得到的混合物加热以软化所述聚合物的表面,使得所述添加剂附着在所述聚合物上。
2. 权利要求 1 的方法,其中步骤 (I) 包括以下步骤:
 - (i) 将添加剂和液体混合;
 - (ii) 将所述添加剂分散在所述液体中;
 - (iii) 提供包含步骤 (ii) 的产物和聚合物的混合物。
3. 权利要求 1 的方法,其中步骤 (I) 包括以下步骤:
 - (a) 将所述聚合物和所述添加剂加入到所述液体中;和
 - (b) 将所述添加剂分散在所述液体中。
4. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述聚合物为粉末或粒料形式。
5. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述添加剂不溶于所述液体中。
6. 权利要求 1-4 中任一项的方法,其中所述添加剂溶于所述液体中。
7. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其中所述添加剂选自炭黑、石墨、膨胀石墨、石墨氧化物、短碳纤维、硼纤维、碳纳米管、金属颗粒、 TiO_2 、 MgO_2 、短玻璃纤维、矿物填料、陶瓷颗粒或纤维、天然蒙脱石、粘土及其组合。
8. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其中所述添加剂为光敏添加剂、抗 UV 降解添加剂或导电添加剂。
9. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述液体选自水、甲苯、N, N- 二甲基甲酰胺和氯仿。
10. 权利要求 2 和 4-9 中任一项的方法,其中使用超声分散进行步骤 (ii)。
11. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述聚合物选自尼龙、聚乙烯、聚氯乙烯、聚己内酯、聚甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯-乙酸乙烯酯二嵌段共聚物、聚丙烯及其共混物。
12. 权利要求 2-11 中任一项的方法,其中步骤 (iii) 或步骤 (b) 包括将所述聚合物分散在所述混合物中。
13. 权利要求 2-11 中任一项的方法,其中所述聚合物与所述添加剂的重量比为约 85 : 15- 约 99 : 1。
14. 前述权利要求中任一项的方法,其中在步骤 (II) 中,将所述混合物加热至低于所述聚合物熔点约 0.1 至约 10°C 的温度。
15. 前述权利要求中任一项的方法,其中在约 1 至约 3 大气压的压力下进行步骤 (II)。
16. 前述权利要求中任一项的方法,其中步骤 (II) 进行约 2 至约 60 分钟的时间。
17. 前述权利要求中任一项的方法,所述方法还包括在步骤 (II) 之后冷却所述混合物的步骤。
18. 前述权利要求中任一项的方法,所述方法还包括从所述混合物中移除在步骤 (II) 中得到的改性聚合物的步骤。
19. 一种改性聚合物,所述聚合物可通过前述权利要求中任一项所定义的方法得到。
20. 一种导电或半导体聚合物,所述聚合物可通过前述权利要求中任一项所定义的方法

法得到。

21. 权利要求 19 或 20 的聚合物,所述聚合物包含炭黑、碳纳米管或膨胀石墨。
22. 权利要求 20 或 21 的聚合物,所述聚合物包含聚乙烯、聚氯乙烯或尼龙。
23. 权利要求 19 的聚合物,所述聚合物包含抗 UV 降解添加剂。
24. 权利要求 23 的聚合物,所述聚合物包含二氧化钛和聚氯乙烯中的至少一种。
25. 权利要求 19 的聚合物,所述聚合物包含可逆光敏添加剂。
26. 权利要求 25 的聚合物,所述聚合物包含聚甲基丙烯酸甲酯或聚己内酯。
27. 一种制品,所述制品包含可通过权利要求 1-18 中任一项所定义的方法得到的聚合物。
28. 一种方法,所述方法实质上如前面任一实施例中所述。
29. 一种改性聚合物,所述聚合物实质上如前面任一实施例中所述。

方法

[0001] 本发明涉及一种制备改性的或经处理的聚合物的方法。

[0002] 通常期望对聚合物进行改性以使由所述聚合物或由包含所述聚合物的组合物制成的制品具有有利的性能。聚合物组合物通常包含填料或添加剂来改变聚合物的机械性能或降低成本。例如,聚合物通常为电绝缘的,在一些情况下,可期望处理聚合物以提供导电的改性聚合物。

[0003] 按照常规,填充的聚合物的制备采用两步法,其中将添加剂(通常称为填料)与聚合物或聚合物树脂混合,随后将混合物熔融和挤出。随后将挤出物切成珠粒,随后将该珠粒再熔融和挤出或按需模塑,以产生成品。

[0004] 常规方法(例如上述方法)通常可导致填料聚集和其他问题,与原始聚合物相比,可产生机械性能被削弱的改性聚合物。其他问题为本领域已知的,例如需要“过度剂量”的颜料以得到所需的颜色或不透明性。

[0005] 本说明书中对显然以前已公开的文献的列举和讨论不必被看作是承认该文献为本领域状况的一部分或为通常的认识。

[0006] 本发明的一个目的是提供一种对聚合物进行改性、处理或填充的可选方法。本发明的一个目的还是解决一个或多个上述问题。

[0007] 本发明提供一种制备经处理的或改性聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0008] (I) 提供包含液体、添加剂和聚合物的混合物,其中将所述添加剂分散在所述液体中;

[0009] (II) 将在步骤(I)中得到的混合物加热以软化所述聚合物的表面,使得所述添加剂附着在所述聚合物上。

[0010] 步骤(I)可包括以下步骤:

[0011] (i) 将添加剂和液体混合;

[0012] (ii) 将所述添加剂分散在所述液体中;

[0013] (iii) 提供包含步骤(ii)的产物和聚合物的混合物。

[0014] 步骤(iii)可包括将所述聚合物加入到在步骤(ii)中产生的混合物中或将在步骤(ii)中产生的混合物加入到所述聚合物中。所述聚合物可为纯形式或在液体中。

[0015] 或者,步骤(I)可包括以下步骤:

[0016] (a) 将所述聚合物和所述添加剂加入到所述液体中;和

[0017] (b) 将所述添加剂分散在所述液体中。

[0018] 在步骤(a)中,可将所述聚合物和添加剂同时或序贯加入到所述液体中。

[0019] 为了避免疑问,在本发明方法中,在步骤(I)之后和步骤(II)之前不将添加剂从液体中移除,即,在步骤(ii)或步骤(b)之后不将添加剂从液体中移除。

[0020] 本文使用的术语“添加剂”是指可粘附于软化的聚合物从而改变聚合物性能的任何物质。添加剂在用于软化聚合物的热和压力条件下通常是稳定的(即,添加剂在这些条件下不降解或在这些条件下不发生变化)。但是,还设想可使用“前体添加剂”。这是指可使用如下添加剂:该添加剂在本发明方法所用的条件下改变或反应或降解而产生具有期望

性能的添加剂。添加剂（或前体添加剂和产生的添加剂）在本发明方法所用的条件下不能以有害的方式与聚合物反应，理想情况下，在使用改性聚合物的条件下或环境中也不能以有害的方式与聚合物反应。

[0021] 合适的添加剂为本领域众所周知的，且在本领域通常称为填料。可使用任何合适的添加剂或填料。合适的添加剂的实例包括但不限于无机微粒和有机微粒。“微粒”是指不溶于所述液体中的固体物质。

[0022] 合适的添加剂包括但不限于常规增强材料和填料。

[0023] 合适的无机微粒的实例包括但不限于炭黑、石墨、膨胀石墨、石墨氧化物、碳纤维如短碳纤维、硼纤维、碳纳米管、金属颗粒例如铜或铝颗粒、金属氧化物颗粒例如过渡金属氧化物（如 TiO_2 ）或碱土金属氧化物（如 MgO_2 、 MgO ）、短或长玻璃纤维、天然蒙脱石、有机改性的蒙脱石、粘土、沸石、方沸石、菱沸石、片沸石、钠沸石、钙十字石、辉沸石和云母片、矿物填料或陶瓷颗粒或纤维如二氧化硅。

[0024] 有机微粒的实例包括但不限于有机染料和有机光敏材料。

[0025] 合适的添加剂也可根据其功能进行分类。例如，可使用选自以下类别添加剂的添加剂：UV 稳定剂、抗氧化剂、颜料、染料、成核剂、结晶加速剂、阻燃剂、抗冲改性剂、导电添加剂、防雾剂、荧光增白剂、香料、杀真菌剂、氧化延迟剂、光稳定剂、热稳定剂、流动性促进剂、润滑剂和脱模剂、改变聚合物表面能（例如改变其润湿性能）的添加剂。

[0026] 合适的添加剂还包括惰性材料，例如白垩或滑石。“惰性材料”包括不赋予改性聚合物特定性能的材料。这种添加剂可被认为是增量剂。这种惰性添加剂和增量剂可单独使用或与其他添加剂组合使用。

[0027] 由所列举的合适的添加剂的实例可知，添加剂可为导电、半导体或电绝缘的。“导电”是指添加剂的电导率大于约 10^{-1}S/cm 。“半导体”是指添加剂的电导率为约 10^{-9}S/cm 至约 10^{-1}S/cm 。“电绝缘”是指添加剂的电导率小于约 10^{-9}S/cm 。为了避免疑问，这些电导率值为在室温（约 20°C ）下得到的值。

[0028] 在本发明方法的步骤 (I) 中，更具体是在步骤 (i) 和 (ii) 或步骤 (a) 和 (b) 中，在已将添加剂加入并分散在液体中之后，添加剂不必完全为微粒形式。可使用完全或部分溶于液体中的添加剂，例如光敏染料或食盐 (NaCl)。

[0029] 在本发明的一个优选的方面，在已将添加剂加入并分散在液体中之后，添加剂为微粒形式。换言之，添加剂不溶于液体中，且添加剂以悬浮液形式分散在液体中。

[0030] 如果添加剂溶于液体中，则不必完全溶解，即，液体可被添加剂饱和，且液体也可含有悬浮的添加剂颗粒。通常，如果使用可溶性添加剂，则添加剂存在于液体中，在步骤 (ii) 之后，以其饱和点或低于其饱和点的含量存在于液体中。

[0031] 可使用多种添加剂的组合，即可使用一种或多种添加剂。当使用多于一种的添加剂时，可选择多种添加剂的组合和它们的比率以优化改性聚合物的性能。

[0032] 当使用两种或更多种添加剂时，在进行步骤 (ii) 之前，在步骤 (i) 中可将这些添加剂同时或序贯加入到液体中。或者，步骤 (i) 和 (ii) 可使用一种添加剂进行，随后重复步骤 (i) 和 (ii) 以引入一种或多种另外的添加剂。

[0033] 如果使用步骤 (a) 和 (b) 且使用两种或更多种添加剂，则在步骤 (b) 之前，在步骤 (a) 中可将这些添加剂同时或序贯加入到液体中。或者，步骤 (a) 和 (b) 可使用一种

添加剂进行,随后重复步骤 (a) 和 (b) 以引入一种或多种另外的添加剂。在这种情况下,可将聚合物在多个步骤 (a) 的一个中引入,或者可将一些聚合物在多个步骤 (a) 的每一个中引入。

[0034] 不特别限定添加剂的粒径。优选添加剂颗粒的平均直径高达聚合物颗粒平均直径的约 20%,更优选为聚合物颗粒平均直径的约 10 至约 15%。本发明特别适用于使用纳米大小的添加剂颗粒,但是也可使用较大尺寸的添加剂颗粒。

[0035] 任何合适的液体都可用于所述方法。在所述方法所用的条件下,合适的液体不与聚合物或添加剂反应或引起聚合物或添加剂的有害降解,且在适于软化聚合物的温度和压力下保持为液体。

[0036] 通常所述液体为聚合物在其中不溶解的液体。

[0037] 适合用于本发明方法的液体通常为如下液体:在使用将液体从固体中移除的标准技术(例如过滤、蒸发和/或空气干燥)之后,可相对容易地从反应混合物中移除而留下干燥的改性聚合物的液体。特别合适的液体为沸点为 200℃或更低,更优选 150℃或更低,最优选 110℃或更低的液体。

[0038] 所述液体可为有机液体,其可为极性或非极性的。合适的有机液体包括但不限于甲苯、N,N-二甲基甲酰胺和氯仿。

[0039] 可使用水性液体。可用水作为液体。在本发明方法中,不必使用蒸馏水,但是可使用蒸馏水。可使用自来水(例如饮用水)。

[0040] 用于本发明方法的优选的液体为水。

[0041] 添加剂与液体的重量比可在宽范围内变化。但是,当添加剂不溶于液体中时,重要的是添加剂与液体的重量比适于形成添加剂在液体中的悬浮液。为了形成悬浮液,基于添加剂和液体的总重量,添加剂的重量百分比通常为约 0.05 或约 0.1 至约 50wt%,更优选为约 0.5 或约 1 至约 30wt%,更优选为约 0.8 至约 20wt%,例如为约 9wt%至约 10wt%,例如约 1wt%、约 2wt%、约 3wt%、约 4wt%或约 5wt%。当添加剂(至少部分)不溶于液体中时,在这些范围内的重量比也是合适的,但是应认识到,在这种情况下,最合适的重量比可取决于多种因素,例如添加剂的溶解度。

[0042] 添加剂和液体的组合可具有适合待使用的分散手段的任何稠度。例如,当超声处理用于分散时,液体和添加剂的组合可具有浆料的稠度,或者可使用较低的添加剂在液体中的浓度。

[0043] 应认识到,用于具体方法的添加剂的量取决于多种因素,包括添加剂颗粒的大小。通常,如果添加剂颗粒的平均直径较小,则所需的添加剂颗粒的量(重量)较少。

[0044] 还应认识到,可需要另外的液体以将聚合物浸没在液体中。所需的另外的液体(如果有的话)的量取决于多种因素,例如使用的聚合物的体积。

[0045] 在步骤 (I) 中,更具体是在步骤 (ii) 或 (b) 中,任何合适的方法可用于将添加剂分散在液体中。合适的方法包括但不限于搅拌、振荡和超声分散及其组合。优选的方法为超声分散。例如,超声分散可包括在步骤 (ii) 中对在步骤 (i) 中得到的混合物进行超声搅动。

[0046] 当使用纳米大小的添加剂颗粒时,超声分散特别合适。

[0047] 步骤 (I)(例如步骤 (ii) 或步骤 (b))可在任何合适的温度下进行。通常,合适的

温度为约 15 至约 250℃, 例如约 160℃。例如, 该步骤可在环境温度或室温 (约 20℃) 下进行。

[0048] 步骤 (I) (例如步骤 (ii) 或步骤 (b)) 可在任何合适的压力下进行。通常, 该步骤在大气压 (约 $1.013 \times 10^5 \text{N/m}^2$) 或环境压力下进行。但是, 可使用较高压力, 例如可使用高达约 3 大气压 (约 $3.039 \times 10^5 \text{N/m}^2$) 的压力。

[0049] 步骤 (I) (例如步骤 (ii) 或步骤 (b)) 的一个目的在于防止添加剂颗粒凝聚。在将微粒添加剂引入液体中之后, 由于各颗粒之间的相互作用, 通常存在添加剂结块的趋势。因此, 步骤 (I) (例如步骤 (ii) 或步骤 (b)) 的一个目的为将微粒添加剂实质上均匀地分散在整个液体中和减轻凝聚, 或者甚至实质上消除凝聚。

[0050] 本领域普通技术人员能够容易地确定微粒添加剂是否足够均匀地分散在整个液体中以及凝聚是否已充分减轻。例如, 超声处理领域的技术人员知道用以确保颗粒簇充分分离的参数。在悬浮液中分析粒径的已知方法可用于证实添加剂颗粒已均匀分散和 / 或凝聚已减轻。

[0051] 优选在步骤 (I) 中 (即, 在步骤 (ii) 或步骤 (b) 中) 得到的混合物为添加剂在液体中的实质上均质或实质上均匀的混合物。

[0052] 在一些情况下, 例如当液体与微粒添加剂之间的相互作用实质上弱于颗粒间相互作用时, 或更有可能结块的其他情况下, 可能需要通过化学手段来减轻或防止结块。

[0053] 如果需要, 一种或多种表面活性剂可用于促进添加剂在液体中的分散。使用的任何表面活性剂的性质取决于添加剂和液体。合适的表面活性剂包括但不限于离子和非离子表面活性剂。合适的非离子表面活性剂包括但不限于聚异丁烯、聚二甲基硅氧烷以及二甲基硅氧烷和乙酸乙烯酯的共聚物。

[0054] 当使用表面活性剂时, 其可在步骤 (I) 中与其他组分同时或序贯加入到混合物中。例如, 表面活性剂可在步骤 (ii) 之前或过程中或在步骤 (a) 过程中或之后加入。

[0055] 其中离子强度或 pH 改变的方法可作为一种选择或另外用于分散添加剂颗粒和 / 或减轻凝聚。

[0056] 任何热塑性聚合物可用于本发明方法。术语“热塑性”广泛使用且在本领域中容易理解, 用于指当加热时变软、可模塑和可焊接的材料。通常, 热塑性材料可通过加热重复软化和冷却, 而性能没有任何显著的变化。

[0057] 如聚合物共混物一样, 衍生自单一单体的聚合物和共聚物可用于本发明方法。

[0058] 可用于本发明的热塑性材料的实例包括但不限于丙烯腈丁二烯苯乙烯 (ABS)、丙烯酸类、赛璐珞、乙酸纤维素、乙烯-乙酸乙烯酯 (EVA)、乙烯乙烯基醇 (EVAL)、氟塑料 (PTFE, 包括 FEP、PFA、CTFE、ECTFE、ETFE)、离聚物、基德克斯、注册商标的丙烯酸类 / PVC 合金、液晶聚合物 (LCP)、聚缩醛 (POM 或缩醛)、聚丙烯酸酯类 (丙烯酸类)、聚丙烯腈 (PAN 或丙烯腈)、聚酰胺 (PA 或尼龙)、聚酰胺-酰亚胺 (PAI)、聚芳基醚酮 (PAEK 或酮)、聚丁二烯 (PBD)、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚氯三氟乙烯 (PCTFE)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚亚环己基二亚甲基对苯二甲酸酯 (PCT)、聚碳酸酯 (PC)、聚羟基链烷酸酯 (PHA)、聚酮 (PK)、聚酯、共聚酯、聚烯烃例如聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚丁烯 (PB)、聚甲基戊烯 (PMP)、基于烯烃的共聚物、聚醚醚酮 (PEEK)、聚醚酰亚胺 (PEI)、聚醚砜 (PES)、聚氯乙烯 (PEC)、聚酰亚胺 (PI)、聚乳酸 (PLA)、聚苯醚 (PPO)、聚苯硫醚 (PPS)、聚邻苯二甲酰胺

(PPA)、聚苯乙烯 (PS)、聚砜 (PSU)、聚氯乙烯 (PVC)、聚偏二氯乙烯 (PVDC)、Spectralon、增塑淀粉、聚羟基丁酸酯 (PHB) 和聚乙烯醇 (PVA 或 PVOH)。

[0059] 用于本发明的优选聚合物包括尼龙、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、嵌段共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚碳酸酯、聚己内酯、聚环氧乙烷、聚乙烯醇、Chitosan、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚砜、聚对苯二甲酸丁酯、聚甲基丙烯酸乙酯、超高分子量聚乙烯。特别优选的聚合物包括尼龙、聚氯乙烯、聚己内酯、苯乙烯-乙酸乙烯酯二嵌段共聚物、聚烯烃例如聚丙烯、聚乙烯、基于烯烃的共聚物。

[0060] 本发明特别适合对在环境温度下为固体的聚合物（例如，玻璃化转变温度和 / 或熔点大于约 30°C 的聚合物）进行改性。除非另外说明，否则在本说明书中提到“所述聚合物”或“聚合物”时，应理解为包括在环境温度下为固体的聚合物。聚合物优选以粉末或微粒形式使用，例如以粉末形式或粒料或粒子形式使用。但是，这不是必需的。如果聚合物在步骤 (II) 期间熔融（即，将聚合物加热至其熔点的温度或超过其熔点的温度），则可不使用为粉末或微粒形式的聚合物。此外，预制的聚合物或成品聚合物可用于本发明方法。通常，当使用预制的聚合物或成品聚合物时，本发明方法用于改变聚合物的表面性能，或用于在预制的聚合物或成品聚合物的整个或部分表面上提供涂层。

[0061] 应认识到，在整个说明书中，当术语“聚合物”与本发明方法关联使用时，该术语可用“聚合物粉末”或“聚合物颗粒”代替，这是由于这些形式的聚合物的使用为本发明的一个优选方面。

[0062] 术语“预制的聚合物”是指需要进一步加工以变为成品的部分形成的产品。术语“成品聚合物”是指由聚合物制成的成品制品。

[0063] 用于本发明的聚合物的分子量不是关键性的，且可在宽范围内变化。作为一个非限制性实例，本发明适用于使用分子量为约 10^3 至约 10^6 的聚合物。但是，也可使用分子量在该范围以外的聚合物。

[0064] 当使用聚合物粉末时，聚合物颗粒的大小可在宽范围内变化，例如为约 1nm 至约 5cm，更优选为约 10nm 至约 2cm，更优选为约 30nm 至约 1cm，例如为约 60 μ m 至约 1cm。

[0065] 聚合物粉末在加热前可为非晶态、半晶态或晶态的。

[0066] 本发明方法适用于单独的聚合物和多种聚合物的混合物。例如，可使用包含单一聚合物的聚合物粉末。或者，可使用包含组成相同但分子量不同的多种聚合物的聚合物粉末。或者，聚合物粉末可包含两种或更多种在化学上不同的聚合物。如果使用两种或更多种聚合物，则必须进行选择以使得这些聚合物在本发明方法所用的条件下彼此不发生反应。

[0067] 设想本发明方法可用于将添加剂引入已包含填料或添加剂的聚合物中。但是，优选用于本发明方法的聚合物为纯的或原始的聚合物或多种纯的或原始的聚合物的共混物。这是指优选聚合物或共混物在经本发明方法之前，未通过引入添加剂或填料而被改性。具体地讲，优选用于本发明方法的聚合物或共混物在经本发明方法的任何步骤之前，不含炭黑。关于这一点，如果期望制备包含两种添加剂（例如炭黑和另一种添加剂）的改性聚合物，优选使用本发明方法将这两种添加剂引入聚合物或共混物中。在这种情况下，本发明方法的各步骤可用于引入一种添加剂，随后重复（如果需要）以引入另外的添加剂。或者，可将所有添加剂一起引入。

[0068] 在步骤 (iii) 中，如果将聚合物加入到步骤 (ii) 的产物中，则所有聚合物可在单

次加入中引入或者聚合物可逐步引入。同样,如果将步骤(ii)的产物加入到聚合物中,则步骤(ii)的所有产物可在单次加入中引入或者逐步引入。

[0069] 聚合物可以纯形式加入到在步骤(ii)中得到的混合物中,或者在将聚合物加入到在步骤(ii)中得到的混合物中之前,可将其悬浮于液体(优选与用于步骤(i)的液体相同)中。

[0070] 在步骤(II)中,将在步骤(I)中得到的混合物加热以软化聚合物。聚合物是缓慢加热还是快速加热通常不是关键性的。这意味着,如果在步骤(ii)中已将液体和添加剂的混合物加热以助于分散,则在步骤(iii)中可将聚合物与已加热的混合物合并,或者可在步骤(iii)之前将步骤(ii)的混合物加热。

[0071] 优选在步骤(iii)和步骤(b)中,将聚合物分散在混合物中。这可以使用本领域已知的任何合适的方法(例如搅拌或振荡及其组合)来实现。最优选实现聚合物在液体中的实质上均质的分散。

[0072] 步骤(iii)和步骤(b)可在任何合适的温度下进行。通常,合适的温度为约15℃至约250℃,或约15℃至约160℃。步骤(iii)也可在环境温度下(或者甚至低于环境温度下)进行。例如,该步骤可在环境温度或室温(约20℃)下进行。

[0073] 在步骤(I)中产生的混合物中,聚合物与添加剂的重量比至少部分地取决于聚合物和添加剂的性质以及多种因素(例如改性聚合物期望的性能)。因此,聚合物与添加剂的重量比可在宽范围内变化。作为一个实例,聚合物与添加剂的重量比可为约80:20至约99.99:0.01,优选为约85:15至约99.9:0.1,更优选为约90:10至约99:1,例如为约91:9、92:8、93:7、94:6、95:5、96:4、97:3或98:2。

[0074] 在步骤(II)中,让混合物达到聚合物表面软化的温度,并在该温度下保持足以使添加剂粘附于软化的聚合物的一段时间。通常,这意味着,将在步骤(I)中得到的混合物加热至合适的温度,随后保持在该温度下。或者,如果步骤(I)所用的温度足以软化聚合物,则可将混合物保持在步骤(I)所用的温度下。

[0075] 在步骤(II)中,聚合物的表面(例如聚合物颗粒或粒料或粒子的表面)软化。或者,可以说聚合物(或聚合物粉末颗粒)的表面熔融。软化或熔融达到适于使添加剂附着在聚合物上的程度。

[0076] 聚合物颗粒表面的熔融必须区别于聚合物颗粒的完全熔融。当仅聚合物颗粒的表面熔融时,聚合物颗粒保持为离散的颗粒。当聚合物完全熔融时,聚合物变为液体,且不再存在离散的颗粒。优选但不必需使聚合物颗粒保持为离散的颗粒,即,聚合物颗粒的表面软化或熔融。

[0077] 不必总是仔细控制将混合物加热到何种温度。这是否必要取决于多种因素,例如聚合物的性质、添加剂的性质、和所得到的改性聚合物预期的性能。有时必须仔细控制步骤(iv)中所用的温度。例如,对于一些应用,重要的是确保聚合物软化但不熔融,即,需要确保聚合物颗粒保持为离散的颗粒。当使用导电添加剂时,这点通常是重要的。

[0078] 在步骤(II)中,将混合物加热至通常低于聚合物熔点约10℃至高于聚合物熔点约10℃的温度。

[0079] 在不期望聚合物熔融的情况下,控制加热,使得达到的最高温度低于聚合物的熔点,例如低于聚合物熔点约0.1℃至约10℃,更优选低于聚合物熔点约2℃至约8℃,例如低

于聚合物熔点约 5℃。

[0080] 对于其他应用,聚合物是否熔融不重要,只要其至少被软化即可。对于这些应用,不必如此精密地控制加热温度。但是,优选达到不高于聚合物熔点约 10℃,更优选不高于聚合物熔点约 5℃的温度。

[0081] 通常,在步骤 (II) 中,使用约 20℃至约 300℃,更优选约 50℃至约 250℃,例如约 70℃至约 200℃或约 100℃至约 150℃的温度。但是,应认识到,对于某些聚合物,例如凯弗拉,可能需要较高的温度,凯弗拉需要的温度将在 500℃左右。

[0082] 一旦达到步骤 (II) 所需的温度,将该温度保持足以使添加剂粘附于聚合物颗粒表面的时长。该步骤持续的时间取决于多种因素,例如添加剂在液体中的浓度和改性聚合物颗粒期望的性能。可使用约 30 秒至几小时的任何时长,通常为约 1 分钟至约 1 小时,优选为约 2 分钟至约 30 分钟,更优选为约 5 分钟至约 20 分钟,例如约 10 分钟或约 15 分钟。

[0083] 通常在步骤 (II) 期间对混合物进行搅动。可使用本领域已知的任何合适的方法。合适的方法包括但不限于搅拌、振荡及其组合。通常,在步骤 (II) 期间不使用高剪切技术,即,使用低剪切技术。优选以低于 80rpm 的速率搅拌,更优选速率低于 50rpm。

[0084] 步骤 (II) 可在大气压或较高压力下进行。通常使用约 1 大气压至约 100 大气压,例如约 2 大气压至约 90 大气压或约 3 大气压至约 50 大气压的压力。选择压力使得液体可被加热至软化聚合物所需的温度。例如,在 1.8 大气压下水可被加热至 250℃。

[0085] 在本发明方法中制备的改性聚合物颗粒的性能可通过控制工艺条件(即,步骤 (II) 所用的时间和/或温度)来控制。例如,增加进行步骤 (II) 的时间可提高粘附于聚合物的添加剂的量。

[0086] 在步骤 (II) 中,分散的添加剂粘附于软化的聚合物。

[0087] 不希望受理论束缚,我们认为在聚合物与添加剂之间不存在化学反应。相反,我们认为添加剂被物理嵌入软化的聚合物表面或在软化的聚合物表面上被捕获。我们认为改性聚合物的最终冷却将添加剂更牢固地束缚在聚合物表面,即,在使用本发明方法制备的改性聚合物中,添加剂附着在或粘附于聚合物表面。

[0088] 本发明方法还可包括需要使改性聚合物适合进一步加工的任何步骤。

[0089] 悬浮于本发明方法所用液体中的改性聚合物可以该形式被进一步加工。但是,对于许多应用,设想在进行进一步加工之前,将改性聚合物从反应混合物中回收。因此,在步骤 (II) 之后,通常将改性聚合物从反应混合物中回收。

[0090] 可通过本领域已知的将固体从它们所悬浮的液体中移除的任何方法,例如过滤(如膜过滤)或离心作用将改性聚合物从液体中移除。在移除改性聚合物之前,可将液体冷却,但这不是必需的。

[0091] 如果在移除聚合物颗粒之前将混合物冷却,可将液体缓慢冷却(例如移走热源,让液体达到环境温度)或者可快速冷却(例如可将容器浸入冰浴或干冰浴中)。任选在冷却步骤期间,可对混合物进行搅动(例如,通过搅拌或振荡)。

[0092] 如果将液体冷却,通常将其冷却至约 15℃至约 100℃,例如约 30℃至约 50℃的温度。

[0093] 还设想在不完全冷却的情况下,将液体除去、再循环和再利用的方法。

[0094] 通常需要将改性聚合物干燥,特别是当水用作本发明方法的液体时。在聚合物颗

粒可被进一步加工之前,通常需要完全除去水。干燥的合适方法包括本领域已知的标准方法,例如热空气干燥。

[0095] 如果在步骤 (II) 中让聚合物熔融,当聚合物冷却时改性聚合物会结块。在这种情况下,在改性聚合物可使用之前,可能需要进一步加工,例如将聚合物研磨以形成聚合物颗粒。

[0096] 通常,如果在步骤 (II) 中聚合物软化而不熔融,则聚合物保持为离散颗粒(当然,假定聚合物为颗粒形式是步骤 (I))。

[0097] 使用本发明方法制备的改性聚合物颗粒可以本领域众所周知的方式利用和加工。例如,它们可使用各种技术进行加工,例如注塑、挤出、真空成型、吹塑、滚塑、粉末涂覆和成膜。

[0098] 不希望受理论束缚,我们认为本发明方法可提供一种或多种以下优点。

[0099] 对聚合物进行改性的已知方法通常涉及使用高剪切混合,该方法中需要混合速率大于 80rpm。本发明中不需要这种高剪切混合,因为在本发明方法中得到了添加剂和 / 或聚合物良好分散(即,添加剂和 / 或聚合物实质上均匀地分散在液体中)。

[0100] 还应注意到,优选在本发明的步骤 (I) 中避免高剪切混合。如果需要混合,在步骤 (I) 中,例如在步骤 (ii) 和 / 或 (iii) 或步骤 (b) 中使用如上定义的低剪切混合。

[0101] 当聚合物粉末软化(而不是熔融)时,聚合物粉末颗粒的大小和几何形状实质上保持,利于使用经处理的聚合物随后制造元器件。

[0102] 现已发现,本发明方法可使添加剂更高效 / 有效地加入到聚合物中。这意味着,与某些常规方法相比,通常需要较少的添加剂和 / 或在液体中需要较低浓度的添加剂来制备相同的产品和 / 或需要添加剂与聚合物较低水平的粘着以得到相同的技术效果。

[0103] 比起常规技术,由于添加剂更均匀地分布在聚合物颗粒的表面,因此改性聚合物的性能通常最优化。

[0104] 初步实验已表明,使用本发明方法可将聚丙烯改性而提供使用现有技术方法达到的相同导电性水平,但是仅使用常规加工方法(例如在本说明书背景部分中所讨论的两步加工法)所用的约二十分之一量(%体积)的导电添加剂(例如石墨或炭黑)。

[0105] 本发明方法的使用通常导致经处理的聚合物粉末的机械性能的劣化程度最小,这意味着经处理的聚合物通常可更容易地加工。以下优点是由由此而产生的。与由使用常规技术得到的改性聚合物制造的产品相比,由于所得到的改进的机械性能,由使用本发明方法得到的改性聚合物制造的产品在结构上更高效,因此重量较轻。

[0106] 本发明方法的使用可减轻并且甚至消除由于采用将添加剂分散在液体中的步骤而引起的、与添加剂颗粒的凝聚相关的问题(即,因为在步骤 (I) 中通常得到添加剂在液体中的实质上均匀的分散体,因此添加剂的凝聚减轻)。

[0107] 本发明还提供一种可通过本发明方法得到的改性聚合物。更具体地说,本发明提供一种可通过本发明方法得到的改性聚合物粉末。

[0108] 一方面,本发明提供可通过本发明方法得到的导电和半导体聚合物(也称为电活性聚合物)。这些聚合物可用于制造用于防止电磁干扰和 / 或允许静电放电的产品。为了得到这种聚合物,在本发明方法中使用导电添加剂(或导电填料)。

[0109] 在一个具体的方面,本发明提供一种可通过本发明方法得到的包含碳纳米管的改

性聚合物。这种改性聚合物可用于形成可用于制造应变传感器的导电聚合物膜。

[0110] 使用本发明方法得到的导电聚合物可用于保护电子元器件免受电磁干扰(约 10^{-2}S/cm)和静电放电(10^{-4}S/cm),这是由于导电添加剂提供了电磁场不能穿透的屏障,且防止了电磁电荷的累积。使用这种导电聚合物制造的产品可包括但不限于需要良好静电耗散性能的燃料体系元件、密封件和垫圈、可经受静电喷涂的汽车车身镶板、无静电地板、儿童玩具、塑料卡片、防静电包装、防 EMI 布。这种导电聚合物也可用作粉末涂料。

[0111] 本发明还提供一种可通过本发明方法得到的、包含 UV 吸收添加剂(例如二氧化钛)的改性聚合物。例如,本发明提供包含 UV 吸收添加剂(例如二氧化钛)的聚氯乙烯(PVC)以及制备所述聚合物的方法。这种改性聚合物可用于制造 uPVC 窗框或门框,例如,用于降低其对 UV 降解的敏感性。

[0112] 另一方面,本发明提供一种可通过本发明方法得到的、包含可逆光敏添加剂的改性聚合物。例如,本发明提供一种包含可逆光敏添加剂的改性聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或聚己内酯(PCL)以及制备所述聚合物的方法。经处理的聚合物可用于制造可逆光敏透镜,其通常用于制造太阳镜。

[0113] 本发明还提供包含可通过本发明方法得到的改性聚合物的制品,例如上述的那些。

[0114] 以下非限制性的实施例用于说明本发明。

[0115] 实施例 1

[0116] 将 10g 炭黑(CB)加入到 100g N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中。对混合物进行 10 分钟强超声处理(Fisher Scientific Sonic Dismembrator Model 500,300W),需要时进行冷却。

[0117] 加入另外的 DMF(200–300g)。将高分子量聚乙烯(HMWPE)粉末加入到含 CB 的悬浮液中,得到包含 HMWPE 和 CB 的混合物,其中 HMWPE : CB 的重量比 99 : 1。在 1 大气压下将该混合物加热至 134°C,在搅拌下保持在该温度下 10 分钟。随后通过空气冷却将混合物冷却至 50°C。使用过滤器除去 DMF,将回收的 HMWPE/CB 粉末在 80°C 的烘箱中干燥。

[0118] 实施例 2

[0119] 将 10g 膨胀石墨(EG)加入到 100g N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中。对混合物进行 10 分钟强超声处理(Fisher Scientific Sonic Dismembrator Model 500,300W),需要时进行冷却。

[0120] 加入另外的 DMF(200–300g)。将高分子量聚乙烯(HMWPE)粉末加入到含 EG 的悬浮液中,得到包含 HMWPE 和 EG 的混合物,其中 HMWPE : EG 的重量比为 95 : 5。在 1 大气压下将该混合物加热至 133°C,在搅拌下保持在该温度下 15 分钟。随后通过空气冷却将混合物冷却至 50°C。使用过滤器除去 DMF,将回收的 HMWPE/EG 粉末在 80°C 的烘箱中干燥。

[0121] 实施例 3

[0122] 将 10g 膨胀石墨(EG)加入到 100g 甲苯中。对混合物进行 10 分钟强超声处理(Fisher Scientific Sonic Dismembrator Model 500,300W),需要时进行冷却。

[0123] 加入另外的甲苯(200–300g)。将聚氯乙烯(PVC)粉末加入到含 EG 的悬浮液中,得到包含 PVC 和 EG 的混合物,其中 PVC : CB 的重量比为 95 : 5。在 1 大气压下将该混合物加热至 105°C,在搅拌下保持在该温度下 20 分钟。随后通过空气冷却将混合物冷却至 30°C。

使用过滤器除去甲苯,将回收的 PVC/EG 粉末在 50℃ 的烘箱中干燥。

[0124] 实施例 4

[0125] 将 10g 炭黑 (CB) 加入到 100g 甲苯中。对混合物进行 10 分钟强超声处理 (Fisher Scientific Sonic Dismembrator Model 500,300W),需要时进行冷却。

[0126] 加入另外的甲苯 (200-300g)。将聚氯乙烯 (PVC) 粉末加入到含 CB 的悬浮液中,以提供包含 PVC 和 CB 的混合物,其中 PVC : CB 的重量比为 99 : 1。在 1 大气压下将该混合物加热至 105℃,在搅拌下保持在该温度下 15 分钟。随后通过空气冷却将混合物冷却至 40℃。使用过滤器除去甲苯,将回收的聚合物粉末在 50℃ 的烘箱中干燥。

[0127] 实施例 5

[0128] 将 10g 炭黑 (CB) 加入到 100g 甲苯中。对混合物进行 10 分钟强超声处理 (Fisher Scientific Sonic Dismembrator Model 500,300W),需要时进行冷却。

[0129] 加入另外的甲苯 (200-300g)。将聚氯乙烯 (PVC) 粉末加入到含 CB 的悬浮液中,以提供包含 PVC 和 CB 的混合物,其中 PVC : CB 的重量比为 95 : 5。在 1 大气压下将该混合物加热至 106℃,在搅拌下保持在该温度下 15 分钟。随后通过空气冷却将混合物冷却至 40℃。使用过滤器除去甲苯,将回收的 PVC/CB 粉末在 50℃ 的烘箱中干燥。

[0130] 实施例 6

[0131] 将 10g 炭黑 (CB) 加入到 100g 水中。对混合物进行 10 分钟强超声处理 (Fisher Scientific Sonic Dismembrator Model 500,300W),需要时进行冷却。

[0132] 加入另外的水 (200-300g)。将尼龙 12 粉末加入到含 CB 的悬浮液中,得到包含尼龙 12 和 CB 的混合物,其中尼龙 12 : CB 的重量比为 95 : 5。在约 2 大气压的压力下将该混合物加热至 235℃,在搅拌下保持在该温度和压力下 20 分钟。将混合物的压力释放,随后通过空气冷却将混合物冷却至 50℃。使用过滤器除去水,将回收的尼龙 12/CB 粉末在 100℃ 的烘箱中干燥。

[0133] 实施例 7

[0134] 将 10g 炭黑 (CB) 加入到 100g N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中。对混合物进行 10 分钟强超声处理 (Fisher Scientific Sonic Dismembrator Model 500,300W),需要时进行冷却。

[0135] 加入另外的 DMF (200-300g)。将超高分子量聚乙烯 (HMWPE) 粉末加入到含 CB 的悬浮液中,得到包含 HMWPE 和 CB 的混合物,其中 HMWPE : CB 的重量比为 95 : 5。在 1 大气压下将该混合物加热至 140℃,在搅拌下保持在该温度下 18 分钟。随后通过空气冷却将混合物冷却至 50℃。使用过滤器除去 DMF,将回收的 HMWPE/CB 粉末在 50℃ 的烘箱中干燥。

[0136] 实施例 8

[0137] 将 0.1g 光敏染料 (PD) 加入到 100g 水中。对混合物进行 2 分钟超声处理 (Fisher Scientific Sonic Dismembrator Model 500,300W),需要时进行冷却。PD 溶解于水中。

[0138] 将聚己内酯粉末 (PCL) 加入到含 PD 的溶液中,以提供包含 PCL 和 PD 的混合物,其中 PCL : PD 的重量比为 99.8 : 0.2。在 1 大气压下将该混合物加热至 70℃,在搅拌下保持在该温度下 20 分钟。不进行冷却,使用过滤器除去水,将回收的 PCL/PD 粉末在室温下干燥。

[0139] 回收的粉末在 UV 光下具有光敏性能。

[0140] 实施例 9

[0141] 将 2g 碳纳米管 (CNT) 加入到 100g N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 中。对混合物进行 10 分钟强超声处理 (Fisher Scientific Sonic Dismembrator Model 500, 300W), 需要时进行冷却。

[0142] 加入另外的 DMF (200-300g)。将高分子量聚乙烯 (HMWPE) 粉末加入到 CNT 悬浮液中, 得到包含 HMWPE 和 CNT 的混合物, 其中 HMWPE : CNT 的重量比为 99 : 1。在 1 大气压下将该混合物加热至 133°C, 在搅拌下保持在该温度下 10 分钟。随后通过空气冷却将混合物冷却至 50°C。使用过滤器除去 DMF, 将回收的 HMWPE/CNT 粉末在 50°C 的烘箱中干燥。

[0143] 实施例 10

[0144] 将直径为 40nm 的 3g 二氧化钛 (TiO₂) 加入到 100g N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 中。对混合物进行 10 分钟强超声处理 (Fisher Scientific Sonic Dismembrator Model 500, 300W), 需要时进行冷却。

[0145] 加入另外的 DMF (200-300g)。将高分子量聚乙烯 (HMWPE) 粉末加入到 TiO₂ 悬浮液中, 得到包含 HMWPE 和 TiO₂ 的混合物, 其中 HMWPE : TiO₂ 的重量比为 98 : 2。在 1 大气压下将该混合物加热至 132°C, 在搅拌下保持在该温度下 15 分钟。随后通过空气冷却将混合物冷却至 50°C。使用过滤器除去 DMF, 将回收的 HMWPE/TiO₂ 粉末在 50°C 的烘箱中干燥。通过扫描电子显微镜法证实为涂有 TiO₂ 纳米颗粒的 HMWPE 粉末。

[0146] 测试

[0147] 为了测试在以上实施例中制备的粉末的导电性能, 制备粉末的压塑样品。

[0148] 压塑样品的制备

[0149] 将粉末置于模具中, 使用 20 吨实验室用压机 (Modular, Manchester, UK, www.jbt-eng.com) 进行加热和加压。使用的温度取决于改性聚合物的性质。将包含 HMWPE 的改性聚合物加热至约 160°C 保持 5 分钟, 将包含 PVC 的改性聚合物加热至约 160°C 保持 4 分钟, 将包含尼龙的改性聚合物加热至约 210°C 保持 5 分钟。

[0150] 电导率测试

[0151] 于室温下, 使用标准四点法, 测量表面为 4.5cm×8.5cm×0.15cm 的压塑样品的电导率。结果示于下表 1。

[0152] 表 1**[0153]**

实施例	电导率 (S/cm)
1	10 ⁻⁴
2	10 ⁻³
3	10 ⁻³
4	10 ⁻⁴
5	10 ⁻²

实施例	电导率 (S/cm)
6	10^{-2}
7	10^{-2}
9	10^{-1}