



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1865323 B

(45) 授权公告日 2012.07.04

(21) 申请号 200610082406.4

(22) 申请日 2006.05.16

(30) 优先权数据

2005-145045 2005.05.18 JP

2005-145044 2005.05.18 JP

(73) 专利权人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 近藤慎一 真田隆

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 陈平

(56) 对比文件

EP 1063070 A2, 2000.12.27,

CN 1079234 A, 1993.12.18, 全文.

审查员 李宗剑

(51) Int. Cl.

C08J 3/12 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

B29B 9/12 (2006.01)

B29C 47/06 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

多层粒料及其制备方法

(57) 摘要

多层粒料及其制备方法本发明公开了一种多层粒料,其包含含第一热塑性树脂的第一材料的内芯和含第二热塑性树脂的第二材料的外鞘层,所述的外鞘层围绕所述的内芯,其中 (i) 第一热塑性树脂在 230℃ 的温度和 21.2N 的负载下测得的熔体指数为 200g/10min 或更大,条件是第二热塑性树脂在 230℃ 的温度和 21.2N 的负载下测得的熔体指数不同于第一热塑性树脂的熔体指数,或 (ii) 第一热塑性树脂是具有起源于含有不饱和基团的化合物的结构的改性热塑性树脂。

1. 一种多层粒料,其包含含第一热塑性树脂的第一材料的内芯和含第二热塑性树脂的第二材料的外鞘层,所述的外鞘层围绕所述的内芯,其中第一热塑性树脂在 230°C 的温度和 21. 2N 的负载下测得的熔体指数为 200g/10min 或更大,条件是第二热塑性树脂在 230°C 的温度和 21. 2N 的负载下测得的熔体指数不同于第一热塑性树脂的熔体指数,其中第一热塑性树脂是通过将作为原料的热塑性树脂、含有不饱和基团的化合物,和有机过氧化物熔化捏合而制备的接枝 - 改性的热塑性树脂,

其中所述的“热塑性树脂”是丙烯聚合物树脂,

所述的含有不饱和基团的化合物选自马来酸酐、马来酸、富马酸、衣康酸酐、衣康酸、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸 -2- 羟乙酯,并且

基于 100 重量份作为原料的热塑性树脂,含有不饱和基团的化合物的使用量为 0. 01 至 30 重量份。

2. 根据权利要求 1 所述的多层粒料,其中所述的外鞘与所述内芯的重量比率为 50/50 至 1/99。

3. 根据权利要求 1 所述的多层粒料,其中含有不饱和基团的化合物还具有极性基团。

4. 一种制备多层粒料的方法,所述的多层粒料包含含第一热塑性树脂的第一材料的内芯和含第二热塑性树脂的第二材料的外鞘层,所述的外鞘围绕所述的内芯,其中第一热塑性树脂在 230°C 的温度和 21. 2N 的负载下测得的熔体指数为 200g/10min 或更大,条件是第二热塑性树脂在 230°C 的温度和 21. 2N 的负载下测得的熔体指数不同于第一热塑性树脂的熔体指数,其中所述的“热塑性树脂”是丙烯聚合物树脂,该方法包括:

提供具有模头的多层挤出机,所述的模头具有:通过其挤出作为内芯的第一材料的第一挤出部分和通过其挤出作为外鞘的第二材料的第二挤出部分,安置第二挤出部分以围绕第一挤出部分;用于将第一材料进料至第一挤出部分的第一进料器;和用于将第二材料进料至第二挤出部分的第二进料器,

将第一材料从第一进料器进料至第一挤出部分,

将第二材料从第二进料器进料至第二挤出部分,

通过第一挤出部分挤出第一材料并且通过第二挤出部分挤出第二材料,以用第二材料覆盖第一材料,形成多层挤出物,并且

将所述的多层挤出物切割成为预定的长度,以形成多层粒料。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中第一热塑性树脂是通过将作为原料的热塑性树脂、同时含有不饱和基团和极性基团的化合物和有机过氧化物熔化捏合而在第一进料器形成的。

6. 根据权利要求 4 所述的方法,其中所述的模头是十字头模头。

7. 一种多层粒料,其包含含第一热塑性树脂的第一材料的内芯和含第二热塑性树脂的第二材料的外鞘层,所述的外鞘层围绕所述的内芯,其中第一热塑性树脂是具有起源于含有不饱和基团的化合物的结构的改性热塑性树脂,

其中所述的热塑性树脂是丙烯聚合物树脂,

所述的含有不饱和基团的化合物选自马来酸酐、马来酸、富马酸、衣康酸酐、衣康酸、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸 -2- 羟乙酯,并且

基于 100 重量份作为原料的热塑性树脂,含有不饱和基团的化合物的使用量为 0. 01 至

30 重量份。

8. 根据权利要求 7 所述的多层粒料,其中所述含有不饱和基团的化合物还含有极性基团。

9. 根据权利要求 7 所述的多层粒料,其中所述的外鞘与所述内芯的重量比率为 50/50 至 1/99。

10. 根据权利要求 7 所述的多层粒料,其中第一热塑性树脂是通过将作为原料的热塑性树脂、同时含有不饱和基团和极性基团的化合物和有机过氧化物熔化捏合而制备的改性热塑性树脂。

11. 根据权利要求 7 所述的多层粒料,其中第一热塑性树脂是通过将 100 重量份作为原料的热塑性树脂、0.01 重量份或更多的同时含有不饱和基团和极性基团的化合物和 0.001 至 20 重量份的有机过氧化物熔化捏合而制备的改性热塑性树脂。

12. 根据权利要求 7 所述的多层粒料,其中第一热塑性树脂在 230°C 的温度和 21.2N 的负载下测得的熔体指数小于 200g/10min。

13. 一种制备多层粒料的方法,所述的多层粒料包含含第一热塑性树脂的第一材料的内芯和含第二热塑性树脂的第二材料的外鞘层,所述的外鞘围绕所述的内芯,其中第一热塑性树脂是具有起源于含有不饱和基团的化合物的结构的改性热塑性树脂,其中所述的热塑性树脂是丙烯聚合物树脂,所述的含有不饱和基团的化合物选自马来酸酐、马来酸、富马酸、衣康酸酐、衣康酸、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸-2-羟乙酯,并且,基于 100 重量份作为原料的热塑性树脂,含有不饱和基团的化合物的使用量为 0.01 至 30 重量份,

该方法包括:

提供具有模头的多层挤出机,所述的模头具有:通过其挤出作为内芯的第一材料的第一挤出部分和通过其挤出作为外鞘的第二材料的第二挤出部分,安置第二挤出部分以围绕第一挤出部分;用于将第一材料进料至第一挤出部分的第一进料器;和用于将第二材料进料至第二挤出部分的第二进料器,

将第一材料从第一进料器进料至第一挤出部分,

将第二材料从第二进料器进料至第二挤出部分,

通过第一挤出部分挤出第一材料并且通过第二挤出部分挤出第二材料,以用第二材料覆盖第一材料,形成多层挤出物,并且

将所述的多层挤出物切割成为预定的长度,以形成多层粒料。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中第一热塑性树脂是通过将作为原料的热塑性树脂、同时含有不饱和基团和极性基团的化合物和有机过氧化物熔化捏合而在第一进料器中形成的。

15. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述的模头是十字头模头。

多层粒料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及包括内芯和外鞘层的多层热塑性树脂粒料及其制备方法。

[0002] 特别是,本发明涉及在金属或其它聚合物中具有优异的流动性、分散性,并且还具有良好的机械性能和可涂饰性的多层粒料,以及具有良好加工性和生产效率的制备该多层粒料的方法。

[0003] 此外,本发明还涉及与金属或其它聚合物具有优异的粘附性,并且还具有良好的机械性能和可涂饰性的多层粒料,以及在更少气味的排放下具有良好加工性和生产效率的制备该多层粒料的方法

背景技术

[0004] 日本未审查专利公布 No. 2003-48991 公开了一种多层粒料,其由包括组分 (A) 的外鞘和包括组分 (B) 和 / 或组分 (C) 的内芯组成,其中

[0005] 组分 (A): 结晶聚烯烃树脂 (A),

[0006] 组分 (B): 由两种或更多种烯烃组成的烯烃共聚物,所述的烯烃选自: 乙烯、丙烯或 C_{4-20} α -烯烃,所述的烯烃共聚物的乙烯、丙烯和 C_{4-20} α -烯烃的碳原子总数为 6 或更大,并且满足不等式 (1):

[0007] $[y/(x+y)] \geq 0.30$ (1)

[0008] 其中 x 是乙烯的含量 (mol%), 并且 y 是 C_{4-20} α -烯烃的含量 (mol%), 组分 (C): (C-1) 和 / 或 (C-2)

[0009] (C-1): 由乙烯基芳族化合物和共轭二烯化合物组成的共聚物

[0010] (C-2): (C-1) 的氢化产物。

[0011] 欧洲未审查专利公布 1063070 A2 公开了一种制备多层粒料的方法,所述的多层粒料具有内芯-外鞘结构,其中模塑材料形成外鞘,所述的外鞘围绕另一模塑材料形成的内芯的外周覆盖,该方法包括:

[0012] (a): 将内芯材料和外鞘材料供给至具有多个沿着圆周安置的挤出形成部件的模头装置,

[0013] (b): 通过用外鞘材料同心地围绕内芯材料的外周覆盖而从挤出形成部件中挤出多个多层线料,并且

[0014] (c): 将挤出的多层线料切割,以制备多层粒料。

[0015] 日本未审查专利公布 No. 59-81121 公开了一种制备多层粒料的方法,该方法包括: 将包括至少一种选自烯烃-乙烯醇共聚物、离子交联的烯烃共聚物和线性聚酰胺树脂中的树脂和主要由烯烃-基树脂组成的熔体熔化挤出,以形成由前一熔体的内芯和前一熔体的外鞘组成的线料,冷却该线料,然后切割该线料,形成粒料。

发明内容

[0016] 发明概述

[0017] 本发明的一个目的在于提供一种具有良好机械性能和良好可涂饰性的热塑性树脂材料,特别是提供一种热塑性树脂材料,其具有优异的机械性能和可涂饰性,并且还在成型时具有优异的流动性,并且与金属或其它热塑性树脂具有优异的分散性,并且提供一种热塑性树脂材料,其具有优异的机械性能和可涂饰性,并且还和金属或其它热塑性树脂具有优异的粘附性。

[0018] 本发明的另一目的在于提供用于制备这些热塑性树脂材料的方法。

[0019] 在第一方面,本发明提供一种多层粒料,其包含含第一热塑性树脂的第一材料的内芯和含第二热塑性树脂的第二材料的外鞘层,所述的外鞘层围绕所述的内芯,其中第一热塑性树脂在 230°C 的温度和 21.2N 的负载下测得的熔体指数为 200g/10min 或更大,条件是第二热塑性树脂在 230°C 的温度和 21.2N 的负载下测得的熔体指数不同于第一热塑性树脂的熔体指数。

[0020] 在一个优选的实施方案中,所述的外鞘与所述内芯的重量比率为 50/50 至 1/99。

[0021] 在另一个优选的实施方案中,第一热塑性树脂是通过将作为原料的聚烯烃树脂、含有不饱和基团的化合物和有机过氧化物熔融捏合而制备的改性聚烯烃树脂。

[0022] 在再一个优选的实施方案中,第一热塑性树脂是通过将作为原料的热塑性树脂、同时含有不饱和基团和极性基团的化合物和有机过氧化物熔融捏合而制备的改性热塑性树脂;并且在一个更具体的实施方案中,所述作为原料的热塑性树脂是聚烯烃树脂。

[0023] 在第二方面,本发明提供一种制备多层粒料的方法,所述的多层粒料包含含第一热塑性树脂的第一材料的内芯和含第二热塑性树脂的第二材料的外鞘层,所述的外鞘围绕所述的内芯,其中第一热塑性树脂在 230°C 的温度和 21.2N 的负载下测得的熔体指数为 200g/10min 或更大,条件是第二热塑性树脂在 230°C 的温度和 21.2N 的负载下测得的熔体指数不同于第一热塑性树脂的熔体指数,该方法包括:

[0024] 提供具有模头的多层挤出机,所述的模头具有:通过其将第一材料挤出成为内芯的第一挤出部分和通过其将第二材料挤出成为外鞘的第二挤出部分,安置第二挤出部分以围绕第一挤出部分;用于将第一材料进料至第一挤出部分的第一进料器;和用于将第二材料进料至第二挤出部分的第二进料器,

[0025] 将第一材料从第一进料器进料至第一挤出部分,

[0026] 将第二材料从第二进料器进料至第二挤出部分,

[0027] 通过第一挤出部分挤出第一材料并且通过第二挤出部分挤出第二材料,以用第二材料覆盖第一材料,形成多层挤出物,并且

[0028] 将所述的多层挤出物切割成为预定的长度,以形成多层粒料。

[0029] 在一个优选的实施方案中,第一热塑性树脂是通过将作为原料的热塑性树脂、同时含有不饱和基团和极性基团的化合物和有机过氧化物熔融捏合而在第一进料器中形成的。

[0030] 在另一个优选的实施方案中,所述的模头是直角模头。

[0031] 在第三方面,本发明提供一种多层粒料,其包含含第一热塑性树脂的第一材料的内芯和含第二热塑性树脂的第二材料的外鞘层,所述的外鞘层围绕所述的内芯,其中第一热塑性树脂是具有起源于含有不饱和基团的化合物的结构的改性热塑性树脂。

[0032] 在一个优选的实施方案中,所述的改性热塑性树脂具有衍生自同时含有不饱和基

团和极性基团的化合物的结构。

[0033] 在另一个优选的实施方案中,所述的外鞘与所述内芯的重量比率为 50/50 至 1/99。

[0034] 在再一个优选的实施方案中,第一热塑性树脂是通过将作为原料的热塑性树脂、同时含有不饱和基团和极性基团的化合物和有机过氧化物熔融捏合而制备的改性热塑性树脂。

[0035] 在再一个优选的实施方案中,第一热塑性树脂是通过将 100 重量份作为原料的热塑性树脂、0.01 重量份或更多的同时含有不饱和基团和极性基团的化合物和 0.001 至 20 重量份的有机过氧化物熔融捏合而制备的改性热塑性树脂。

[0036] 在再一个优选的实施方案中,第一热塑性树脂在 230°C 的温度和 21.2N 的负载下测得的熔体指数小于 200g/10min。

[0037] 在第四方面,本发明提供一种制备多层粒料的方法,所述的多层粒料包含含第一热塑性树脂的第一材料的内芯和含第二热塑性树脂的第二材料的外鞘层,所述的外鞘围绕所述的内芯,其中第一热塑性树脂是具有起源于含有不饱和基团的化合物的结构的改性热塑性树脂,该方法包括:

[0038] 提供具有模头的多层挤出机,所述的模头具有:通过其将第一材料挤出成为内芯的第一挤出部分和通过其将第二材料挤出成为外鞘的第二挤出部分,安置第二挤出部分以围绕第一挤出部分;用于将第一材料进料至第一挤出部分的第一进料器;和用于将第二材料进料至第二挤出部分的第二进料器,

[0039] 将第一材料从第一进料器进料至第一挤出部分,

[0040] 将第二材料从第二进料器进料至第二挤出部分,

[0041] 通过第一挤出部分挤出第一材料并且通过第二挤出部分挤出第二材料,以用第二材料覆盖第一材料,形成多层挤出物,并且

[0042] 将所述的多层挤出物切割成为预定的长度,以形成多层粒料。

[0043] 在一个优选的实施方案中,第一热塑性树脂是通过将作为原料的热塑性树脂、同时含有不饱和基团和极性基团的化合物和有机过氧化物熔融捏合而在第一进料器中形成的。

[0044] 在另一个优选的实施方案中,所述的模头是直角模头。

[0045] 优选实施方案详述

[0046] 首先,下面解释本发明的第一和第二方面。

[0047] 本发明的多层粒料包含含第一热塑性树脂的第一材料的内芯和含第二热塑性树脂的第二材料的外鞘层,所述的外鞘层围绕所述的内芯,其中第一热塑性树脂在 230°C 的温度和 21.2N 的负载下测得的熔体指数为 200g/10min 或更大。这里,第二热塑性树脂在 230°C 的温度和 21.2N 的负载下测得的熔体指数不同于第一热塑性树脂的熔体指数。

[0048] 考虑到在融化多层粒料并且将其成型的过程中材料的流动性和熔体张力,优选所述的外鞘与所述内芯的重量比率为 50/50 至 1/99,并且更优选为 30/70 至 1/99。

[0049] 包括在构成多层粒料的内芯的第一材料中的第一热塑性树脂在 230°C 的温度和 21.2N 的负载下测得的熔体指数为 200g/10min 或更大,并且优选在 200 至 20000g/10min 的范围内。

[0050] 优选第一热塑性树脂是通过将作为原料的热塑性树脂、同时含有不饱和基团和极性基团的化合物和有机过氧化物熔融捏合而制备的接枝-改性热塑性树脂；并且更优选第一热塑性树脂是通过使用聚烯烃树脂作为“作为原料的热塑性树脂”而制备的改性聚烯烃树脂。

[0051] 优选第一热塑性树脂是通过将作为原料的热塑性树脂、同时含有不饱和基团和极性基团的化合物和有机过氧化物熔融捏合而制备的改性热塑性树脂；并且更优选是通过使用聚烯烃树脂作为“作为原料的热塑性树脂”而制备的改性聚烯烃。

[0052] 至于包括在构成外鞘层的第二材料中的第二热塑性树脂，选择热塑性树脂，其在 230°C 的温度和 21.2N 的负载下测得的熔体指数方面不同于包括在构成内芯的第一材料中的第一热塑性树脂。第二热塑性树脂在 230°C 的温度和 21.2N 的负载下测得的熔体指数优选低于 200g/10min，更优选在 0.1 至 150g/10min 的范围内。

[0053] 用于内芯的第一热塑性树脂和用于外鞘层的第二热塑性树脂的实例包括：聚烯烃树脂；苯乙烯树脂，如聚苯乙烯，耐冲击聚苯乙烯（即，含有少量其与聚丁二烯的交联产物的聚苯乙烯），和 ABS 树脂；丙烯酸类树脂，如聚甲基丙烯酸甲酯；聚酯树脂，如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯；聚碳酸酯树脂，如聚碳酸酯；聚酰胺树脂，如聚酰胺 66、聚酰胺 6 和聚酰胺 46；聚缩醛树脂，如聚甲醛共聚物和聚甲醛均聚物；工程塑料，如聚醚砜、聚醚酰亚胺、热塑性聚酰亚胺、聚醚酮、聚醚醚酮和聚苯硫；纤维素衍生物，如乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素和乙基纤维素；热塑性弹性体，如热塑性聚氨酯弹性体、热塑性苯乙烯-丁二烯弹性体、热塑性聚酯弹性体、热塑性氯乙烯弹性体和热塑性聚酰胺弹性体；氟树脂；以及它们的改性产物。

[0054] 用于内芯的第一热塑性树脂优选是聚烯烃树脂（例如，乙烯聚合物树脂，丙烯聚合物树脂，丁烯聚合物树脂，乙烯、芳族乙烯基化合物（例如，苯乙烯）和共轭二烯（例如，1,3-丁二烯）的共聚物的氢加成物）；并且更优选为乙烯聚合物树脂和丙烯聚合物树脂；并且再更优选为丙烯聚合物树脂。

[0055] 第一热塑性树脂既可以是单种热塑性树脂，也可以是两种或多种热塑性树脂的混合物。类似地，第二热塑性树脂既可以是单种热塑性树脂，也可以是两种或多种热塑性树脂的混合物。

[0056] 此处所用的“乙烯聚合物树脂”是主要由乙烯组成的单体的聚合产物。其实例包括乙烯均聚物、由 51 至 99.99 重量%起源于乙烯的结构单元和 0.01 至 49 重量%起源于一种或多种可以与乙烯共聚的单体的结构单元组成的共聚物，以及它们的混合物。

[0057] “可以与乙烯共聚的单体”的实例包括丙烯、含有 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和乙酸乙烯酯。“含有 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃”的实例包括 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯和乙烯基环己烷。“丙烯酸酯”的一个实例是丙烯酸甲酯，并且“甲基丙烯酸酯”的一个实例是甲基丙烯酸甲酯。

[0058] “乙烯的共聚物以及作为乙烯与可以与乙烯共聚的单体的共聚物”的实例包括乙烯-丙烯共聚物、乙烯- α -烯烃共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。“乙烯- α -烯烃共聚物”的实例包括乙烯-1-丁烯共聚物、乙烯-1-戊烯共聚物、乙烯-1-己烯共聚物、乙烯-1-辛烯共聚物和乙烯-1-癸烯共聚物。

[0059] 此处所用的“丙烯聚合物树脂”是主要由丙烯组成的单体的聚合产物。其实例包

括丙烯均聚物；由 51 至 99.99 重量%起源于丙烯的结构单元和 0.01 至 49 重量%起源于乙烯的结构单元组成的丙烯-乙烯无规共聚物；由 51 至 99.99 重量%起源于丙烯的结构单元和 0.01 至 49 重量%起源于一种或多种含有 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃的结构单元组成的丙烯- α -烯烃无规共聚物；包括为丙烯均聚物部分的第一链段和为丙烯-乙烯无规共聚物部分的第二链段的丙烯-乙烯嵌段共聚物；包括为丙烯均聚物部分的第一链段和为丙烯- α -烯烃无规共聚物部分的第二链段的丙烯- α -烯烃嵌段共聚物，其中所述的 α -烯烃是含有 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃；以及它们的混合物。

[0060] 用于制备丙烯- α -烯烃无规共聚物和丙烯- α -烯烃嵌段共聚物的“含有 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃”的实例包括 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯和乙烯基环己烷。优选 1-丁烯。

[0061] 丙烯- α -烯烃无规共聚物的优选实例包括丙烯-1-丁烯无规共聚物。丙烯- α -烯烃嵌段共聚物的优选实例包括丙烯-1-丁烯嵌段共聚物。

[0062] 丙烯-乙烯嵌段共聚物和丙烯- α -烯烃嵌段共聚物通常是通过使用一种包含步骤 (i) 和步骤 (ii) 的方法制备的，步骤 (i) 制备将成为第一链段的丙烯均聚物，步骤 (ii) 在步骤 (i) 中制备的丙烯均聚物的存在下制备将成为第二链段的共聚物。

[0063] 包括在构成内芯的第一材料中的第一热塑性树脂的优选实例包括：通过将作为原料的热塑性树脂、含有不饱和基团的化合物和有机过氧化物熔融捏合而制备的改性热塑性树脂。具体而言，优选通过使用聚烯烃树脂作为“作为原料的热塑性树脂”而制备的改性聚烯烃树脂。

[0064] 在用于制备改性热塑性树脂的含有不饱和基团的化合物中，不饱和基团可以优选是含有碳-碳双键的基团或含有碳-碳三键的基团。特别优选含有碳-碳双键的基团。

[0065] 优选含有不饱和基团的化合物还含有极性基团。这种极性基团的实例包括羧基、烷氧羰基、烯丙氧基、氨基、酰胺基、二酰亚胺基、腈基、环氧基、羟基、异氰酸酯基；衍生自羧酸、酰胺、酰基叠氮、酰卤、酸酐、噁唑啉等的官能团；以及衍生自羧酸盐、酰胺盐、酰基叠氮的盐、酰卤的盐等的官能团。

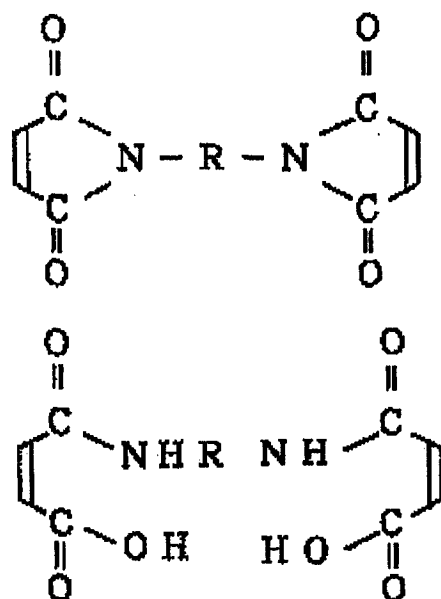
[0066] 含有不饱和基团的化合物的实例包括：不饱和羧酸、不饱和羧酸衍生物、不饱和环氧化合物、不饱和醇、不饱和胺和不饱和异氰酸酯。

[0067] 含有不饱和基团的化合物的更具体实例包括：

[0068] (1) 马来酸、马来酸酐、富马酸、马来酰亚胺、马来酰肼、甲基降冰片烯二酸酐、二氯代马来酸酐、马来酰胺、衣康酸、衣康酸酐、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸-2-羟乙酯和烯丙基缩水甘油基醚，

[0069] (2) 马来酸酐与二胺的反应产物，例如具有下式的结构的化合物：

[0070]



[0071] 其中 R 表示脂族基团或芳族基团，

[0072] (3) 天然油，例如，豆油、桐油、蓖麻油、亚麻油、大麻子油、棉籽油、芝麻油、菜籽油、花生油、山茶油、橄榄油、椰子油和沙丁鱼油，

[0073] (4) 环氧化的天然油

[0074] (5) 不饱和羧酸例如，丙烯酸、丁烯酸、巴豆酸、乙烯基乙酸、甲基丙烯酸、戊烯酸、当归酸、惕各酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸、 α -乙基丙烯酸、 β -甲基巴豆酸、4-戊烯酸、2-己烯酸、2-甲基-2-戊烯酸、3-甲基-2-戊烯酸、 α -乙基巴豆酸、2,2-二甲基-3-丁烯酸、2-庚烯酸、2-辛烯酸、4-癸烯酸、9-十一碳烯酸、10-十一碳烯酸、4-十二碳烯酸、5-十二碳烯酸、4-十四碳烯酸、9-十四碳烯酸、9-十六碳烯酸、2-十八碳烯酸、9-十八碳烯酸、二十碳烯酸、二十二碳烯酸、芥酸、二十四碳烯酸、霉菌酸、2,4-己二烯酸、二烯丙基乙酸、老鹳草酸 (geranium acid)、2,4-癸二烯酸、2,4-十二碳二烯酸、9,12-十六碳二烯酸、9,12-十八碳二烯酸、十六碳三烯酸、二十碳二烯酸、二十碳三烯酸、二十碳四烯酸、蓖麻油酸、桐酸、油酸、二十五烯酸、芥酸、二十二碳二烯酸 (docosadienoic acid)、二十二碳三烯酸、二十二碳四烯酸、二十二碳五烯酸、二十六碳烯酸、二十六碳二烯酸、二十八碳烯酸 (octacosenoic acid) 和四十碳烯酸 (tetracontenoic acid)，

[0075] (6) 上述不饱和羧酸的酯化合物、酰胺化合物或酐，

[0076] (7) 烯丙醇、巴豆醇、甲基乙烯基甲醇、烯丙基甲醇、甲基丙烯基甲醇、4-戊烯-1-醇、10-十一碳烯-1-醇、炔丙醇、1,4-戊二烯-3-醇、1,4-己二烯-3-醇、3,5-己二烯-2-醇和 2,4-己二烯-1-醇，

[0077] (8) 不饱和醇，如 3-丁烯-1,2-二醇、2,5-二甲基-3-己烯-2,5-二醇、1,5-己二烯-3,4-二醇和 2,6-辛二烯-4,5-二醇，

[0078] (9) 用 $-\text{NH}_2$ 基团代替上述不饱和醇的 OH 基团而得到的不饱和胺，

[0079] (10) 酚的马来酸酐与丁二烯、异戊二烯等的低聚物（例如，数均分子量为约 500 至约 10000 的聚合物）的加成产物，

[0080] (11) 酚的马来酸酐与丁二烯、异戊二烯等的高聚物（例如，数均分子量为 10000 或更大的聚合物）的加成产物，

[0081] (12) 通过将氨基、羧基、羟基、环氧基团等引入至丁二烯、异戊二烯等的低聚物（例如，数均分子量为约 500 至约 10000 的聚合物）而得到的物质，

[0082] (13) 通过将氨基、羧基、羟基、环氧基团等引入至丁二烯、异戊二烯等的高聚物（例如，数均分子量为 10000 或更大的聚合物）而得到的物质，

[0083] (14) 异氰酸烯丙酯。

[0084] 含有不饱和基团的化合物优选选自：马来酸酐、马来酸、富马酸、衣康酸酐、衣康酸、（甲基）丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸-2-羟乙酯。

[0085] 含有不饱和基团的化合物可以含有两个或更多个相同或不同类型的饱和基团。当含有不饱和基团的化合物还含有极性基团时，它可以含有两个或更多个相同或不同类型的极性基团。

[0086] 考虑到含有不饱和基团的化合物与热塑性树脂的接枝比率及由本发明的多层粒料制备的树脂产品的可涂饰性，基于 100 重量份作为原料的热塑性树脂，含有不饱和基团的化合物的使用量典型地为 0.01 至 30 重量份，并且优选为 0.1 至 20 重量份。

[0087] 考虑到含有不饱和基团的化合物与热塑性树脂的接枝比率及避免作为原料的热塑性树脂的分解，优选与含有不饱和基团的化合物一起使用的有机过氧化物是在 50 至 210℃ 的分解温度范围内其半衰期变为 1 分钟的有机过氧化物。优选的是这样的有机过氧化物，其具有从分解后的作为原料的热塑性树脂中提取质子并且产生自由基的作用。有机过氧化物的活性氧量优选为 1 至 11%，并且更优选为 2 至 20%。此外，活性氧量是由下式定义的：

[0088] 活性氧量 (%) = [(一个有机过氧化物分子中过氧化物键的数量) × 16] × (有机过氧化物的纯度 (%)) / (有机过氧化物的分子量)

[0089] 其中过氧化物键是指 -O-O- 键。

[0090] 在 50 至 210℃ 的分解温度范围内其半衰期变为 1 分钟的有机过氧化物的实例包括过氧化二酰基、二烷基过氧化物、过氧缩酮、烷基过酸酯和过碳酸盐。优选的是二烷基过氧化物、过氧化二酰基、过碳酸盐和烷基过酸酯。

[0091] 有机过氧化物的具体实例包括：过氧化二碳酸二（十六烷基）酯、过氧化二碳酸（二-3-甲氧基丁）酯、过氧碳酸（二-2-乙基己）酯、过氧化二碳酸双（4-叔丁基环己）酯、过氧化二碳酸二异丙酯、碳酸叔丁基过氧异丙酯、过氧碳酸二肉豆蔻酯、1,1,3,3-四甲基基新癸酸酯、α-枯基过氧新癸酸酯、过氧新癸酸叔丁酯、1,1-双（叔丁基过氧）环己烷、2,2-双（4,4-二-叔丁基过氧环己基）丙烷、1,1-双（叔丁基过氧）环十二烷、叔己基过氧异丙基-碳酸酯、叔丁基过氧-3,5,5-三甲基己酸酯、过氧月桂酸叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-二（苯甲酰过氧）己烷、过氧乙酸叔丁酯、2,2-双（叔丁基过氧）丁烯、过氧苯甲酸叔丁酯、正丁基-4,4-双（叔丁基过氧）戊酸酯、二-叔丁基过氧间苯二甲酸酯、过氧化二枯基、α, α'-双（叔丁基过氧-间-异丙基）苯、2,5-二甲基-2,5-二-（叔丁基过氧）己烷、1,3-双（叔丁基过氧异丙基）苯、过氧化叔丁基枯基、过氧化二-叔丁基、氢过氧化对-薄荷烷和 2,5-二甲基-2,5-二-（叔丁基过氧）己炔-3。

[0092] 基于 100 重量份作为原料的热塑性树脂，有机过氧化物的使用量为 0.001 至 20 重量份，并且优选为 0.003 至 10 重量份。

[0093] 当在含有不饱和基团的化合物和有机过氧化物的存在下，将作为原料的热塑性树

脂熔融捏合以制备改性热塑性树脂时,可以加入芳族乙烯基化合物,如苯乙烯和二乙烯基苯,以使改性热塑性树脂具有起源于芳族乙烯基化合物的结构。基于 100 重量份作为原料的热塑性树脂,芳族乙烯基化合物的使用量最多为 15 重量份,并且优选最多为 7 重量份。

[0094] 本发明的粒料的外鞘层和 / 或内芯可以含有添加剂,如抗氧化剂、中和剂、润滑剂、抗静电剂、成核剂、紫外抑制剂、阻燃剂、填料、增塑剂、发泡剂、发泡助剂、分散剂、防粘结剂、防晕剂、抗菌剂、交联剂、交联助剂、有机多孔粉末和颜料。

[0095] 构成内芯的第一材料包括第一热塑性树脂。第一热塑性树脂在第一材料中的含量典型地为 50 至 100 重量%,并且优选为 70 至 100 重量%。

[0096] 构成外鞘层的第二材料包括第二热塑性树脂。第二热塑性树脂在第二材料中的含量典型地为 50 至 100 重量%,并且优选为 70 至 100 重量%。

[0097] 本发明的多层粒料具有内芯和在內芯外面形成的一层或更多层的外鞘层。当存在两层或更多层的外鞘层时,至少一层外鞘层必须满足上述要求,并且可以存在不满足这些要求的一层或多层。

[0098] 本发明的多层粒料的长度典型地为 1 至 30mm,并且厚度为 0.5 至 20mm,优选为 2 至 8mm。

[0099] 本发明的多层粒料可以使用在欧洲未审查专利公开 1063070 A2 中公开的方法来制备。

[0100] 具体地,它们可以由这样一种方法来制备,该方法包括:

[0101] 提供具有模头的多层挤出机,所述的模头具有:通过其将第一材料挤出成为内芯的第一挤出部分和通过其将第二材料挤出成为外鞘的第二挤出部分,安置第二挤出部分以围绕第一挤出部分;用于将第一材料进料至第一挤出部分的第一进料器;和用于将第二材料进料至第二挤出部分的第二进料器,

[0102] 将第一材料从第一进料器进料至第一挤出部分,

[0103] 将第二材料从第二进料器进料至第二挤出部分,

[0104] 通过第一挤出部分挤出第一材料并且通过第二挤出部分挤出第二材料,以用第二材料覆盖第一材料,形成多层挤出物,并且

[0105] 将所述的多层挤出物切割成为预定的长度,以形成多层粒料。

[0106] 对于将用于内芯的第一材料进料至模头的第一挤出部分的方法和将用于外鞘层的第二材料进料至模头的第二挤出部分的方法没有特别限制。至于用于将第一材料进料至模头的第一挤出部分的第一进料器和用于将第二材料进料至模头的第二挤出部分的第二进料器,可以使用常规的挤出机,例如 FR 挤出机(feeder ruders)、冷进料挤出机和双螺杆锥形挤出机。挤出机既可以是单螺杆挤出机,也可以是双螺杆挤出机。

[0107] 上述方法典型地应用于制备由内芯和一层外鞘层组成的双层粒料。但是,当想要制备具有两层或更多层的外鞘层的多层粒料或还含有外鞘层和除上述特殊材料制成的外鞘层之外的多个层的多层粒料时,这种多层粒料可以使用构造用来通过挤出形成另外的一层或多层的多层挤出机来制备。

[0108] 所使用的进料器的数量根据在所需要的多层粒料中包括的层数而确定。当形成由内芯和一层外鞘层组成的两层结构时,使用两个或多个进料器。在由内芯、一层外鞘层和另一层组成的三层结构的情况下,使用三个或更多个进料器。优选将所谓的直角模头用作

所述的模头。此处使用的“直角模头”是这样一种式样的模头,使得转动局部流动方向,以与材料的挤出方向交叉。具有这种结构的直角模头的一个优选实例是在欧洲未审查公布 1063070 A2 中详细公开的直角模头。

[0109] 由适宜的方法如水冷却和空气冷却,可以冷却多层挤出物(多层线料)。为了将多层挤出物切割成预定的长度,可以使用常规用于制备树脂粒料的切割器。

[0110] 接着,下面解释本发明的第三和第四方面。

[0111] 本发明的多层粒料包含含第一热塑性树脂的第一材料的内芯和含第二热塑性树脂的第二材料的外鞘层,所述的外鞘层围绕所述的内芯,第一热塑性树脂是具有起源于含有不饱和基团的化合物的结构的改性热塑性树脂。

[0112] 考虑到防止多层粒料与金属或其它热塑性树脂粘附性的恶化或防止由多层粒料产生气味,优选所述的外鞘与所述内芯的重量比率为 50/50 至 1/99,并且更优选为 30/70 至 1/99。

[0113] 在本发明的多层粒料中,包括在构成内芯的第一材料中的第一热塑性树脂是具有起源于含有不饱和基团的化合物的结构的改性热塑性树脂,并且优选是具有起源于同时含有不饱和基团和极性基团的化合物的结构的改性热塑性树脂。

[0114] 第一热塑性树脂,其是具有起源于含有不饱和基团的化合物的结构的改性热塑性树脂,是通过用含有不饱和基团的化合物处理作为原料的热塑性树脂而制备的并且具有这样一种结构的热塑性树脂,其中将起源于含有不饱和基团的化合物的结构已经作为分子结构的一部分引入至作为原料的热塑性树脂中。

[0115] 第一热塑性树脂在 230℃ 的温度和 21.2N 的负载下测得的熔体指数优选小于 200g/10min,并且更优选在 0.1 至 150g/10min 的范围内。

[0116] 另一方面,包括在构成外鞘层的第二材料中的第二热塑性树脂在 230℃ 的温度和 21.2N 的负载下测得的熔体指数优选小于 200g/10min,并且更优选在 0.1 至 150g/10min 的范围内。

[0117] 优选第一热塑性树脂是通过将作为原料的热塑性树脂、含有不饱和基团的化合物和有机过氧化物熔融捏合而制备的改性聚烯烃树脂;并且更优选它是通过将 100 重量份作为原料的热塑性树脂、0.01 重量份或更高的含有不饱和基团的化合物和 0.001 至 20 重量份的有机过氧化物熔融捏合而制备的改性聚烯烃树脂。

[0118] 更优选通过使用还具有极性基团的化合物作为具有不饱和基团的化合物而制备的改性热塑性树脂。

[0119] 用于形成内芯的改性热塑性树脂的制备中作为原料的热塑性树脂和用于形成外鞘层的第二热塑性树脂的实例包括:聚烯烃树脂;苯乙烯树脂,如聚苯乙烯,耐冲击聚苯乙烯(即,含有少量其与聚丁二烯的交联产物的聚苯乙烯),和 ABS 树脂;丙烯酸类树脂,如聚甲基丙烯酸甲酯;聚酯树脂,如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯;聚碳酸酯树脂,如聚碳酸酯;聚酰胺树脂,如聚酰胺 66、聚酰胺 6 和聚酰胺 46;聚缩醛树脂,如聚甲醛共聚物和聚甲醛均聚物;工程塑料,如聚醚砜、聚醚酰亚胺、热塑性聚酰亚胺、聚醚酮、聚醚酰亚胺和聚苯硫;纤维素衍生物,如乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素和乙基纤维素;热塑性弹性体,如热塑性聚氨酯弹性体、热塑性苯乙烯-丁二烯弹性体、热塑性聚酯弹性体、热塑性氯乙烯弹性体和热塑性聚酰胺弹性体;氟树脂;以及它们的改性产物。

[0120] 用于形成内芯的改性热塑性树脂的制备中作为原料的热塑性树脂和用于形成外鞘层的第二热塑性树脂优选是聚烯烃树脂（例如，乙烯聚合物树脂，丙烯聚合物树脂，丁烯聚合物树脂，乙烯、芳族乙烯基化合物（例如，苯乙烯）和共轭二烯（例如，1,3-丁二烯）的共聚物的氢加成物）；并且更优选为乙烯聚合物树脂和丙烯聚合物树脂；并且再更优选为丙烯聚合物树脂。

[0121] 第一热塑性树脂既可以是单种热塑性树脂，也可以是两种或多种热塑性树脂的混合物。类似地，第二热塑性树脂既可以是单种热塑性树脂，也可以是两种或多种热塑性树脂的混合物。

[0122] 此处所用的“乙烯聚合物树脂”是主要由乙烯组成的单体的聚合产物。其实例包括乙烯均聚物、由 51 至 99.99 重量%起源于乙烯的结构单元和 0.01 至 49 重量%起源于一种或多种可以与乙烯共聚的单体的结构单元组成的共聚物，以及它们的混合物。

[0123] “可以与乙烯共聚的单体”的实例包括丙烯、含有 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和乙酸乙烯酯。“含有 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃”的实例包括 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯和乙烯基环己烷。“丙烯酸酯”的一个实例是丙烯酸甲酯，并且“甲基丙烯酸酯”的一个实例是甲基丙烯酸甲酯。

[0124] “乙烯的共聚物以及作为乙烯与可以与乙烯共聚的单体的共聚物”的实例包括乙烯-丙烯共聚物、乙烯- α -烯烃共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。“乙烯- α -烯烃共聚物”的实例包括乙烯-1-丁烯共聚物、乙烯-1-戊烯共聚物、乙烯-1-己烯共聚物、乙烯-1-辛烯共聚物和乙烯-1-癸烯共聚物。

[0125] 此处所用的“丙烯聚合物树脂”是主要由丙烯组成的单体的聚合产物。其实例包括丙烯均聚物；由 51 至 99.99 重量%起源于丙烯的结构单元和 0.01 至 49 重量%起源于乙烯的结构单元组成的丙烯-乙烯无规共聚物；由 51 至 99.99 重量%起源于丙烯的结构单元和 0.01 至 49 重量%起源于一种或多种含有 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃的结构单元组成的丙烯- α -烯烃无规共聚物；包括为丙烯均聚物部分的第一链段和为丙烯-乙烯无规共聚物部分的第二链段的丙烯-乙烯嵌段共聚物；包括为丙烯均聚物部分的第一链段和为丙烯- α -烯烃无规共聚物部分的第二链段的丙烯- α -烯烃嵌段共聚物，其中所述的 α -烯烃是含有 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃；以及它们的混合物。

[0126] 用于制备丙烯- α -烯烃无规共聚物和丙烯- α -烯烃嵌段共聚物的“含有 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃”的实例包括 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯和乙烯基环己烷。优选 1-丁烯。

[0127] 丙烯- α -烯烃无规共聚物的优选实例包括丙烯-1-丁烯无规共聚物。丙烯- α -烯烃嵌段共聚物的优选实例包括丙烯-1-丁烯嵌段共聚物。

[0128] 丙烯-乙烯嵌段共聚物和丙烯- α -烯烃嵌段共聚物通常是通过使用一种包含步骤 (i) 和步骤 (ii) 的方法制备的，步骤 (i) 制备将成为第一链段的丙烯均聚物，步骤 (ii) 在步骤 (i) 中制备的丙烯均聚物的存在下制备将成为第二链段的共聚物。

[0129] 在用于制备用于形成本发明的多层粒料的内芯的改性热塑性树脂的含有不饱和基团的化合物中，不饱和基团可以优选是含有碳-碳双键的基团或含有碳-碳三键的基团。特别优选含有碳-碳双键的基团。

[0130] 优选含有不饱和基团的化合物还含有极性基团。这种极性基团的实例包括羧基、

烷氧羰基、烯丙氧基、氨基、酰胺基、二酰亚胺基、腈基、环氧基、羟基、异氰酸酯基；衍生自羧酸、酰胺、酰基叠氮、酰卤、酸酐、噁唑啉等的官能团；以及衍生自羧酸盐、酰胺盐、酰基叠氮的盐、酰卤的盐等的官能团。

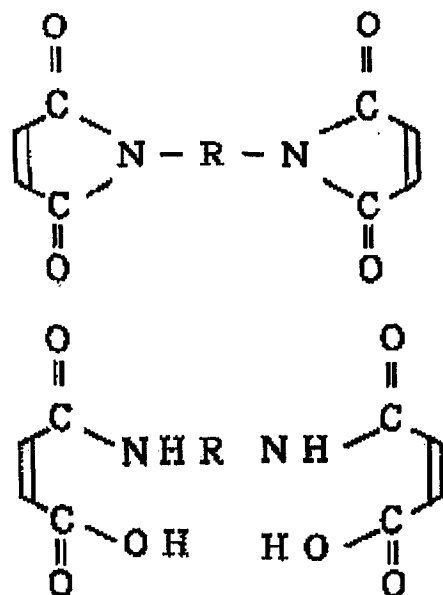
[0131] 含有不饱和基团的化合物的实例包括：不饱和羧酸、不饱和羧酸衍生物、不饱和环氧化合物、不饱和醇、不饱和胺和不饱和异氰酸酯。

[0132] 含有不饱和基团的化合物的更具体实例包括：

[0133] (1) 马来酸、马来酸酐、富马酸、马来酰亚胺、马来酰肼、甲基降冰片烯二酸酐、二氯代马来酸酐、马来酰胺、衣康酸、衣康酸酐、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸-2-羟乙酯和烯丙基缩水甘油基醚，

[0134] (2) 马来酸酐与二胺的反应产物，例如具有下式的结构的化合物：

[0135]



[0136] 其中 R 表示脂族基团或芳族基团，

[0137] (3) 天然油，例如，豆油、桐油、蓖麻油、亚麻油、大麻子油、棉籽油、芝麻油、菜籽油、花生油、山茶油、橄榄油、椰子油和沙丁鱼油，

[0138] (4) 环氧化的天然油

[0139] (5) 不饱和羧酸例如，丙烯酸、丁烯酸、巴豆酸、乙烯基乙酸、甲基丙烯酸、戊烯酸、当归酸、惕各酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸、 α -乙基丙烯酸、 β -甲基巴豆酸、4-戊烯酸、2-己烯酸、2-甲基-2-戊烯酸、3-甲基-2-戊烯酸、 α -乙基巴豆酸、2,2-二甲基-3-丁烯酸、2-庚烯酸、2-辛烯酸、4-癸烯酸、9-十一碳烯酸、10-十一碳烯酸、4-十二碳烯酸、5-十二碳烯酸、4-十四碳烯酸、9-十四碳烯酸、9-十六碳烯酸、2-十八碳烯酸、9-十八碳烯酸、二十碳烯酸、二十二碳烯酸、芥酸、二十四碳烯酸、霉脂酸、2,4-己二烯酸、二烯丙基乙酸、老藜草酸、2,4-癸二烯酸、2,4-十二碳二烯酸、9,12-十六碳二烯酸、9,12-十八碳二烯酸、十六碳三烯酸、二十碳二烯酸、二十碳三烯酸、二十碳四烯酸、蓖麻油酸、桐酸、油酸、二十五烯酸、芥酸、二十二碳二烯酸、二十二碳三烯酸、二十二碳四烯酸、二十二碳五烯酸、二十六碳烯酸、二十六碳二烯酸、二十八碳烯酸和四十碳烯酸，

[0140] (6) 上述不饱和羧酸的酯化合物、酰胺化合物或酐，

[0141] (7) 烯丙醇、巴豆醇、甲基乙烯基甲醇、烯丙基甲醇、甲基丙烯基甲醇、4-戊

烯-1-醇、10-十一碳烯-1-醇、炔丙醇、1,4-戊二烯-3-醇、1,4-己二烯-3-醇、3,5-己二烯-2-醇和2,4-己二烯-1-醇,

[0142] (8) 不饱和醇,如3-丁烯-1,2-二醇、2,5-二甲基-3-己烯-2,5-二醇、1,5-己二烯-3,4-二醇和2,6-辛二烯-4,5-二醇,

[0143] (9) 用-NH₂基团代替上述不饱和醇的OH基团而得到的不饱和胺,

[0144] (10) 酚的马来酸酐与丁二烯、异戊二烯等的低聚物(例如,数均分子量为约500至约10000的聚合物)的加成产物,

[0145] (11) 酚的马来酸酐与丁二烯、异戊二烯等的高聚物(例如,数均分子量为10000或更大的聚合物)的加成产物,

[0146] (12) 通过将氨基、羧基、羟基、环氧基团等引入至丁二烯、异戊二烯等的低聚物(例如,数均分子量为约500至约10000的聚合物)而得到的物质,

[0147] (13) 通过将氨基、羧基、羟基、环氧基团等引入至丁二烯、异戊二烯等的高聚物(例如,数均分子量为10000或更大的聚合物)而得到的物质,

[0148] (14) 异氰酸烯丙酯。

[0149] 含有不饱和基团的化合物优选选自:马来酸酐、马来酸、富马酸、衣康酸酐、衣康酸、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸-2-羟乙酯。

[0150] 含有不饱和基团的化合物可以含有两个或更多个相同或不同类型的饱和基团。当含有不饱和基团的化合物还含有极性基团时,它可以含有两个或更多个相同或不同类型的极性基团。

[0151] 考虑到含有不饱和基团的化合物与热塑性树脂的接枝比率及由本发明的多层粒料制备的树脂产品的可涂饰性,基于100重量份作为原料的热塑性树脂,含有不饱和基团的化合物的使用量典型地为0.01至30重量份,并且优选为0.1至20重量份。

[0152] 考虑到含有不饱和基团的化合物与热塑性树脂的接枝比率及避免作为原料的热塑性树脂的分解,优选与含有不饱和基团的化合物一起使用的有机过氧化物是在50至210℃的分解温度范围内其半衰期变为1分钟的有机过氧化物。优选的是这样的有机过氧化物,其具有从分解后的作为原料的热塑性树脂中提取质子并且产生自由基的作用。有机过氧化物的活性氧量优选为1至11%,并且更优选为2至20%。此外,活性氧量是由下式定义的:

[0153] 活性氧量(%) = [(一个有机过氧化物分子中过氧化物键的数量) × 16] × (有机过氧化物的纯度(%)) / (有机过氧化物的分子量)

[0154] 其中过氧化物键是指-O-O-键。

[0155] 在50至210℃的分解温度范围内其半衰期变为1分钟的有机过氧化物的实例包括过氧化二酰基、二烷基过氧化物、过氧缩酮、烷基过酸酯和过碳酸盐。优选的是二烷基过氧化物、过氧化二酰基、过碳酸盐和烷基过酸酯。

[0156] 有机过氧化物的具体实例包括:过氧化二碳酸二(十六烷基)酯、过氧化二碳酸(二-3-甲氧基丁)酯、过氧碳酸(二-2-乙基己)酯、过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己)酯、过氧化二碳酸二异丙酯、碳酸叔丁基过氧异丙酯、过氧碳酸二肉豆蔻酯、1,1,3,3-四甲基丁基新癸酸酯、α-枯基过氧新癸酸酯、过氧新癸酸叔丁酯、1,1-双(叔丁基过氧)环己烷、2,2-双(4,4-二-叔丁基过氧环己基)丙烷、1,1-双(叔丁基过氧)环十二烷、叔己

基过氧异丙基-碳酸酯、叔丁基过氧-3,5,5-三甲基己酸酯、过氧月桂酸叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰过氧)己烷、过氧乙酸叔丁酯、2,2-双(叔丁基过氧)丁烯、过氧苯甲酸叔丁酯、正丁基-4,4-双(叔丁基过氧)戊酸酯、二-叔丁基过氧间苯二甲酸酯、过氧化二枯基、 α, α' -双(叔丁基过氧-间-异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧)己烷、1,3-双(叔丁基过氧异丙基)苯、过氧化叔丁基枯基、过氧化二-叔丁基、氢过氧化对-薄荷烷和 2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧)己炔-3。

[0157] 基于 100 重量份作为原料的热塑性树脂,有机过氧化物的使用量为 0.001 至 20 重量份,并且优选为 0.003 至 10 重量份。

[0158] 当在含有不饱和基团的化合物和有机过氧化物的存在下,将作为原料的热塑性树脂熔融捏合以制备改性热塑性树脂时,可以加入芳族乙烯基化合物,如苯乙烯和二乙烯基苯,以使改性热塑性树脂具有起源于芳族乙烯基化合物的结构。基于 100 重量份作为原料的热塑性树脂,芳族乙烯基化合物的使用量最多为 15 重量份,并且优选最多为 7 重量份。

[0159] 本发明的粒料的外鞘层和/或内芯可以含有添加剂,如抗氧化剂、中和剂、润滑剂、抗静电剂、成核剂、紫外抑制剂、阻燃剂、填料、增塑剂、发泡剂、发泡助剂、分散剂、防粘剂、防晕剂、抗菌剂、交联剂、交联助剂、有机多孔粉末和颜料。

[0160] 构成内芯的第一材料包括第一热塑性树脂。第一热塑性树脂在第一材料中的含量典型地为 50 至 100 重量%,并且优选为 70 至 100 重量%。

[0161] 构成外鞘层的第二材料包括第二热塑性树脂。第二热塑性树脂在第二材料中的含量典型地为 50 至 100 重量%,并且优选为 70 至 100 重量%。

[0162] 本发明的多层粒料具有内芯和在内外芯外面形成的一层或更多层的外鞘层。当存在两层或更多层的外鞘层时,至少一层外鞘层必须满足上述要求,并且可以存在不满足这些要求的一层或多层。

[0163] 典型地,本发明的多层粒料的长度为 1 至 30mm,并且厚度为 0.5 至 20mm,优选为 2 至 8mm。

[0164] 本发明的多层粒料可以使用在欧洲审查前专利公开 1063070 中公开的方法来制备。

[0165] 具体地,它们可以由这样一种方法来制备,该方法包括:

[0166] 提供具有模头的多层挤出机,所述的模头具有:通过其将第一材料挤出成为内芯的第一挤出部分和通过其将第二材料挤出成为外鞘的第二挤出部分,安置第二挤出部分以围绕第一挤出部分;用于将第一材料进料至第一挤出部分的第一进料器;和用于将第二材料进料至第二挤出部分的第二进料器,

[0167] 将第一材料从第一进料器进料至第一挤出部分,

[0168] 将第二材料从第二进料器进料至第二挤出部分,

[0169] 通过第一挤出部分挤出第一材料并且通过第二挤出部分挤出第二材料,以用第二材料覆盖第一材料,形成多层挤出物,并且

[0170] 将所述的多层挤出物切割成为预定的长度,以形成多层粒料。

[0171] 对于将用于内芯的第一材料进料至模头的第一挤出部分的方法和将用于外鞘层的第二材料进料至模头的第二挤出部分的方法没有特别限制。至于用于将第一材料进料至模头的第一挤出部分的第一进料器和用于将第二材料进料至模头的第二挤出部分的第二

进料器,可以使用常规的挤出机,例如FR挤出机、冷进料挤出机和双螺杆锥形挤出机。挤出机既可以是单螺杆挤出机,也可以是双螺杆挤出机。

[0172] 上述方法典型地应用于制备由内芯和一层外鞘层组成的双层粒料。但是,当想要制备具有两层或更多层的外鞘层的多层粒料或还含有外鞘层和除上述特殊材料制成的外鞘层之外的多个层的多层粒料时,这种多层粒料可以使用构造用来通过挤出形成另外的一层或多层的多层挤出机来制备。

[0173] 所使用的进料器的数量根据在所需要的多层粒料中包括的层数而确定。当形成由内芯和一层外鞘层组成的两层结构时,使用两个或多个进料器。在由内芯、一层外鞘层和另一层组成的三层结构的情况下,使用三个或更多个进料器。优选将所谓的直角模头用作所述的模头。此处使用的“直角模头”是这样一种式样的模头,使得转动局部流动方向,以与材料的挤出方向交叉。具有这种结构的直角模头的一个优选实例是在欧洲未审查公布1063070 A2中详细公开的直角模头。

[0174] 由适宜的方法如水冷却和空气冷却,可以冷却多层挤出物(多层线料)。为了将多层挤出物切割成预定的长度,可以使用常规用于制备树脂粒料的切割器。

[0175] 可以将本发明的多层粒料用作形成各种树脂产品的原料。例如它可以用作下列的原料:交通工具零件,电气或电子仪器的零件,电线,线覆盖层,建筑材料,农业、海运业或园艺用品,化学工业用品,土木工程材料,家具,文具,日用品,服装,容器和包装材料,玩具,休闲物品和医学用品。

[0176] 交通工具零件的特殊实例包括:机动车内部零件,如仪表盘,门和柱,机动车外部零件如保险杠。电线的实例包括塑料电缆和绝缘线。

具体实施方式

[0177] 实施例

[0178] 下面参考实施例和比较来进一步描述本发明,但是本发明不限于这些实施例。

[0179] <物理性能测量>

[0180] 1. 熔体指数(MI,单位:g/10min)

[0181] 根据JIS K7210,在230°C、21.2N的负载下进行测量。

[0182] 2. 接枝比率(单位:wt%)

[0183] 通过下面的步骤进行测量:

[0184] (1) 通过将1.0g接枝改性树脂样品溶解于10ml的二甲苯中而制备溶液,

[0185] (2) 通过在搅拌下将该溶液滴加至300ml的甲醇中而使接枝改性树脂再沉淀,

[0186] (3) 收集沉淀的接枝改性树脂,

[0187] (4) 真空干燥收集的接枝改性树脂(80°C,8小时)

[0188] (5) 将干燥的接枝改性树脂热压,以形成厚度为100 μ m的薄膜,并且

[0189] (6) 测量薄膜的红外吸收光谱,并且基于在1730 cm^{-1} 附近的吸收确定接枝比率。

[0190] 实施例1

[0191] 向100重量份的丙烯均聚物(商品名称:Noblene HA100E,由SumitomoChemical Co., Ltd. 制造,MI = 300g/10min)中,加入5重量份的马来酸酐、0.50重量份的过氧化二碳酸二(十六烷基)酯(活性氧 = 2.8%,提供1min半衰期的分解温度 = 99°C)、0.15重

量份的 1,3-双(叔丁基过氧异丙基)苯(活性氧=9.3%,提供 1min 半衰期的分解温度=183°C)、0.05 重量份的硬脂酸钙(中和剂)和 0.3 重量份的四[亚甲基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷(抗氧化剂),并且在室温充分混合,得到共混物。

[0192] 将该共混物进料至用于内芯的双螺杆挤出机(PCM46,由 IKEGAI Ltd. 制造;螺杆设计:直径=46mm, L/D=38.5)中,而将用于外鞘的丙烯均聚物(商品名称:Sumitomo Noblene U501E1,由 Sumitomo Chemical Co.,Ltd. 制造,MI=120g/10min)进料至单螺杆挤出机(VS40,由 IKEGAI Ltd. 制造;40mm ϕ , L/D=25)。从这些挤出机中,将用于内芯的共混物和用于外鞘的树脂以 90/10 的内芯/外鞘比率在 250°C 的温度进料至内芯/外鞘模头(具有六个出口)。使挤出的六股线料通过水浴冷却,然后用造粒机切割,得到直径为 2 至 3mm 和长度为 3 至 4mm 的双层粒料。得到的双层粒料的 MI 为 1500g/10min。形成内芯的马来酸酐接枝改性的聚丙烯的接枝比率为 0.2 重量%并且 MI 为 3000g/10min。

[0193] 实施例 2

[0194] 向 100 重量份的丙烯均聚物(商品名称:Noblene HA100E,由 Sumitomo Chemical Co., Ltd. 制造,MI=300g/10min)中,加入 12 重量份的甲基丙烯酸-2-羟乙酯、3 重量份的过氧苯甲酸叔丁酯(活性氧=8.1%,提供 1min 半衰期的分解温度=169°C),1.2 重量份的苯乙烯单体、0.2 重量份由 Ciba Specialty Chemicals 制造的 Irganox 1010、0.2 重量份由 Ciba Specialty Chemicals 制造的 Irgafos 168 和 5 重量份的有机多孔粉末(商品名称=MP-1000,由 MEMBRANA 制造),并且在室温充分混合,得到共混物。

[0195] 将该共混物进料至用于内芯的双螺杆挤出机(PCM46,由 IKEGAI Ltd. 制造;螺杆设计:直径=46mm, L/D=38.5)中,而将用于外鞘的丙烯均聚物(商品名称:Sumitomo Noblene U501E1,由 Sumitomo Chemical Co.,Ltd. 制造,MI=120g/10min)进料至单螺杆挤出机(VS40,由 IKEGAI Ltd. 制造;螺杆设计:直径=40mm, L/D=25)。从这些挤出机中,将用于内芯的共混物和用于外鞘的树脂以 97/3 的内芯/外鞘比率在 220°C 的温度进料至内芯/外鞘模头(具有六个出口)。使挤出的六股线料通过水浴冷却,然后用造粒机切割,得到直径为 2 至 3mm 和长度为 3 至 4mm 的双层粒料。得到的双层粒料的 MI 为 1000g/10min。形成内芯的(甲基丙烯酸-2-羟乙酯)-接枝改性的聚丙烯的接枝比率为 3.5 重量%并且 MI 为 1400g/10min。

[0196] 比较例 1

[0197] 向 100 重量份的丙烯均聚物(商品名称:Noblene HA100E,由 Sumitomo Chemical Co., Ltd. 制造,MI=300g/10min)中,加入 12 重量份的甲基丙烯酸-2-羟乙酯、3 重量份的过氧苯甲酸叔丁酯(活性氧=8.1%,提供 1min 半衰期的分解温度=169°C),1.2 重量份的苯乙烯单体、0.2 重量份由 Ciba Specialty Chemicals 制造的 Irganox 1010、0.2 重量份由 Ciba Specialty Chemicals 制造的 Irgafos 168 和 5 重量份的有机多孔粉末(商品名称=MP-1000,由 MEMBRANA 制造),并且在室温充分混合,得到共混物。

[0198] 将该共混物进料至用于内芯的双螺杆挤出机(PCM46,由 IKEGAI Ltd. 制造;螺杆设计:直径=46mm, L/D=38.5)中,然后从该挤出机中在 220°C 的温度进料至内芯/外鞘模头(具有六个出口)。所挤出的只由内芯组成的六股线料的熔体张力低,因此难以拉制线料,并且没有得到粒料。

[0199] 实施例 3

[0200] 向 100 重量份的乙烯-丙烯无规共聚物（由 Sumitomo Chemical Co., Ltd. 制造, MI = 0.5g/10min, 乙烯含量 = 0.3 重量%）中, 加入 15 重量份的马来酸酐、2.8 重量份的过氧化二碳酸二（十六烷基）酯（活性氧 = 2.8%, 提供 1min 半衰期的分解温度 = 99°C）、0.15 重量份的 1,3-双（叔丁基过氧异丙基）苯（活性氧 = 9.3%, 提供 1min 半衰期的分解温度 = 183°C）、0.05 重量份的硬脂酸钙、0.3 重量份的四[亚甲基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷（抗氧化剂）和 3 重量份的苯乙烯单体, 并且在室温充分混合, 得到共混物。

[0201] 将该共混物进料至用于内芯的双螺杆挤出机 (PCM46, 由 IKEGAI Ltd. 制造; 螺杆设计: 直径 = 46mm, L/D = 38.5) 中, 而将用于外鞘的丙烯均聚物（商品名称: Sumitomo Noblene U501E1, 由 Sumitomo Chemical Co., Ltd. 制造, MI = 120g/10min）进料至单螺杆挤出机 (VS40, 由 IKEGAI Ltd. 制造; 螺杆设计: 直径 = 40mm, L/D = 25)。从这些挤出机中, 将用于内芯的共混物和用于外鞘的树脂以 97/3 的内芯/外鞘比率在 250°C 的温度进料至内芯/外鞘模头（具有六个出口）。使挤出的六股线料通过水浴冷却, 然后用造粒机切割, 得到直径为 2 至 3mm 和长度为 3 至 4mm 的双层粒料。得到的双层粒料的 MI 为 5g/10min。形成内芯的马来酸酐接枝改性的乙烯-丙烯无规共聚物的接枝比率为 2.4 重量%。

[0202] 比较例 2

[0203] 向 100 重量份的乙烯-丙烯无规共聚物（由 Sumitomo Chemical Co., Ltd. 制造, MI = 0.5g/10min, 乙烯含量 = 0.3 重量%）中, 加入 15 重量份的马来酸酐、0.50 重量份的过氧化二碳酸二（十六烷基）酯（活性氧 = 2.8%, 提供 1min 半衰期的分解温度 = 99°C）、0.15 重量份的 1,3-双（叔丁基过氧异丙基）苯（活性氧 = 9.3%, 提供 1min 半衰期的分解温度 = 183°C）、0.05 重量份的硬脂酸钙、0.3 重量份的四[亚甲基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷（抗氧化剂）和 3 重量份的苯乙烯单体, 并且在室温充分混合, 得到共混物。

[0204] 将该共混物进料至用于内芯的双螺杆挤出机 (PCM46, 由 IKEGAI Ltd. 制造; 螺杆设计: 直径 = 46mm, L/D = 38.5) 中, 然后从该挤出机中在 250°C 的温度挤出。由于发出强烈的气味, 难以进行粒化, 因而没有得到粒料。