

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C08G 81/00

C08G 63/20

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97195883.1

[43]公开日 1999年7月21日

[11]公开号 CN 1223675A

[22]申请日 97.5.21 [21]申请号 97195883.1

[30]优先权

[32]96.5.28 [33]SE [31]9602019-3

[86]国际申请 PCT/SE97/00822 97.5.21

[87]国际公布 WO97/45474 英 97.12.4

[85]进入国家阶段日期 98.12.25

[71]申请人 佩什托普公司

地址 瑞典佩什托普

[72]发明人 K·索雷森 B·佩特森 L·布格

J-A·E·曼森

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 12 页 说明书 37 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 热塑性复合料

[57]摘要

一种含有至少一种线性或支化的热塑性聚合物或共聚物的热塑性复合料,该聚合物或共聚物具有至少一个反应活性或接枝部位(F<sub>1</sub>),该聚合物复合有至少一种由单体或聚合物核和一种或多种单体或聚合的支化或空间增链剂组成的高度支化的树枝状大分子。任选大分子链终止和/或官能化,通过末端链增长官能、链终止和/或官能化作用使得大分子具有至少一个反应活性或接枝部件(F<sub>2</sub>),能与所述反应活性或接枝部位(F<sub>1</sub>)反应或在其上接枝。另一方面,本发明涉及一种含有两种或多种组分的热塑性组合物,其中至少一种为所述热塑性复合料。再一方面,本发明涉及一种由一种或多种热塑性复合料制得的热塑性制品,其中至少一种为所述热塑性复合料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



## 权 利 要 求 书

1. 一种热塑性复合料, 含有至少一种线性或支化的热塑性聚合物或共聚物, 该聚合物或共聚物复合有至少一种基本由酯或聚酯单元任选与醚或聚醚单元结合所构成的高度支化的树枝状大分子, 该树枝状大分子含有一个单体核或聚合物核, 具有至少一个反应活性的环氧基、羟基、羧基或酞基团, 在该核上加 1 - 100 个, 优选 1 - 20 个, 更优选 2 - 8 个, 含有至少一个单体的或聚合的支化增链剂的支化代和任选至少一个含有至少一个空间增链剂的空间代, 支化增链剂具有至少三个反应活性基团, 其中至少一个是羟基和至少一个是羧基或酞基团, 空间增链剂具有两个反应活性基团, 一个是羟基, 一个是羧基或酞基团的化合物, 或者空间增链剂是内醚, 如内酯, 其特征不在于: 该线性或支化的热塑性聚合物或共聚物带有至少一个反应活性或接枝部位( $F_1$ ), 该高度支化的树枝状大分子的末端增链官能团大体上为羟基、羧基或酞基团, 并且该高度支化的树枝状大分子任选由至少一种单体或聚合的链终止剂全部或部分链终止和/或官能化, 所述高度支化的树枝状大分子通过所说的末端链增长剂官能和/或通过所说的任选的链终止作用和/或官能化作用而具有至少一个与上述反应活性或接枝部位( $F_1$ )反应或在其上接枝的反应活性或接枝部位( $F_2$ ).

2. 根据权利要求 1 的热塑性复合料, 其特征不在于: 反应活性或接枝部位( $F_1$ )选自: 羟基、环氧基、羧基、酞、胺、酰胺、酰亚胺、氰基、磺酸盐、卤化物、酯和链烯基。

3. 根据权利要求 1 的热塑性复合料, 其特征不在于: 反应活性或接枝部位( $F_1$ )为可夺取的氢。

4. 根据权利要求 1 - 3 中任一项的热塑性复合料, 其特征不在于: 反应活性或接枝部位( $F_2$ )选自: 羟基、环氧基、羧基、酞、胺、酰胺、酰亚胺、氰基、磺酸盐、卤化物、酯和链烯基。

5. 根据权利要求 1 - 4 中任一项的热塑性复合料, 其特征不在于: 热塑性聚合物或共聚物为含有至少一种不饱和单体接枝在热塑性聚合物或共聚物上的一种热塑性接枝聚合物或共聚物, 由此使所述聚合物或共聚物



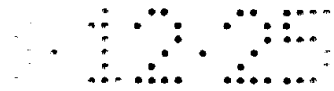
具有至少一个优选的末端反应活性官能部位(F<sub>1</sub>)。

6. 根据权利要求 5 的热塑性复合料, 其特征在于: 单体为不饱和化合物, 该化合物具有至少一个 C=C 键和至少一个反应活性的羟基、环氧基、羧基、酐、胺、酰胺、酰亚胺、氰基或磺酸盐基团。

7. 根据权利要求 5 或 6 的热塑性复合料, 其特征在于: 单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酐、富马酸、丙烯酸羟烷基酯、甲基丙烯酸羟烷基酯或丙烯腈。

8. 根据权利要求 1 - 7 中任一项的热塑性复合料, 其特征在于: 热塑性聚合物或共聚物选自如下聚合物:

- i)、聚链烯
- ii)、聚(烯化氧)
- iii)、聚(氧化烯)
- iv)、聚(卤代烯)
- v)、聚(邻苯二甲酸或对苯二甲酸烷二酯)
- vi)、聚苯
- vii)、聚(苯氧或硫)
- viii)、聚(乙酸乙烯酯)
- ix)、聚(乙烯醇)
- x)、聚(卤乙烯)
- xi)、聚(二卤乙烯)
- xii)、聚(丙烯腈)
- xiii)、聚酰胺
- xiv)、聚酰亚胺
- xv)、聚碳酸酯
- xvi)、聚硅氧烷
- xvii)、聚(丙烯酸或甲基丙烯酸)
- xviii)、聚(丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)
- xix)、天然聚合物, 诸如纤维素或其衍生物; 和
- xx)、合成聚合物, 诸如合成橡胶; 或者是热塑性共聚物, 该共聚物



含有至少一种与包括在所说的聚合物中的任何单体相同的单体。

9. 根据权利要求 1 - 8 中任一项的热塑性复合料, 其特征在于: 热塑性聚合物或共聚物是: 乙酸纤维素、丙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、羧甲基纤维素、硝酸纤维素、烷基纤维素、聚酰胺、聚丁烯、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)、聚乙烯、聚(环氧乙烷)、聚(氯三氟乙烯)、聚(邻苯二甲酸二烯丙酯)、聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚异丁烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(4-甲基戊二烯)、聚(甲醛)、聚丙烯、聚(环氧丙烷)、聚(苯砜)、聚苯乙烯、聚(四氟乙烯)、聚(乙酸乙烯酯)、聚(乙烯醇)、聚(乙醇缩丁醛)、聚(氯乙烯)、聚(二氯乙烯)、聚(二氟乙烯)、聚(氟乙烯)、聚(乙醇缩甲醛)、聚(乙烯基吡啶)、聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(丙烯腈丁二烯苯乙烯)、聚(丙烯腈甲基丙烯酸甲酯)、聚(丙烯腈苯乙烯丙烯酸酯)、聚(乙烯丙烯酸乙酯)、聚(乙烯丙烯)、聚(乙烯乙酸乙烯酯)、聚(四氟乙烯六氟丙烯)、聚(苯乙烯丁二烯)、聚(苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯)、聚(氯乙烯乙烯)、聚(氯乙烯乙烯甲基丙烯酸酯)、聚(氯乙烯丙烯酸甲酯)、聚(氯乙烯乙酸乙烯酯)、聚(氯乙烯二氯乙烯) 和/或聚(间苯二甲酸二烯丙酯)。

10. 根据权利要求 1 - 9 中任一项的热塑性复合料, 其特征在于: 热塑性共混料中的热塑性聚合物或共聚物分子量为 500 - 500000, 诸如 1000 - 100000 或 5000 - 50000。

11. 根据权利要求 1 - 10 中任一项的热塑性复合料, 其特征在于: 高度支化的树枝状大分子的核为单、双、三或多官能的醇。

12. 根据权利要求 1 - 11 中任一项的热塑性复合料, 其特征在于: 核为单、双、三或多官能的醇与烯化氧, 例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和/或氧化苯乙烯之间的反应产物。

13. 根据权利要求 11 或 12 的热塑性复合料, 其特征在于: 双、三或多官能的醇为: 5-乙基-5-羟甲基-1,3-二噁烷、5,5-二羟甲基-1,3-二噁烷、乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、二丙二醇、戊二醇、新戊二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、环己烷二甲醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、甘油、赤鲜醇、脱水壬七醇、双三羟甲基丙烷、双三羟甲基乙烷、



季戊四醇、甲基葡糖苷、二季戊四醇、三季戊四醇、葡萄糖、山梨糖醇、乙氧化三羟甲基乙烷、丙氧化三羟甲基乙烷、乙氧化三羟甲基丙烷、丙氧化三羟甲基丙烷、乙氧化季戊四醇或丙氧化季戊四醇。

14. 根据权利要求 1 - 10 中任一项的热塑性复合料, 其特征在于: 高度支化的树枝状大分子的核为单、双、三或多官能的环氧化物。

15. 根据权利要求 14 的热塑性复合料, 其特征在于: 环氧化物选自:

i)、具有 1 - 24 个碳原子的单官能羧酸的缩水甘油酯;

ii)、具有 1 - 24 个碳原子的单官能醇的缩水甘油醚;

iii)、双、三或多官能醇的缩水甘油醚;

iv)、单、双或三缩水甘油基取代的异氰脲酸酯;

v)、至少一种酚和至少一种醛的缩合产物或该缩合产物低聚体的缩水甘油醚;

vi)、至少一种酚和至少一种酮的缩合产物或该缩合产物低聚体的缩水甘油醚;

vii)、至少一种单、双、三或多官能的醇和环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和/或氧化苯乙烯的反应产物的缩水甘油醚。

16. 根据权利要求 1 - 10 中任一项的热塑性复合料, 其特征在于: 高度支化的树枝状大分子的核选自:

i)、单、双、三或多官能的饱和羧酸或酐;

ii)、单、双、三或多官能的不饱和羧酸或酐;

iii)、单、双、三或多官能的饱和羧酸或酐的羧基官能加合物; 和

iv)、单、双、三或多官能的不饱和羧酸或酐的羧基官能加合物。

17. 根据权利要求 1 - 10 中任一项的热塑性复合料, 其特征在于: 高度支化的树枝状大分子的核为羟基官能的羧酸或酐。

18. 根据权利要求 17 的热塑性复合料, 其特征在于: 核为 2,2 - 二羟甲基丙酸、 $\alpha,\alpha$  - 双(羟甲基)丁酸、 $\alpha,\alpha,\alpha$  - 三(羟甲基)乙酸、 $\alpha,\alpha$  - 双(羟甲基)戊酸、 $\alpha,\alpha$  - 双(羟基)丙酸、3,5 - 二羟基苯甲酸或  $\alpha, \beta$  - 二羟基丙酸。

19. 根据权利要求 1 - 18 中任一项的热塑性复合料, 其特征在于:



高度支化的树枝状大分子的支化链增长剂选自：

- i)、一种脂族双、三或多羟基官能的饱和或不饱和的一元羧酸或酐；
- ii)、一种脂环族双、三或多羟基官能的饱和或不饱和的一元羧酸或酐；
- iii)、一种芳族双、三或多羟基官能的一元羧酸或酐；
- iv)、一种脂族单羟基官能的饱和或不饱和的双、三或多元羧酸或酐；
- v)、一种脂环族单羟基官能的饱和或不饱和的双、三或多元羧酸或酐；
- vi)、一种芳族单羟基官能的双、三或多元羧酸或酐；
- vii)、一种由两种或多种所述羟基官能的羧酸或酐制备的酯。

20. 根据权利要求 19 的热塑性复合料，其特征在于：支化链增长剂为：2,2 - 二羟甲基丙酸、 $\alpha,\alpha$  - 双(羟甲基)丁酸、 $\alpha,\alpha,\alpha$  - 三羟甲基乙酸、 $\alpha,\alpha$  - 双(羟甲基)戊酸、 $\alpha,\alpha$  - 双(羟基)丙酸、3,5 - 二羟基苯甲酸、 $\alpha$ 、 $\beta$  - 二羟基丙酸、庚糖酸、柠檬酸、d 或 l - 酒石酸、二羟马来酸和/或 d - 葡萄糖酸。

21. 根据权利要求 1 - 20 中任一项的热塑性复合料，其特征在于：高度支化的树枝状大分子的任选的空间增链剂为脂族、脂环族或芳族的这种酸或酐，或者为这种酸的内酯，如内酯。

22. 根据权利要求 21 的热塑性复合料，其特征在于：空间增链剂为羟基乙酸、羟基戊酸、羟基丙酸、羟基新戊酸、乙交酯、 $\delta$  - 戊内酯、 $\beta$  - 丙醇酸内酯和  $\epsilon$  - 己内酯。

23. 根据权利要求 1 - 22 中任一项的热塑性复合料，其特征在于：高度支化的树枝状大分子任选的链终止作用通过至少一种选自如下的链终止剂来完成：

- i)、有 1 - 24 个碳原子的脂族或脂环族饱和或不饱和的单官能羧酸或酐；
- ii)、芳族单官能的羧酸或酐；
- iii)、二异氰酸酯、其低聚体或加合物；
- iv)、有 1 - 24 个碳原子的单官能羧酸或酐的缩水甘油酯；



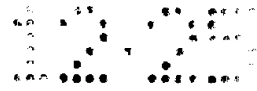
- v)、有 1 - 24 个碳原子的单官能醇的缩水甘油醚;
  - vi)、有 1 - 24 个碳原子的脂族或脂环族饱和或不饱和的单、双、三或多官能羧酸或酐的加合物;
  - vii)、芳族单、双、三或多官能羧酸或酐的加合物;
  - viii)、不饱和一元羧酸或相应的甘油三酯的环氧化物, 该酸具有 3 - 24 个碳原子;
  - ix)、脂族或环脂族饱和或不饱和的单官能醇;
  - x)、芳族单官能醇;
  - xi)、脂族或脂环族饱和或不饱和的单、双、三或多官能醇的加合物;
- 和
- xii)、芳族单、双、三或多官能醇的加合物。

24. 根据权利要求 23 的热塑性复合料, 其特征在于: 链终止剂为甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、己酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、月桂酸、亚麻仁脂肪酸、大豆脂肪酸、妥尔油脂肪酸、脱水蓖麻脂肪酸、巴豆酸、癸酸、辛酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、苯甲酸、山萘酸、褐煤酸、对-叔丁基苯甲酸、松香酸、山梨酸、1-氯-2,3-环氧丙烷、1,4-二氯-2,3-环氧丁烷、环氧化大豆脂肪酸、三羟甲基丙烷二烯丙基醚马来酸酯、5-甲基-5-羟甲基-1,3-二噁烷、5-乙基-5-羟甲基-1,3-二噁烷、甘油二烯丙基醚、三羟甲基丙烷二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、三丙烯酸季戊四醇酯、三乙氧化三丙烯酸季戊四醇酯、2,4-甲苯二氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、异氰酸苯酯或异佛尔酮二异氰酸酯。

25. 根据权利要求 1 - 24 中任一项的热塑性复合料, 其特征在于: 通过高度支化的树枝状大分子的官能化诸如加成、氧化、环氧化和/或烯丙基化作用或其任选的链终止作用得到反应活性或接枝部位(F<sub>2</sub>)。

26. 根据权利要求 25 的热塑性复合料, 其特征在于: 用表卤醇如表氯醇进行官能化作用。

27. 根据权利要求 25 的热塑性复合料, 其特征在于: 用烯丙基卤如烯丙基氯和/或烯丙基溴进行官能化作用。



28. 根据权利要求 25 的热塑性复合料, 其特征在于: 用产生至少一个氰基的丙烯腈进行官能化作用。

29. 根据权利要求 25 的热塑性复合料, 其特征在于: 通过在高度支化的大分子的树枝状部分的亲核端基诸如  $-O^-$  或  $-N_2^-$  上加成至少一个不饱和酐和/或其任选的链终止来进行官能化作用。

30. 根据权利要求 25 的热塑性复合料, 其特征在于: 通过至少一种不饱和的酐如马来酐在高度支化的树枝状大分子内的不饱和部位的迈克尔加成和/或其任选的链终止来进行官能化作用。

31. 根据权利要求 25 的热塑性复合料, 其特征在于: 用氧化剂诸如过氧或卤代过氧酸或酐进行官能化作用。

32. 根据权利要求 31 的热塑性复合料, 其特征在于: 所述氧化剂为: 过甲酸、过乙酸、过苯甲酸、间-氯代过苯甲酸、三氟代过乙酸和/或它们的混合物。

33. 根据权利要求 1 的热塑性复合料, 其特征在于: 所述线性或支化的热塑性聚合物或共聚物具有至少一个为酐基团的反应活性官能部位 ( $F_1$ ), 具有至少一个反应活性官能部位 ( $F_2$ ) 为羟基的所述高度支化的树枝状大分子通过所述反应活性部位 ( $F_1$ ) 和 ( $F_2$ ) 之间的反应键合在该酐基团上。

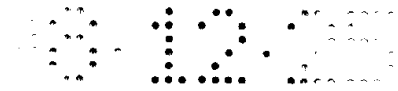
34. 根据权利要求 1 的热塑性复合料, 其特征在于: 该线性或支化的热塑性聚合物或共聚物具有至少一个接枝部位 ( $F_1$ ), 具有至少一个反应活性或接枝部位 ( $F_2$ ) 为链烯基的至少一个高度支化的树枝状大分子接枝其上。

35. 一种热塑性组合物, 其特征在于: 该组合物含有两种或多种组分, 其中至少一种为权利要求 1 - 34 中任一项的热塑性复合料。

36. 根据权利要求 35 的热塑性组合物, 其特征在于: 热塑性复合料的用量为所述组合物重量的 0.001 - 75%, 优选 0.01 - 30%, 更优选 0.1 - 15%。

37. 根据权利要求 35 或 36 的热塑性组合物, 其特征在于: 除了所述热塑性复合料外, 热塑性组合物还含有至少一种表面处理的材料, 优选增





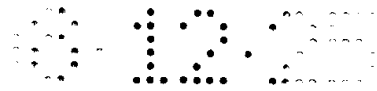
强材料。

38. 根据权利要求 37 的热塑性组合物，其特征在于：表面处理的材料包括玻璃纤维和/或玻璃颗粒。

39. 根据权利要求 37 或 38 的热塑性组合物，其特征在于：材料用至少一种硅烷，优选甲基丙烯酰基硅烷和/或氨基硅烷进行表面处理。

40. 根据权利要求 35 - 39 的热塑性组合物，其特征在于：除了所述组分外，该组合物还含有至少一种热塑性聚合物或共聚物，选自下列组的聚合物：

- i)、聚链烯
- ii)、聚(烯化氧)
- iii)、聚(氧化烯)
- iv)、聚(卤代烯)
- v)、聚(邻苯二甲酸或对苯二甲酸烷二酯)
- vi)、聚苯
- vii)、聚(苯氧或硫)
- viii)、聚(乙酸乙烯酯)
- ix)、聚(乙烯醇)
- x)、聚(卤乙烯)
- xi)、聚(二卤乙烯)
- xii)、聚(丙烯腈)
- xiii)、聚酰胺
- xiv)、聚酰亚胺
- xv)、聚碳酸酯
- xvi)、聚硅氧烷
- xvii)、聚(丙烯酸或甲基丙烯酸)
- xviii)、聚(丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)
- xix)、天然聚合物，诸如纤维素或其衍生物；和
- xx)、合成聚合物，诸如合成橡胶；或者是热塑性共聚物，该共聚物含有至少一种与包括在所说的聚合物中的任何单体相同的单体。



41. 根据权利要求 35 - 40 中任一项的热塑性组合物, 其特征在于: 该组合物含有至少一种颜料。

42. 根据权利要求 35 - 41 中任一项的热塑性组合物, 其特征在于: 该组合物含有至少一种填料、改性剂、增强材料、防火剂和/或润滑剂。

43. 根据权利要求 35 - 41 中任一项的热塑性组合物, 其特征在于: 该组合物含有至少一种含矿物质的添加剂, 矿物质如白垩、云母或石墨。

44. 根据权利要求 35 - 43 中任一项的热塑性组合物, 其特征在于: 该组合物含有至少一种添加剂, 选自: 纤维素、玻璃颗粒、玻璃纤维、碳或石墨纤维、芳酰胺纤维、钢纤维和/或热塑性纤维。

45. 根据权利要求 35 - 44 中任一项的热塑性组合物, 其特征在于: 每种热塑性组分可单独以粉末、丸、颗粒、棒、片、块等的形式存在。

46. 根据权利要求 35 - 45 中任一项的热塑性组合物, 其特征在于: 各组分通过共挤出、复合、混炼或其它加工工艺混合得到共混物。

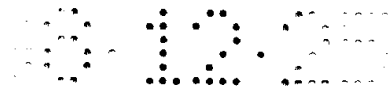
47. 根据权利要求 35 - 46 中任一项的热塑性组合物, 其特征在于: 该组分为粉末、丸、颗粒、棒、片、块等形式的均匀材料或均匀的共混物。

48. 一种热塑性制品, 其特征在于: 该热塑性制品由一种或多种热塑性塑料制成, 其中至少一种为权利要求 1 - 34 中任一项的一种热塑性复合物。

49. 根据权利要求 48 的热塑性制品, 其特征在于: 除了所述热塑性复合物外, 热塑性制品还含有一种或多种线性或支化的热塑性聚合物或共聚物和/或一种或多种含一种或多种线性或支化的热塑性聚合物或共聚物的热塑性组合物。

50. 根据权利要求 48 的热塑性制品, 其特征在于: 每种添加的聚合物或共聚物单独选自

- i)、聚链烯
- ii)、聚(烯化氧)
- iii)、聚(氧化烯)
- iv)、聚(卤代烯)



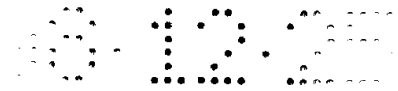
- v)、聚(邻苯二甲酸或对苯二甲酸烷二酯)
- vi)、聚苯
- vii)、聚(苯氧或硫)
- viii)、聚(乙酸乙烯酯)
- ix)、聚(乙烯醇)
- x)、聚(卤乙烯)
- xi)、聚(二卤乙烯)
- xii)、聚(丙烯腈)
- xiii)、聚酰胺
- xiv)、聚酰亚胺
- xv)、聚碳酸酯
- xvi)、聚硅氧烷
- xvii)、聚(丙烯酸或甲基丙烯酸)
- xviii)、聚(丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)
- xix)、天然聚合物, 诸如纤维素或其衍生物; 和
- xx)、合成聚合物, 诸如合成橡胶; 或者是热塑性共聚物, 该共聚物含有至少一种与包括在所说的聚合物中的任何单体相同的单体。

51. 根据权利要求 48 - 50 中任一项的热塑性制品, 其特征在于: 热塑性制品用颗粒和/或纤维增强, 诸如: 纤维素、白垩、云母、玻璃颗粒、玻璃纤维、碳纤维、石墨纤维、芳酰胺纤维、钢纤维和/或热塑性纤维。

52. 根据权利要求 51 的热塑性制品, 其特征在于: 颗粒或纤维为玻璃颗粒或纤维, 该颗粒或纤维用至少一种硅烷如甲基丙烯酰基硅烷和/或氨基硅烷进行表面处理。

53. 根据权利要求 48 - 52 中任一项的热塑性制品, 其特征在于: 热塑性制品通过层压、片料吹塑或其它方式来产生一种带有至少一种添加的热塑性复合料或组合物的复合结构, 该热塑性复合料或组合物含有至少一种热塑性聚合物或共聚物。

54. 根据权利要求 48 - 52 中任一项的热塑性制品, 其特征在于: 热塑性制品通过层压、片料吹塑或其它方式来产生一种带有至少一种金属的



表层、底层或中间层形式的复合结构。

55. 根据权利要求 48 - 52 中任一项的热塑性制品，其特征在于：热塑性制品通过层压、片料吹塑或其它方式来产生一种带有至少一种纤维素基基体的表层、底层或中间层形式的复合结构。

56. 根据权利要求 48 - 52 中任一项的热塑性制品，其特征在于：热塑性制品通过层压、片料吹塑或其它方式来产生一种带有至少一种热固性材料或热固性复合材料的表层、底层或中间层形式的复合结构。

57. 根据权利要求 56 的热塑性制品，其特征在于：热固性材料或热固性复合材料含有至少一种热固性树脂，该树脂选自：

i)、具有至少一个伯或仲反应活性部位的聚酯型链终止的高度支化的树枝状大分子，该反应活性部位为环氧基、氨基、链烯基或酐，优选通过所述大分子的链终止而得到；

ii)、单体或聚合的环氧化物；

iii)、橡胶改性的单体或聚合的环氧化物；

iv)、饱和或不饱和的酯；

v)、饱和或不饱和的聚酯；

vi)、羟基官能的饱和或不饱和的酯；

vii)、羟基官能的饱和或不饱和的聚酯；

viii)、聚胺或聚酰胺；

ix)、双马来酰亚胺；

x)、酚醛树脂；

xi)、酚醛氨基树脂；

xii)、聚酰亚胺或聚醚酰亚胺；

xiii)、蜜胺甲醛树脂；

xiv)、脲醛树脂；

xv)、异氰酸酯；和

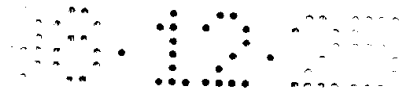
xvi)、具有 - OH、- COOH 或 - NCO 官能团中任何一个的尿烷或聚氨酯；

该热固性树脂任选含有至少一种固化剂、催化剂、抑制剂和/或稳定

剂。

58. 根据权利要求 48 - 57 中任一项的热塑性制品，其特征在于：热塑性制品为半精加工或精加工的制品，选自：

- i)、航空物品和制品；
- ii)、航海物品和制品；
- iii)、家用物品和制品；
- iv)、内部或外部建筑材料和制品；
- v)、汽车物品和制品；
- vi)、运动物品和制品；
- vii)、休闲和日常用品和制品；
- viii)、电和电子物品和制品。

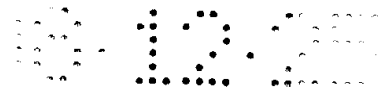


# 说明书

## 热塑性复合料

本发明涉及一种新的热塑性复合料 ( compound ), 它含有至少一种线性或支化的与至少一种高度支化的树枝状聚酯大分子复合的热塑性聚合物或共聚物。该线性或支化的热塑性聚合物或共聚物具有至少一个反应活性或接枝部位( $F_1$ ), 并且高度支化的树枝状大分子通过其末端链增长官能和/或通过任选的链终止和/或任选的官能作用而具有至少一个反应活性或接枝部位( $F_2$ ), 该反应活性或接枝部位( $F_2$ )与所说的反应活性或接枝部位( $F_1$ )反应或接枝于其上。另一方面, 本发明涉及一种含有至少两种组分的热塑性组合物, 其中至少一种是所说的热塑性复合料。又一方面, 本发明涉及一种由一种或多种热塑性复合料或组合物制得的热塑性制品, 其中至少一种为所说的热塑性复合料。

最近几年间粘附和相容现象在许多包括或含有各种聚合物结合物、混合物和共混物的科技领域已成为了重要问题。改进例如各种热塑性聚合物之间的粘附和/或相容性的问题在诸如接头、表面涂层、夹层结构、复合材料和共混聚合物领域很突出。粘附性取决于一系列由互补的和对立的理论组成的复杂的方法, 这些理论包括: 机械联锁、分子缠结、静电粘附、联锁、边界层、界面、吸附作用和润湿、互扩散及化学键合理论。已知增强液体或固体产物不混溶相的相容性受如按照极性/非极性界面稳定原则起作用的表面活性剂用途的影响。表面活性剂是特性上具有极性和非极性部分的分子。表面活性剂的极性部分朝着具有一定极性的产物表面取向, 而非极性部分朝非极性或极性弱的产物表面取向。然而, 尽管常用的表面活性剂在热塑性共混物、复合物、填充热塑性塑料等中一定程度上增强了相容性和粘附, 但它们的分子量太低而不能在改善机械性能方面有明显作用。所有上述粘附方法都有助于得到最佳的粘附。低分子表面活性剂仅仅对少数所说的粘附方法具有积极的影响并且甚至对其它粘附方法具有反作用。因此总体作用就是低分子表面活性剂大多有可能仅仅充当对热塑性



塑料整体特性具有有害作用的增塑剂。

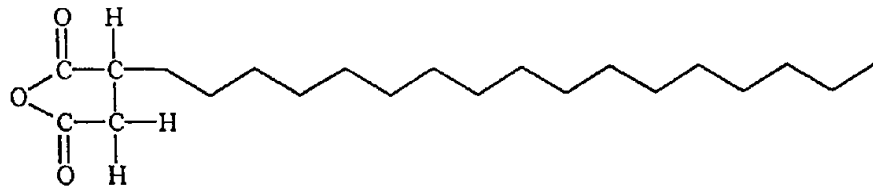
为了满足对新的和/或更先进的热塑性塑料和热塑性体系日益增长的要求,人们的兴趣集中在将不同的聚合物及不同的聚合物和填料和/或加强材料的共混物和结合物作为一种廉价的方式来将不同材料的特性结合起来并得到用于新的和专用的热塑性材料。许多热塑性聚合物相互之间和/或与各种性能的改性材料诸如填料和加强材料是不相溶的,所得的共混物和结合物机械性能较差。常常使用可提高例如不同的不相容或接近不相容的热塑性聚合物之间的粘合和/或相容性的添加剂例如相容剂和改性剂。为了得到在热塑性共混物、复合物、填充热塑性塑料等中良好的粘合力,添加剂要设计成对所有已知的粘合方法起到积极的作用。净粘合则有望非常有效。为了粘合在非极性表面上,相容添加剂理想地应有一个大分子量的长的聚合物尾端,聚合物如聚烯烃,该尾端可吸附在非极性热塑性表面并通过表面能的接近和分子的缠结和互扩散而粘合。为了能够粘合在极性表面,相容剂还应该理想地具有一个尽可能大的具有大量极性反应活性部位或官能团如羟基的极性表面。因此可通过静电吸附形成如强氢键、通过大量反应活性部位和极性基体之间的共价键及通过反应活性部位之间相互反应的化学反应而粘合在极性表面。另外,相容添加剂应具有足够高的分子量而不对机械性能有负面影响,同时应具有足够低的粘度以给要相容的热塑性共混物、复合物、填充热塑性塑料等的极性/非极性界面最大的扩散速率。

通常使用两种主要类型的聚合物/共聚物作相容剂和改性剂:(a)含有要结合的材料嵌段的嵌段共聚物和(b)在要结合的材料之间产生化学键的那些。第二类的优点在于比第一种类型的加工要求少。另一类可作为相容剂的物质公开于 WO 95/06081 中。该物质为支化的 fractal 多孔的聚合物,该聚合物含有其外部具有亲电或亲核的反应活性部分的刚性芳族重复单元,或者是星形聚合物,该聚合物含有为所说的 fractal 聚合物和外部接枝的线性含氮聚合物部分的聚合物核。

为了起到令人满意的作用,相容剂或改性剂必须满足至少两个条件,即降低要结合的材料之间的界面能和在它们之间提供良好的粘合。接枝聚

合物/共聚物常用作相容剂以产生化学键，例如马来酐接枝聚烯烃如聚丙烯，工业上用作例如不相容的聚烯烃和聚酰胺之间的相容剂。马来酐接枝聚烯烃具有一极性很小的基并且几乎没有反应活性部位，它一般用作大部分已知的工业用相容剂。马来酐接枝的聚烯烃的聚烯烃部分与聚烯烃相容，而马来酐部分可与聚酰胺产生化学键。聚烯烃，特别是聚丙烯，和聚酰胺下文将用作典型种类。

具有一个末端马来酐接枝在聚烯烃链上的马来酐接枝聚烯烃的结构可由以下简式 (I) 表示。



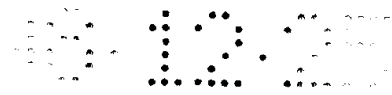
其中 为通式(II)例如  $-(CH_2-\overset{CH_3}{CH})_n$  (聚丙烯) 的聚烯烃链，其中  $n$  为聚合度。

聚酰胺和聚烯烃是大量应用的两个重要类别的热塑性塑料。聚酰胺中，由于聚酰胺 6 的劲度高并且耐热和耐磨耗性好，它通常在如汽车工业中间作工程塑料。聚烯烃的优点在于除了相对便宜外还有高的耐化学性、低密度和良好的机械性能。

聚酰胺和聚烯烃的特性通常是互补的，因此将这些材料结合起来生产专用的热塑性组合物和复合物是相当有利的。将两种材料结合起来克服了单独使用其一的不足之处的特例为用例如增强聚丙烯制成的车体的部件，但是表面粗糙且难以或不可能油漆。然而，如果在聚丙烯上涂一薄层聚酰胺，就得到可以油漆的光滑表面。突出的问题在于在这种聚合物之间很难得到可以接受的粘合。另一局限性问题在于聚丙烯中所用的增强材料的选择。例如非极性的聚丙烯和常用的极性增强或填充材料之间的结合将很可能导致机械性能变差或降低。

最近对于含有不相容或接近不相容的材料的热塑性组合物的研究已





集中在提高不同聚合物之间的粘合上。常用的方法是先前公开的使用马来酞接枝的聚合物。另一逐渐重要的缺点在于在塑料再循环中很难或不可能分开不相容的材料，什么样的一种方法使不相容的材料相容将提供主要的有利条件并使混合的聚合物再循环变易。

本发明提供了一种可提供令人惊奇的优良相容特性的新型热塑性复合材料。这样，含有不同的例如不相容或不混溶的热塑性聚合物和/或增强材料、填料等的共混物或混合的组合物可以更容易地制备。也可生产热塑性塑料和热固性塑料的混合物。本发明的热塑性复合材料适合并优选用作相容剂，它满足上述的相容剂必需的特性，如具有大量极性和/或反应活性部位或官能团的大的极性表面。热塑性复合材料含有至少一种线性或支化的热塑性聚合物和至少一种由酯或聚酯单元，任选与醚或聚醚单元结合构成的高度支化的树枝状大分子。本发明的热塑性复合材料主要用作改性剂和/或相容剂，但也可有利地专用作热塑性材料。本发明还提供一种热塑性组合物和一种机械性能得以改善了的热塑性制品。该组合物和制品含有所说的热塑性复合材料，该复合材料通过其专门的组成和结构提供了所述改善了的性能和/或通过使其它不相容的材料的使用成为可能，得到所述改善了的性能。

根据本发明通过引入高极性和/或反应活性得到的令人惊奇地提高了的扩散速率，粘合力 and 相容性得以提高。这一点是通过至少一种具有一个或多个热塑性聚合物反应活性或接枝的末端部位或官能团的高度支化的树枝状大分子而得到的。该高度支化的树枝状大分子提供极性表面并因此提供了极性 or 反应活性部位或官能团。另外基本由聚酯单元构成的高度支化的树枝状大分子已知经流变改性尽管分子量很高或非常高也能得到低粘度体系。末端官能或部位的性能和类型可提供例如反应活性和/或极性使得它能与其它不相容材料结合。因此，根据有关末端官能的反应通则，热塑性化合物的具体方案对大量常常包括在各种热塑性聚合物或共聚物中的官能或部位为反应活性的，并由此在热塑性复合材料和一种或多种另外的热塑性聚合物或共聚物和/或热固性聚合物之间提供化学键或物理键。末端的环氧基团可与例如聚酰胺的  $\text{NH}_2$  基团反应或者将极性引入非极性

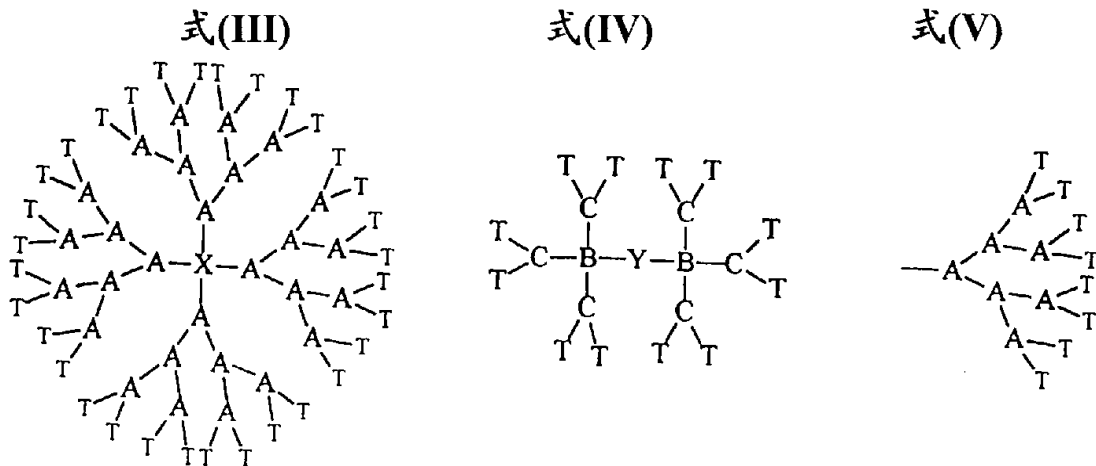
聚合物，例如使极性填料引入聚烯烃而填料和聚合物之间因极性差异引起的粘合力较差从而并没有机械性能的损失。末端的羧基可例如与羟基官能或环氧官能的热塑性聚合物或共聚物反应。根据本发明的热塑性复合料的具体方案，带有一个优选末端例如羟基官能的高度支化的树枝状大分子的非极性聚合物或共聚物链呈现出向极性和非极性聚合物或共聚物提供相容性的一个极性和一个非极性末端。本发明的热塑性复合料具有高度均化如矿物质例如白垩填充的聚烯烃的作用，这样所得的热塑性组合物和产物质量优越且没有或基本没有矿物填充的聚合物一般具有的缺陷。该热塑性复合料由于流变改性，如在各种模塑过程中还显示出改善了的加工性。显示胀流性的聚合物或聚合物组合物在用本发明的热塑性复合料改性时常显出牛顿行为。

本发明的热塑性复合料含有至少一种线性或支化的热塑性聚合物或共聚物，该聚合物或共聚物带有至少一个反应活性或接枝部位( $F_1$ )并复合有至少一种基本由酯或聚酯单元，任选与醚或聚醚单元结合构成的高度支化的树枝状大分子。所述组分在挤出机中有利地复合。该高度支化的树枝状大分子包含一个单体核或聚合物核，具有至少一个反应活性的环氧基、羟基、羧基或酰基团，在该核上加 1 - 100 个，优选 1 - 20 个，更优选 2 - 8 个，含有至少一个单体的或聚合的支化增链剂的支化代(generation)和任选至少一个含有至少一个空间增链剂的空间代，支化增链剂具有至少三个反应活性基团，其中至少一个是羟基和至少一个是羧基或酰基团。空间增链剂优选是具有两个反应活性基团，一个是羟基，一个是羧基或酰基团的化合物，或者是内醚，如内酯。该高度支化的树枝状大分子的末端增链官能团大体上为羟基、羧基或酰基团，并且该高度支化的树枝状大分子任选由至少一种单体或聚合的链终止剂全部或部分链终止和/或官能化。所述高度支化的树枝状大分子通过所说的末端链增长剂官能团和/或通过所说的任选的链终止作用和/或官能化作用而具有至少一个与所述反应活性或接枝部位( $F_1$ )反应或在其上接枝的反应活性或接枝部位( $F_2$ )。

聚合物或共聚物的反应活性或接枝部位( $F_1$ )在热塑性复合料优选的实施方案中为羟基、环氧基、羧基、酰、胺、酰胺、酰亚胺、氰基、磺酸

盐、卤化物、酯、链烯基或炔基。所说反应活性或接枝部位(F<sub>1</sub>)的其它实施方案包括产生的自由基部位和可夺取的氢。可通过各种方法产生自由基部位, 包括: 化学法、光化学、辐射、机械捏和作用热降解。在同样优选的方案中, 大分子的反应活性或接枝部位(F<sub>2</sub>)为羟基、环氧基、羧基、酐、胺、酰胺、酰亚胺、氰基、磷酸盐、卤化物、酯、链烯基或炔基。

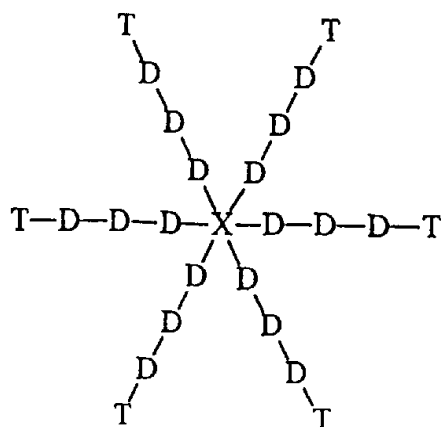
高度支化的树枝状大分子, 包括枝形体(dendrimer), 通常可描述为三维高度支化的具有树状结构的分子。枝形体为高度对称的, 而类似的高度支化的大分子在一定程度上可以保持不对称, 但保持高度支化的树状结构。枝状体可以说是单分散的或是大体单分散的高度支化的树枝状大分子。高度支化的树枝状大分子通常包含具有一个或多个反应活性部位或官能的一种起始剂或核和大量支化层及任选一层或多层间隔层和/或一层链终止分子。支化层的连续复制通常提高了支化的多样性, 并且如果有利或需要, 增加了末端官能的数量。这些层通常称作代和支化的 dendrons。高度支化的树枝状大分子(枝状体)可由如下简式(III)和(IV)说明, 其中 X 和 Y 分别为具有 4 个和两个反应活性官能的起始物或核, A、B 和 C 为具有 3 个(A 和 C)和 4 个(B)反应活性官能的支化链增长剂, 每个支化链增长剂在大分子上形成一个支化代。T 为端链终止剂或适合的末端官能或部位, 诸如羟基、羧基或环氧基。通式(III)的高度支化的树枝状大分子有 4 个相等的分别与核连接的所谓 dendrons, 而通式(IV)的高度支化的树枝状大分子有两个相等的分别与核连接的所谓 dendrons。通式(III)大分子的 dendrons 如简式(V)所示。



可以预制备 dendron, 然后加到核上。dendron 可以如下制得: 在正常的酯化温度下将一种或多种羟基官能的羧酸缩合, 通过让单、二、三或多官能的羧酸与单、二、三或多官能的醇或环氧化物形成酯键, 或通过类似步骤产生酯键、醚键或其它化学键。必须选择制造 dendron 的原材料以提供至少一个与核或起始物反应的末端反应活性部位。

高度支化的树枝状大分子不同于已知的普通的线性或支化的分子或大分子, 并同样不同于已知的所谓星形或星形支化分子。通式(III)、(IV)和(VI)所示的高度支化的树枝状大分子或是在分子结构上或在化学和/或物理性质上都决不能与所说的已知大分子相比较。高度支化的树枝状大分子中支化复制的提高使得支化密度增加, 并且如果需要增加了末端官能或部位的数量, 这两个区分的性质没有一个显现于所说的已知普通分子。星形或星形支化分子或大分子中支化复制的增高既没有产生所说的支化密度增大也没增加末端官能或部位的数量。星形或星形支化的大分子可由以下简式(VI)说明, 其中 X 为有 6 个反应活性部位的核, D 为具有两个反应活性部位的线性或支化的链增长剂, T 为链终止剂或适合的末端官能或部位。

式(VI)



根据本发明的热塑性复合料的热塑性聚合物或共聚物优选为含有至少一个不饱和单体接枝在热塑性聚合物或共聚物上的一种热塑性接枝聚合物或共聚物，由此使所述聚合物或共聚物具有至少一个优选的末端反应活性部位(F<sub>1</sub>)。在这些实施方案中单体优选为不饱和化合物，具有至少一个 C=C 键和至少一个反应活性的羟基、环氧基、羧基、酐、胺、酰胺、酰亚胺、氰基或磺酸盐基团，诸如：丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酐、富马酸、羟烷基丙烯酸酯、羟烷基甲基丙烯酸酯或丙烯腈。

在各种优选的实施方案中热塑性聚合物或共聚物分子量为 500 - 500000，如 1000 - 100000 或 5000 - 50000，并选自如下聚合物：

- i)、聚链烯
- ii)、聚(烯化氧)
- iii)、聚(氧化烯)
- iv)、聚(卤代烯)
- v)、聚(邻苯二甲酸或对苯二甲酸烷二酯)
- vi)、聚苯
- vii)、聚(苯氧或硫)
- viii)、聚(乙酸乙烯酯)
- ix)、聚(乙烯醇)
- x)、聚(卤乙烯)
- xi)、聚(二卤乙烯)
- xii)、聚(丙烯腈)
- xiii)、聚酰胺
- xiv)、聚酰亚胺
- xv)、聚碳酸酯
- xvi)、聚硅氧烷
- xvii)、聚(丙烯酸或甲基丙烯酸)



xviii)、聚(丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)

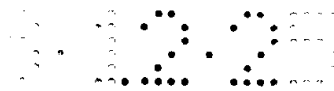
xix)、天然聚合物, 诸如纤维素或其衍生物; 和

xx)、合成聚合物, 诸如合成橡胶; 或者是热塑性共聚物, 该共聚物含有至少一种与包括在所说的聚合物中的任何单体相同的单体。

上述聚合物适合的例子有: 乙酸纤维素、丙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、羧甲基纤维素、硝酸纤维素、烷基纤维素、聚酰胺、聚丁烯、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)、聚乙烯、聚(环氧乙烷)、聚(氯三氟乙烷)、聚(邻苯二甲酸二烯丙酯)、聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚异丁烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(4-甲基戊二烯)、聚(甲醛)、聚丙烯、聚(环氧丙烷)、聚(苯砜)、聚苯乙烯、聚(四氟乙烯)、聚(乙酸乙烯酯)、聚(乙烯醇)、聚(乙烯醇缩丁醛)、聚(氯乙烯)、聚(二氯乙烯)、聚(二氟乙烯)、聚(氟乙烯)、聚((乙烯醇缩甲醛)、聚(乙烯基吡啶)、聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(丙烯腈丁二烯苯乙烯)、聚(丙烯腈甲基丙烯酸甲酯)、聚(丙烯腈苯乙烯丙烯酸酯)、聚(乙烯丙烯酸乙酯)、聚(乙烯丙烯)、聚(乙烯乙酸乙烯酯)、聚(四氟乙烯六氟丙烯)、聚(苯乙烯丁二烯)、聚(苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯)、聚(氯乙烯乙烷)、聚(氯乙烯乙烷甲基丙烯酸酯)、聚(氯乙烯丙烯酸甲酯)、聚(氯乙烯乙酸乙烯酯)、聚(氯乙烯二氯乙烯)、聚(间苯二甲酸二烯丙酯)。

包括在本发明的热塑性复合料中的高度支化的树枝状大分子的核优选单、双、三或多官能的醇或其烷氧化物, 就是单、双、三或多官能的醇和烯化氧, 如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和/或氧化苯乙烯之间的反应产物。合适的醇和烷氧化物包括: 5-乙基-5-羟甲基-1,3-二噁烷、5,5-二羟甲基-1,3-二噁烷、乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、二丙二醇、戊二醇、新戊二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、环己烷二甲醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、甘油、赤鲜醇、脱水壬七醇、双三羟甲基丙烷、双三羟甲基乙烷、季戊四醇、甲基葡萄糖苷、二季戊四醇、三季戊四醇、葡萄糖、山梨糖醇、乙氧化三羟甲基乙烷、丙氧化三羟甲基乙烷、乙氧化三羟甲基丙烷、丙氧化三羟甲基丙烷、乙氧化季戊四醇和丙氧化季戊四醇。

在进一步优选的实施方案中, 高度支化的树枝状大分子的核为单、



双、三或多官能的环氧化物，优选：

- i)、具有 1 - 24 个碳原子的单官能羧酸的缩水甘油酯；
- ii)、具有 1 - 24 个碳原子的单官能醇的缩水甘油醚；
- iii)、双、三或多官能醇的缩水甘油醚；
- iv)、单、双或三缩水甘油基取代的异氰脲酸酯；
- v)、至少一种酚和至少一种醛的缩合产物或该缩合产物低聚体的缩水甘油醚；
- vi)、至少一种酚和至少一种酮的缩合产物或该缩合产物低聚体的缩水甘油醚；
- vii)、至少一种单、双、三或多官能的醇和环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和/或氧化苯乙烯的反应产物的缩水甘油醚。

在更进一步的实施方案中高度支化的树枝状大分子的核为羧基官能的化合物，优选：

- i)、单、双、三或多官能的饱和羧酸或酐；
- ii)、单、双、三或多官能的不饱和羧酸或酐；
- iii)、单、双、三或多官能的饱和羧酸或酐的羧基官能加合物；和/或
- iv)、单、双、三或多官能的不饱和羧酸或酐的羧基官能加合物。

另外合适的并在某些实施方案中优选的核包括：单、双、三或多羟基官能的羧酸或酐，诸如 2,2 - 二羟甲基丙酸、 $\alpha, \alpha$  - 双(羟甲基)丁酸、 $\alpha, \alpha, \alpha$  - 三(羟甲基)乙酸、 $\alpha, \alpha$  - 双(羟甲基)戊酸、 $\alpha, \alpha$  - 双(羟基)丙酸、3,5 - 二羟基苯甲酸或  $\alpha, \beta$  - 二羟基丙酸。由羟基官能的羧酸或酐制得的一个或多个 dendron 可加成到这些核上反应，由此高度支化的树枝状大分子可包含一个单一的单体种类。

在优选的实施方案中，高度支化的树枝状大分子的支化链增长剂为至少一种选自如下的化合物：

- i)、一种脂族双、三或多羟基官能的饱和或不饱和的一元羧酸或酐；
- ii)、一种脂环族双、三或多羟基官能的饱和或不饱和的一元羧酸或酐；
- iii)、一种芳族双、三或多羟基官能的一元羧酸或酐；



- iv)、一种脂族单羟基官能的饱和或不饱和的双、三或多元羧酸或酐;
- v)、一种脂环族单羟基官能的饱和或不饱和的双、三或多元羧酸或酐;
- vi)、一种芳族单羟基官能的双、三或多元羧酸或酐;
- vii)、一种由两种或多种所述羟基官能的羧酸或酐制备的酯。

羟基官能的酸特别优选作支化链增长剂,合适的例子有: 2,2 - 二羟甲基丙酸、 $\alpha,\alpha$  - 双(羟甲基)丁酸、 $\alpha,\alpha,\alpha$  - 三羟甲基乙酸、 $\alpha,\alpha$  - 双(羟甲基)戊酸、 $\alpha,\alpha$  - 双(羟基)丙酸、3,5 - 二羟基苯甲酸、 $\alpha$ 、 $\beta$  - 二羟基 - 丙酸、庚糖酸、柠檬酸、d 或 l - 酒石酸、二羟马来酸和/或 d - 葡萄糖酸。

合适的优选的高度支化的树枝状大分子的任选的空间增链剂为脂族、脂环族或芳族的单羟基官能的一元羧酸或酐,或者为单羟基官能的一元羧酸的内醚,如内酯。空间增链剂包括的化合物如: 羟基乙酸、羟基戊酸、羟基丙酸、羟基新戊酸、乙交酯、 $\delta$  - 戊内酯、 $\beta$  - 丙醇酸内酯和  $\epsilon$  - 己内酯。

适合的支化或空间增链剂还可以是至少一种双、三或多元羧酸或酐和至少一种环氧化物的反应产物,该环氧化物优选是含有至少一个链烯基的缩水甘油酯或醚,如: 丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和烯丙基缩水甘油醚。

所述高度支化的树枝状大分子任选的链终止作用优选通过具有 1 - 24 个碳原子的链终止剂来完成。任选的适合的链终止剂选自:

- i)、脂族或脂环族饱和或不饱和的单官能羧酸或酐;
- ii)、饱和或不饱和的脂肪酸或酐;
- iii)、芳族单官能的羧酸或酐;
- iv)、二异氰酸酯、其低聚体或加合物;
- v)、单官能羧酸或酐的缩水甘油酯;
- vi)、单官能醇的缩水甘油醚;
- vii)、脂族或脂环族饱和或不饱和的单、双、三或多官能羧酸或酐的加合物;






- viii)、芳族单、双、三或多官能羧酸或酐的加合物;
- ix)、不饱和一元羧酸或相应的甘油三酯的环氧化物, 该酸具有 3 - 24 个碳原子;
- x)、脂族或环脂族饱和或不饱和的单官能醇;
- xi)、芳族单官能醇;
- xii)、脂族或脂环族饱和或不饱和的单、双、三或多官能醇的加合物; 和/或
- xiii)、芳族单、双、三或多官能醇的加合物。

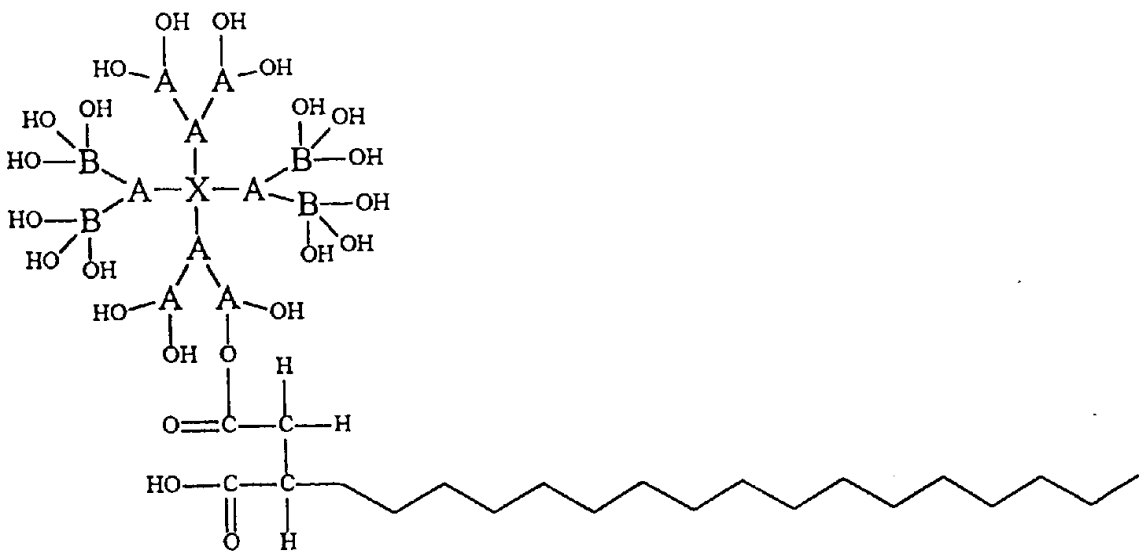
所述链终止剂合适的例子有: 甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、己酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、月桂酸、亚麻仁脂肪酸、大豆脂肪酸、妥尔油脂肪酸、脱水蓖麻脂肪酸、巴豆酸、癸酸、辛酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、苯甲酸、山<sup>以</sup>萼酸、褐煤酸、对-叔丁基苯甲酸、松香酸、山梨酸、1-氯-2,3-环氧丙烷、1,4-二氯-2,3-环氧丁烷、环氧化大豆脂肪酸、5-甲基-5-羟甲基-1,3-二噁烷、5-乙基-5-羟甲基-1,3-二噁烷、甘油二烯丙基醚、三羟甲基丙烷二烯丙基醚马来酸酯、三羟甲基丙烷二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、三丙烯酸季戊四醇酯、三乙氧化三丙烯酸季戊四醇酯、2,4-甲苯二氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、苯异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯。

通过高度支化的树枝状大分子的官能化诸如加成、氧化、环氧化和/或烯丙基化作用和/或其任选的链终止作用可以很方便地得到高度支化的树枝状大分子的反应活性或接枝部位(F<sub>2</sub>)。进行所说的官能化优选使用表卤醇如表氯醇、烯丙基卤诸如烯丙基氯或烯丙基溴、或产生至少一个氰基的丙烯腈。其它合适并优选的官能化作用包括: 在亲核端基上加成至少一个不饱和酐诸如 - O<sup>-</sup>或 - N<sub>2</sub><sup>-</sup>或者至少一种不饱和酐如马来酐在高度支化的树枝状大分子不饱和的内部的迈克尔加成和/或其链终止。氧化作用是优选的官能化作用, 进行氧化宜用氧化剂, 如过氧或卤代过氧酸或酐, 可举的例子有: 过甲酸、过乙酸、过苯甲酸、间-氯代过苯甲酸、三氯代过乙酸和/或它们的混合物。氧化作用可以产生例如次级环氧基团。

本发明的热塑性复合料最优选的实施方案是具有至少一个反应活性

官能部位(F<sub>1</sub>), 优选为酞基团的线性或支化的热塑性聚合物或共聚物, 一个具有至少一个反应活性官能部位(F<sub>2</sub>), 优选羟基或环氧基团的高度支化的树枝状大分子键合在反应活性部位(F<sub>1</sub>)上。上述实施方案非常适合的替代形式是具有至少一个接枝部位(F<sub>1</sub>)的线性或支化的热塑性聚合物或共聚物, 在该聚合物或共聚物上接枝有至少一个具有至少一个反应活性或接枝部位(F<sub>2</sub>)为链烯基的高度支化的树枝状大分子。接枝适合用任何已知的接枝步骤进行, 如自由基引发接枝聚合, 它与自由基诱导硫化关系密切; 活化接枝, 其中聚合物基体上的反应活性部位由吸附辐射能产生; 以及转移接枝。

所述最优选的实施方案可由如下简式(VII)来说明, 其中式(I)马来酞接枝聚烯烃链键合到具有羟基作为末端官能的第二代树枝状大分子。核 X 和链增长剂 A 和 B 如式(III)所定义,  为聚烯烃链。



本发明所用的由酯或聚酯单元任选结合醚或聚醚单元所构成的高度支化的树枝状大分子兼有高分子量、高反应活性的低粘度的性能。它们显示了作为相容剂或相容剂组分的很高的潜能, 可用于通过改良壳化学在不

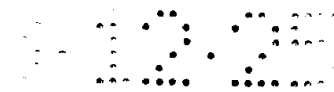


同的材料体系中达到所需性能。在如热塑性复合物中，引入所述高度支化的树枝状大分子意味着提高了对例如基质/填料界面性能、填料分散、粘度或纤维润湿性的控制。

另一方面，本发明涉及一种含有两种或多种组分的热塑性组合物，其中至少一种组分为前文所公开的热塑性复合料，优选用量为所述组合物的0.001 - 75%，如0.01 - 30%重量。

该组合物除了含所述热塑性复合料外优选还含有至少一种增强材料，诸如玻璃纤维或玻璃颗粒，该材料适合用如至少一种硅烷例如甲基丙烯酰基硅烷和/或氨基硅烷进行表面处理。另外添加的组分包括至少一种热塑性聚合物或共聚物，选自：

- i)、聚链烯
- ii)、聚(烯化氧)
- iii)、聚(氧化烯)
- iv)、聚(卤代烯)
- v)、聚(邻苯二甲酸或对苯二甲酸烷二酯)
- vi)、聚苯
- vii)、聚(苯氧或硫)
- viii)、聚(乙酸乙烯酯)
- ix)、聚(乙烯醇)
- x)、聚(卤乙烯)
- xi)、聚(二卤乙烯)
- xii)、聚(丙烯腈)
- xiii)、聚酰胺
- xiv)、聚酰亚胺
- xv)、聚碳酸酯
- xvi)、聚硅氧烷
- xvii)、聚(丙烯酸或甲基丙烯酸)
- xviii)、聚(丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)
- xix)、天然聚合物，诸如纤维素或其衍生物；和



xx)、合成聚合物，诸如合成橡胶；或者是热塑性共聚物，该共聚物含有至少一种与包括在所说的聚合物中的任何单体相同的单体。其中包括在本发明的热塑性复合料中的聚合物和添加的聚合物可以相同或不同。

在各种实施方案中本发明的热塑性组合物可含有至少一种颜料和/或至少一种填料、改性剂、增强材料、防火剂和/或润滑剂。在优选的实施方案中，这些添加剂含有矿物质如白垩、云母、石墨和/或选自：纤维素、玻璃颗粒、玻璃纤维、碳纤维、芳酰胺纤维、钢纤维和/或热塑性纤维。

包括在本发明的热塑性组合物中的热塑性组分可单独以丸、颗粒、粉末、棒、片、块等的形式存在。各组分、热塑性塑料和非热塑性塑料可借助共挤出、复合、混炼或其它加工工艺方便而容易地混合而得到共混物。因此在特别优选的实施方案中该组合物为均匀的材料或均匀的共混物并可生产形成丸、粉末、颗粒、棒、片、块等。

在另一方面，本发明涉及一种由一种或多种热塑性复合料制得的热塑性制件，其中至少一种是前面所公开的本发明的热塑性复合料，该复合料优选结合一种或多种线性或支化的热塑性聚合物或共聚物和/或一种或多种含有一种或多种线性或支化的热塑性聚合物或共聚物的热塑性组合物。所述添加的聚合物或共聚物宜于选自：

- i)、聚链烯
- ii)、聚(烯化氧)
- iii)、聚(氧化烯)
- iv)、聚(卤代烯)
- v)、聚(邻苯二甲酸或对苯二甲酸烷二酯)
- vi)、聚苯
- vii)、聚(苯氧或硫)
- viii)、聚(乙酸乙烯酯)
- ix)、聚(乙烯醇)
- x)、聚(卤乙烯)
- xi)、聚(二卤乙烯)
- xii)、聚(丙烯腈)



xiii)、聚酰胺

xiv)、聚酰亚胺

xv)、聚碳酸酯

xvi)、聚硅氧烷

xvii)、聚(丙烯酸或甲基丙烯酸)

xviii)、聚(丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)

xix)、天然聚合物, 诸如纤维素或其衍生物; 和

xx)、合成聚合物, 诸如合成橡胶; 或者是热塑性共聚物, 该共聚物含有至少一种与包括在所说的聚合物中的任何单体相同的单体。

本发明的热塑性制品宜于用颗粒和/或纤维增强, 诸如纤维素、白垩、云母、玻璃颗粒、玻璃纤维、碳或石墨纤维、芳酰胺纤维、钢纤维和/或热塑性纤维。热塑性纤维材料适合含有至少一种选自与所述的添加的聚合物和/或共聚物相同的聚合物组的热塑性聚合物或共聚物或由其组成。增强颗粒和纤维有利地为玻璃颗粒或玻璃纤维, 该颗粒或纤维宜用例如至少一种硅烷诸如甲基丙烯酰基硅烷和/或氨基硅烷进行表面处理。

热塑性复合料的性能便于制造含有或多或少不相容材料的制品, 诸如各种复合结构, 并且便于加入增加材料而不考虑极性。因此本发明的热塑性制品宜于:

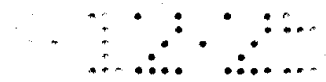
a) 层压、片料吹模或通过其它方式来产生一种带有至少一种添加的热塑性复合料或热塑性组合物的复合结构, 该热塑性组合物中含有至少一种选自前面所规定的聚合物或共聚物的热塑性聚合物或共聚物;

b)、层压、片料吹塑或通过其它方式产生一种带有至少一种金属如铜、锡、铝、镍、铬等的表层、底层或中间层形式的复合结构;

c)、层压、片料吹塑或通过其它方式产生一种带有至少一个纤维素基基体的表层、底层或中间层形式的复合结构; 和/或

d)、层压、片料吹塑或通过其它方式产生一种带有至少一种热固性材料或热固性复合材料的表层、底层或中间层形式的复合结构。

如上述 d)中所述的热固性材料或热固性复合材料优选含有至少一种选自如下的热固性树脂:



i)、具有至少一个伯或仲反应活性部位的聚酯型链终止的高度支化的树枝状大分子，该反应活性部位为环氧基、氨基、链烯基或酞，优选通过所述大分子的链终止而得到；

ii)、单体或聚合的环氧化物；

iii)、橡胶改性的单体或聚合的环氧化物；

iv)、饱和或不饱和的酯；

v)、饱和或不饱和的聚酯；

vi)、羟基官能的饱和或不饱和的酯；

vii)、羟基官能的饱和或不饱和的聚酯；

viii)、聚胺或聚酰胺；

ix)、双马来酰亚胺；

x)、酚醛树脂；

xi)、酚醛氨基树脂；

xii)、聚酰亚胺或聚醚酰亚胺；

xiii)、蜜胺甲醛树脂；

xiv)、脲醛树脂；

xv)、异氰酸酯；和

xvi)、具有 - OH、- COOH 或 - NCO 官能团中任何一个的尿烷或聚氨酯；

该热固性树脂任选含有至少一种固化剂、催化剂、抑制剂和/或稳定剂。

本发明的热塑性制品适合为半精加工或精加工的制品，选自：

i)、航空物品和制品；

ii)、航海物品和制品；

iii)、家用物品和制品；

iv)、内部和外部建筑材料和制品；

v)、汽车涂料、物品和制品；

vi)、运动物品和制品；

vii)、休闲和日常用品和制品；

viii)、电和电子物品和制品。

由以下详细的描述加上实施例 1 - 33 将更充分地理解本发明的这些及其它目的及所附优点。

可以相信，勿需进一步加工，本领域熟练的技术人员就可根据前面所述在最大范围内运用本发明。因此，下列优选的实施方案仅用于说明而并不以任何方式不限制本发明的精神和范围。实施例 1 - 33 公开如下：

实施例 1. 第二代高度支化的树枝状聚酯大分子

实施例 2. 含有马来酞接枝的聚丙烯和实施例 1 的大分子的热塑性复合料

实施例 3. 含有马来酞接枝的聚丙烯和实施例 1 的大分子的热塑性复合料

实施例 4. 含有类似于实施例 2 的热塑性复合料的热塑性组合物

实施例 5. 含有类似于实施例 3 的热塑性复合料的热塑性组合物

实施例 6. 对比热塑性组合物

实施例 7. 含有实施例 4 的组合物的混合热塑性组合物

实施例 8. 含有实施例 5 的组合物的混合热塑性组合物

实施例 9. 含有实施例 6 的组合物的混合热塑性组合物

实施例 10. 注塑实施例 7 - 9 的组合物和纯聚酰胺

实施例 11. 实施例 10 中所制试样的拉伸模量

实施例 12. 层压实施例 10 中所制试样并测定所得层压品的临界应变能释放速率

实施例 13. 含有矿物质填充的聚丙烯和类似于实施例 2 和 3 中的热塑性复合料的热塑性组合物。复合一次。

实施例 14. 同实施例 13，复合两次

实施例 15. 含有矿物质填充的聚丙烯的对比热塑性组合物

实施例 16. 注塑实施例 13 - 15 的组合物

实施例 17. 实施例 16 中所制试样的拉伸模量和屈服强度

实施例 18. 含有马来酞接枝的聚丙烯和实施例 1 的大分子的热塑性复合料

实施例 19. 含有实施例 18 的热塑性复合料、聚丙烯和玻璃纤维的热塑性组合物

实施例 20. 含有马来酐接枝的聚丙烯、聚丙烯和玻璃纤维的对比热塑性组合物

实施例 21. 由聚丙烯和玻璃纤维制得的对比热塑性组合物

实施例 22. 由实施例 19 - 21 的组合物制得的试样的屈服和却贝 (chappy) 冲击强度

实施例 23. 第三代高度支化的树枝状聚酯大分子

实施例 24. 实施例 23 的第三代高度支化的树枝状聚酯大分子的链终止

实施例 25. 实施例 24 的链终止的高度支化的树枝状大分子的官能化作用

实施例 26. 纯的聚丙烯、含有聚丙烯和马来酐接枝的聚丙烯的共混物和含有聚丙烯、马来酐接枝的聚丙烯及少量实施例 25 的官能化的链终止的高度支化的树枝状大分子的共混物之间流变行为的对比

实施例 27. 使用含有本发明的界面促进剂的共混物时聚丙烯和聚酰胺相之间界面张力的降低

实施例 28. 马来酐接枝的聚丙烯和实施例 25 所得的环氧官能的产物之间的键合

实施例 29. 玻璃垫热成型 (GMT) 材料裂化后对拉伸强度和残余强度的影响

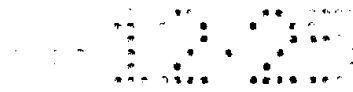
实施例 30. 聚丙烯共混物和聚(甲基丙烯酸甲酯)之间的界面性能

实施例 31. 在有和没有与高度支化的树枝状聚酯复合的聚丙烯的情况下聚丙烯共混物间的粘合

实施例 32. 含有反应活性基的部分降解的聚丙烯和实施例 23 的羟基官能的高度支化的树枝状聚酯之间的反应

实施例 33. 含有本发明的热塑性组合物的聚丙烯共混物的压缩模塑板和聚酰胺板中的临界应变能释放速率。





### 实施例 1

由乙氧基化季戊四醇和 2,2 - 二羟甲基丙酸制备高度支化的树枝状大分子

308.9g(0.85mol) 季戊四醇五乙氧基化物 (Polyol PP50, Perstorp Polyols, 瑞典)、 460.5g(3.42mol) 2,2 - 二羟甲基丙酸 (Bis - MPA, Perstorp Polyols, 瑞典) 和 0.46g(0.004mol)  $H_2SO_4$ (96,wt%) 置入一装有搅拌器、压力表、冷却器和接收器的四颈反应烧瓶中。升温至 120 °C, 在此温度 2,2 - 二羟甲基丙酸开始熔融并形成酯化水。此后, 温度在 20 分钟内升至 140 °C, 得到透明溶液, 从而加 30 - 50mm Hg 的真空。在搅拌下使反应持续 4 小时, 之后测得酸值为 7.0mg KOH/g。这时, 将 460.5g(6.84mol) 2,2 - 二羟甲基丙酸和 0.7g(0.007mol)  $H_2SO_4$ (96 wt%) 在 15 分钟内加到反应混合物中。当加入的 2,2 - 二羟甲基丙酸溶解时施加 30 - 50mm Hg 的真空。使反应再继续 4 小时, 得到最终酸值约为 10mg KOH/g。

所得第二代高度支化的树枝状大分子显示下列性质:

酸值, mg KOH/g: 10.2

羟值, mg KOH/g: 500

分子量: g/mol: 1824

### 实施例 2

由马来酐接枝的聚丙烯和实施例 1 得到的高度支化的树枝状大分子制备热塑性复合料。

40g 实施例 1 的高度支化的树枝状大分子与 3700g 接枝有马来酐 (0.46wt%)、分子量为 71090 的市售聚丙烯混合。在一双螺杆挤出机中于 180 °C 和 50 转/分的螺杆速度下复合混合物。挤出时聚丙烯上的马来酐基因与高度支化的树枝状大分子上的羟基发生反应, 从而接枝的聚丙烯键合到所述大分子上。挤出物最后成粒。挤出或成粒时复合料未产生任何加工问题。

### 实施例 3

重复实施例 2, 所不同的是使用 50g 实施例 1 的高度支化的树枝状大



分子。挤出或成粒时复合料未产生任何加工问题。

#### 实施例 4

由马来酐接枝的聚丙烯、实施例 1 得到的高度支化的树枝状大分子和聚丙烯制备热塑性复合料。

40g 实施例 1 的高度支化的树枝状大分子与 3700g 接枝有马来酐(0.46wt%)、分子量为 71090 的市售聚丙烯和 16305g 聚丙烯(Appryl 3050 MN, Elf Ato chem SA, 瑞士)混合。在一双螺杆挤出机中于 180 °C 和 50 转/分的螺杆速度下复合混合物。挤出时聚丙烯上的马来酐基团与高度支化的树枝状大分子的羟基发生反应,从而接枝的聚丙烯键合到所述大分子上并得到包含类似于实施例 2 的热塑性复合料和聚丙烯的热塑性组合物。挤出物最后成粒。挤出或成粒时组合物未产生任何加工问题。

#### 实施例 5

重复实施例 4, 所不同的是使用 50g 实施例 1 的高度支化的树枝状大分子和 6305g 聚丙烯, 得到包含类似于实施例 3 的热塑性复合料和聚丙烯的热塑性组合物。挤出或成粒时组合物未产生任何加工问题。

#### 实施例 6 - 对比例

由马来酐接枝的聚丙烯和聚丙烯制备热塑性组合物。

739g 接枝有马来酐(0.46wt%)、分子量为 71090 的市售聚丙烯与 3261g 聚丙烯(Appryl 3050 MN1, Elf Atochem SA, 瑞士)混合。在 180 °C 和螺杆速度 50 转/分下复合混合物, 从而得到含马来酐接枝聚丙烯和聚丙烯的热塑性组合物。挤出物最后成粒, 挤出时不发生反应。挤出或成粒时组合物未引起任何加工问题。

#### 实施例 7

由实施例 4 的聚丙烯组合物和聚酰胺制备三种热塑性混合组合物。

3500g 实施例 4 的组合物与 35g(1W/W - %)、184g(5W/W - %)和 617g(15W/W - %)重量的聚酰胺 6(Orgamide Resno, Elf Atochem SA, 瑞士)混合。在一双螺杆挤出中于 220 °C 和螺杆速度 40 转/分下复合混合物, 从而得到含本发明热塑性复合料、聚丙烯和聚酰胺的热塑性组合物。挤出物最后成粒, 挤出或成粒时组合物未引起任何加工问题。



### 实施例 8

重复实施例 7，所不同的是用 3500g 实施例 5 的组合物代替 3500g 实施例 4 的组合物。挤出或成粒时组合物未产生任何加工问题。

### 实施例 9 - 对比例

重复实施例 7，所不同的是用 3500g 实施例 6 的组合物代替 3500g 实施例 4 的组合物。挤出或成粒时组合物未产生任何加工问题。

### 实施例 10

实施例 7 - 9 的组合物和纯聚酰胺 6 被注射模塑形成试验样品。使用配有深度为 4mm 的 51x51mm 矩形模的 Butler 10/90 Hi Tech 模具进行注塑。注射温度为 230 ℃，插入物放入模中改变所得试样厚度。由实施例 7 - 9 的组合物制得的试样厚度为 3.1mm，由纯聚酰胺 6 制得试样的相应厚度为 1.2mm。注塑试样用于评价由实施例 7 - 9 的组合物显示的拉伸模量和用于生产所述组合物制的试样和纯聚酰胺制的试样的层压品。

### 实施例 11

测定实施例 10 中所制试样的拉伸模量。

从由实施例 7 - 9 的组合物在实施例 10 中制得的注塑试样沿注射方向切割尺寸的 10x50x3.1mm 的样品。样品在 80 ℃ 的真空炉中干燥 72 小时。在装有一个 1KN 负荷槽的 UTC 设备上拉伸试验。对每一组合物进行五次试验，下图是所述五次试验的平均值。

### 拉伸模量

聚酰胺 6 的百分数	1%	5%	15%
按实施例 7 的组合物，拉伸模量， Gpa	1.46	1.60	1.67
按实施例 8 的组合物，拉伸模量， Gpa	1.55	1.63	1.75
按实施例 9 的组合物，拉伸模量， Gpa	1.37	1.46	1.60

按实施例 7 和 8 的组合物在所有试验中与实施例 9(对比例)相比具有增加的拉伸模量。

### 实施例 12

由从实施例 7 - 9 的组合物在实施例 10 中得到的试样和实施例 10 中同样得到的聚酰胺 6 试样制备层压品。在一 Interlaken 系列 3300 设备



上制备在一由实施例 7 - 9 制成的试样和一聚酰胺 6 制的试样之间的层压品。每一试样首先机加工成尺寸 49.5x49.5x3.1mm 以适合模具并接着用丙酮清洗。一个 Kapton 剥离膜施加于试样与模上下表面相接触的每一表面和一块 15mm 宽的 Kapton 膜放于待层压的两试样之间用作裂纹发生剂。在试样放入模中并在 10KN 的压力和 220 °C 的温度下层压。10 分钟后停止供热并开始却。保持压力直到上模温度达到 30 °C。这时释压，开模并取出得到的层压品。

由得到的层压品切割 10mm 宽的样品并用 220 细度的砂纸抛光直到光滑。样品在 80 °C 的真空炉中干燥 72 小时。用解剖刀除去 Kapton 剥离膜裂纹发生剂。通过以 2mm/分钟的速度使 0.45mm 厚的楔子压入内表面完成裂纹蔓延。在一 UTS 设备上进行楔子试验。对裂纹蔓延进行电视拍摄并用计算机分析，测定临界应变能释放速率(Gc)下表是 5 次试验的平均值。

#### 临界应变能释放速率(Gc)

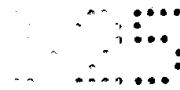
聚酰胺 6 的百分数	1	5	15
按实施例 7 的组合物, Gc,J/m <sup>2</sup>	190	220	360
按实施例 8 的组合物, Gc,J/m <sup>2</sup>	490	660	690
按实施例 9 的组合物, Gc,J/m <sup>2</sup>	160	205	230

与实施例 9(对比例)的组合物相比，按实施例 7 和 8 的组合物显示大大增加的 Gc 值，分别增加 56%和 300%。与未改性和马来酐改性聚丙烯相比，本发明的热塑性复合料可大大改善聚丙烯和聚酰胺 6 之间的键强度。

#### 实施例 13

由马来酐接枝的聚丙烯、实施例 1 得到的高度支化的树枝状大分子和矿物填充的聚丙烯制备热塑性组合物。

10g 实施例 1 的高度支化的树枝状大分子、 1990g 接枝有马来酐 (0.46wt%)、分子量为 71090 的市售聚丙烯和 2000g 高含量(60wt%)矿物(白垩)填充的聚丙烯混合。在一双螺杆挤出机中于 220 °C 和 40 转/分的螺杆速度下复合混合物。挤出时聚丙烯上的马来酐基因与高度支化的树枝状



大分子上的羟基发生反应，从而接枝的聚丙烯键合到所述大分子上，并得到包含类似于实施例 2 和 3 的热塑性复合料和矿物填充聚丙烯的热塑性组合物。挤出物最后成粒。挤出或成粒时组合物未产生任何加工问题。

#### 实施例 14

重复实施例 13，不同的是在双螺杆挤出机中于 220 °C 和螺下速度 40 转/分下复合组合物后两次而不是一次。

#### 实施例 15 - 对比例

由马来酐接枝的聚丙烯和矿物填充聚丙烯制备热塑性组合物。

2000g 接枝有马来酐(0.46wt%)、分子量为 71090 的市售聚丙烯与 2000g 高度(60wt%)矿物(白垩)填充聚丙烯混合。在双螺杆挤出机中于 220 °C 和螺杆速度 40 转/分下复合混合物，从而得到含马来酐接枝聚丙烯和矿物填充聚丙烯的热塑性组合物。挤出物最后成粒，挤出时不发生反应。挤出或成粒时组合物未引起任何加工问题。

#### 实施例 16

实施例 13 - 15 的组合物按照实施例 10 注塑形成尺寸 51x51x4mm 的试样。由于是非牛顿行为，实施例 15 的组合物难于注塑。这样，使用标准条件几乎很难完全充填模具。实施例 13 和 14 的组合物易于注塑并在注射时这些组合物不会经历什么问题。实施例 13 和 14 的组合物都显示牛顿行为，得到有光滑表面而无可见缺陷的高质量试样。

#### 实施例 17

测定实施例 16 中所制试样的拉伸模量和屈服强度。

从实施例 16 中所制的注塑试样沿注射方面切成 10x50mm 尺寸的试样，按实施例 11 处理和试验以测定拉伸模量。对每一组合物进行五次试验，下表列出五次试验的平均值。

#### 结果

组合物	拉伸模量(MPa)	屈服强度(MPa)
实施例 13	2601	26.8
实施例 14	2714	29.8
实施例 15	2499	25.2



与实施例 15(对比例)相比, 实施例 13 和 14 的组合物的拉伸模量和屈服强度显著增加。

#### 实施例 18

复实施例 2, 所不同的是使用 35.0g 实施例 1 的高度支化的树枝状大分子和 2843.6g 接枝有马来酐的聚丙烯。挤出或成粒时复合料未产生任何加工问题。

#### 实施例 19

由实施例 18 的热塑性复合料、聚丙烯和玻璃纤维制备热塑性组合物。

81g 实施例 18 的热塑性复合料、819g 聚丙烯(Appryl 3050 MN1, Elf Atochem SA, 瑞士)和 10g 用甲基丙烯酰基硅烷和氨基硅烷进行表面处理的玻璃纤维(纤维长度 3mm)混合。在一双螺杆挤出机中于 220 °C 和 30 转/分螺杆速度下对混合物复合两次。挤出物最后成粒。挤出或成粒时组合物未产生任何加工问题。

#### 实施例 20 - 对比例

由马来酐接枝聚丙烯、聚丙烯和玻璃纤维制备热塑性组合物。

81g 马来酐(0.46wt%)接枝的、分子量为 71090 的市售聚丙烯、819g 聚丙烯(Appryl 3050MN1, Elf Atochem Sa, 瑞士)和 10g 用甲基丙烯酰基硅烷和氨基硅烷进行表面处理的玻璃纤维(纤维长度 3mm)混合。在一双螺杆挤出机中于 220 °C 和 30 转/分螺杆速度下对混合物复合两次。挤出物最后成粒。挤出或成粒时组合物未产生任何加工问题。

#### 实施例 21 - 对比例

由聚丙烯和玻璃纤维制备热塑性组合物。

900g 聚丙烯(Appryl 3050 MN1, Elf Atochem SA, 瑞士)和 10g 用甲基丙烯酰基硅烷和氨基硅烷进行表面处理的玻璃纤维(纤维长度 3mm)混合。在一双螺杆挤出机中于 220 °C 和 30 转/分螺杆速度下对混合物复合两次。挤出物最后成粒。挤出或成粒时组合物未产生任何加工问题。

#### 实施例 22

根据实施例 10, 将实施例 19 - 21 的组合物注塑形成尺寸



51x51x4mm 的试样，测定所制试样的屈服强度和却贝冲击强度。

在一装有 1KN 负荷槽的 UTS 设备上三点弯曲试验以测定弯曲强度。对每一组合物进行 10 次试验，下表列出 10 次试验的平均值。

在一有 0.5J 摆锤的标准却贝试验仪(Karl Frank GmbH, 53565 型)上进行缺口却贝冲击试验。对每一组合物进行 10 次试验，下表列出 10 次试验的平均值。

### 结果

组合物	屈服强度(MPa)	却贝冲击强度(kJ/m <sup>2</sup> )
实施例 19	36.8	3.49
实施例 20	31.7	2.75
实施例 21	22.1	2.73

与实施例 20 和 21(对比例)相比，实施例 19 的组合物的屈服强度和却贝冲击强度有所提高或甚至大大提高。与未改性和马来酐改性聚丙烯相比，用本发明的热塑性复合料可大大改善聚丙烯/短纤维复合物的屈服强度和冲击强度。

### 实施例 23

通过在实施例 1 的产物中加第三代制备第三代高度支化的树枝状大分子。

600.0g 实施例 1 得到的第二代高度支化的树枝状大分子、717.0g(5.35mol)2,2 - 二羟甲基丙酸和 0.7g(0.007mol) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(96,wt%)置入一装有搅拌器、压力表、冷却器和接收器的四颈反应烧瓶中。升温至 120 ℃，在此温度 2,2 - 二羟甲基丙酸开始熔融并形成酯化水。此后，温度在 20 分钟内升至 140 ℃，得到透明溶液，从而加 30 - 50mm Hg 的真空。在搅拌下使反应持续 5 小时，得到最终酸值约为 10mg KOH/g。

所得第三代高度支化的树枝状大分子显示下列性质：

酸值, mg KOH/g :	10.6
羟值, mgKOHmg :	493
分子量: g/mol :	3311

#### 实施例 24

对实施例 23 所得的第三代高度支化的树枝状大分子进行链终止。

362.64g 实施例 23 的高度支化的树枝状大分子、562.95g 10 - 十一碳烯酸(Elf Atochem, 法国)和 46g 二甲苯置入装有搅拌器、Dean - Stark 分离器、氮气入口和冷却器的 4 颈反应烧瓶中。温度在 250 分钟期间升至 185 °C。反应水在 160 °C 开始共沸蒸发。反应混合物保持在 185 °C 直至达到 13.1mg KOH/g 的酸值。

得到的链终止高度支化的树枝状大分子显示下列性质:

酸值, mg KOH/g:	13.1
分子量: g/mol:	≈ 7000
粘度, Brookfield, 23 °C, mPas:	5930

#### 实施例 25

对按实施例 24 得到的链终止高度支化的树枝状大分子进行官能化作用, 从而官能化作用提供环氧基团和借助由酸和过氧化物就地形成的过氧酸进行氧化。

207.28g 实施例 24 的产物、134.73g 二甲苯和 8.29g 阳离子型的离子交换剂置入装有搅拌器、滴液漏斗、氮气入口和冷却器的 4 颈反应烧瓶中。溶液加热到 60 °C, 在此温度下加入 31.77g 乙酸, 随后在 15 分钟期间逐渐加入 71.97g 过氧化氢(50%水)。反应再继续 11 小时, 之后通过过滤从反应溶液中除去离子交换剂。离心处理滤液以从有机相中分离出水相。除去含有过量过氧化物和乙酸的水相后, 有机相用水萃取 3 次, 然后离心处理。借助辊式蒸发器除去溶剂回收最后产物。得到透明黄色低粘性液体。

得到的官能化的链封端高度支化的树枝状大分子显示下列性质:

环氧当量, g/eq	380
分子量, g/mol	8663
酸值, mg KOH/g	8.2
非挥发物含量, %	98.1
粘度, Brookfield, 23 °C, mPas	6900





## 实施例 26

对比纯聚丙烯、包含聚丙烯和马来酞接枝聚丙烯的共混物(共混物 1)和包含聚丙烯、马来酞接枝聚丙烯和少量实施例 25 的官能化的链封端的高度支化的树枝状大分子的共混物(共混物 2)的流变行为。

所有材料和共混物以同样方式加工,按实施例 2 所述的步骤复合和成粒。

共混物 1: 95% - W/W 聚丙烯(Appryl 3050 MN1, Elf Atochem SA, 瑞士)和 5% - W/W 马来酞接枝聚丙烯(PP - ML, Elf Atochem SA, 瑞士)混合,复合和成粒。

共混物 2: 94.4% - W/W 聚丙烯(Appryl 3050 MN1, Elf Atochem SA, 瑞士)和 5% - W/W 马来酞接枝聚丙烯(PP - ML, Elf Atochem SA, 瑞士)与 0.06% - W/W 实施例 1 的产物混合,复合和成粒。

之后,对三种材料 - 纯聚丙烯(PP)、共混物 1 和共混物 2 记录其零剪切粘度,方法是将各试样的球丸施加在旋转动力分析仪(Rheometrics, RDA)的两平行板之间,升高试样温度到 220 °C 并在频率间隔为 1 - 0.01rad/秒时的粘度/剪切速率/剪切应力之间的关系。由如下方程 1 所示的 Carreau 方程推出零剪切速率粘度:

$$\tau(\dot{\gamma}) = \eta_1 \dot{\gamma} = \eta_0 \times \dot{\gamma} [1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{n-1/2} \quad (\text{方程 1})$$

其中 $\tau$ 是剪切应力,  $\eta_1$ 所测粘度,  $\dot{\gamma}$ 是剪切速率,  $\eta_0$ 是零剪切速率粘度,  $\lambda$ 是确定非线性体系开始的时间常数,  $n$ 是幂函数式。

结果如下图 1:

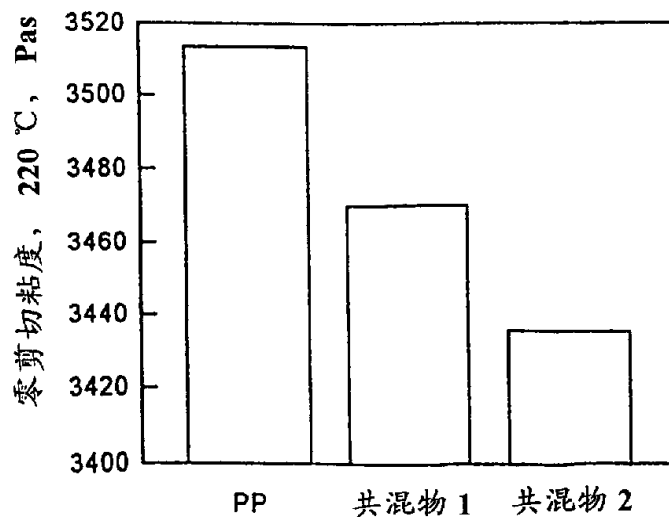




图 1: 与纯聚丙烯相反的接枝有高度支化的树枝状聚酯部分的聚丙烯共混物的流变行为的影响

由上图 1 可知, 很少量的与马来酞接枝聚丙烯就地反应的、按实施例 1 的树枝状聚酯(0.06% - W/W)对热塑性共混物例如上面所述就有显著影响。实施例 26 显示了减少的加工粘度的好处, 可直接转移到热塑性共混物或复合物的改善的加工性能。为了增加热塑性产品的生产率, 改善的加工性能对工业有重要的作用。

#### 实施例 27

研究当使用含有本发明的界面促进剂的共混物时聚丙烯和聚酰胺之间界面张力的减少, 共混物是基于已键合到实施例 1 和 25 的羟基或环氧基官能的树枝状聚酯上的马来酞接枝聚丙烯。

所有材料和共混物以相同方式加工, 使用类似于实施例 2 中所述的加工条件进行混合, 复合和挤出。

共混物 1: 95% - w/w 聚丙烯(Appryl 3050 MN1, Elf Atochem SA, 瑞士)和 5% - w/w 马来酞官能的聚丙烯(PP - ML, Elf Atchem)进行混合, 复合和挤出。

共混物 2: 94.94% - w/w 聚丙烯(Appryl 3050 MN1, Elf Atochem SA, 瑞士)和 5% - w/w 马来酞接枝的聚丙烯(PP - ML, Elf Atchem) 和 0.06% - w/w 实施例 1 的产物进行混合、复合和挤出。

共混物 3: 94.85% - w/w 聚丙烯(Appryl 3050 MN1, Elf Atochem SA, 瑞士)和 5% - w/w 马来酞接枝的聚丙烯(PP - ML, Elf Atchem) 和 0.15% - w/w 实施例 25 的产物进行混合, 复合和挤出。

共混物 4: 69.28% - w/w 聚丙烯(Appryl 3050 MN1, Elf Atochem SA, 瑞士)和 30% - w/w 马来酞接枝的聚丙烯(PP - ML, Elf Atchem) 和 0.72% - w/w 实施例 1 的产物进行混合, 复合和挤出。

共混物 5: 69.1% - w/w 聚丙烯(Appryl 3050 MN1, Elf Atochem SA, 瑞士)和 30% - w/w 马来酞接枝的聚丙烯(PP - ML, Elf Atchem) 和



0.9% - w/w 实施例 25 的产物进行混合, 复合和挤出。

所得的纯聚丙烯和 5 种不同共混物的挤出物压成 0.5mm 厚的膜。之后, 聚酰胺(Orgamiole RMNO, Elf Atochem SA, 瑞士)颗粒放在两片各个样品的膜之间压成 0.7mm 厚的膜。含聚酰胺的膜切成尺寸  $5 \times 5 \text{mm}^2$  并放在显微镜的两个玻璃载片之间。含样品的玻璃载片插入金属导辊中, 后者是放在装有 8 位(bit) CCD 照相机的光学显微镜下的热阶段中。样品在热阶段加热到  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ , 在此温度聚酰胺样品熔融。由于表面张力, 埋入的聚酰胺颗粒呈圆形。移动上面的玻璃载片, 施加剪切力, 得到椭圆形液滴, 在一定松弛时间后又恢复到其圆形。通过方程 2 和 3 得到的从椭圆形回复到圆形的时间与聚酰胺相(液滴)和周围的聚烯烃基体(包围膜)之间的界面张力(A.Lueiano, 尚未出版, 但已被聚合物科学杂志(J.Polymer Sci.)接受于 1997 年出版)有直接关系。

$$\tau = \eta_{eq} R_0 / v \quad (\text{方程 2})$$

其中  $\tau$  是松弛时间,  $V$  是界面张力系数和  $\eta_{eq}$  是按方程 3 的当量粘度

$$\eta_{eq} = \eta_m (2\lambda + 3)(19\lambda + 16) / (40(\lambda + 1)) \quad (\text{方程 3})$$

和  $\lambda = \eta_d / \eta_m$ , 其中  $\eta_d$  和  $\eta_m$  分别是液滴和基体的零剪切粘度。

根据以上进行测量和计算, 结果列于下图 2 中:

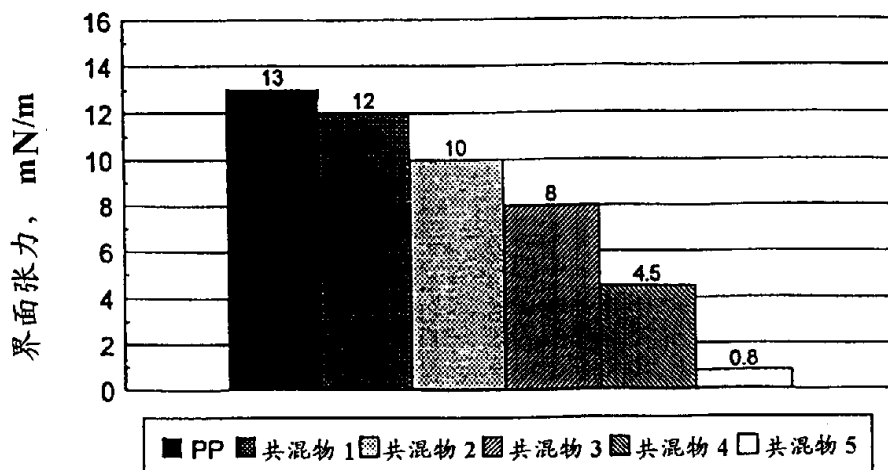


图 2: 聚酰胺和含有键合到羟基官能树枝状聚酯和环氧基官能树枝状聚酯上的马来酐接枝聚丙烯的聚丙烯共混物之间的界面张力。



所得结果显示当使用本发明的界面促进剂的情况下界面张力大大降低。对于共混物 5 所得值低于 1，表明在聚酰胺和聚烯烃共混物之间有很强的共价键。大大降低的界面张力意味着通常不可能相互粘合的材料之间的界面性质大大改善。

### 实施例 28

马来酐接枝聚丙烯和实施例 25 的环氧官能产物之间的键合

通过在旋转动态分析仪(RDA, Rheometrics)中记录作为时间函数的粘度增加研究马来酐接枝聚丙烯(PP - ML, Elf Atochem SA, 瑞士)和实施例 25 的产物之间的反应程度。研究两个样品，一个是马来酐接枝聚丙烯和另一个是包含 97% - w/w 马来酐接枝聚丙烯和 3% - w/w 实施例 25 的高度支化的树枝状大分子。按实施例 2 对后者进行混合，复合和成粒。

在 RDA 的平行板之间加少量各试样并在 220 °C 加热到稳定态。然后在剪切速率  $0.01\text{S}^{-1}$  时记录作为时间函数的粘度。所得结果列于下图 3。

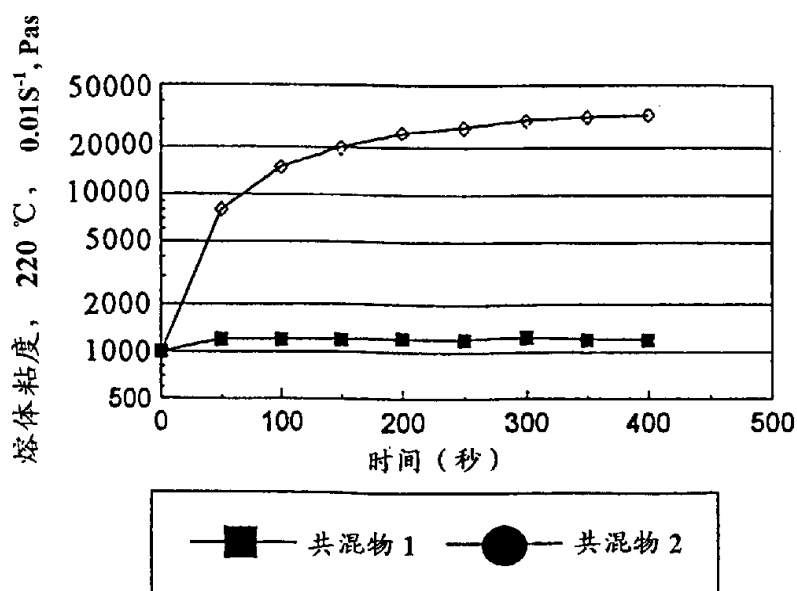


图 3：马来酐接枝聚丙烯和实施例 25 的树枝状环氧基官能聚酯之间反应程度的评估

上图显示了马来酐接枝聚丙烯和实施例 25 的高度支化的树枝状环氧基官能聚酯之间的快速键合。作为时间函数的粘度增加与所得界面促进剂



的分子量增加有直接关系。如上显示的相似行为对羟基官能树枝状聚酯等当然是所希望的。

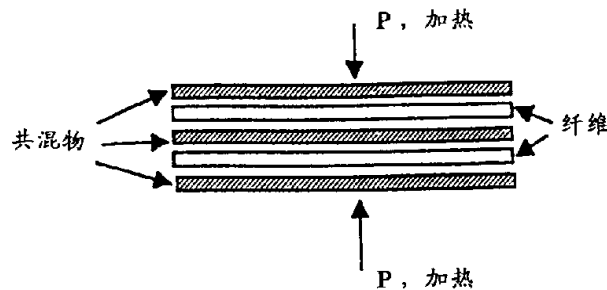
### 实施例 29

玻璃垫热成型(GMT)材料裂化后对拉伸强度和残余强度的影响  
制备两种聚丙烯共混物。

共混物 1: 97.3% - W/W 聚丙烯共聚物(EPL 31UA, Montel)和 2.7% - W/W 马来酐接枝聚丙烯(PP - ML, Elf Atochem SA, 瑞士)按实施例 2 的步骤混合, 复合和成粒。

共混物 2: 97.3%聚丙烯共聚物(EPL 31UA, Montel)和 2.7% - W/W 含有 97% - W/W 马来酐接枝聚丙烯(PP - ML, Elf Atochem)和 3% - W/W 实施例 1 的物的共混物按实施例 2 的步骤混合, 复合和成粒。

所述共混物在第一步中压缩模塑成尺寸 150x150mm 的片材, 在第二步中所述模塑片放在如下示意的相同尺寸的玻璃垫(5mm 无规纤维, 编织纤维垫)的片材之间的夹心层中。



GMT 夹心结构在 22 ℃ 和 3 巴下压缩模塑(Schwabenthan)4 分钟。所得材料切成四块等尺寸的片材, 将其互相重叠放置并在 22 ℃ 和 3 巴下压缩模塑 4 分钟。最后在 70 ℃ 和 80 巴下进行压模 1 分钟, 完成 GMT 材料的制造。

在三点弯曲试验(其步骤详细叙述于实施例 22)中进行试验前所得 GMT 材料在室温调节 2 天。测试的机械性质有拉伸模量, 拉伸强度和发生裂化后的残余强度。

所得结果列于下图 4 中:

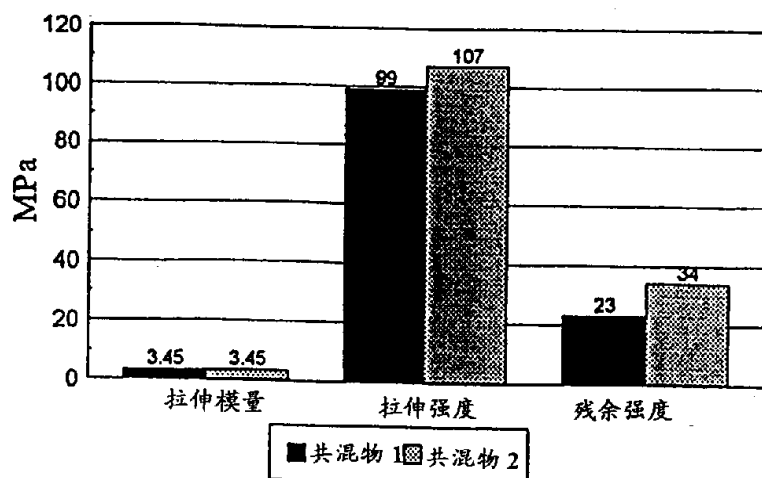


图 4: 本发明 GMT 材料性能的改善

如上图看出, 与仅使用含马来酞接枝聚丙烯(共混物 1)相反, 当使用含有与聚丙烯键复合的高度支化的树枝状聚酯的共混物(共混物 2)时, 拉伸强度和裂化后的残余强度都大大改善。

#### 实施例 30

聚丙烯共混物和聚甲基丙烯酸甲酯之间的界面性能。

制备两种共混物。

共混物 1: 95% - W/W 聚丙烯(Appryl 3050 MN1, Elf Atochem SA, 瑞士)和 5% - W/W 马来酞接枝聚丙烯(PP - ML, Elf Atochem SA, 瑞士)按实施例 2 的步骤混合, 复合和成粒。

共混物 2: 1: 95% - W/W 聚丙烯(Appryl 3050 MN1, Elf Atochem SA, 瑞士)和 5% - W/W 含有 97% - W/W 马来酞接枝聚丙烯(PP - ML, Elf Atochem)和 3% - W/W 实施例 25 的产物的共混物按实施例 2 的步骤混合, 复合和成粒。

每一共混物的颗粒放在两个聚甲基丙烯酸甲酯板之间并以实施例 27 所述方式记录界面张力。

所得结果如下图 5:

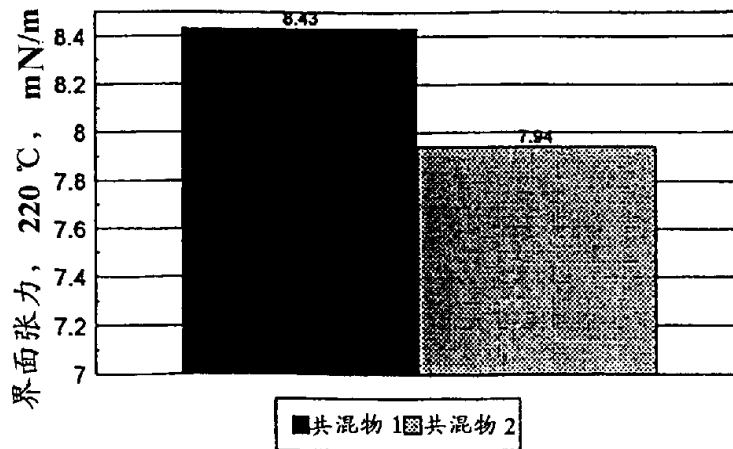


图 5: 当使用含有本发明的垫塑性复合料的共混物时界面张力下降  
上述结果显示了本发明在减少聚丙烯共混物和其它更大极性基质之间界面张中的适用性, 在这种情况下极性基质为广泛使用的无定形热塑性聚甲基丙烯酸甲酯。

### 实施例 31

在有和没有与高度支化的树枝状聚酯复合的聚丙烯情况下聚丙烯共混物间的粘合。制备两种共混物。

共混物 1: 44.5% - w/w 聚丙烯(Appryl 3050 MN1, Elf Atochem SA, 瑞士)和 55.5% - w/w 马来酐接枝聚丙烯(0.46% - w/w 马来酐)按实施例 2 所述步骤混合, 复合和成粒。

共混物 2: 44.5% - w/w 聚丙烯(Appryl 3050 MN1, Elf Atochem SA, 瑞士)和 55.5% - w/w 包含摩尔比为 2 : 1 的马来酐接枝聚丙烯(0.46% - w/w 马来酐)和实施例 1 的产物的共混物按实施例 2 所述步骤混合, 复合和成粒。

在第二步中将共混物在 Butler 微型注射单元中模塑成 50x50mm 板。所得板在 Intgerlaken 液压机中在 200 °C 在 10 分钟内加 5KN 的力压缩模塑到表面处理过的玻璃板上。

玻璃板的表面处理



通过在含有 1.5% 硅烷的水浴中浸润洁净的玻璃板 1 小时, 然后在 80/°C 的炉中干燥直到处理过的玻璃板不带水, 从而施加硅烷 A - 1100(OSI).

共混物 1: 在玻璃板和聚合物之间有一定的粘结, 但用手可将玻璃板从聚合物板上除去。

共混物 2: 在玻璃板和聚合物之间有极强的粘结, 不可能用于将玻璃板从聚合物板上除去。当对界面加机械负荷时在玻璃板内发生粘合失败。

上述结果说明本发明作为玻璃和聚丙烯之间的界面促进剂的适用性。尽管未加以说明, 但示意了适合使用上述原理将所述发明的界面促进剂施加到玻璃纤维上并因此得到对玻璃纤维有效的表面处理, 这应是在热塑性复合物如 GMT 材料中是非常有效的。

#### 实施例 32

在含有活性基团如 R - COOH 的部分降解聚丙烯和实施例 23 的羟基官能高度支化树枝状聚酯之间的反应。

实施例 23 的产物颗粒按实施例 27 所述步骤加到两块聚丙烯板之间。

记录作为两相接触时间函数的界面张力。

所得结果列于下图 6:

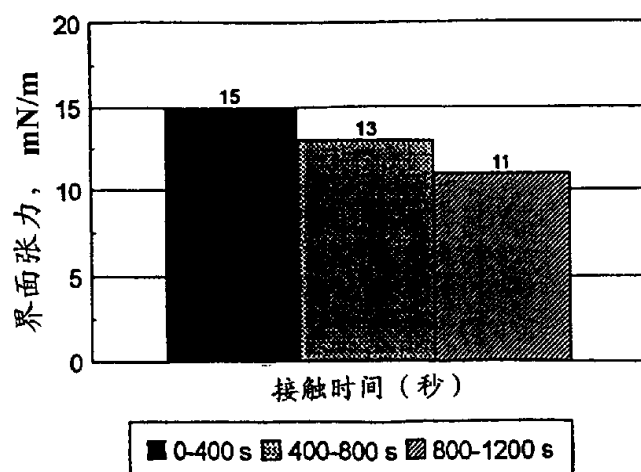


图 6: 由于羟基官能高度支化树枝状聚酯和部分降解聚丙烯间的反应使界面张力降低





上面结果显示了羟基官能高度支化树枝状聚酯和部分降解聚丙烯间的键合反应。由于试样温度(220 °C)，出现一些降解并且高温结合空气导致链裂开和一些活性基团引入到裂开的聚丙烯上。这些基团然后与树枝状聚酯上可得的羟基反应，从而降低了两相间的界面张力并因此增加了亲合性。

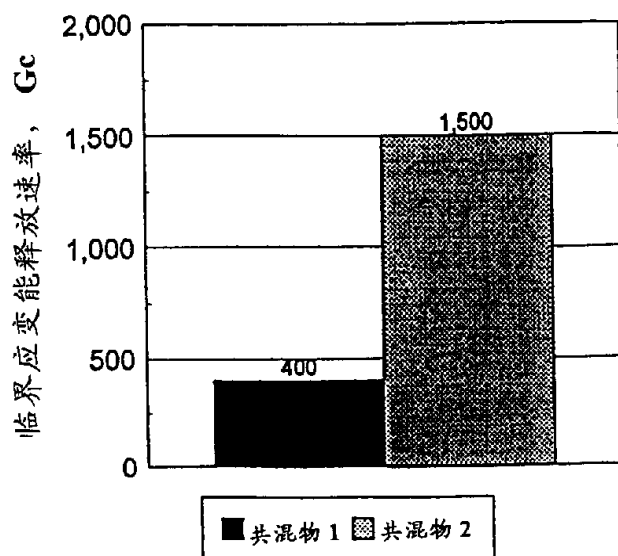
### 实施例 33

含有本发明热塑性组合物的聚丙烯共混物的压缩模塑板和聚酰胺板中的临界应变能释放速率。制备两种共混物。

共混物 1: 90% - w/w 含有马来酐的聚丙烯共混物(Orevac PP - C, Elf Atochem SA, 瑞士)和 10% - w/w 聚酰胺 6(Organide Resno, Elf Atochem SA, 瑞士)按实施例 7 所述步骤混合, 复合和成粒。

共混物 2: 90% - w/w 含有 99.77% - w/w 含马来酐的聚丙烯共混物(Orevac PP - C, Atochem SA, 瑞士)和 0.23% - w/w 实施例 1 产物的共混物与 10% - w/w 聚酰胺 6(Organide Resno, Elf Atochem)按实施例 7 所述步骤混合, 复合和成粒。

对两种共混物按实施例 12 所述步骤测定临界应变能释放速率(Gic)。所得结果列于下图 7:



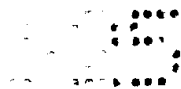


图 7: 临界应变能释放速率

由上图可知, 当使用很少量的本发明热塑性组合物时, 可看到键强度大大改善(375%)。得到极大改善仅需很少量的组合物, 这对成本仅产生可略去的影响, 因此, 工业应用材料的价格性能是很有利的。