

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03802797.6

C08F 290/00 (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01)
C08L 35/06 (2006.01)
C08L 51/08 (2006.01)
C09D 151/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1318466C

[22] 申请日 2003.1.15 [21] 申请号 03802797.6

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 1 [33] US [31] 60/353,142

[86] 国际申请 PCT/US2003/001230 2003. 1. 15

[87] 国际公布 WO2003/066704 英 2003. 8. 14

[85] 进入国家阶段日期 2004. 7. 27

[73] 专利权人 约翰逊聚合物有限责任公司

地址 美国威斯康星州

共同专利权人 克拉安特国际有限公司

[72] 发明人 威廉·小乔治·布拉休斯

加里·底特 马可·维拉罗博斯

[56] 参考文献

US4312726A 1982. 1. 26

US4399241A 1983. 8. 16

US5073595A 1991. 12. 17

US4485199A 1984. 11. 27

审查员 王名松

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

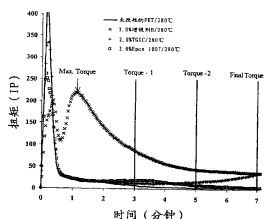
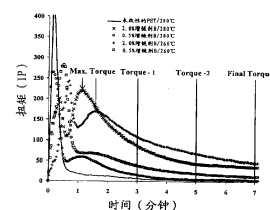
权利要求书 7 页 说明书 65 页 附图 2 页

[54] 发明名称

用来处理、后处理和再生缩聚物的低聚增链剂、合成、组合物和应用

[57] 摘要

这项发明提供用环氧官能团的甲基丙烯酸烯单体和苯乙烯和/或甲基丙烯酸单体制成的增链剂。本发明进一步提供用这些增链剂制成的高分子组合物和用这些组合物制成的塑料制品。最后，本发明提供使用增链剂改善原始的、再生的和再加工的缩聚物的性质的方法。



1. 一种低分子量的高分子增链剂，其包括(a)至少一种环氧官能团的(甲基)丙烯酸的单体和(b)至少一种无官能团的苯乙烯和/或(甲基)丙烯酸的单体的自由基引发的聚合产物，其中高分子增链剂具有180到2800的环氧当量(EEW)、小于大约30的数均环氧官能度(Efn)值、高达大约140的重均环氧官能度(Efw)值和小于6000的数均分子量(Mn)值。
2. 根据权利要求1的增链剂，其中增链剂具有从1.5到5的多分散性指数。
3. 根据权利要求1的增链剂，其中增链剂包含5到25wt%(重量百分比)的至少一种环氧官能团的(甲基)丙烯酸单体和95到75wt%的至少一种无官能团的苯乙烯和/或(甲基)丙烯酸单体。
4. 根据权利要求1的增链剂，其中增链剂包含25到50 wt%的至少一种环氧官能团的(甲基)丙烯酸单体和75到50wt%的至少一种无官能团的苯乙烯和/或(甲基)丙烯酸单体。
5. 根据权利要求1的增链剂，其中增链剂包含50到80wt%的至少一种环氧官能团的(甲基)丙烯酸单体和50到20wt%的至少一种无官能团的苯乙烯和/或(甲基)丙烯酸单体。
6. 根据权利要求1的增链剂，其中增链剂具有小于大约25,000的重均分子量(Mw)。

7. 根据权利要求1的增链剂，其中增链剂是在反应器中借助在180℃到350℃的聚合温度下在反应器中的驻留时间不足大约60分钟的自由基引发的连续聚合过程制成的。
8. 一种增链的高分子组合物，其中包含：
 - (a)根据权利要求1的高分子增链剂；和
 - (b)至少一种缩聚物，其中至少一部分高分子增链剂已与至少一种缩聚物的至少一部分起反应，以产生增链的缩聚物。
9. 根据权利要求8的高分子组合物，其中高分子增链剂具有从1.5到5的多分散性指数。
10. 根据权利要求8的高分子组合物，其中高分子增链剂包含5到25 wt%的至少一种环氧官能团的(甲基)丙烯酸单体和95到75wt%的至少一种无官能团的苯乙烯和/或(甲基)丙烯酸单体。
11. 根据权利要求8的高分子组合物，其中高分子增链剂包含25到50 wt%的至少一种环氧官能团的(甲基)丙烯酸单体和75到50wt%的至少一种无官能团的苯乙烯和/或(甲基)丙烯酸单体。
12. 根据权利要求8的高分子组合物，其中高分子增链剂包含50到80 wt%的至少一种环氧官能团的(甲基)丙烯酸单体和大约50到大约20wt%的至少一种无官能团的苯乙烯和/或(甲基)丙烯酸单体。

13. 根据权利要求8的高分子组合物，其中高分子增链剂具有小于25,000的重均分子量。
14. 根据权利要求8的高分子组合物，其中高分子增链剂是在反应器中借助在180℃到350℃的聚合温度下在反应器中的驻留时间不足60分钟的自由基引发的连续聚合过程制成的。
15. 根据权利要求8的高分子组合物，其中高分子增链剂是以基于至少一种缩聚物和高分子增链剂的总重量不足5wt%的数量存在的。
16. 根据权利要求8的高分子组合物，其中至少一种缩聚物选自聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚氨酯、聚缩醛、聚砜、聚苯醚、聚醚砜、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚酮、聚醚醚酮、聚芳醚酮、多芳基化合物、聚苯硫和聚链烷（polyalkyls）。
17. 根据权利要求8的高分子组合物，其中至少一种缩聚物是已再生的或再加工的缩聚物。
18. 根据权利要求17的高分子组合物，其中增链后缩聚物的分子量等于或大于至少一种缩聚物在再生或再加工之前的初始分子量。
19. 根据权利要求17的高分子组合物，其中增链后缩聚物的特性粘度等于或大于至少一种缩聚物在再生或再加工之前的初始特性粘度。
20. 根据权利要求8的高分子组合物，其中高分子组合物实质上没有凝胶粒子。

21. 根据权利要求8的高分子组合物，其中至少一种缩聚物在至少一部分高分子增链剂与至少一部分的至少一种缩聚物反应之前未被预先干燥。
22. 根据权利要求8的高分子组合物，其中至少一部分高分子增链剂与至少一部分的至少一种缩聚物的反应是在没有催化剂的情况下完成的。
23. 一种塑料制品，其是用根据权利要求8的高分子组合物制成的。
24. 根据权利要求23的塑料制品，其中塑料制品是使用选自吹塑、注塑、挤出、压塑、滚塑、压延和纺丝的工艺制成的。
25. 根据权利要求23的塑料制品，其中制品选自食物容器、非食物容器、薄膜、涂料、磁带、模塑品、纤维、挤出型材和皮带材料。
26. 一种用来增加缩聚物的分子量的方法，其中包括使根据权利要求1的高分子增链剂与至少一种缩聚物起反应。
27. 根据权利要求26的方法，其中高分子增链剂具有从1.5到5的多分散性指数。
28. 根据权利要求26的方法，其中高分子增链剂包含5到25 wt%的至少一种环氧官能团的（甲基）丙烯酸单体和95到75wt%的至少一种无官能团的苯乙烯和/或（甲基）丙烯酸单体。

29. 根据权利要求26的方法，其中高分子增链剂包含25到50 wt%的至少一种环氧官能团的（甲基）丙烯酸单体和75到50wt%的至少一种无官能团的苯乙烯和/或（甲基）丙烯酸单体。
30. 根据权利要求26的方法，其中高分子增链剂包含50到80 wt%的至少一种环氧官能团的（甲基）丙烯酸单体和50到20wt%的至少一种无官能团的苯乙烯和/或（甲基）丙烯酸单体。
31. 根据权利要求26的方法，其中高分子增链剂是在反应器中借助在180℃到350℃的聚合温度下在反应器中的驻留时间不足大约60分钟的自由基引发的连续聚合过程制成的。
32. 根据权利要求26的方法，其中高分子增链剂具有小于大约25,000的重均分子量（Mw）。
33. 根据权利要求26的方法，其中高分子增链剂是以基于至少一种缩聚物和高分子增链剂的总重量不足大约5wt%的数量存在的。
34. 根据权利要求26的方法，其中至少一种缩聚物选自聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚氨酯、聚缩醛、聚砜、聚苯醚、聚醚砜、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚酮、聚醚醚酮，聚芳醚酮、多芳基化合物、聚苯硫和聚链烷（polyalkyls）。
35. 根据权利要求26的方法，其中至少一种缩聚物是已再生的或再加工的缩聚物。
36. 根据权利要求35的方法，其中增链后缩聚物的分子量等于或大于至少一种缩聚物在再生或再加工之前的初始分子量。

37. 根据权利要求35的方法，其中增链后缩聚物的特性粘度等于或大于至少一种缩聚物在再生或再加工之前的初始特性粘度。
38. 根据权利要求26的方法，其中至少一种缩聚物在与高分子增链剂反应之前未被预先干燥。
39. 根据权利要求26的方法，其中高分子增链剂和至少一种缩聚物之间的反应是在没有催化剂的情况下完成的。
40. 根据权利要求26的方法，其中增链缩聚物实质上没有凝胶粒子。
41. 根据权利要求26的方法，其中高分子增链剂与至少一种缩聚物的反应至少部分地是通过在高于高分子增链剂的玻璃化转变温度和要么高于缩聚物的玻璃化转变温度要么高于缩聚物的熔融温度和玻璃化转变温度两者的温度下将高分子增链剂和至少一种缩聚物熔体混合完成的。
42. 根据权利要求41的方法，其中熔体混合发生在选自单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、密炼机、Farrell连续混合机、Buss双螺杆捏合机和辊炼机的反应器之中。
43. 根据权利要求41的方法，其中熔体混合发生在反应器中，而高分子增链剂和至少一种缩聚物在反应器中的平均驻留时间不足15分钟。
44. 根据权利要求41的方法，其中高分子增链剂和至少一种缩聚物在熔体混合之前被预先配混。

-
45. 根据权利要求26的方法，其中高分子增链剂与至少一种缩聚物的反应至少部分地是在高于高分子增链剂的玻璃化转变温度而且介于缩聚物的玻璃化转变温度和熔融温度之间的温度下通过高分子增链剂与至少一种缩聚物的固态聚合完成的。
46. 根据权利要求 45 的方法，其中固态聚合发生在反应器中，而高分子增链剂和至少一种缩聚物的反应物具有小于大约 24 小时的平均驻留时间。

用来处理、后处理和再生缩聚物的低聚增链剂、合成、组合物和应用

本发明的技术领域

本发明涉及用环氧官能团的单体制成的增链剂以及用它制成的高分子组合物和制品。

本发明的现有技术

包括聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯和聚氨酯在内的许多缩聚的或逐步增长的聚合物已被广泛地用来制造薄膜、瓶子之类的塑料产品和其它的模塑产品。这些聚合物的机械性能和物理性质高度取决于它们的分子量。

在寿命周期中，这些材料可能经历挤出步骤之前的合成过程和可能作为型材或片材成形、热成形、吹塑或纺丝之前的另一种配混/挤出操作的最后处理步骤，或它们能在熔融状态中被注塑成形或以别的方式模塑成形。通常，这些步骤全部发生在高温条件下。此外，近年来，由于着眼于资源保护和环境保护，日渐增加地把注意力集中在回收和再生用这些聚合物制成的塑料的改进方法上。再生这些聚合物时所涉及的处理步骤也涉及高温。

在这些高温步骤中的每个步骤中，尤其是在配混/处理和回收/再生处理期间，聚合物的分子量发生某种程度的下降。这种分子量下降可能是借助这些缩聚物的众所周知的高温水解、醇解或其它的解聚机理发生的。已知分子量下降对材料的机械性能、热性

能和流变性能有负面影响，因此就它们原来的应用的而言阻碍它们被用在需要的应用中或按大比例再生。今天，分子量恶化的再生的或再加工的缩聚物只能以很低比例用在需要的应用中或以较大的比例用在较少需要的应用中。例如，由于分子量下降，再生的瓶级聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET) 主要是排外地用在纤维和其它低端应用中。同样，来自光盘(CD)废料的再生的聚碳酸酯主要转向低末端应用。由于这些理由，当前的再生技术局限于狭窄的应用范围。

今天，存在相当数量的在技术上用来在加工或再生过程中使分子量方面的损失最小和维持或甚至增加缩聚物的分子量的工艺。这些路径中大多数使用挤出机、或固态缩聚反应器、或依次使用两者、或为处理熔体或高粘度材料设计的类似设备作为主要的处理设备。作为这些处理的辅助部分，使用技术上被称为“增链剂”的化学反应物。增链剂几乎全是为了使已解聚到某种程度的缩聚物的链“再次连接起来”在所描述的任何或全部处理步骤期间作为添加剂包括在反应器或挤出机之中的多官能团的分子。通常，增链剂有两个以上与在分子量下降过程中形成的化学基团反应的化学基团。通过增链剂分子与两个以上缩聚物碎片起反应，使它们再次连接起来(通过桥接它们)从而减少或甚至逆转分子量下降过程是可能的。技术上存在许多为此目的描述的增链剂类型和组合物、缩聚物配方和处理条件。

有两个以上环氧基的二官能团或多官能团的环氧化物、环氧树脂或其它化学品都是已被用来增加再生聚合物的分子量的增链改性剂。这些二官能团或多官能团的环氧化物通常是使用传统的方法通过环氧氯丙烷与有两个以上活性氢端基的分子起反应制成的。这样的增链剂的例子包括借助双酚A与环氧氯丙烷的反应制备的双酚型环氧化合物、通过线形酚醛清漆树脂与环氧氯丙

烷起反应制备的线形酚醛清漆型环氧化合物、通过羧酸与环氧氯丙烷起反应形成的聚缩水甘油酯、和从脂肪醇和环氧氯丙烷制备的缩水甘油醚。此外，各种不同的丙烯酸共聚物已被用作改善聚酯和聚碳酸酯的熔体强度和熔体粘度的聚合物添加剂。这些添加剂通常包括得自包含化合物和乙烯之类烯烃的各种不同的环氧的共聚物。然而，这些增链剂在解决再加工的聚合物中分子量下降的问题方面已遇到有限的成功。这些共聚物增链剂的缺点能至少部分地归因于它们是用生产当与缩聚物连接的时候能戏剧性地增加分子量从而导致局部凝胶化和有限制它们充当增链剂的能力的物理特征的其它缺陷的分子量很高的共聚物的传统的聚合技术生产的这一事实。

今天技术上仍然存在两个主要问题。第一，为了在挤出系统或固态反应器系统中以合理的驻留时间获得有效的增链作用(即，在给定尺寸的设备中获得好的生产力)，大多数已知的增链剂要求使用预先干燥的缩聚材料、在高真空中操作和改变将在处理期间使用的催化剂和稳定剂的数量。没有这些特征，分子量增加的程度是有限的，而作为结果的产品呈现较低的分子量和比预期性能差的性能。

第二，随着增链剂的官能度增加，能连接到每个增链剂分子上的缩聚物链的数目也增加，并因此在重建分子量方面它的效率也增加。然而，人们容易看到随着这些增链剂的官能度增加，开始凝胶化的可能性也增加。熟悉这项技术的人深知对结晶度并因此对半结晶的缩聚物的机械性能的强烈的负面影响与广泛交联相关，以及在任何产品中改变凝胶数量的负面含意。作为这些负面影响的结果，存在对于能与这些增链剂与一起使用的最大的官能度的限制。于是，已知最大的官能度是有限的，有效的链增长

作用通常要求官能度较低(≤ 4 官能团/链)的增链剂有较大的浓度。

与现有技术的这两个限制相关的比较高的成本使这些缩聚物的再加工或再生变得不经济。

另外优选缺点与目前可用的增链剂相关联。例如, 基于亚磷酸盐的增链剂作为难以处理的高挥发性、高粘度液体有易受水解影响和涉嫌破坏内分泌的缺点。一些基于乙烯的环氧官能团的增链剂有分子量比缩聚物高(这将改变由此产生的链增长的聚合物的性质)、使游动性最小化、增大形成凝胶的机会和改变耐化学性和透明性的缺点。基于钛酸盐和锆酸盐的增链剂有成本高、诱导产品着色、由于溶剂稀释造成的难以处理和粘度下降的缺点。最后, 基于异氰酸酯的增链剂具有涉及毒性、与潮气反应和普通的处理问题的缺点。

因此, 存在对可以在任何适当的工艺中使用同时避免上述的处理限制的增链剂的需求。这样的增链剂将在缩聚物的处理、再加工和再生方面提供优于现有的增链剂及其使用方法的实质性经济优势。

本发明的概述

这项发明涉及新颖的低聚的和低分子量的高分子增链剂、制作这些增链剂的方法, 使用这些增链剂改善缩聚物和缩聚物的混合物的物理特性的方法和用改性的缩聚物和缩聚物的混合物制成的产品。如同在本文中使用的, 术语“缩聚物”和术语“缩聚的聚合物”被广泛地和广义地用来表示逐步增长的聚合物。因此, 就这份说明书的目的而言, 两个术语可以被交换使用。这项

发明的增链剂特别好地适合于与再加工的或再生的塑料一起使用。

这项发明用环氧官能团的(甲基)丙烯酸单体和无官能团的(甲基)丙烯酸的和/或苯乙烯单体制成的增链剂的特征是使它们特别适合作为增链剂的某些物理的和化学的性质。这些性质能通过这些增链剂的特定的组合物进行调整,而且它们包括分子量、环氧当量(EEW)、数均环氧官能度(Efn)和重均环氧官能度(Efw)。

本发明的一个方面提供通过至少一种环氧官能团的(甲基)丙烯酸单体和至少一种无官能团的苯乙烯和/或(甲基)丙烯酸单体聚合制成的增链剂。这些增链剂的特征是EEW值有宽广的范围,从适度地低到非常高。在某些实施方案中,增链剂是用从大约180到大约2800的EEW值、小于大约6000的数均分子量(Mn)、小于大约30的Efn值和高达大约140的Efw值描述其特征的。

本发明的另一方面提供用已用本发明的增链剂增链的缩聚物的增链高分子组合物。本发明还提供用增链的高分子组合物制成的塑料制品。

本发明的另一个方面提供通过缩聚物与本发明的增链剂起反应增加缩聚物的分子量的方法。

本发明的增链剂提供优于目前可得的其他增链剂的一些优势。例如,通过将低分子量与低EEW值组合,增链剂能够仅仅使用很少的量在不引起凝胶化的情况下实现高的链接度。此外,这些增链剂提供许多优于已知的其他增链剂的处理优势。这些优势包括:把预先干燥缩聚物的需要降到最低限度或甚至取消这种需要,和取消对用来实现有效的链延长的催化剂或高真空处理条件的需要。此外,因为本发明的增链剂是耐凝胶化的,所以与其它

的增链剂相比，链延长可以发生在短得多的驻留时期里和更高的处理条件之下，从而使处理变得更省时和更经济。最后，不同于许多传统的增链剂，在此提供的这些增链剂不需要固态聚合步骤就能把缩聚物的分子量增加到预期的水平。

附图简要说明

图1. 原始的PET和借助增链剂B改性的PET在不同的加料量和温度下的扭矩随时间变化的轨迹实例。感兴趣的数值是熔融前的最大扭矩 [Max. Torque, 英寸磅 (IP)]、达到最大扭矩的时间和在三分钟(Torque-1), 五分钟(Torque-2)和七分钟(Final Torque)的扭矩。扭矩直接与熔体粘度相关, 后者本身又直接与分子量相关。

图2. 原始的PET和借助增链剂B和现有的增链剂(TGIC, 异氰酸缩水甘油三酯和EPON®1007, 双酚A环氧树脂)改性的PET的扭矩随时间变化的轨迹实例。感兴趣的数值是熔融前的最大扭矩 [Max. Torque, 英寸磅 (IP)]、达到最大扭矩的时间和在三分钟(Torque-1), 五分钟(Torque-2)和七分钟(Final Torque)的扭矩。扭矩直接与熔体粘度相关, 后者本身又直接与分子量相关。

本发明的详细描述

这项发明的一个方面提供在包括再加工的或再生的塑料在内的塑料上使用的环氧官能团的低聚的和低分子量的增链剂。这些增链剂有能力将不同的缩聚物在处理后的分子量的减少从在没有链延长的情况下达到的最小值回复到原来的分子量数值, 甚至大于原来的分子量数值, 而且在目标缩聚物分子量下不出现凝胶而且对机械性能、热性能或流变性能没有负面影响。这是通过适当地设计有可能以受控的方式增加诸如聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯

之类的缩聚物的分子量的增链剂实现的。具体地说，本发明的这个方面提供通过至少一种环氧官能团的（甲基）丙烯酸单体和至少一种无官能团的苯乙烯和/或（甲基）丙烯酸单体的聚合制成的增链剂。这些增链剂的特色上比较低的EEW值和比较低的分子量。

本发明的增链剂是用至少一种环氧官能团的（甲基）丙烯酸单体和至少一种无官能团的苯乙烯和/或（甲基）丙烯酸单体生产的环氧官能团的苯乙烯（甲基）丙烯酸的共聚物。如同在本文中使用的的那样，术语（甲基）丙烯酸单体包括丙烯酸单体和甲基丙烯酸酯单体两者。在本发明中使用的环氧官能团的（甲基）丙烯酸单体的例子包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯两者。这些单体的例子包括但不限于包含1,2-环氧基的那些，例如丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。其它适当的环氧官能团的单体包括烯丙基缩水甘油醚，乙基丙烯酸缩水甘油酯（glycidyl ethacrylate）、和glycidyl itoconate。

供增链剂使用的适当的丙烯酸酯单体和甲基丙烯酸酯单体包括但不限于：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸仲丁酯，丙烯酸异丁酯，丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸甲基环己酯、丙烯酸环戊酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丙烷酯，甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸2-乙基丁酯、甲基丙烯酸甲基环己酯、甲基丙烯酸肉桂酯、甲基丙烯酸巴豆酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环戊酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯和甲基丙烯酸

异冰片酯。无官能团的丙烯酸酯单体和无官能团的甲基丙烯酸酯单体包括丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯和甲基丙烯酸异冰片酯，而它们的组合特别适当的。供本发明使用的苯乙烯单体包括但不限于：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、*p*-甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、*o*-氯苯乙烯、乙烯基嘧啶和这些物种的混合物。在某些实施方案中，本发明使用的苯乙烯单体是苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。

在本发明的一个实施方案中，增链剂包含基于单体的总重量按重量计算大约50%到大约80%的至少一种环氧官能团的(甲基)丙烯酸单体和按重量计算介于大约20%和大约50%之间的至少一种苯乙烯单体。在其它实施方案中，增链剂包含按重量计算介于大约25%和大约50%之间的至少一种环氧官能团的(甲基)丙烯酸单体、按重量计算介于大约15%和大约30%之间的至少一种苯乙烯单体和按重量计算介于大约20%和大约60%之间的至少一种无官能团的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯单体。在本发明的另一些实施方案中，增链剂包含基于单体的总重量按重量计算大约50%到大约80%的至少一种环氧官能团的(甲基)丙烯酸单体、按重量计算介于大约15%和大约45%之间的至少一种苯乙烯单体和按重量计算介于大约0%和大约5%之间的至少一种无官能团的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯单体。在另外一些实施方案，增链剂包含按重量计算介于大约5%和大约25%之间的至少一种环氧官能团的(甲基)丙烯酸单体、按重量计算介于大约50%和大约95%之间的至少一种苯乙烯单体和按重量计算介于大约0%和大约25%之间的至少一种无官能团的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯单体。

本发明至少部分地基于发明人的令人惊讶的发现，即有某些物理性质的苯乙烯-(甲基)丙烯酸的增链剂与传统的增链剂相

比以较低的加入量产生上好的结果。明确地说，发明人已发现通过低分子量与低EEW值组合，增链剂能够实现高的链接度，不引起凝胶化。这允许本发明的增链剂在较低的加入量下比其它的增链剂更有效和产生实质上没有凝胶粒子的增链的缩聚物。此外，这些性质导致各种各样的处理优势，这将在下面更详细地讨论。如同在本文中使用的的那样，短语“实质上没有凝胶粒子”指的是增链反应以这样的方式发生，以致凝胶粒子形成被避免到任何程度。

在不希望并不倾向于用任何理论来束缚本发明的情况下，发明人相信这项发明的增链剂的令人惊讶的优势是由这些低聚物 and 低分子量聚合物拥有的某些 E_{fn} 、PDI和EEW数值的起促进作用的组合产生的。这些特征被认为虑及在给定的增链剂加入量的情况下使缩聚物分子量的增加达到最大值而且在目标缩聚物分子量下不出现凝胶和不对机械性能、热性能或流变性能造成不利的影响。明确地说，本发明提供有下述特征的新颖的增链剂：(1)非常高的数均环氧官能度(E_{fn}): E_{fn} 值可达大约30，而且在某些情况下甚至高于30，包括 E_{fn} 值在2到20的范围内变动，进一步包括 E_{fn} 值在3到10的范围内变动；(2)受控的PDI数值，它在大约1.5到大约5之间变动，包括从大约1.75到大约4的范围，进一步包括从大约2到大约3.5的范围；(3)低环氧当量(EEW): 从大约2800到大约180，包括从大约1400到大约190，进一步包括从大约700到大约200；(4)非常低的分子量(数均分子量(M_n)<6,000，重均分子量(M_w)<25,000)，从而虑及高的分子迁移率和增链剂快速并入缩聚物熔体。上述的分子量范围包括各种不同的实施方案，其中 M_n 范围从1000到大约5000，包括从1500到4000，和进一步包括从2000到3000。上述的分子量范围还包括各种不同的实施方案，其中 M_w 范围从1500到大约18000，包括从3000到13000，和进一步包括从4000到8500。此外，增链剂拥有对缩聚物中的高溶解度

进行调整的宽范围的溶解度参数。在各种不同的示范实施方案中，增链剂具有从大约180到大约300的EEW、从大约4到大约12的Efn值和从大约1.5到大约2.8的PDI。在其它的示范实施方案中，增链剂具有从大约300到大约500的EEW、从大约4到大约12的Efn值和从大约2.8到大约3.2的PDI。在另外一些示范实施方案中，增链剂具有从大约500到大约700的EEW、从大约4到大约12的Efn值和从大约3.2到大约4.5的PDI。

预期的环氧当量(EEW)是用所使用的环氧官能团的单体(GMA或其它)的预期含量固定的。此外，对于给定的EEW，每条链的Efn能通过控制低聚物的Mn从非常低被调整到非常高(例如， >30)。而且，对于给定的EEW，Efw能通过改变低聚物的多分散性指数 ($PDI=M_w/M_n=E_{fw}/E_{fn}$) 通过在组成、处理条件和分子量方面的变化进行设计。适当的Efw值包括高达大约140的数值，甚至高于140，包括在3和65之间变动的Efw值，进一步包括在6和45之间变动的数值。

增链剂可以依照技术上众所周知的标准技术生产。这样的技术包括但不限于，连续的本体聚合工艺、分批的和半分批的聚合工艺。很好地适合增链剂的生产技术是在美国专利申请第09/354,350号和美国专利申请第09/614,402号中描述的，在此通过引证将它们的全部揭示并入本文。简要地说，这些工艺涉及把至少一种环氧官能团的(甲基)丙烯酸单体、至少一种苯乙烯和/或(甲基)丙烯酸单体和非必选的一种或多种能与带环氧官能团的单体、苯乙烯单体和/或(甲基)丙烯酸单体聚合的其它单体被连续地加入反应器。这种工艺令人惊讶地生产具有能在没有任何预处理或附加催化剂的情况下被少量使用的时候使再加工的塑料的分子量戏剧性地增加而且不出现凝胶化的环氧当量、数均环

氧官能度 (E_{fn})、重均环氧官能度 (E_{fw}) 和多分散性指数 (PDI) ($PDI = E_{fw}/E_{fn}$) 的低聚的或低分子量的共聚组合物。

装入反应器的单体的比例可能进入前面讨论的增链剂的那些比例相同。因此，在一些实施方案，反应器可能被装入按重量计算大约50%到大约80%的至少一种环氧官能团的(甲基)丙烯酸单体和按重量计算大约20%到大约50%的至少一种苯乙烯和/或(甲基)丙烯酸单体。作为替代，反应器可能被装入按重量计算从大约25%到大约50%的至少一种环氧官能团的(甲基)丙烯酸单体和按重量计算大约50%到大约75%的至少一种苯乙烯和/或(甲基)丙烯酸单体。在其它的实施方案中，反应器可能被装入按重量计算从大约5%到大约25%的至少一种环氧官能团的(甲基)丙烯酸单体和按重量计算大约75%到大约95%的至少一种苯乙烯和/或(甲基)丙烯酸单体。

反应器还可能被非必选地装入至少一种自由基聚合引发剂和/或一种或多种溶剂。适当的引发剂和溶剂的例子是在美国专利申请第09/354,350号中提供的。简要地说，依照本发明适合完成该工艺的引发剂是使游离基在一级反应中热分解的化合物，虽然这是不关键因素。适当的引发剂包括在高于或等于90℃的温度下在游离基分解过程中有大约1小时的半衰期的那些，而且进一步包括在高于或等于100℃的温度下在游离基分解过程中有大约10小时的半衰期的那些。在显著地低于100℃的温度下有大约10小时的半衰期的其它的化合物也可能被使用。例如，适当的引发剂是诸如1-叔戊基偶氮-1-氰基环己烷、偶氮二异丁腈、1-叔丁基偶氮-1-氰基环己烷和2,2'-偶氮-二(2-甲基)丁腈之类的脂肪族的偶氮混合物和诸如过辛酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、过氧化二枯基、过氧化二叔丁基、氢过氧化叔丁基、氢过氧化枯烯、过氧化二叔戊基之类的过氧化物和氢过氧化物。此外，二过氧化物引发剂可

以被单独使用或与其它引发剂结合使用。这样的二过氧化物引发剂包括但不限于1,4-二(叔丁过氧羰基)环己烷、1,2-二(叔丁基过氧)环己烷和2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3和技术上已知的其它类似的引发剂。过氧化引发剂二叔丁基和过氧化二叔戊基是特别适合在本发明中使用的。

引发剂可以与单体一起添加。引发剂可以是以任何适当的数量添加的，但是优选所有的引发剂是以每摩尔单体大约0.0005到大约0.06摩尔引发剂的量添加在进料中。为了这个目的，引发剂要么与单体进料混合要么在工艺中作为单独的进料被添加进去。

溶剂可能与单体一起或者作为单独的进料馈送到反应器中。溶剂可以是技术上众所周知的任何溶剂，包括在本文所描述的连续工艺的高温下不与环氧官能团的(甲基)丙烯酸单体上的环氧官能团起反应的那些。适当地选择溶剂可能有助于减少或消除凝胶粒子在本发明的高温连续反应期间形成。这样的溶剂包括但不限于：二甲苯、甲苯、乙基苯、Aromatic-100®、Aromatic150®、Aromatic200®(全都是购自Exxon的Aromatics)、丙酮、甲基乙基酮、甲基戊基酮、甲基异丁酮、甲基吡啶烷酮及其组合。在使用的时候，溶剂是以任何预期的数量存在的，从而考虑反应器条件和单体进料。在一个实施方案中，一种或多种溶剂是基于单体的总重量以按重量计算高达40%的量存在的，而在某个实施方案中按重量计算高达15%。

反应器在有效的温度下被维持有效的的时间周期，以引起从单体生产低聚的或低分子量的增链剂的单体聚合。

连续的聚合过程虑及在反应器内短暂的驻留时间。驻留时间通常不足一个小时，而且可能不足15分钟。在一些实施方案中，驻留时间通常不足30分钟，而且可能不足20分钟。

用来生产增链剂的工艺可以使用技术上众所周知的任何类型的反应器实施，而且可以按连续的配置建立。这样的反应器包括但不限于连续搅拌的储罐式反应器(“CSTR”)、管式反应器、环形反应器、挤出机反应器或任何适合连续操作的反应器。

业已发现适合生产增链剂的CSTR的形状是备有足以移去通过升高连续加入的单体组合物的温度未被吸收的聚合的任何热量以维持预先选定的聚合温度的冷却盘管和/或冷却夹套的储罐式反应器。这样的CSTR可以备有至少一个(通常多个)搅拌器，以便提供混合好的反应区。这样的CSTR可以在从20%到100%充满(液体充满反应器LFR)变化的充满水平下操作。在一个实施方案中，反应器的充满程度超过50%但不足100%。在另一个实施方案中，反应器的液体充满程度是100%。

连续的聚合是在高温下完成的。在一个实施方案中，聚合温度范围从大约180°C到大约350°C，这包括温度范围从大约190°C到大约325°C的实施方案，而且进一步包括温度范围从大约200°C到大约300°C的实施方案。在另一个实施方案，温度范围可以从大约200°C到大约275°C。由于它们的高温合成，当在增链应用中以后被用来在类似的温度范围处理缩聚物组合物的时候，这项发明的增链剂呈现高的热稳定性。反之，目前可用的其它增链剂在这些条件下经历降解并释放气体。

本发明的第二方面提供通过本发明的增链剂与缩聚物起反应形成实质上无凝胶的链延长的缩聚组合物制成的链延长的高分子组合物。适当的缩聚物包括但不限于：聚酯(PE)、聚酰胺(PA)、聚碳酸酯(PC)、聚氨酯(PU)、聚缩醛、聚砜、聚苯醚(PPE)、聚醚砜、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚酮、聚醚醚酮、聚芳醚酮、多芳基化合物、聚苯硫和聚链烷(polyalkyls)。在本发明的一个实施方案中，缩聚物是选自聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯

二甲酸丙二醇酯 (PPT)和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)系列的聚酯。在另一个实施方案中, 缩聚物是再加工的或再生的缩聚物。如同在本文中使用的的那样, 术语“再加工的”意味着由于未满足质量控制或规范目标而从生产设备中回收的原本废弃的聚合物。在这些之中可以包括来自配混、挤出或模塑启动和停车生产阶段在规范之外的产品和/或来自常规生产但在规范之外的或以别的方式不满足产品质量规范的产品。也被包括在再加工产品的定义之内是被加工到最后的使用形状但不满足产品规范的产品, 例如口径或尺寸、颜色、外形等超标的产品或报废的加工材料, 例如注射流道冷料、棱边、毛刺和溢料等。如同在本文中使用的的那样, 术语“再生的缩聚物”指的是自它最后的使用以后从形形色色的来源回收的缩聚塑料, 这包括但不限于来自苏打水瓶子、清洁剂瓶子、塑料玩具、引擎零部件、组装的塑料零部件、薄膜、纤维、CD盘、DVD盘等等的碎片。

聚酯可以是得自脂肪族的、环脂族的或芳香族的二羧酸和二醇或羟基羧酸的均聚物或共聚物。此外, 这些聚酯的或聚酯与其它塑料的混合物也是适当的, 例如PBT/PC、PBT/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS), PET/PA的混合物等等。它们的组成基本上取决于对特定的最终用途预期的性质。这样的聚酯在技术上是众所周知的。特别适用的聚酯是PET、PBT和相应的共聚物和混合物, 例如, 主要包含指出的聚酯的PBT/PC、PBT/ASA、PBT/ABS、PET/ABS、PET/PC或也PBT/PET/PC; PET及其共聚物以及在某些实施方案中作为首选的PBT掺混物。

如同在本文中使用的的那样, 术语“聚酰胺”包括各种不同的众所周知的聚酰胺树脂。这些包括通过二羧酸与二胺缩聚生产的聚酰胺、通过环状内酰胺聚合生产的聚酰胺和通过环状内酰胺与二羧酸/二胺盐共聚生产的聚酰胺。对于这项发明有用的聚酰胺还

包括聚酰胺弹性体树脂。特别适合在本发明中使用的聚酰胺树脂包括尼龙6、尼龙6-6、尼龙6-10、尼龙11、尼龙12及其共聚物和掺混物。

如同在本文中使用的的那样，术语“聚碳酸酯”包括各种不同的众所周知的聚碳酸酯树脂。这些包括借助双酚与碳酸衍生物的反应生产的芳香族聚碳酸酯，例如，用双酚A(2,2-二(4-羟苯基)丙烷)和碳酰氯或碳酸二苯酯制成的那些。各种不同的改性的聚碳酸酯和用其它类型的双酚制成的共聚碳酸酯(例如，对位中的酚基借助C、O、S或亚烷基桥接在一起的那些)也被包括在内。用一种或多种芳香族二羧酸或羟基羧酸、双酚和碳酸衍生物制成的聚酯碳酸酯也被包括在内。用双酚和碳酸衍生物制成的聚碳酸酯树脂特别适用于这项发明。

本发明的热塑性聚氨酯可以是借助技术上已知的任何传统工艺制成的。典型的聚氨酯是用多元醇中间体和通常等价数量的多异氰酸酯制成的。多元醇中间体通常是液体聚醚多元醇或聚酯多元醇或它们的组合。

用来生产聚氨酯的聚醚多元醇通常是通过烯化氧(例如氧化丙烯)与强碱(例如氢氧化钾)非必选地在有水、乙二醇等存在的情况下起反应制成的。能被利用的其它聚醚包括但不限于通过四氢呋喃或诸如环氧氯丙烷，氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化苯乙烯之类的环氧化物的聚合生产的那些，例如，在有Lewis催化剂(例如三氟化硼)存在的情况下、或通过把环氧化物非必选地混合或接连地添加到有活性氢原子的起始成分(例如水、酒精、氨或胺)之中。

可能用来形成热塑性聚氨酯的聚酯多元醇可以通过一种或多种多羟基的醇与一种或多种多羧基的酸的缩聚形成的。多羟

基的醇的适当的例子包括：乙二醇、丙二醇（例如1,2-丙二醇和1,3-丙二醇）、丙三醇；季戊四醇；三羟甲基丙烷；1,4,6-辛三醇；丁二醇；戊二醇；己二醇；十二双醇；辛二醇；氯代戊二醇、甘油单烯丙基醚（glycerol monallyl ether）；甘油单乙基醚、二甘醇；2-乙基己二醇-1,4；环己二醇-1,4；1,2,6-己三醇；1,3,5-己三醇；1,3-二(2-羟乙氧基)丙烷、1,4-和2,3-丁二醇、新戊二醇、1,4-二(羟甲基)环己烷、trimethyl-olethane，与二、三、四和更高的聚乙二醇一起，与二和更高的聚丙二醇一起，与二和更高的聚丁二醇一起，等等。多羧基的酸的例子包括：邻苯二甲酸；异邻苯二甲酸；对苯二甲酸；四氯邻苯二甲酸；顺丁烯二酸；十二烷基顺丁烯二酸；十八烷基顺丁烯二酸；反丁烯二酸；丙烯三甲酸；偏苯三甲酸；丙三羧酸；3,3'-硫代二丙酸；丁二酸；己二酸；丙二酸、戊二酸、庚二酸、癸二酸、环己烷-1,2-二羧酸；1,4-环己二烯-1,2-二羧酸；3-甲基-3,5-环己二烯-1,2-二羧酸和相应的酸酐（例如，四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐）、酸性氯化物和酸性酯（例如，邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酰氯和邻苯二甲酸的二甲酯、非必选地单体不饱和脂肪酸、对苯二甲酸一甲酯和对苯二甲酸一甘醇酯与混合的二聚的和三聚的不饱和脂肪酸）。

在现在的热塑性树脂组合物中可用的聚缩醛是结晶的热塑性树脂，有时叫做聚甲醛（POM）。例如，适当的聚缩醛是能从双羟基醇（例如乙二醇、丙二醇，4,4'-二氧杂乙氧基二苯基二甲基甲烷和己二醇）与甲醛的反应获得的化合物。适合按照本发明使用的聚缩醛也可以通过环状乙缩醛的聚合获得。聚缩醛的其它特定的例子包括甲醛均聚物和共聚物的三氧杂环己烷（即，甲醛的三聚物）和少量的环醚（例如氧化乙烯和1,3-二氧六环）。

缩聚物的链延长可以通过任何传统的方法（其中许多在技术上是已知的）来完成。例如，缩聚物的链延长可以通过使增链剂与预期的缩聚物一起干翻滚或一起进料完成的。然后，增链剂可以借助技术上众所周知的方法（例如借助反应性挤塑）变成与缩聚物掺混的熔体或溶液。此外，其它适当的配方组分（例如，颜料、填料、补强剂）或稳定剂、抗氧化剂、滑润剂之类的添加剂和/或任何特定的应用需要的技术上已知的其它添加剂可以按典型的数量添加到配方中。适合反应性挤塑的反应器的例子包括具有不同的螺杆设计、配置、L/D和压缩比以适合在已知的进料速率下提供规定的平均驻留时间的转速（RPM）操作的单螺杆和双螺杆挤出机系统。其它适当的反应器包括Banbury密炼机、Farrell连续混合机、Buss共捏合机和辊炼机。这些系统在反应性挤出时可以在高于技术上已知的增链剂的T_g和缩聚物的T_g和/或T_m的温度下操作。在反应器中的平均驻留时间可以改变，但是本发明的增链剂与目前可用的其它的增链剂相比只需要短暂的驻留时间。通常，驻留时间范围从大约0.5分钟到大约15分钟。这包括驻留时间从大约1分钟到大约10分钟的实施方案，而且进一步包括驻留时间从大约2分钟到大约7分钟的实施方案。

增链操作可能被塑料成形操作（例如，挤出、模塑和纺丝）跟随着。反应性挤出也可能发生在没有预先配混的初级处理设备之内。作为替代，配混可能被诸如固态聚合之类结束步骤跟随着，而且可能是在介于1和24小时之间（包括从2小时到18小时，而且进一步包括3小时到12小时）的平均驻留时间里在增链剂的T_g以上而且介于缩聚物的T_g和T_m之间的温度下持续操作的任何反应器系统和配置中处理的。适合固态聚合的反应器的例子是技术上众所周知的，而其操作模式包括分批的，半分批的和连续的固态聚合。在一个实施方案中，掺混、一起进料或分开进料是在包括技术上已知的反应性挤出过程和固态聚合过程的适当的阵列在

前面给出的范围内操作而且增链剂可以在其中的一个或两个阶段添加的组合工艺中进行治疗的。

这些处理可能被聚合物回收和造粒阶段跟随着，以便获得适合进一步处理的增链后的缩聚物的小球或颗粒。

因为增链剂提供低EEW，所以它们即使数量非常小也是有效的。在本发明的一些实施方案，增链剂是基于混合物总重量以大约5%(w/w)以下、大约3%(w/w)以下、大约2%(w/w)以下、大约1%(w/w)以下、甚至大约0.5%(w/w)以下的量存在的。这包括增链剂基于混合物的总重量以大约0.01到大约5%(w/w)的量存在的实施方案，而且进一步包括增链剂基于混合物总重量以从大约0.03到4%、或从大约0.05到2.5%(w/w)的量存在的实施方案。它遵从缩聚物可以基于混合物的总重量以高达99.99% (w/w)、99.95%(w/w)、99.5%(w/w)、99%(w/w)、98%(w/w)、97%(w/w)或95%(w/w)的数量存在。

本发明的增链剂与其它增链剂相比提供许多处理优势。例如，缩聚物的预先干燥在增链之前并非是必需的。这在商业上是特别有利的，因为预先干燥由于需要另一个处理步骤和更多的时间将增加再生过程的成本和复杂性。此外，不同于许多目前可用的增链剂，本发明的增链剂不需要为了把反应驱动到预期的程度而添加催化剂或高真空中操作。这将大幅度降低加工成本。因此，在本发明的各种不同的实施方案中，增链的缩聚物实质上没有凝胶粒子，是在不预先干燥缩聚物的情况下生产的，而且是在没有附加的催化剂和/或没有真空操作的情况下通过增链剂和缩聚物在一级传统的设备中起反应生产的。此外，在一些这样的实施方案中，获得的增链后的缩聚物具有与通过固态聚合获得的那些相比类似的或更高的分子量，而且具有与通过固态聚合获得的

那些相比类似的或更好的性质，因此允许用简单的反应性挤出过程代替费用大而且难处理的固态聚合过程。

本发明的增链剂具有已被证明得到提高的恢复或甚至改善再加工的或再生的缩聚物或较低等级的原始缩聚物的性质的能力。增链剂所提供的改进能通过增链后的缩聚物的物理性质与未改性的低等级的原始缩聚物或再加工的或再生的缩聚物的同一性质的比较被直接看到。链延长和分子量增加的效果能用许多不同的方式评估。一些用来评估增延长的通用方法是可以利用毛细管流变测定法、熔体流动指数(MFI)、锥板式流变测定法或平行板流变测定法测定的熔体粘度变化。其它的通用方法基于可以在相对粘度、固有粘度或特性粘度(I.V.) 改变时例如用Ostwald- Fenske或Ubbelohde毛细管粘度计测定的溶液粘度变化。

本发明的增链剂在增加再加工的或再生的缩聚物的分子量方面是非常有效的。这是明显用缩聚物增链之后特性粘度增加证明的。例如，在某些情况下，增链剂可以把增链后的缩聚物的特性粘度增加到再生或再加工之前缩聚物的特性粘度的15%之内，在这种场合特性粘度是依照ASTM D-2857标准测定的。这包括增链后的缩聚物的特性粘度可以增加到再生或再加工之前缩聚物的特性粘度的10%之内的实施方案，而且进一步包括增链后的缩聚物的特性粘度可以增加到再生或再加工之前缩聚物的特性粘度的5%之内的实施方案。

在某些情况下，增链后的缩聚物的特性粘度实际上高于经历再生或再加工之前缩聚物的初始特性粘度。这包括增链后缩聚物的特性粘度相对于再生或再加工前的缩聚物将增加至少2%、至少5%、至少10%、至少20%、至少30%、至少40%、甚至至少50%的实施方案。如上所述，在某些情况下，增链剂可以增加增链后

的缩聚物的特性粘度,而没有任何来自预先干燥缩聚物、催化剂、真空操作或固态聚合步骤的需要。

增链之后缩聚物的粘度增加也可以用毛细管流变测定法测定的熔体粘度度量。例如,在某些情况下中,增链剂可以使用毛细管流变测定法在 100s^{-1} 下测定的增链后的缩聚物的熔体粘度相对于缩聚物的初始后处理熔体粘度增加高达300%。这包括在不需要任何预先干燥缩聚物、催化剂、真空操作或固态聚合步骤的情况下实现熔体粘度的这种增加的实施方案。

增链后缩聚物分子量的增加也通过增链作用发生之后缩聚物的熔体流动指数(MFI)的减少得到证明。例如,在某些情况下,按ASTM-D-1238测定的增链后的缩聚物的熔体流动指数(MFI)可能仅仅是再加工的或再生的缩聚物的MFI或低等级缩聚物的初始MFI的大约60%以下。这包括在不需要任何预先干燥缩聚物、催化剂、真空操作或固态聚合步骤的情况下在熔体掺混过程中实现MFI的这种减少的实施方案。

由于它们提供性质与非再生或非再加工的材料相当的再生或再加工的材料的能力,本发明的增链剂具有能够把更多的再生或再加工的材料并入最终产品的优势。增链剂进一步具有这样的优势,即增链后的缩聚物的机械性能、热性能和冲击性能未受到负面影响,而且在许多情况下某些性能相对于非再生或非再加工的缩聚物还有所提高。

增链剂可以与较低等级的原始缩聚物一起使用,以使这样的缩聚物适合它们在别的情况下不能使用的应用。例如,依照本发明增链的较低等级的缩聚物(例如聚酯)可以具有允许聚合物在更需要的应用中使用的特性粘度。这包括使增链的较低等级的缩聚物的特性粘度通过与增链剂反应增加至少2%、至少5%、至少

10%、至少20%、至少30%、至少40%、甚至至少50%的实施方案。如同在本文中使用的的那样，“较低等级的”缩聚物意味着相对于同一化学家族中的其它等级具有比较低的分子量、在给定的条件下呈现较低的I.V.或较低的熔体粘度（这也导致比同一家族中的其它等级低的物理性质）的树脂等级。

这项发明的应用包括但不限于诸如聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺之类废弃塑料的再生和借助这项发明的反应性挤出或固态聚合工艺获得废弃塑料的掺混物和合金，而将再生材料通过挤出/吹塑制成各种不同的制品的后处理包括但不限于：食品或非食品的小型容器和透明的着色应用、薄膜、涂料、磁带、模塑品、纤维、传送带和其它消费品。

一般地说，这项发明的环氧官能团的低聚的或聚合的增链剂呈现贮藏稳定性、运输安全性、不需要催化剂就能有效地增链、耐水解性和低挥发性。这些增链剂可以采取固体形式、或低粘度液体形式、或易于运输的蜡状形式。

工业的适用性

这项发明的增链剂在各种各样的应用中提供一些利益。这些增链剂在被PET树脂制造商使用的时候在不需要或只需要短暂的固态时间的情况下在单一的反应步骤中提高特性粘度、改善熔体强度、改善与其它类型的塑料的兼容性、由于减少对干燥的需求而有助于处理，而且能充当乙醛净化剂。这些增链剂能在PET的再生中作为用于固态聚合的替代品被用在单一的反应性挤出设备中。配混机能从改善的与其它类型的塑料（例如，其它的聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、等等）兼容性受益。转化器能在吹塑操作中从改善的挤坯吹塑和熔体强度、注坯吹塑、结晶性和韧性获益。在发泡片材方面，由于吸热的发泡剂的反作用，利益可以是期待

的。在工业纺织品方面，使用这些增链剂能改善涂料附着、韧性和熔体强度。在轮胎帘布方面，这些增链剂的使用能提供改善的涂料附着、酸的中和作用和金属配位作用。在薄膜方面，这些增链剂能提供改善的韧性、改善的熔体强度和更高的垂（牵）伸比。对于纤维生产者，本发明揭示的增链剂在使用分散染料、酸性染料或碱性染料的时候能提供改善的抗拉强度和改善的可染性。在某些缩聚物是聚酯的示范实施方案中，增链剂可能包含基于单体的总重量按重量计算大约50%到大约80%的至少一种环氧官能团的（甲基）丙烯酸单体和按重量计算介于大约20%和大约50%之间的至少一种苯乙烯和/或（甲基）丙烯酸单体。

与聚碳酸酯一起使用的时候，这些增链剂也有一些利益。PC树脂制造商能受益于分子量的提高、支化作用剂-缺口敏度和改善的对与PET、PBT、聚酰胺等的合金的兼容性。PC的再生设备能为了工程应用回收CD和数字化视频光盘(DVD)，也可以由于增链剂的清除酸和螯合金属的性质造成混合来源再次研磨的稳定性而获益。PC的配混设备能由于改善了与其它类型的塑料的兼容性和由于高流动性树脂的升级获益。塑料的转化设备能从有助于适合长保压时间模塑的处理、降低对残留潮气的敏感性、用吸热的发泡剂获得发泡的结构部件、适合挤出的改善的熔体强度和降低的对金属(颜料、蜡)的敏感性中受益。在某些缩聚物是聚碳酸酯的实施方案中，增链剂可以基于单体的总重量包含按重量计算大约45%到大约80%的至少一种环氧官能团的（甲基）丙烯酸单体和按重量计算介于大约20%和大约55%之间的至少一种苯乙烯和/或（甲基）丙烯酸单体。

在制造聚酰胺树脂的领域中，这项发明的增链剂提供提高的特性粘度，改善的对与PET、PC、PBT、POM等等的合金的兼容性和尺寸稳定性。就聚酰胺树脂的配混设备而言，这些增链剂改

善对合金的兼容性、使被水解的材料升级和通过减少对预先干燥聚合物的需求有助于处理。这些增链剂允许将PET和PA的混合型地毯废料再生。就PA的转化设备而言，这些增链剂改善纤维的抗断强度、改善涂料对轮胎帘布的附着、改善耐磨性和充当染料偶联剂。在某些缩聚物是聚酰胺的实施方案中，增链剂可以基于单体的总重量按重量计算包含25%到大约55%的至少一种环氧官能团的（甲基）丙烯酸单体和按重量计算介于大约45%和大约75%之间的至少一种苯乙烯和/或（甲基）丙烯酸单体。

在POM树脂的后反应涂饰方面，这些增链剂能充当甲醛净化剂、酸净化剂-工艺助剂，用来控制结晶、在减少热变形和收缩方面提供利益和改善韧性和耐磨性的辅助净化剂和支化作用剂。POM树脂的配混设备能由于它们充当工艺助剂(酸净化剂)、甲醛净化剂、玻璃纤维偶联剂、用于抗冲击改性剂的偶联剂和用于金属(颜料、蜡)的螯合剂的能力受益于这些增链剂。POM树脂的转化设备也由于它们充当工艺助剂和甲醛净化剂的能力和它们改善耐磨性、挤出型材的熔体强度以及油漆和喷镀金属的附着的能力受益于这项发明的增链剂。

对于PBT树脂的制造商，这项发明的增链剂在没有用于合金的固态聚合和兼容化的情况下提高特性粘度。这些增链剂使PBT树脂的配混设备受益于使用成本较低的抗冲击改性剂和降低在处理期间对潮气的敏感性。就PBT树脂的转化设备而言，这些增链剂通过改善熔体粘度充当工艺助剂。在一些实施方案，这些树脂也可以与金属螯合。

在TPU树脂的制造方面，这项发明的增链剂充当用于磁带涂层的交联剂和把潮气损害降到最小的工艺助剂。就TPU树脂的配混设备而言，这些增链剂在醚-酯合金、PVC、NBR等方面提供利益并且充当工艺稳定器和玻璃纤维偶联剂。TPU树脂的转化设备

能受益于边角料/二次粉碎物料的升级、纤维和吹塑膜的改善的熔体强度、改善的对金属和织物的附着和用吸热的化学发泡剂发泡的部件/片材。

本发明将用下面的非限制性的实施例予以更详细的描述。

实施例

增链剂I的制备:

下面用增链剂A-E标注的五种不同的环氧官能团的增链剂是为依照美国专利申请第09/354,350号和美国专利申请第09/614,402号的教导在2加仑自由基连续聚合反应器系统中生产而设计的和制备的。特定的合成条件和增链剂特征参数在下面的表1中给出。下面使用的缩写定义如下: STY = 苯乙烯, BMA = 甲基丙烯酸丁酯, MMA = 甲基丙烯酸甲酯, GMA = 甲基丙烯酸缩水甘油酯。

表1.增链剂

	增链剂A	增链剂B	增链剂C	增链剂D	增链剂E
STY	24.55	32.22	67.78	32.22	67.78
BMA	33.25	-	-	-	-
MMA	17.07	-	-	-	-
GMA	25.13	67.78	32.22	67.78	32.22
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
反应温度 (℃)	171	188	188	210	210
驻留时间 (分钟)	15	18	18	18	18
EEW	565.66	209.72	441.19	209.72	441.19
Efw	36.48	24.20	24.52	12.90	12.52
Efn	8.06	9.92	9.15	6.40	5.51
PDI	4.53	2.44	2.68	1.889	2.273
Mn	4577	2081	4036	1342	2431
Mw	20634	5076	10819	2535	5525
Tg	46	39	67	22	56
极性(作为 氧的%)	21.4	22.9	10.9	22.9	10.9

实施例1.

特性粘度 (I.V.) = 0.75dL/g 的原始的 PET(来自 Eastman Chemical 的 Eastapak 7352) 是在使用和不使用增链剂的情况下通

过单一的挤出步骤处理的。所使用的挤出机是有5个温度区域加上模头的在 T_1 到 $T_n = 280^\circ\text{C}$ 和200RPM下操作的30毫米的双螺杆挤出机。PET是在没有预先干燥的情况下使用的，在处理期间不使用真空，而且不使用催化剂。

依照上述的工艺设计和制备的这项发明的三种增链剂是对照许多技术上已知的主要的增链剂以不同的加入量评估的。在每种情况下，给定数量的增链剂都在混合物以恒定的速率送入挤出机之前借助干掺混与PET粒料预先混合到均匀一致。

最终化合物的I.V.结果在下面的表2中给出。PET在规定的处理步骤期间经历显著的分子量下降，I.V.从处理前的0.750dL/g的开始，下降到挤出后的0.543dL/g。

在所有的情况下，所使用的PET都是来自Eastman的I.V. = 0.75dL/g的原始的Eastapak 7352。

表2.采用PET对增链剂的评估

增链剂	来源	增链剂浓度 (% w/w)	产品I.V. (dL/g)
无	未处理的对照物	0	0.750
无	经过处理的对照物	0	0.543
EPON™ 1001F	Shell	2.5%	0.513
EPON™ 1001F	Shell	5.0%	0.481
环氧化的豆油 (ESO)	CP Hall	2.0%	0.548
ESO	CP Hall	2.5%	0.583
CYRACURE™ UVR6128	Union Carbide	1.5%	0.534
CYRACURE™ UVR6128	Union Carbide	3.0%	0.508
STABAXOL™ KE7426	Bayer	5.0%	0.577
STABAXOL™ P200	Bayer	1.0%	0.581
ERL-4221	Union Carbide	1.5%	0.518
ERL-4221+ ESO(1:1)	Union Carbide	3.0%	0.526
IRGAFOS™ 168	Ciba Specialty Chem.	0.25%	0.521
IRGAFOS™ 168	Ciba Specialty Chem.	0.50%	0.546
IRGAFOS™ 168	Ciba Specialty Chem.	0.75%	0.554

IRGAFOS™ 168	Ciba Specialty Chem.	1.0%	0.558
IRGAFOS™ 168	Ciba Specialty Chem.	2.0%	0.562
增链剂A (实施例1)		2.0%	0.580
增链剂C (实施例1)		2.0%	0.674
增链剂B (实施例1)		2.0%	0.820

在表2和下面其它的表中的缩写定义如下：EPON™ 1001F = 固体双酚A缩水甘油醚环氧树脂、CYRACURE™ UVR6128 = 环酯族环氧树脂、STABAXOL™ KE7426 = 聚合的碳二亚胺。STABAXOL™ P200 = 液态碳二亚胺。ERL-4221 = 环脂族环氧树脂。IRGAFOS™ 168 = (2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。

从这些结果完全清楚地看到在规定的条件下测试的现有技术的任何产品都没有实现显著的链增长。反之，这项发明的三种接受测试的增链剂全部引起材料最终的I.V.出现实质性的增加，即使在2% w/w那样低的增链剂加入量也使它的数值从低于起始的原材料的数值增加到高于起始的原材料的数值。在各自的事产品是实质上凝胶-自由的。

实施例2.

特性粘度(I.V.) = 0.75dL/g的原始的PET (来Eastman Chemical的EASTAPAK™ 7352)是在使用和不使用增链剂的情况下通过单一的挤出步骤处理的。不同区域和模头的温度和挤出机转速是为了使产品的I.V.达到最大值而进行调整的，并且被展示在下面的表3中。

在这种情况下，PET被预先干燥，从最初的水分值0.0947%下降到最后低于设备检测极限的数值。在处理期间不采用真空，而且不使用催化剂。

这项发明的三种增链剂是对照在实施例1中呈现最佳性能的现有技术的增链剂以2% w/w的量进行评估的。在每种情况下，给定数量的增链剂都在把混合物以恒定的速率送入挤出机之前通过干掺混与PET粒料预先混合到均匀一致。

表3.经过干燥的PET的处理

样品ID	增链剂 加入量	挤出机温度 (5个区域&模头, °C)	挤出机转 速 (rpm)	I.V. (dL/g)
原始的 EASTAPAK ™ 7352 PET 天然的	无	未经处理	-	0.750
干燥的 EASTAPAK ™ 7352 PET 天然的	无	260-260-250-245-240-250	220	0.592
干燥的PET (A-1)	2%ESO	260-260-250-245-240-250	220	0.654
干燥的PET (B-1)	2%增链 剂B, 实 施例1	320-290-300-295-290-280	195	0.832
干燥的PET (C-1)	2%增链 剂C, 实 施例1	260-290-300-295-290-280	150	0.724
干燥的PET (D-1)	2%增链 剂A, 实 施例1	290-290-290-290-290-285	160	0.677

最后化合物的特性粘度(I.V.)结果在下面的表3中给出。请注意在规定的处理步骤期间在预先干燥的PET对照物方面显著的分子量下降, I.V.从处理前的0.750dL/g开始, 下降到挤出后的0.592dL/g。

从这些结果清楚地看到在规定的条件下接受测试的现有技术的增链剂仅仅实现非常有限的链延长。反之，这项发明的三种接受测试的增链剂全部引起材料的最终的I.V.实质性的增加，即使以2% w/w那样低的增链剂加入量也使它到数值从低于起始原材料的数值增加到类似于或高于该数值。在任何产品中都没有观察到凝胶。

实施例3.

特性粘度(I.V.) = 0.83dL/g的原始的PET (MELINAR™ Laser C B95A, DuPont Chemical Company)是用Brabender塑度记录仪处理的。PET在260°C和280°C的温度下以50rpm的恒定速度处理10分钟。PET是在处理期间没有预先干燥、催化剂或真空的情况下被使用的。

依照上述工艺设计和制备的这项发明的三种增链剂(B、D和E)是在两个温度(260°C和280°C)和两个剂量水平(0.5和2.0%,作为混合物中的w/w)下评估的。在每种情况下，给定数量的增链剂都在掺混物被送入混合室之前使用线材混合器(Strand Mixer)预先混合到均匀一致。扭矩随时间变化曲线的实例被展示在图1中。感兴趣的数值是熔融前的最大扭矩[Max.Torque,英寸磅(IP)]、达到最大扭矩的时间和在三分钟(Torque-1)、五分钟(Torque-2)和七分钟(Final Torque)的扭矩。在这组实验中，扭矩与熔体粘度直接相关，后者与它的分子量相关。换言之，为了搅拌高分子量的PET材料，需要较大的扭矩。

熔融前的最大扭矩[Max.Torque,英寸磅(IP)]、达到最大扭矩的时间和在三分钟(Torque-1)、五分钟(Torque-2)和七分钟(Final Torque)的扭矩针对按前面讨论过的温度和剂量水平改性的和未改性的PET样品被记录在下面的表4中。从这些结果清楚地看到这

项发明的接受测试的三种增链剂全部引起在反映聚合物分子量增加的PET样品混合所需要的扭矩方面显著增加。最大扭矩随着改性水平和反应温度增加。在三分钟、五分钟和七分钟的扭矩增加也随着改性水平增加，但随着温度减少。在任何产品中都没有观察到凝胶。

在所有的情况下，所使用的PET都是来自DuPont的I.V. = 0.83dL/g的原始的MELINAR™ Laser C B952。

表4.增链剂的评估

增链剂	水平 (%)	温度 (°C)	扭矩 (IP)				
			最大	达到最大的时间	3分钟	5分钟	7分钟
无	0	260	NA	NA	10.52	5.54	2.51
无	0	280	NA	NA	7.66	2.20	2.86
B	0.5	260	68.07	1.37	38.41	19.71	12.45
B	0.5	280	59.09	1.03	15.58	4.71	4.49
B	2	260	169.49	1.53	107.32	67.94	47.26
B	2	280	219.52	1.07	86.33	44.40	37.36
D	0.5	260	71.32	1.50	43.74	19.98	12.01
D	0.5	280	50.16	1.17	17.86	6.38	1.85
D	2	260	172.30	1.70	110.09	64.99	46.29
D	2	280	175.47	1.17	63.40	32.16	25.78
E	2	280	61.20	1.50	39.39	15.71	8.67

实施例4.

特性粘度(I.V.) = 0.83dL/g的原始的PET (MELINAR™ Laser C B95A, DuPont Chemical Company)是用由100毫升的混合室组成的Brabender塑度记录仪处理的。PET在280℃下以50rpm的恒定速度处理10分钟。PET是在处理期间不采用预先干燥、催化剂或真空的情况下被使用的。

这项发明的依照上述工艺设计和制备的在实施例3中呈现最佳性能的一种增链剂(B)是对照两种现有技术的增链剂在280℃下以2% w/w的加入量评估的。在每种情况下,给定数量的增链剂都在把混合物送入混合室之前用线材混合器与PET预混到均匀。扭矩随时间变化曲线的实例被展示在图2中。感兴趣的数值是熔融前的最大扭矩[Max.Torque,英寸磅(IP)]、达到最大扭矩的时间和在三分钟(Torque-1)、五分钟(Torque-2)和七分钟(Final Torque)的扭矩。在这组实验中,扭矩直接与掺混物粘度相关,后者与聚合物的分子量相关。换言之,为了搅拌高分子量的PET材料,需要较大的扭矩。

熔融前的最大扭矩[Max.Torque,英寸磅(IP)]、达到最大扭矩的时间和在三分钟(Torque-1)、五分钟(Torque-2)和七分钟(Final Torque)的扭矩针对按上述条件改性的和未改性的PET样品被记录在下面的表5中。从这些结果清楚地看到采用现有技术的增链剂在典型的不足5分钟的处理期间没有显著的链延长发生。一方面,这项发明的增链剂B在混和增链的PET所需要的扭矩方面引起显著的增加。

在所有的情况下,所用的PET都是DuPont供应的I.V. = 0.83dL/g的原始的MELINAR™ Laser C B952。

表5.增链剂的评估

增链剂	水平 (%)	温度 (°C)	扭矩 (IP)				
			最大	达到最大的 时间	3分钟	5分钟	7分钟
对照物 (无)	0	280	NA	NA	7.66	2.20	2.86
B(这项 发明)	2	280	219.52	1.07	86.33	44.40	37.36
TGIC	2	280	35.95	7.00	11.57	16.55	35.95
EPON 1007	2	280	19.40	3.30	18.70	7.96	3.70

实施例5.

在实施例1和2中描述的双螺杆挤出机被用来在有和没有这项发明的增链剂B的情况下在300°C处理聚碳酸酯(来自Bayer的MAKROLON 2508)。聚碳酸酯和增链剂B被干掺混到均匀,然后被送入挤出机。采用三种不同的增链剂浓度。在任何实施例中都不采用预先干燥、真空或催化剂。经过处理的聚碳酸酯的熔体流动指数(MFI)是用塑度计以每1.2公斤300°C测定的。可比的结果在表6中给出。经过处理的聚碳酸酯与未经处理的对照物相比MFI的增加是分子量下降引起的。MFI的这种增加被使用0.5% w/w的增链剂B压倒。较高水平的增链剂在增加依据MFI的减少判断的分子量方面更有效。

表6. 聚碳酸酯中的增链剂

增链剂	用量水平,%	机头压力, psi	扭矩	MFI, 300°C /1.2kg/10min	MFI, % 变化
无(对照物)	未处理	-	-	14.6	-
无(对照物)	-	500	60%	15.7	7.5
B(实施例1)	0.5	580	60%	14	-4.1
B(实施例1)	1.0	620	62%	11.7	-19.9
B(实施例1)	2.0	560	58%	10.3	-29.5

实施例6.

在实施例1和2中描述的双螺杆挤出机被用来通过与加入量按重量计算为1和2wt%的这项发明的增链剂B干混处理四种不同等级的PET。不采用预先干燥、真空或催化剂。由此产生掺混物的熔体粘度用毛细管粘度计在280°C和两种不同的剪切速率下与包含增链剂的对照物的熔体粘度进行比较。在表7中给出的结果表明在这项发明的增链剂的两个水平下都在熔体粘度方面有显著的增加。以 1000s^{-1} 获得的熔体粘度值表明这项发明的增链材料的剪切变稀得到增强。

表7.在PET中增链剂的评估

所用的PET	增链剂B的水平, wt%	熔体粘度 (Pa-sec) @100s ⁻¹	熔体粘度 (Pa-sec) @1000s ⁻¹	熔体粘度的变化 (Pa-sec)
DAK 5122C	0(对照物)	110	99	11
	1.0%	159	89	70
	2.0%	176	63	113
KOSA 3302	0(对照物)	89	80	9
	1.0%	190	118	72
	2.0%	183	81	102
DAK Laser Plus	0(对照物)	122	114	8
	1.0%	238	128	110
	2.0%	160	73	87
EASTAPAK 7352	0(对照物)	89	71	18
	1.0%	161	101	60
	2.0%	179	78	101

增链剂II的制备:

下面用增链剂F和G标注的两种不同的环氧官能团的增链剂是为依照美国专利申请第09/354,350号的教导在2加仑自由基连续的聚合反应器系统中按连续循环模式操作设计和制备的。特定的合成条件和增链剂的特征参数在下面的表8中给出。下面使用的缩写定义如下: STY = 苯乙烯, BMA = 甲基丙烯酸丁酯, MMA = 甲基丙烯酸甲酯, GMA = 甲基丙烯酸缩水甘油酯。

表8.增链剂合成II

	增链剂F	增链剂G
给CSTR的新鲜进料		
STY	90.70	47.08
MMA	0.98	1.00
GMA	5.1	48.77
Aromatic-100	0.97	1.77
DTBP	2.25	1.38
处理条件		
再循环/新鲜进料	10/90	20/80
反应温度 (°C)	240	193
驻留时间 (分钟)	12	15
清理/再循环	20/80	10/90
产品特征		
EEW	2800	285
Efw	1	25.8
Efn	0.5	9.7
PDI	1.9	2.7
Mn	1500	2700
Mw	2900	7300
Tg	56	52
极性 (作为氧的%)	2.1	17.3

实施例7. 适合特定的增强型应用的瓶子等级的经过处理的PET的受控的链延长

包含98到99.7份低特性粘度(I.V.) = 0.8dL/g的原始的PET(来自Eastman Chemicals的Eastapak 9921 W)的组合物先与0.3到2.0份这项发明的增链剂G干混,然后通过单一的挤出步骤进行处理。所使用的挤出机是在 $T = 290^{\circ}\text{C}$ 和200RPM下操作的Maris-30同向旋转的30毫米双螺杆挤出机。在处理期间不采用真空,而且不使用催化剂。

特定的配方是为把最后产品的I.V.提高到在更需要的应用中使用必不可少的典型水平而设计的,因此允许这个最初I.V.较低的降级的给料被用在由于它们的低性能在其它情况下不易接近的那种应用中。

最后的化合物的特性粘度(I.V.)结果是采用根据ASTM D4603-86改编的方法使用Ubbelholde粘度计系列1和60/40(% w/w)的酚/1,1,2,2-四氯乙烷作为溶剂测定的。结果在下面的表9中给出。在I.V.方面大的增加被观察到,从而允许在先前只有用初始I.V.高得多的PET树脂才能实现的应用中使用相应的增链的等级。

表9. 从低I.V.等级开始增链的PET的增强型应用

配方	产品I.V. (dL/g)	典型应用	应用需要的I.V.范围 (dL/g)
未经处理的PET (Estapak 9921 W)	0.8	——	——
经过处理的PET (Estapak 9921 W)	0.625	定长短纤维、长丝	0.62-0.64
PET(Estapak 9921 W) +0.3%增链剂G	0.683	片材和磁带	0.65-0.72
PET(Estapak 9921 W) +0.5%增链剂G	0.705	非食品瓶子	0.72-0.74
PET(Estapak 9921 W) +1.0%增链剂G	0.776	(1)常规包装捆带; (2)矿泉水饮料瓶; (3)CSD饮料瓶	0.75-0.80 0.78-0.82 0.82-0.85
PET(Estapak 9921 W) +1.5%增链剂G	0.996	高张力捆带	0.90-0.95
PET+2.0%增链剂G	太高无法测量	——	——

从这些结果可以看到通常在要求较低的纤维应用中使用的典型的低I.V.等级的PET在用大约0.3%的增链剂G配制的时候能被用在片材和磁带应用中，在用大约0.5%的增链剂G配制的时候能被用在非食品瓶子应用中，在用大约1.0%的增链剂G配制的时候能被用在多用途包装传送带和包括CSD瓶子在内的食品等级

瓶子中，在用大约1.5%的增链剂G配制的时候能被用在高张力传送带应用中。

增链剂的预先稀释物I的制备：

为了在诸如注塑和单螺杆挤出操作之类按惯例实现不充分的混合的处理步骤中促进这项发明的增链剂的混合，几种预先稀释物(PD)通过把20到60份增链剂G与80到40份不同的适当的稀释剂混合被制成。关于这些预先稀释物的描述在下面的表10中给出。

表10.增链剂的预先稀释物

	PD O	PD P	PD Q	PD R	PD S	PD X	PD Y	PD Z
增链剂G (%)	60	60	60	50	50	20	20	20
稀释剂 (%)	40	40	40	50	50	80	80	80

实施例8. 在注塑中的应用

包含预先干燥过的或未被干燥的98到99.5份高I.V.的原始PET(来自Eastman Chemical的I.V. = 0.75的Eastapak EN - 001) 组合物先与0.5到2份包含不同数量的这项发明的增链剂G的几种预先稀释物混合，然后通过单一的注塑步骤进行处理。注塑是在配备了28毫米注射螺杆的合模力为50公吨的在T = 280℃下操作的Boy50注塑机中完成的。在处理期间不采用真空，而且不使用催化剂。

这样获得的模塑品的机械性能的对比结果在下面的表11中给出。

表11. 用于注塑应用的增链PET的对比评估

配方		PET 对照 I.V. =0.7 5	PRT + PD- P 0.5 %	PRT + PD- P 1.0 %	PRT + PD- Q 0.5 %	PRT + PD- Q 1.0 %	PRT + PD- R 0.6 %	PRT + PD- R 1.2 %	PRT + PD- S 0.6 %	PRT + PD- S 1.2 %	PRT + PD- O 1.0 %	PRT + PD- P 1.0 %	PRT + PD- R 2.0 %	PRT + PD- S 2.0 %	
PET被 预先干燥		是	是	是	是	是	是	是	是	是	否	否	否	否	
水分含量(%)*		<0.0 5	<0.0 5	<0.0 5	<0.0 5	<0.0 5	<0.0 5	<0.0 5	<0.0 5	<0.0 5	>1.0	>1.0	>1.0	>1.0	
物理 性质	测试 方法	单位													
弯曲 模量	ASTM D790	MPa	2497	2510	2497	2538	2497	2559	2566	2476	2510	2579	2566	2593	2559
弯曲 强度	ASTM D790	MPa	82.1	82.1	82.4	82.1	82.1	84.8	83.4	81.4	81.4	85.5	85.5	85.5	84.1
Izod缺 口冲 击强 度	ASTM D256	J/m	37.4	42.7	37.4	37.4	37.4	32.0	37.4	26.7	37.4	21.4	26.7	21.4	16.5
屈服 拉伸 强度	ASTM D638	MPa	51.3	53.7	53.7	51.9	52.6	53.6	53.2	52.8	52.2	53.9	54.3	55.2	54.1
屈服 延伸 率	ASTM D638	%	3.5	3.8	3.6	3.6	3.6	3.7	3.6	3.5	3.6	3.5	3.7	3.7	3.5
杨氏 模量	ASTM D638	MPa	2234	2379	2462	2414	2448	2497	2497	2483	2483	2352	2317	2386	2366

*水分分析是在OmniMark Mark II型失重分析仪中完成的。

实施例9. 原始的、再加工或再生的I.V.非常低的给料在注塑中的应用

包含97到99份预先干燥的或部分地预先干燥的低I.V.的原始的PET(来自Eastman Chemical的I.V. = 0.58的Eastapak EN-058)的组合物先与1到3份包含不同数量的这项发明的增链剂G的几种预先稀释物混合, 然后通过单一的注塑步骤进行处理。注塑是在与实施例8相同的条件下完成的。

这样获得的模塑品的机械性能的对比结果在下面的表12中给出。

表12. 用于注塑应用的增链的PET的对比评估

配方	PET 对照I.V. =0.58	PRT+ PD-O 1.0%	PRT+ PD-O 1.5%	PRT+ PD-Q 1.0%	PRT+ PD-Q 1.5%	PR T+ PD -R 1.2 %	PR T+ PD -R 1.8 %	PR T+ PD -S 1.2 %	PR T+ PD -S 1.8 %	PR T+ PD -R 2.0 %	PRT+ PD-R 3.0%	PR T+ PD -S 2.0 %	PR T+ PD -S 3.0 %
PET 被 预先 干燥	是	是	是	是	是	是	是	是	是	是	部分	部分	部分
水分 含量 (%)*	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0. 05	<0. 05	<0. 05	<0. 05	0.0 75	0.075	0.0 75	0.0 75
物理 性质	测试 方法	单 位											

弯曲模量	AST M D790	M P a	2531	2545	2497	2517	2448	256 6	255 2	258 6	257 2	252 4	2490	251 0	252 4
弯曲强度	AST M D790	M P a	83.4	84.1	83.6	80.7	78.6	82. 8	80. 7	82. 1	82. 1	83. 4	82.1	81. 4	82. 1
Izod缺口冲击强度	AST M D256	J/ m	10.7	16.0	16.0	10.7	26.7	21. 4	26. 7	21. 4	26. 7	25. 1	21.4	29. 9	29. 9
屈服拉伸强度	AST M D638	M P a	53.0	53.7	54.1	53.5	52.1	53. 8	53. 5	53. 7	53. 4	53. 2	53.2	52. 0	52. 2
屈服延伸率	AST M D638	%	3.7	3.6	3.6	3.5	3.5	3.6	3.6	3.8	3.6	3.7	3.5	3.5	3.5
杨氏模量	AST M D638	M P a	2379	2338	2400	2386	2366	250 3	245 5	242 1	240 7	244 1	2462	237 9	241 4

*水分分析是在OmniMark Mark II型失重分析仪中完成的。

部分干燥是到 $0.075\% \pm 0.025\%$

实施例10、在PC注塑中的应用

包含98.8到99.4份分预先干燥到水分不足0.02%的原始的聚碳酸酯(来自GE Plastics的Lexan 141)的组合物先与0.6到1.2份包含50%的这项发明的增链剂G的预先稀释物R和S混合, 然后通过单一的注塑步骤进行处理。注塑是在配备了28-mm注射螺杆的合模力为50公吨的在 $T = 300^{\circ}\text{C}$ 下操作的Boy50注塑机中完成的。在处理期间不使用真空, 而且不使用催化剂。

这样获得的模塑品的机械性质的对比结果在下面的表13中给出。

表13. 用于注塑应用的增链的PC的对比评估

	配方		PC对照物	PC+PD-R0.6%	PC+PD-R1.2%	PC+PD-S0.6%	PC+PD-S1.2%
	PC被预先干燥		是	是	是	是	是
	水分含量 (%) *		<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
物理性质	测试方法	单位					
弯曲模量	ASTM D790	MPa	2441	2455	2455	2421	2462
弯曲强度	ASTM D790	MPa	97.2	97.9	99.3	97.9	99.3
Izod缺口冲击强度	ASTM D256	J/m	875.4	907.5	912.8	912.8	902.1
屈服拉伸强度	ASTM D638	MPa	61.3	62.1	61.9	61.2	62.5
屈服延伸率	ASTM D638	%	6.0	6.2	6.0	5.9	6.3
杨氏模量	ASTM D638	MPa	2455	2414	2469	2476	2441

**水分分析是在OmniMark Mark II型失重分析仪中完成的。
部分干燥到0.02% ± 0.005%

实施例11. 低I.V.给料在注坯模塑PET瓶子中的应用

这个实施例说明在这项发明的增链剂的帮助下, I.V.低于0.75的PET树脂能成功地被注塑成可接受的型坯, 然后被吹塑成具有类似于通常用这种应用需要的I.V.较高的树脂(I.V.>0.8)制成的瓶子的性质的大瓶子。为了说明这种应用, 包含99.5份I.V. = 0.73的原始的PET(来自Kosa的K3301)的注坯吹塑组合物被预先干燥到水分不足0.02%, 与0.5份这项发明的增链剂G和0.5份Master

Batch S(包含50%的增链剂G)混合, 然后通过单一的注塑步骤被加工成标准的2公升瓶子型坯(PRE-0246C)。这些配方和注塑条件在下面的表14中给出。高I.V. = 0.84的PET树脂(来自Wellman的61802)被用来作为对比的对照物。

表14.用增链的低I.V.PET注塑PET瓶子型坯

配方	PET-1 I.V.=0.84 对照物	PET-2 I.V.=0.73 对照物	PET-2 + 0.5% 增链剂G	PET-2 + 0.5% PD-S
注塑机	Arburg 420 C	Arburg 420 C	Arburg 420 C	Arburg 420 C
型坯#	PRE-0246C	PRE-0246C	PRE-0246C	PRE-0246C
型坯重量 (g)	48 ± 0.5	48 ± 0.5	48 ± 0.5	48 ± 0.5
机筒温度				
注道 (°C)	270	199	229	200
区域1 (°C)	271	225	250	225
区域2 (°C)	271	279	280	280
区域3 (°C)	271	280	280	280
注射变量				
注射压力1 (bar)	500	700	700	700
注射压力2 (bar)	500	700	700	700
注射时间 (sec)	5.35	3.26	3.25	3.25
第一注射速度(ccm/sec)	16.0	12.0	12.0	12.0
第二注射速度(ccm/sec)	12.0	12.0	12.0	12.0
保压				

转变点 (ccm)	13.0	13.0	13.0	13.0
第一保压压力 (bar)	450	450	450	450
第二保压压力 (bar)	525	525	525	525
第三保压压力 (bar)	200	200	200	200
第四保压压力 (bar)	150	150	150	150
第一保压时间 (sec)	0.0	0.0	0.0	0.0
第二保压时间 (sec)	3.5	3.5	3.5	3.5
第三保压时间 (sec)	5.0	7.0	7.0	7.0
第四保压时间 (sec)	2.0	2.0	2.0	2.0
持续冷却时间 (sec)	21.0	50.0	50.0	50.0
剂量				
圆周速度 (m/min)	10.0	6.0	8.0	6.0
返压 (bar)	30.0	15.0	15.0	15.0
剂量体积 (ccm)	47.0	47.0	47.0	47.0
测量剂量时间 (sec)	6.5	32.0	39.0	33.7
缓冲 (ccm)	5.79	4.73	4.39	4.58
调整数据				
循环时间 (sec)	42.3	71.4	74.0	74.3

上述是在100℃和60psi压力下自由吹塑成形(FB)的。这样获得的自由吹塑成形的瓶子的对比结果展示在下面的表15中。

表15. 在自由吹塑中增链的PET的对比评估

配方	PET - 1 对照物	PET - 2 对照物	PET - 2+ 0.5%增链剂G	PET - 2+ 0.5% PD - S
未处理的树脂的I.V.	0.840	0.722	0.722	0.722
型坯的I.V.	0.774	0.680	0.690	0.706
FB膜泡结晶度(%)	24.5	23.2	22.4	22.5
表面应变	7.6	9.79	10.95	10.76
FB体积 (cc)	1842.3	2665.4	2595.9	2721.7

实施例12. 原始的、再生的或再加工的低I.V.给料在片材挤出中的应用

为了说明这项发明的增链剂提高严重降级的缩聚物树脂的性能的能力，I.V. = 0.8的原始的共聚聚酯树脂(来自Eastman Chemical的Estar EN001)首先在不干燥的情况下用L/D = 40的同向旋转的27毫米双螺杆挤出机(Leistritz Micro 27)挤塑。由此产生的I.V. = 0.715的材料(CoPE-1stPass)被造粒并且被用来制作包含97到99.5份随后被预先干燥到水分不足0.01%并且与0.5到3份预先稀释物X、Y和Z(每种都包含20%的这项发明的增链剂G)混合的CoPE-1stPass的片材组合物。然后，组合物在机筒各区域的温度分布介于供料装置处的225°C、最后区域处的300°C和模头处的235°C之间在25mmHg真空下操作的装配了7英寸平片模头的同一27毫米挤出机中进行处理。1stPass CoPE树脂也在同样的条件下被加工成片材，并且被用作对照物。特性粘度和机械性能如同前面描述的那样测定，熔体粘度是在按剪切速率扫描模式在0.5毫米间隙下操作的有40毫米平行板配置的Rheometrics Scientific SC-5000中测定的。

由此产生的片材产品表现出被提高的I.V.和较高的流变性能和机械性能。片材产品还呈现得到改善的表面外观、小得多的妨碍和降低对它自身的摩擦系数的趋势。后者在将片材卷起和叠放和需要低粘连的片材应用中是极为重要的。

初始的和最后的I.V.的对比结果在表16中给出。这样获得的挤出片材的机械性能、流变性能和表面性质在下面的表17中给出。

表16.适合片材挤出应用的从降级的给料增链的聚酯共聚物的I.V.对比评估

配方	CoPEI st Pass 对照物	CoPEI st Pass+ 1.0% PD-X	CoPEI st Pass+ 2.0% PD-X	CoPEI st Pass+ 1.0% PD-Y	CoPEI st Pass+ 2.0% PD-Y	CoPEI st Pass+ 1.0% PD-Z	CoPEI st Pass+ 2.0% PD-Z	CoPEI st Pass+ 3.0% PD-Z
增链剂G的 浓度(%)	0.0	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4	0.6
处理前 I.V.(dL/g)	0.715	0.715	0.715	0.715	0.715	0.715	0.715	0.715
处理后 I.V.(dL/g)	0.558	0.657	0.773	0.689	0.725	0.662	0.673	0.722

表17.适合片材挤出应用的从降级的给料增链的聚酯共聚物的流变性能、机械性能和表面性质对比

配方		CoPE 1 ST Pass 对照物	CoPE 1 ST Pass+ PD-X 0.5%	CoPE 1 ST Pass+ PD-Y 1.0%	CoPE 1 ST Pass+ PD-Y 2.0%	CoPE 1 ST Pass+ PD-Z 2.0%	CoPE 1 ST Pass+ PD-Z 3.0%	
增链剂G的浓度 (%)		0.0	0.1	0.2	0.4	0.4	0.6	
处理前 I.V.(dL/g)		0.715	0.715	0.715	0.715	0.715	0.715	
处理后 I.V.(dL/g)		0.558	N/a	0.689	0.725	0.673	0.772	
物理性质	测试方法	单位						
280 ℃ -0.1/s ec下的熔 体粘 度	平行 板流 变仪	Pa-sec	105	108	168	724	149	96
280 ℃ -1/se c下	平行 板流 变仪	Pa-sec	94	95	138	622	121	78

的熔 体粘 度								
280 ℃ -10/s ec下 的熔 体粘 度	平行 板流 变仪	Pa-sec	65	78	112	445	84	62
片材 厚度		mm	0.33-0.42	0.38	0.28	0.22	0.38	0.22-0.30
断裂 拉伸 强度	ASTM D638	MPa	43.5	43.1	53.1	42.2	57.3	67.8
断裂 延伸 率	ASTM D638	%	571	560	536	552	495	333
模量	ASTM D638	MPa	932	836	1022	880	1002	1102
对自 己的 摩擦 系数		—	0.5687	0.4097	N/a	0.5528	N/a	0.3251

实施例13. 在回收再生的或再加工的超低I.V.给料中的应用

为了说明这项发明的增链剂提高被严重降级的回收的或再加工的缩聚物树脂的性能的能力，98份回收的最低等级的I.V. = 0.40的PET(R-PET)树脂被干燥到水分不足0.02%，然后与2份这项发明的增链剂G混合。然后，这种组合物在按280℃和150RPM操作的同向旋转的WP30毫米双螺杆挤出机(L/D = 36)中进行处理。不使用真空或催化剂。产品在不同剪切速率下的熔体粘度是对照未改性的对照物的熔体粘度用Kayeness Calaxy LCR6000毛细管流变仪测定的。对比结果在表18中给出。来自实施例2的I.V. = 0.73的原始的PET树脂(来自Kosa的3302)已作为基准被添加进去。

表18.增链后回收的聚酯的流变性能对比

	配方		R-PET 对照物 I.V.=0.4	R-PET对 照物+2% 增链剂G	原始的 PET I.V.=0.73
物理性质	测试方法	单位			
在280℃ - 100/sec下的 熔体粘度	毛细管流 变仪	Pa-sec	16	71	89
在280℃ - 1000/sec下 的熔体粘度	毛细管流 变仪	Pa-sec	14	28	80

实施例14. 在热塑性聚氨酯中的应用

为了说明这项发明的增链剂提高不同系列的缩聚物树脂的性能的能力，98.5到99.5份聚醚型热塑性聚氨酯(来自BASF的

Elastolan 1185)如同每个制造商推荐的那样先干燥，然后与0.5到1.5份这项发明的增链剂G混合。然后，用在200℃和150RPM下操作的与实施例13所用者相同的挤出机处理这些组合物。不使用真空或催化剂。产品的熔体粘度如同在实施例13中描述的那样是按不同的剪切速率对照未改性的对照物测定的。对比结果在表19中给出。

表19.增链后热塑性聚氨酯的流变性能对比

	配方		TPU 对照物	TPU 对照物 +0.5% 增链剂G	TPU 对照物 +1.0% 增链剂G	TPU 对照物 +1.5% 增链剂G
	测试 方法	单位				
在200℃ - 100/sec下的 熔体粘度	毛细 管流 变仪	Pa-sec	453	540	659	750
在200℃ - 200/sec下的 熔体粘度	毛细 管流 变仪	Pa-sec	455	482	589	656
在200℃ - 500/sec下的 熔体粘度	毛细 管流 变仪	Pa-sec	376	373	448	491
在200℃ - 1000/sec下的 熔体粘度	毛细 管流 变仪	Pa-sec	281	283	331	363

实施例15.在聚醚中的应用

为了说明这项发明的增链剂提高不同系列缩聚物树脂的性能的能力, 98.5到99.5份聚醚酯弹性体(来自DuPont的Hytrel 5556)如同每个制造商推荐的那样先干燥, 然后与0.5到1.5份这项发明的增链剂G混合。然后, 用在240℃和150RPM下操作的与实施例13所用者相同的挤出机处理这些组合物。不使用真空或催化剂。产品的熔体粘度如同在实施例13中描述的那样是按不同的剪切速率对照未改性的对照物测定的。对比结果在表20中给出。

表20.增链后聚醚酯弹性体的流变性能对比

物理性质	配方		TEE 对照物	TEE 对照物 +0.5% 增链剂G	TEE 对照物 +1.0% 增链剂G	TEE 对照物 +1.5% 增链剂G
	测试 方法	单位				
在240℃ - 100/sec下的熔 体粘度	毛细管 流变仪	Pa-sec	155	419	862	1173
在240℃ - 200/sec下的熔 体粘度	毛细管 流变仪	Pa-sec	158	339	614	776
在240℃ - 500/sec下的熔 体粘度	毛细管 流变仪	Pa-sec	142	247	389	459
在240℃ - 1000/sec下的 熔体粘度	毛细管 流变仪	Pa-sec	119	189	274	314

实施例16.在PETG中的应用

为了说明这项发明的增链剂提高不同系列缩聚物树脂的性能的能力，98.5到99.5份PETG(来自Eastman Chemical的Estar 6763)如同每个制造商推荐的那样先干燥，然后与0.5到1.5份这项发明的增链剂G混合。然后，用在230℃和150RPM下操作的与实施例13所用者相同的挤出机处理这些组合物。不使用真空或催化剂。产品的熔体粘度如同在实施例15中描述的那样是按不同的剪切速率对照未改性的对照物测定的。对比结果在表21中给出。

表21.增链后PETG的流变性能对比

	配方		PETG 对照物	PETG 对照物 +0.5% 增链剂G	PETG 对照物 +1.0% 增链剂G	PETG 对照物 +1.5% 增链剂G
物理性质	测试 方法	单位				
在230℃ - 100/sec下的 熔体粘度	毛细管 流变仪	Pa-se c	916	1547	1832	2401
在230℃ - 200/sec下的 熔体粘度	毛细管 流变仪	Pa-se c	825	1261	1429	1762
在230℃ - 500/sec下的 熔体粘度	毛细管 流变仪	Pa-se c	629	854	933	1086

在230℃ - 1000/sec下的 熔体粘度	毛细管 流变仪	Pa-sec c	459	582	628	711
-------------------------------	------------	-------------	-----	-----	-----	-----

实施例17.在PBT中的应用

为了说明这项发明的增链剂提高不同系列缩聚物树脂的性能的能力，98.5到99.5份聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT Ticona Celanex 2002)如同每个制造商推荐的那样先干燥，然后与0.5到1.5份这项发明的增链剂G混合。然后，用在260℃和150RPM下操作的与实施例13所用者相同的挤出机处理这些组合物。不使用真空或催化剂。产品的熔体粘度如同在实施例13中描述的那样是按不同的剪切速率对照未改性的对照物测定的。对比结果在表22中给出。

表22.增链后PBT的流变性能对比

	配方		PBT 对照物	PBT 对照物 +0.5% 增链剂G	PBT 对照物 +1.0% 增链剂G	PBT 对照物 +1.5% 增链剂G
物理性质	测试 方法	单位				
在 260 °C - 100/sec 下的 熔体粘度	毛细管 流变仪	Pa-sec	118	254	638	1279
在 260 °C - 200/sec 下的	毛细管 流变仪	Pa-sec	138	255	486	880

熔体粘度						
在 260 °C - 500/sec 下的 熔体粘度	毛细管 流变仪	Pa-sec	141	221	332	543
在 260 °C - 1000/sec 下的 熔体粘度	毛细管 流变仪	Pa-sec	124	176	245	381

实施例18.在碳酸酯/聚酰胺掺混物中的应用

为了说明这项发明的增链剂提高不同系列的缩聚物树脂的性能的能力，98.5到99.5份包含80%聚碳酸酯(来自Bayer的Makrolon 2608)和20%聚酰胺 6(来自BASF的Ultramid B3)的掺混物如同每个制造商推荐的那样先被分别干燥，然后与0.5到1.5份这项发明的增链剂G干混。然后，用在285°C和150RPM下操作的与实施例13所用者相同的挤出机处理这些组合物。不使用真空或催化剂。产品的熔体粘度如同在实施例13中描述的那样是按不同的剪切速率对照未改性的对照物测定的。对比结果在表23中给出。

表23.增链后PC/PA掺混物的流变性能对比

	配方		PC/PA	PC/PA	PC/PA	PC/PA
	测试方法	单位	对照物	对照物 +0.5% 增链剂 G	对照物 +1.0% 增链剂 G	对照物 +1.5% 增链剂 G
物理性质						
在285℃ - 100/sec下的熔体 粘度	毛细管 流变仪	Pa-sec	205	81	150	134
在285℃ - 200/sec下的熔体 粘度	毛细管 流变仪	Pa-sec	129	117	160	130
在285℃ - 500/sec下的熔体 粘度	毛细管 流变仪	Pa-sec	89	137	158	132
在285℃ - 1000/sec下的熔 体粘度	毛细管 流变仪	Pa-sec	79	121	145	139

实施例19.在聚碳酸酯/聚酯掺混物中的应用

为了说明这项发明的增链剂提高不同系列的缩聚物树脂的性能的能力，98.5到99.5份包含80%聚碳酸酯(来自Bayer的Makrolon 2608)和20%聚对苯二甲酸丁二醇酯(来自Ticona

Celanex的1600A)的混合物如同每个制造商推荐的那样先被分别干燥,然后与0.5到1.5份这项发明的增链剂G干混。然后,用在285℃和150RPM下操作的与实施例13所用者相同的挤出机处理这些组合物。不使用真空或催化剂。产品的熔体粘度如同在实施例13中描述的那样是按不同的剪切速率对照未改性的对照物测定的。对比结果在表24中给出。

表24.增链后PC/PBT掺混物的流变性能对比

	配方		PC/PBT 对照物	PC/PBT 对照物 +0.5% 增链剂 G	PC/PBT 对照物 +1.0% 增链剂 G	PC/PBT 对照物 +1.5% 增链剂 G
	物理性质	测试 方法	单位			
在285℃ - 100/sec下的熔体 粘度	毛细管 流变仪	Pa-sec	142	202	330	227
在285℃ - 200/sec下的熔体 粘度	毛细管 流变仪	Pa-sec	156	221	305	228
在285℃ - 500/sec下的熔体 粘度	毛细管 流变仪	Pa-sec	156	213	264	210
在285℃ - 1000/sec下的熔 体粘度	毛细管 流变仪	Pa-sec	142	185	210	186

实施例20.在聚酯/聚酰胺掺混物中的应用

为了说明这项发明的增链剂提高不同系列的缩聚物树脂的性能的能力，98.5到99.5份包含80%聚对苯二甲酸丁二醇酯(来自Ticona Celanex的1600A)和20%聚酰胺6(来自BASF的Ultramid B3)的混合物如同每个制造商推荐的那样先被分别干燥，然后与0.5和1.0份这项发明的增链剂G干混。然后，用在260℃和150RPM下操作的与实施例13所用者相同的挤出机处理这些组合物。不使用真空或催化剂。产品的熔体粘度如同在实施例13中描述的那样是按不同的剪切速率对照未改性的对照物测定的。对比结果在表25中给出。

表25.增链后PBT/PA掺混物的流变性能对比

	配方		PBT/PA 对照物	PBT/PA 对照物 +0.5% 增链剂G	PBT/PA 对照物 +1.0% 增链剂G
物理性质	测试 方法	单位			
在260℃ - 100/sec下的熔 体粘度	毛细管 流变仪	Pa-sec	83	212	539
在260℃ - 200/sec下的熔 体粘度	毛细管 流变仪	Pa-sec	86	216	404
在260℃ - 500/sec下的熔	毛细管 流变仪	Pa-sec	82	185	269

体粘度					
在260℃ - 1000/sec下的 熔体粘度	毛细管 流变仪	Pa-sec	73	145	195

实施例21.在PBT的注坯模塑中的应用

包含95份聚对苯二甲酸丁二酯(来自GE Plastics的Valox 325)的组合物被预先干燥到水分不足0.05%，然后若干份这项发明的增链剂F，和在T = 250℃和250RPM下操作的同向旋转的Leistritz 40毫米双螺杆挤出机中配混。注坯模塑是在合模力为50公吨的配备了28毫米的注射螺杆的在T = 275℃下操作的Boy50注塑机中完成的。在处理期间不使用真空，而且不使用催化剂。

与未改性的聚酯对照，这样获得的模塑品的流变性能、机械性能和热性能的对比结果在下面的表26中给出。

表26. 适合注坯模塑应用的增链的PBT的对比评估

	配方		PBT对 照物	PBT + 5% 增链剂F
	PBT被预先干燥		是	是
	水分含量 (%) *		<0.05	<0.05
	测试方法	单位		
熔体流动指数(在230 ℃/2.16kg)	ASTM D1238	g/10min	6.5	7.5
Vicat软化温度(B在 50N)	ASTM D648	℃	170.3	172.1

Izod缺口冲击	ASTM D256	J/m	32	27
屈服拉伸强度	ASTM D638	MPa	56.8	57.5
断裂拉伸强度	ASTM D638	MPa	55.0	55.4
屈服延伸率	ASTM D638	%	3.4	3.8
断裂延伸率	ASTM D638	%	10.7	8.4
杨氏模量	ASTM D638	MPa	2524	2951

实施例22.在聚酰胺注坯模塑中的应用

包含98.8到99.3份预先干燥过的聚酰胺6的组合物与0.5和1份包含50%这项发明的增链剂G的预先稀释物S和0到0.2份抗氧化剂(来自Eastman Chemical的HD98)混合。然后,这些组合物在驻留时间RT = 5分钟的在T = 230℃和50RPM下操作的Brabender塑性记录仪中配混。这样获得的混合物先被造粒,然后用在T = 230℃下操作的微型注塑机注塑成形。在处理期间不使用真空,而且不使用催化剂。

对照未改性的聚酰胺,这样获得的模塑品的流变性能和机械性能的对比结果在下面的表27中给出,所使用的全部方法前面已被描述。

表27. 适合注坯模塑应用的增链的聚酰胺的对比评估

配方	聚酰胺 6(%)		100- 对照物 1	99.8- 对照物 2	99.3	99.8
	HD-98(%)		0.0	0.2	0.2	0.2
	预先稀释物S (%)		0.0	0.0	0.5	1.0
	配方中增链剂G 的浓度 (%)		0.0	0.0	0.25	0.5
物理性质	测试方法	单位				
熔体流动指数 (在230°C /2.16kg)	ASTM D1238	g/10min	9.16	8.20	5.88	3.93
235°C下的粘度 (剪切速率)	平行板	Pa-sec (1/sec)	1210 (16.2)	1395 (14.0)	1946 (10.07)	2914 (6.72)
最大应力下的 拉伸强度	ASTM D638	MPa	49.3	52.8	56.3	57.9
断裂延伸率	ASTM D638	%	181.5	196.3	189.9	176.3
杨氏模量	ASTM D638	MPa	970	985	1017	1059

实施例23. 在纤维增强方面的应用

包含99.84到99.92份预先干燥的PET的组合物与0.08到0.16份包含60%的这项发明的增链剂G的预先稀释物Q混合。然后, 这些

组合物在适当的反应器中在前面描述过的温度和混合条件下进行处理并且通过模头和抽丝板被抽成不同丝径的纤维。这样获得的纤维的特征是用动态力学分析器(Perkin Elmer 2980型 DMA)测定的。

对照未改性的聚酯，这样获得的纤维的动态机械性能的对比结果在下面的表28中给出，所使用的全部方法前面已描述过。

表28.适合纤维应用的增链的PET的对比评估

物理性质	配方 (wt%)			
	PET(%)	99.84	99.92	99.92
纤维丝径		7.4dpfPOY	7.4dpfPOY	4.5dpfPOY
预先稀释物Q		0.16	0.08	0.08
配方中增链剂G的浓度		0.096	0.048	0.048
屈服点的拉伸强度 (Mpa)		690	2608	3905
断裂拉伸强度 (Mpa)		1775	6061	5770
屈服延伸率 (%)		3.9	3.7	4.6
断裂延伸率 (%)		287.6	247.6	40.6
拉伸模量 (Mpa)		17907	72290	118202

实施例24. 在增加配方中回用料或再生料成分方面的应用

包含0、10或50份挤出PET片材的回用料的组合物再磨研与100到50份原始的PET和不同数量的包含不同数量的这项发明的增链剂的适当的预先稀释物混合。然后，采用与实施例12相同的设备和条件，将这些组合物加工成透明的片材。

对比结果表明在没有这项发明的增链剂的情况下回用料可能的最大含量在放宽必不可少的性能之前是大约10%，然而，使用2%的增链剂G允许将包含50%回用料的材料加工成高质量的片材。

尽管某些实施方案已被举例说明和描述，但是人们应该理解的是，在不脱离权利要求书中定义的本发明的比较宽广的范围的条件下，本领域普通技术人员按照常规的技能可以获得各种不同的变更方案和修改方案。

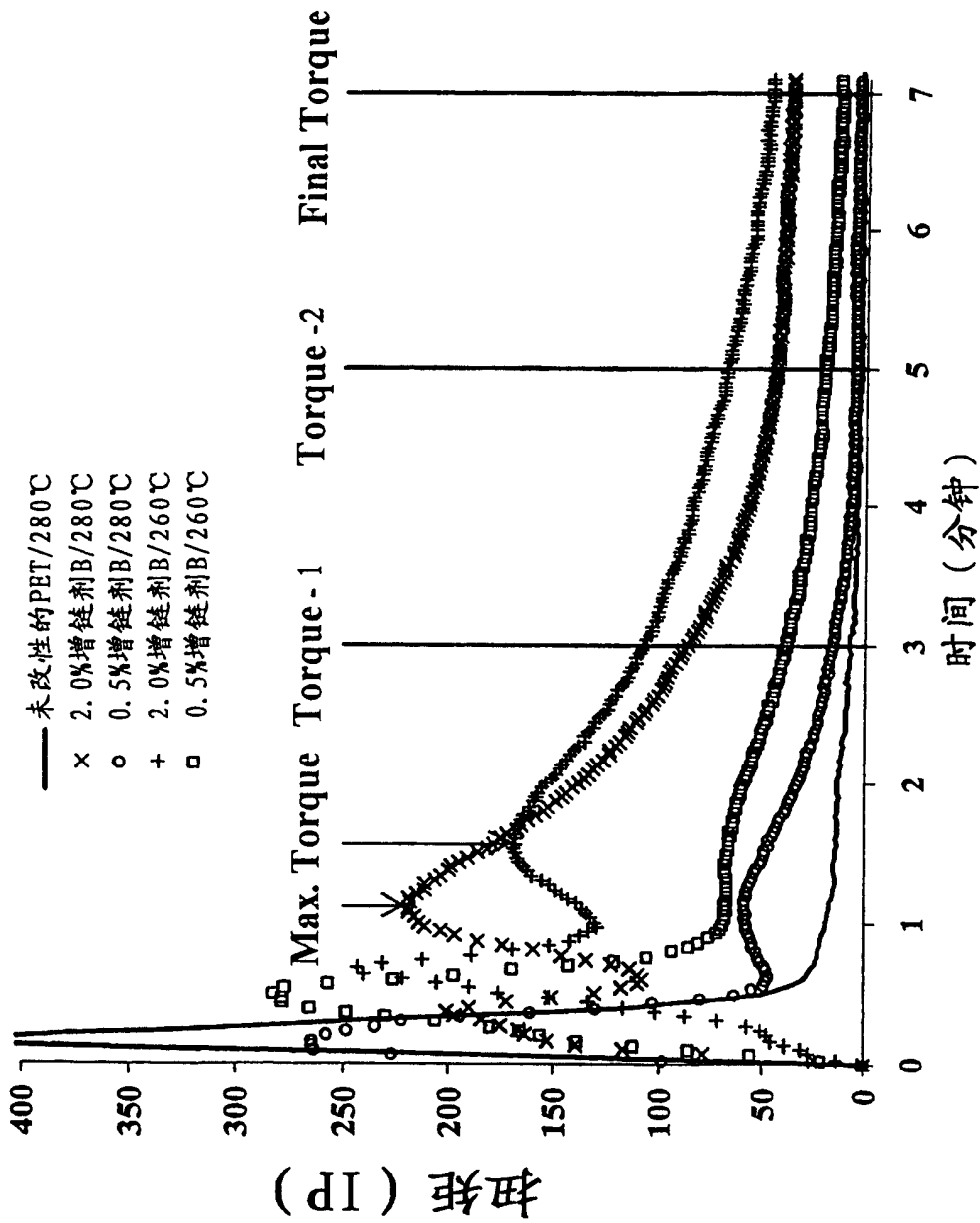


图 1

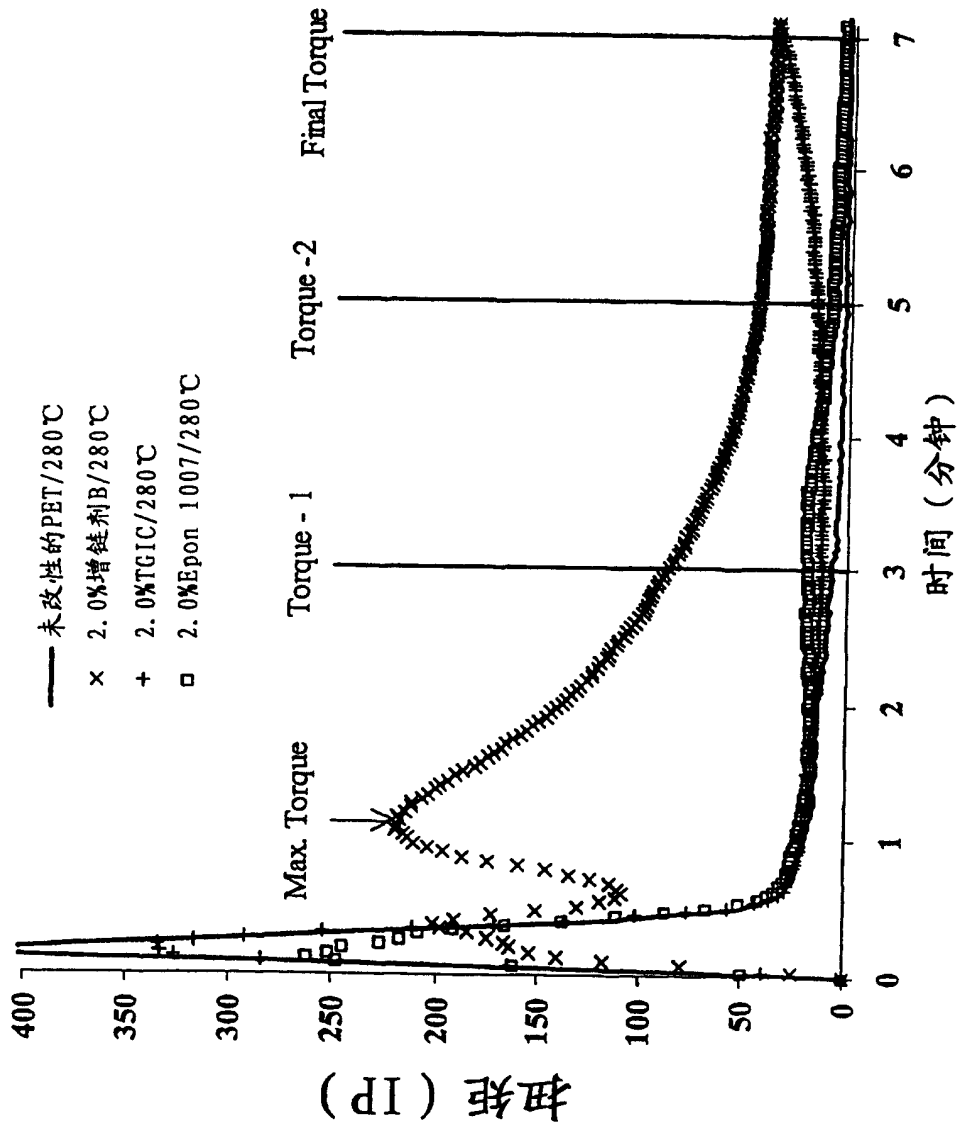


图 2