

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

C08L 77/00
C08L 77/02 C08L 23/08
C08L101/00 C08F283/04

[21] 申请号 97191041.3

[43]公开日 1998年11月11日

[11] 公开号 CN 1198765A

[22]申请日 97.6.5

[30]优先权

[32]96.6.5 [33]FR[31]96/06921

[86]国际申请 PCT/FR97/01002 97.6.5

[87]国际公布 WO97/46620 法 97.12.11

[85]进入国家阶段日期 98.4.6

[71]申请人 埃勒夫阿托化学有限公司

地址 法国普托

[72]发明人 T·蒙塔纳里 C·硅鲍因 M·赫尔特

P·佩雷特

J·汤马瑟

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 钟守期

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 具有柔性和改良了透明度的热塑性塑料

[57]摘要

本发明涉及一种热塑性组合物，它包括至少一种形成基质的聚合物(M)，球粒(K)分散于所述基质中，球粒(K)全部或部分封入至少一种聚合物(S)和球粒(S)中，因此封至(S)中的球粒(K)比球粒(S)小。

权 利 要 求 书

1. 热塑性组合物，它包括至少一种形成基质的聚合物(M)，球粒(K)分散于所述基质中，球粒(K)全部或部分封入至少一种聚合物(S)和球粒(S)中，使全部或部分封至(S)中的球粒(K)比球粒(S)小。
5
2. 透明热塑性组合物，它包括至少一种形成基质的聚合物(M)，至少一种聚合物(S)和至少一种聚合物(K)分散于所述基质中，使在(M)的比率基本相同的情况下，它们的透明度好于仅包含(M)和(S)的组合物的透明度。
- 10 3. 热塑性组合物，它包括至少一种形成基质的聚合物(M)，至少一种聚合物(S)和聚合物(K)分散于所述基质中，使它的弯曲模量低于所期望的弯曲模量，期望的弯曲模量从仅包含基质(M)和等量被分散的(S)的组合物弯曲模量计算，模量通过对(M)和(K)的模量按重量比例相加来进行计算。
- 15 4. 根据前述任一权利要求的组合物，其中(M)选自于聚烯烃、聚酰胺、氟聚合物、饱和聚酯、聚碳酸酯、苯乙烯树脂、PMMA、聚氨酯(TPU)、包含聚酰胺嵌段的共聚物、包含聚酯嵌段和聚醚嵌段的共聚物、PVC、乙烯/乙烯醇共聚物和聚酮。
- 20 5. 根据前述任一权利要求的组合物，其中(K)选自于与(M)相同的聚合物。
6. 根据前述任一权利要求的组合物，其中(S)选自于官能化聚烯烃、接枝的脂族聚酯、聚酰胺-嵌段聚酯-嵌段聚合物，可任选接枝了的。
- 25 7. 根据前述任一权利要求的组合物，其中(M)为PA-11，(S)为乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酐共聚物以及(K)为PA-12。

说明书

具有柔性和改良了透明度的热塑性塑料

5 本发明涉及多相热塑性树脂组合物，更特别地涉及以分散有球粒的基质形式存在的组合物。

许多热塑性树脂必须通过结合橡胶或其它聚合物才能得以改良，例如为了改变其弯曲模量或冲击强度。

10 申请人已经发现如果向含有球粒(S)的基质(M)中加入符合某一标准的第三聚合物(K)，就会获得具有球粒大小重新分布、多数球粒直径减小的组合物。

这将带来许多优点，比如当基质透明或甚至半透明时，球粒直径的减小导致透明度增加，或者对于恒定浓度的分散相来说，使得聚合物更加透明。诸如拉伸强度或冲击强度之类的机械特性也得到改善。

15 美国专利 US 5, 070, 145 描述了包含 80 份尼龙-6(PA-6)或尼龙-6,6(PA-6,6)的组合物，20 份乙烯和丙烯酸乙酯或丁酯的共聚物混合物(i)以及乙烯、丙烯酸乙酯和马来酐的共聚物的混合物(ii)分散于其中。这些组合物具有良好的冲击强度。

20 EP 284, 379 描述了由聚酰胺和乙烯共聚物组成以聚酰胺基质形式存在的多相组合物，乙烯-丙烯酸乙酯-马来酐共聚物的球粒(1)分散于所述基质中，而聚酰胺球粒分散于这些球粒(1)中。这些球粒(1)通过如下步骤制得，首先在乙烯共聚物中分散聚酰胺，这些球粒交联后再分散于聚酰胺。这些组合物也具有优良的冲击强度。

25 法国专利 FR 2, 719, 849 描述了由热塑性聚合物的基质组成的热塑性组合物，通过乙烯共聚物部分或全部包胶的第二热塑性聚合物球粒分散于基质中。这些组合物通过如下步骤制得，首先封入第二聚合物，然后在胶囊不被破坏的情况下加入其它形成基质的聚合物。该制备过程分两步进行，两步完全分离或在相同的挤出机中一步紧接另一步进行。这些组合物同时具有良好的柔性和冲击强度。实施例展示了 PA-6, 30 PA-12 或 PBT (聚对苯二甲酸丁二酯) 基质，封有乙烯-丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物的球粒 PA-6, 6 分散于所述基质中。一比较例显示，在 PA-6 基质中，封有乙烯共聚物的 PA-6, 6 球粒，与仅

从乙烯共聚物形成的球粒相比更为粗糙。

因此，本发明涉及一种热塑性组合物，它包括至少一种形成基质的聚合物（M），所述基质中分散有球粒（K）和球粒（S），球粒（K）全部或部分封入至少一种聚合物（S），使得封至（S）中的球粒（K）
5 比球粒（S）小。

聚合物（M）可以是一些形成均相的可共混聚合物的混合物。这同样适应于聚合物（K）和聚合物（S）。本发明的组合物也可以包括几种被包封的球粒，例如封入（S）的球粒（K1）和封入（S）的球粒（K2）或封入（S1）的球粒（K1）和封入（S2）的球粒（K2）。

10 因可使用透明聚合物（M），本发明的组合物特别有用，例如，制作包装、制作其中的内容物必须可视的管道、水平面必须可视的储液罐、或保护膜。

为了改变聚合物（M）的冲击特性和弯曲模量，有必要加入增塑剂和/或聚合物（S）。增塑剂的缺点在于，其量如果超过某一值，它将渗出，因而特性将不再保持。如果聚合物（S）的量增加得太多，可能会出现相容性问题并影响其它特性。例如，如果（M）中（S）的量增加，实际上弯曲模量将会减小，但是存在拉伸强度的减小，它也可以表示为挤出管的爆破强度的减小。

20 对于透明聚合物（M），比如为了降低弯曲模量，（S）量的增加，取决于（S）的性质，将导致透明度的降低。

因此，申请人发现，通过向（S）在（M）中的混合物中加入聚合物（K），获得球粒（K）和球粒（S），即所谓（M）中的分散相，所述球粒（K）全部或部分封入（S）中。

25 该分散相中大部分（重量）由全部或部分封入（S）的球粒（K）组成。如果与包含基本上等量的分散相的基质（M）相比，将更是如此，也就是说，分散于（M）中的（S）部分已被（K）代替。

虽然球粒（S）残存于（M）+（S）+（K）混合物中，但是它们的数不足以削弱透明度，大部分球粒为全部或部分封入（M）中球粒（S）的球粒（K），所以其直径小于（M）中的球粒（S），（M）
30 比率恒定时，（M）+（S）+（K）的透明度至少好于（M）+（S）的透明度。

本发明同时涉及透明的热塑性组合物，它包括至少一种形成基质的

聚合物 (M)，至少一种聚合物 (S) 和聚合物 (K) 分散于所述基质中，因此它们的透明度好于仅包含 (M) 和 (S) 的组合物的透明度，(M) 的比率基本相同。

5 既然实际上是对基本上含等量分散相的聚合物 (M) 的比较，因而在 (S) 和 (S)+(K) 的量基本相同的条件下对包含 (S) 或 (S)+(K) 的基质 (M) 进行了比较。

透明度可通过 560 nm 射线对 2 mm 厚度的胶片的透射率和不透度进行测量。

10 因而，例如已经发现在尼龙-11 (PA-11) 基质中的乙烯/丙烯酸烷基酯/马来酐共聚物的球粒直径为 0.2 μm ，而在同样的基质中，封入乙烯/丙烯酸烷基酯/马来酐共聚物的尼龙-12 (PA-12) 球粒直径为 0.07 μm (这为球粒和胶囊加在一起的 D_v 直径 (体积直径)，即大约为胶囊的外径)。

15 本发明同时涉及热塑性组合物，它包括至少一种形成基质的聚合物 (M)，至少一种聚合物 (S) 和聚合物 (K) 分散于所述基质中，因此它的弯曲模量低于所期望的弯曲模量，期望的弯曲模量从仅包含基质 (M) 和等量被分散的 (S) 的组合物弯曲模量计算，弯曲模量通过 (M) 和 (K) 的模量按重量比例相加来进行计算。

20 PA-12+15% (S) (Ex.25) 例中，模量为 880。PA-12+15% (S)+15% PA-11 的期望模量为 860 (PA-11 模量值为 1000；PA-12 模量值为 1100)，测量值为 740。

本发明的组合物具有许多优点：

- 它们更为稳定，大部分分散相的形态较好，即 (M) 和 (S) 可以很好地相容；
- 25 - 由于聚合物 (K) 可以被足够厚的球粒 (S) 掩蔽，它们基本上与仅包含球粒 (S) 的组合物 (M) 具有相同的柔性；
- 出色的形态也提高了重焊线的强度；
- 它们非常易于制造，简单地混合 (M)、(K) 和 (S) 即可，例如在一短程或开式塑炼挤出机 (标准挤出机或底限 (bottom of the
- 30 range) 挤出机) 或甚至直接在一注塑机中混合，而在现有技术中，必须分两步进行；
- 它们在不损失机械特性的同时具有良好的柔性；因此，弯曲模

量与由 (M) 和 (S) 组成的组合物相同的由 (M)、(K) 和 (S) 组成的组合物具有较高的拉伸强度。该较高的强度也可由挤出本发明组合物而制得的管道的较高爆破压力得以验证；

- 它们具有出色的冲击强度；

5 - 相对地，(M) 应为仅有的主要相，以使其成为基质并避免转相。例如，因此可以以下比例制备：35 份 (M)；32.5 份 (S)；32.5 份 (K)。以及

10 - 这些组合物除了特别稳定外，它们可以以颗粒的形式制备和销售并用于常规机器，而且比如将其通过切割操作加工成碎屑，也可以循环利用。

本发明涉及大部分球粒 (S) 的直径，无论它们在开始时多大，加入 (K) 后减小。

15 聚合物 (M) 和 (K) 可选自热塑性塑料。(M) 和 (S) 选择相容的。因为 (S) 以球粒的形式分散于基质 (M) 中，所以 (S) 越小，(M) 和 (S) 就越相容。

然而，据估计，当球粒 (S) 大于 $10 \mu\text{m}$ 时，它们仅仅轻微地相容；当球粒为 $0.5-10 \mu\text{m}$ 时，优选为 $0.5-2 \mu\text{m}$ 时，它们相容；低于 $0.5 \mu\text{m}$ 时，完全相容。

20 (K) 必须与 (S) 相容；因此 (K) 可以通过制备 (K) 在 (S) 中的分散体并测量球粒的直径而加以选择。这是一般的选择标准，从符合该标准的多种聚合物 (K) 中选择另一标准依赖于对本发明组合物所想要的性质。此另外标准可依赖于模量、化学性质、粘度、熔点和反应性。

25 正如前述，当 (S) 中的球粒 (K) 大于 $10 \mu\text{m}$ 时，它们仅仅轻微地相容；当球粒为 $0.5-10 \mu\text{m}$ 时，优选为 $0.5-2 \mu\text{m}$ 时，它们相容；低于 $0.5 \mu\text{m}$ 时，完全相容。

30 据信，当 (M) 中的 (S) 球粒的直径与 (S) 中球粒 (K) 的直径相似时，(K) 与 (S) 的相容性相似于 (S) 与 (M) 的相容性。没有必要要求 (K) 与 (S) 的相容性高于 (S) 与 (M) 的相容性。(S) 中球粒 (K) 的直径不超过 (M) 中球粒 (S) 的直径两倍时为有利，优选为大约相同或小一些。两倍值以及短语“大约相同”是针对球粒的直径，测量精度实际上对于大于 1 或 $5 \mu\text{m}$ 的球粒来说比

小球粒要高。

通过测量 (K) 中的球粒 (S) 然后按前述方法进行, 从而进行 (K) 与 (S) 的相容性的测试, 不应落在本发明范围之外。

为了让它们分层并使大部分 (K) 进入到胶囊 (S) 中, (K) 也不能与 (M) 过多相容。那么如果 (K) 严格地等同于 (M), (M) 中将会形成球粒 (S)。但是 (K) 和 (M) 例如可以是两种不同的聚酰胺或从相同单体衍生而来具有不同物理性质的两种聚酰胺。因此在 (M)、(K) 和 (S) 混合时, 按照前面所示的方法对 (M) 与 (S) 的相容性和 (K) 与 (S) 的相容性进行测试, 并用来检查是不是大部分 (K) 已封入 (S)。

(M) 和 (K) 选自于同族聚合物较为有利, 例如聚酰胺、饱和聚酯和其它聚合物, 这将在下面加以描述。就是说 (M) 和 (K) 是两种聚酰胺、两种聚酯, 等。

有必要检查球粒直径的减小。

进行 (M)、(K) 和 (S) 混合时, 同时将 (M)、(K) 和 (S) 引入一装置较为有利, 混合 (K) 至 (M) 和 (S) 的混合物, 或混合 (M) 至 (K) 和 (S) 的混合物, 或混合 (S) 至 (K) 和 (M) 的混合物。然而, 只要获得所需的形态, 使用多步或不同的加料顺序不应落在本发明范围之外。

除了相容性和不相容性之外, (M) 的熔体流动指数 (MFI) 高于 (K) 时有利。

作为聚合物 (M), 可以由聚烯烃、聚酰胺、氟聚合物、饱和聚酯、聚碳酸酯、苯乙烯树脂、PMMA、热塑性聚氨酯 (TPU)、包含聚酰胺嵌段的共聚物、包含聚酯嵌段和聚醚嵌段的共聚物、PVC、乙烯/乙醇共聚物 (EVOH) 和聚酮。

聚酰胺 (A) 被理解为下述物质的缩合产品:

一种或多种氨基酸, 例如氨基己酸、7-氨基庚酸、11-氨基十一酸、12-氨基十二酸, 和一种或多种内酰胺, 例如己内酰胺、庚内酰胺、 ω -十二碳内酰胺;

一种或多种二胺的盐或混合物, 例如六亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、*m*-亚二甲苯基二胺、双 (*p*-氨基环己基) -甲烷和三甲基六亚甲基二胺, 和二酸, 例如间苯二酸、对苯二酸、己二酸、壬二酸、辛二

酸、癸二酸、十二烷二羧酸；

- 或者这些单体中一部分的混合物，导致共聚酰胺，例如通过己内酰胺和十二碳内酰胺的缩合的 PA-6/12。

5 包含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物由具有活性端基的聚酰胺和具有活性端基的聚醚嵌段的共缩聚作用产生，比如还包括：

1) 包含二胺链端基的聚酰胺嵌段和包含二羧基链端基的聚氧化烯基嵌段；

10 2) 包含二羧基链端基的聚酰胺嵌段和包含二胺链端基的聚氧化烯基嵌段，通过所谓聚醚二醇的酯族二羟基化 α - ω 聚氧化烯基嵌段的氰乙基化和氢化获得；

3) 包含二羧基链端基的聚酰胺嵌段和聚醚二醇，在此特殊情况下，所得的产品为聚醚酯酰胺。

15 包含二羧基链端基的聚酰胺嵌段例如在链终止剂二羧酸的存在下可从 α - ω 氨基羧酸和内酰胺的缩合或二羧酸和二胺的缩合制得。聚酰胺嵌段是尼龙-12的嵌段时较为有利。

聚酰胺嵌段的数均分子量为 300-15,000，优选为 600-5000。聚醚嵌段的分子量为 100-6000，优选为 200-3000。

包含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物也可以包括无规分布单元。这些聚合物可按照与前述聚醚和聚酰胺嵌段反应相同的反应制得。

20 例如，有可能在少量水的存在下聚醚二醇、内酰胺（或 α - ω 氨基酸）和链终止剂二酸反应。制得主要是包含多种不同长度的聚醚嵌段和聚酰胺嵌段以及各种反应物的聚合物，如以无规方式反应，则沿聚合物链无规分布。

25 这些聚酰胺-嵌段聚醚-嵌段聚合物的肖尔 D 硬度为 20-75，优选为 30-70，其特性粘度为 0.8-2.5，粘度是 25℃下在 *m*-甲酚中测量的，该聚合物或者从预先制得的聚酰胺和聚醚嵌段的共缩聚，或者从一步反应制得。

30 聚醚嵌段或者从聚乙二醇制得，或者从聚氧化亚丙基二醇制得，或者从聚氧化四亚甲基二醇制得，它们可以同样地与包含羧端基的聚酰胺嵌段共缩聚，也可以为了转化成二胺聚醚并与包含羧端基的聚酰胺嵌段缩合而首先氯化。为了使得聚酰胺-嵌段聚醚-嵌段聚合物具有无规分布单元，它们也可以与聚酰胺前体和链终止剂混合。

包含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物已在美国专利 US 4,331,786, US 4,115,475, US 4,195,015, US 4,839,441, US 4,864,014, US 4,230,838 和 US 4,332,920 中进行了描述。

5 聚醚例如可以是聚乙二醇 (PEG)、聚丙二醇 (PPG) 或聚四甲撑二醇 (PTMG)。后者也称作聚四氢呋喃 (PTHF)。

聚醚嵌段以二醇或二胺的形式引入到聚酰胺-嵌段聚醚-嵌段聚合物的链后,为简单起见,称作 PEG 嵌段、PPG 嵌段或 PTMG 嵌段。

如果聚醚嵌段包含不同的单元不在本发明范围之外,例如从乙二醇、丙二醇或四甲撑二醇衍生而来的单元。

10 以重量计,聚酰胺-嵌段聚醚-嵌段聚合物中聚酰胺为主要成分时较为有利,即以嵌段形式存在和可能在链中无规分布的聚酰胺的量占聚酰胺-嵌段聚醚-嵌段聚合物重量的 50% 或更高。聚酰胺的量和聚醚的量之比 (聚酰胺/聚醚) 为 50/50-80/20 时较为有利。

15 优选地,相同聚合物 (B) 的聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的数均分子量分别为 1000/1000, 1300/650, 2000/1000, 2600/650 和 4000/1000。

术语聚烯烃应理解为包含烯烃单元的聚合物,例如,乙烯、丙烯或 1-丁烯单元或其它任意的 α -烯烃。作为实例,可从以下物质制得:

- 诸如 LDPE、HDPE、LLDPE 或 VLDPE 之类的聚乙烯,聚丙烯,乙烯/丙烯共聚物或茂金属 PEs;

20 - 乙烯和不饱和羧酸的盐或酯、或饱和羧酸的乙烯基酯中至少一种产品的共聚物。

聚烯烃优选选自 LLDPE、VLDPE、聚丙烯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物或乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物。密度优选为 0.86-0.965,熔体流动指数 (MFI) 为 0.3-40。

25 作为氟化聚合物实例,可以由聚偏二氟乙烯 (PVDF)、包含偏二氟乙烯 (VF₂) 的共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、聚(三氟乙烯)、三氟乙烯共聚物、六氟丙烯的均聚物和共聚物以及三氟氯乙烯的均聚物和共聚物制成。优选使用 PVDF。

30 EVOH 为乙烯/乙烯醇共聚物。它们来自于乙烯/乙酸乙烯酯的水解,此水解可能不完全,乙酸乙烯酯的单元可能会保留。

作为聚酯的实例,可以由 PET (聚对苯二甲酸乙二酯)、PBT (聚对苯二甲酸丁二酯) 或 PEN (聚萘二甲酸乙二酯) 制成。

聚酯-嵌段聚醚-嵌段共聚物是那些含有聚醚单元、诸如对苯二甲酸之类的二羧酸单元和乙二醇单元或 1, 4-丁二醇的共聚物, 聚酯单元来自于聚醚二醇, 例如聚乙二醇 (PEG)、聚丙二醇 (PPG) 或聚四甲撑二醇 (PTMG)。聚醚和二羧酸的键合形成共聚醚酯的柔性段; 乙二醇或丁二醇与二羧酸的键合形成共聚醚酯的刚性段。

所述共聚聚醚聚酯在 EP 402,883 和 EP 405,227 专利中进行了描述, 其内容在此引入本申请。

作为热塑性聚氨酯可以由聚醚型聚氨酯制成, 此类聚氨酯例如那些包含二异氰酸酯单元、来自聚醚二醇的单元和来自乙二醇或 1, 4-丁二醇的单元的聚氨酯。

它也可以由聚酯型聚氨酯制成, 此类聚氨酯例如那些包含二异氰酸酯单元、来自非晶态聚酯二醇的单元和来自乙二醇或 1, 4-丁二醇的单元的聚氨酯。

聚酮为那些每摩尔不饱和单体基本上包含一摩尔一氧化碳的聚合物。该单体选自具有 2-12 碳原子的 α -烯烃或它们的取代衍生物。它也可以选自苯乙烯或其烷基取代衍生物, 例如甲基苯乙烯、乙基苯乙烯和异丙基苯乙烯。

聚酮优选为乙烯-一氧化碳共聚物或乙烯-聚丙烯-一氧化碳共聚物。

当聚酮是乙烯、第二单体和一氧化碳的共聚物时, 对于一个单元的第二单体至少有两个单元的乙烯, 优选为 10-100。

聚酮可由下式表示: $-(\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})_x\text{-}(\text{-CO-A-})_y\text{-}$, 其中 A 表示具有至少三个碳原子的不饱和单体, x/y 比至少为 2。

$-(\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})$ 和 $-(\text{-CO-A-})$ 单元无规分布于聚酮链中。

数均分子量可为 1000-200,000, 优选为 20,000-90,000, 由凝胶渗透色谱测定。熔融温度为 175-300 °C, 通常为 200-270 °C。

这些聚酮的合成在专利 US 4,843,144、US 4,880,903 和 US 3,694,412 中进行了描述, 其内容在此引入本申请。

作为聚合物 (K) 的实例, 可以是与聚合物 (M) 相同的实例。

聚合物 (S) 可以是任何能在基质 (M) 中包封 (K) 的产品, 因此包封的球粒比 (M) 中的 (S) 小。在本发明的意义上, (S) 是任何基质 (M) 中以球粒形式存在的产品以及也可以是基质 (K)

中以球粒形式存在的产品或者可以是包含球粒 (K) 的基质。有利地, (S) 是一对 (M) 和 (K) 有亲和力的热塑性塑料和/或能与 (M) 和 (K) 反应的热塑性塑料或者对 (M) 有亲和力能与 (K) 反应的热塑性塑料, 反之亦然。

5 例如, (S) 可以是具有聚酰胺接枝种类或聚酰胺低聚物的聚烯烃链; 因此 (S) 具有对聚烯烃和聚酰胺的亲和力。

(S) 可以是具有马来酰单元的乙烯共聚物; 因此 (S) 具有对聚乙烯的亲和力并可以与聚酰胺反应。

10 作为 (S) 的实例, 可以由官能化聚烯烃、接枝的脂族聚酯、聚醚-嵌段聚酰胺-嵌段聚合物, 可任选接枝的, 以及乙烯和 (甲基) 丙烯酸烷基酯和/或饱和羧酸的乙烯基酯制成的共聚物。

(S) 也可以是具有至少一个与 (M) 相容嵌段以及至少一个与 (K) 相容嵌段的嵌段共聚物。

15 官能化聚烯烃是包含 α -烯烃单元和环氧单元或羧酸单元或羧酸酐单元的聚合物。

作为实施例, 可由关于聚合物 (M) 的聚烯烃或被诸如 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯之类的不饱和环氧树脂接枝的、或者被诸如 (甲基) 丙烯酸之类的羧酸接枝的、或者被诸如马来酰之类的不饱和羧酸酐接枝的 SBS、SIS、SEBS 或 EPDM 嵌段聚合物制成。

20 也可由下述物质制成:

- 乙烯、不饱和环氧树脂、可选择地不饱和羧酸酯或盐或者饱和羧酸的乙烯基酯的共聚物。例如它们可以是乙烯/乙酸乙烯酯/(甲基) 丙烯酸缩水甘油酯共聚物或乙烯/(甲基) 丙烯酸烷基酯/(甲基) 丙烯酸缩水甘油酯共聚物;

25 - 乙烯、不饱和羧酸酐和/或不饱和羧酸、以及可选择地不饱和羧酸酯或者饱和羧酸的乙烯基酯的共聚物, 该不饱和羧酸可能部分被金属 (Zn) 或碱金属 (Li) 中和。例如它们可以是乙烯/乙酸乙烯酯/马来酰共聚物或乙烯/(甲基) 丙烯酸 Zn 或 Li/马来酰共聚物; 以及

30 - 聚乙烯, 聚丙烯, 乙烯/丙烯共聚物, 它们被不饱和羧酸酐接枝或共聚化后与单胺化聚酰胺 (聚酰胺低聚物) 缩合。这些产品在专利 EP 342,066 中进行了描述。

有利地, 官能化聚烯烃选自乙烯/(甲基) 丙烯酸烷基酯/马来酰共

聚物、乙烯/乙酸乙烯酯/马来酐共聚物、含丙烯较多的乙烯/丙烯共聚物，它们可以被马来酐接枝后与单胺化的尼龙-6 或己内酰胺的单胺化低聚物缩合。

5 优选为(甲基)丙烯酸烷基酯重量百分比高至40%、马来酐重量百分比高至10%的乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酐共聚物。

(甲基)丙烯酸烷基酯可选自于丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、2-乙基己基丙烯酸酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯。

10 作为接枝了的脂族聚酯可由被马来酐接枝的聚己内酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙烯基酯或苯乙烯制成。这些产品在EP 711,791专利申请中进行了描述，其内容在此引入本申请。

作为聚合物的聚酰胺-嵌段聚醚-嵌段聚合物很早(M)就进行了描述。这些产品可被氯乙烯或丙烯酸烷基酯接枝。这些产品在EP 365,398专利中进行了描述，其内容在此引入本申请。

15 聚合物(M)、(K)和(S)可以包含增塑剂、填充剂、阻燃剂、玻璃纤维等。

本发明在诸如聚酰胺和饱和聚酯之类的热塑性塑料(M)情况下尤其有用。

20 (M)和(K)选自于同族聚合物较为有利，而(S)选自于乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酐共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯/马来酐共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/(甲基)丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯/(甲基)丙烯酸缩水甘油酯共聚物。

优选地，(M)和(K)在同族聚合物中彼此非常相似，例如PA-11和PA-12。

25 根据本发明的优选实施方案，具有如下特性或特征的聚合物分别选择用于(M)、(S)和(K)：

刚性/柔性/刚性

高 T_g /低 T_g /高 T_g

$T_g > 0^\circ\text{C}$ / $T_g < 0^\circ\text{C}$ / $T_g > 0^\circ\text{C}$ (T_g 表示玻璃态化温度)

30 半晶体/无定形或假无定形/半晶体

晶体/无定形或假无定形/晶体

实施例

使用了以下名称:

PA-11: Mw 为 45, 000-55, 000、不含增塑剂的尼龙-11;

PA-11 p.20: 含重量百分数为 $(7 \pm 2)\%$ BBSA (丁基苯磺酰胺) 作为增塑剂的 PA-11 型尼龙-11;

5 PA-11 p.40: 含重量百分数为 $(12 \pm 2)\%$ BBSA 的 PA-11 型尼龙-11。

PA-12: Mw 为 45, 000-55, 000 的尼龙-12。

L: 重量比为 79/18/3、MFI 为 3-6 的乙烯/丙烯酸丁酯/马来酐共聚物, 它为通过高压自由基催化得到的无规共聚物。

10 MFI 指熔体流动指数。

LOTRYL: 重量比为 84/16、在 190 °C 2.16 千克下 MFI 为 0.3 的乙烯/丙烯酸甲酯共聚物。

PA-12 p.20: 含重量百分数为 $(7 \pm 2)\%$ BBSA 的尼龙-12。

PA-12 p.40: 含重量百分数为 $(12 \pm 2)\%$ BBSA 的尼龙-12。

15 EPR_m 指马来化的 EPR (乙烯丙烯共聚物)。

结果列于下表 (%是指重量百分数)。表中组合物相当于总数 100%, 主要组分的百分数没有列出。例如: PA-11 p.20+6%L+6% PA-12 是指组合物中含 88% 的 PA-11 p.20。

20 在实施例 20 中 (PA-11 +5% PASA) 是指包含 95% PA-11 和 5% PASA 的尼龙-11。

PASA 正如 EP 550,308 中所述, 表示通过 ω -十二碳内酰胺、BMACM[双-(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷]、间苯二甲酸和对苯二甲酸的缩合所得的半-芳香聚酰胺。

25 在表中, “期望弯曲模量”是指由不考虑成分间协合作用或形态的成分的百分数计算得到的弯曲模量。从而, 在实施例 5 中, 因为有同样多的 PA 且 600MPa 在实施例 3 中已测量, 所以 600MPa 是所期望的值 (PA-11 和 PA-12 模量的差异已被忽略)。

表 1

实例号	对比例	组分	力学性能					光学性能		
			弯曲模量	预期弯曲模量	管子爆破(应力), +23℃	爆破模量 °100	50%伸长时的拉伸应力	缺口冲击强度, -40℃ (新标准)	透明性	
									ISO 178	NFR 12632
MPa	MPa	MPa	KJ/m ²	%	%	透过率 (560nm, 2mm)	不透过率			
		未增塑PA-11类								
1	x	PA-12	1100				7	10	35	
2	x	PA11	1000				13	33	36	
3	x	PA11+25%L	600				15	23	46	
4	x	PA11+50%L	320		18	6	18	15	60	
5		PA11+25%L+25%PA12	450	600	31	7	20	27	43	
29	x	PA11+10%L	860				14	14	52	
		超柔性 (150~200MPa) 增塑PA-11类								
6	x	PA11 p40	300		24		6	19	40	
7	x	PA11fl15	160		14	8	15	2	28	
8 ²	x	PA11p40+25%L+5%Lo tryl	180		15	8	16.5	7	13	
8	x	PA11p40+30%L	180		15	8	16.5	7	14	
9		PA11p40+15%L+15%PA12	185	255	20	11	23	9	20	
		柔性 (300~350MPa) 增塑PA-11类								
10	x	PA11p20	420		32		10	25	40	
6	x	PA11p40	300		24	8	24.5	6	19	
11	x	PA11p20+12%L	320		24	8	24.5	6	19	
12		PA11p20+6%l+6%PA12	340	430	29	9	31	17	21	
		变体								
13	x	PA12p40	400		25		4			
14	x	PA12p40+30%L	195				5	10	47	
15		PA12p40+15%L15%PA12	225	325	21	9		17	40	
16	x	PA11p20+5% _m EPR+7%	360		28	8		1	63	

		PA12							
12'		PA11p20+5%L+7%PA12	355	450	29	8		22	47
17		PA11p40+10%L+20%PA12	215		22	10	9	20	48
18	x	PA11p40+10%L+20%HDPE	310		22	7	8	9	56
19	x	PA11p20+5%L+7%PA6	380		29	8	8	16	53
20		(PA11+5%PASA)+6%L+6%PA12	1000					21	40
		未增塑PA-12类							
28	x	PA12	1100				6		
25	x	PA12+15%L	880						
26	x	PA12+30%L	715		27.5	3.8	9.5	中等	中等
27		PA12+15%L+15%PA11	740	860	30.5	4.1	10	良好	良好

表 1 (续)

			粘度 MFI 235℃, 5Kg	制造 (甚至可用 短的、低混 合度的挤出 机)	渗出物 (加热时 增塑剂的 损失)	形态	包裹	
实例号	对比例	组分				球粒直径 Dv (SEM)	K被包裹吗?	
			g/10min		%	μm		
		未增塑PA-11类						
1	x	PA-12						
2	x	PA11						
3	x	PA11+25%L				0.2		
4	x	PA11+50%L				0.3		
5		PA11+25%L+25%PA12				0.2	是	
29	x	PA11+10%L				0.2		
		超柔性 (150 ~ 200Mpa) 增塑 PA - 11类						
6	x	PA11p40						
7	x	PA11f15		是	-31%			
8'	x	PA11p40+25%L+5%Lotryl		不	-9%	0.2		
8	x	PA11p40+30%L		不	-9%	0.2		
9		PA11p40+15%L+15%PA12		是	-9%	0.07	是	
		柔性 (300 - 350Mpa) 增塑 PA - 11类						
10	x	PA11p20						
6	x	PA11p40		是	-13%			
11	x	PA11p20+12%L			-6%	0.2		
12		PA11p20+6%L+6%PA12		是	-6%	0.07	是	
		变体						
13	x	PA12p40	10					
14	x	PA12p40+30%L	0.3	不	-9%	0.2		
15		PA12p40+15%L+15%PA	3	是	-9%	0.07	是	
16	x	PA11p20+5% _m EPR+7%PA12			-6%	0.8	不	
12'		PA11p20+5%L+7%PA12			-6%	0.07		
17		PA11p40+10%L+20%PA12		是	-9%	0.07	是	
18	x	PA11p40+10%L+20%HDPE			-9%	0.9	是	
19	x	PA11p20+5%L+7%PA6			-6%	0.6	是	
20		(PA11+5%PASA)+6%L+6%PA12				0.07	是	



		未增塑PA-12类					
28	x	PA12	30				
25	x	PA12+15%L	9				
26	x	PA12+30%L	4	不		0.25	
27		PA12+15%L+15%PA11	14	是		0.15	