



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105189654 B

(45)授权公告日 2017.12.19

(21)申请号 201380068984.0

(22)申请日 2013.11.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105189654 A

(43)申请公布日 2015.12.23

(30)优先权数据

12194541.4 2012.11.28 EP

61/724689 2012.11.09 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/073330 2013.11.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/072447 EN 2014.05.15

(73)专利权人 索尔维特殊聚合物美国有限责任公司

地址 美国乔治亚州

(72)发明人 M.J.埃-希布里 K.高塔姆
A.克汉

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 周李军 林森

(51)Int.Cl.

C08L 71/00(2006.01)

(56)对比文件

EP 1884538 A1,2008.02.06,

CN 101668814 A,2010.03.10,

CN 101679741 A,2010.03.24,

CN 101528851 A,2009.09.09,

审查员 尚子扬

权利要求书7页 说明书30页

(54)发明名称

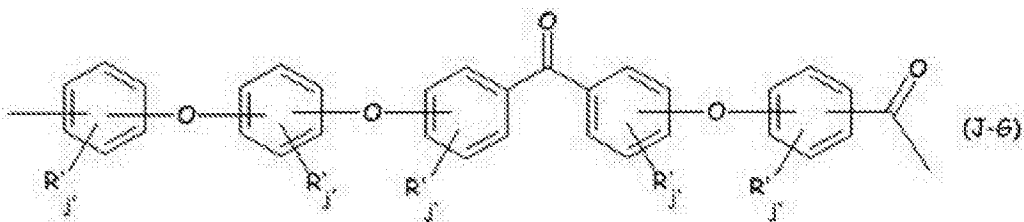
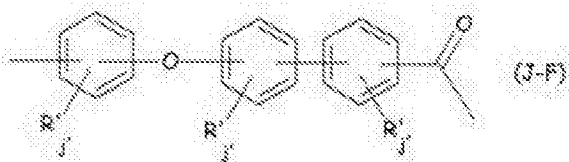
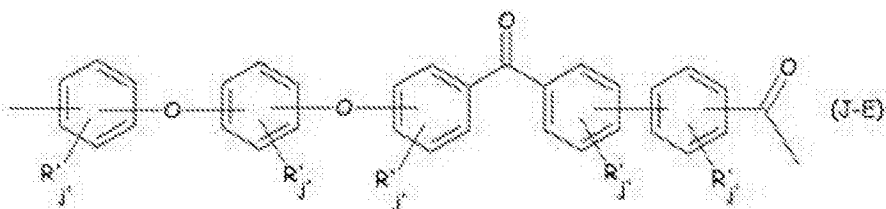
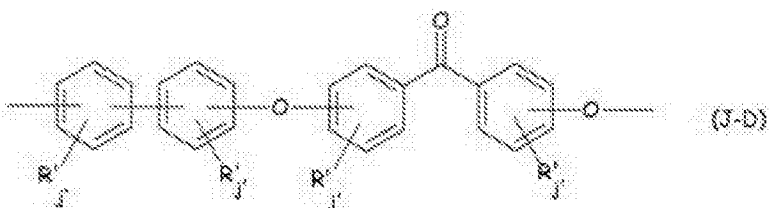
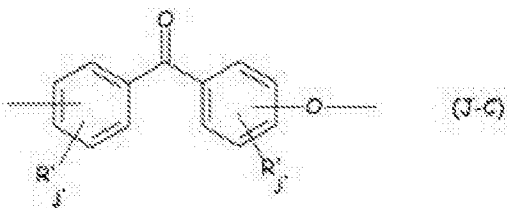
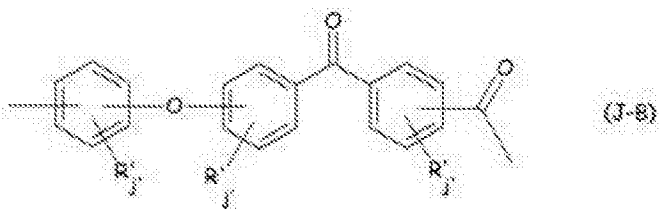
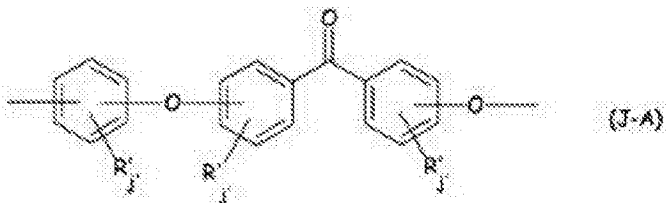
PAEK/PAES组合物

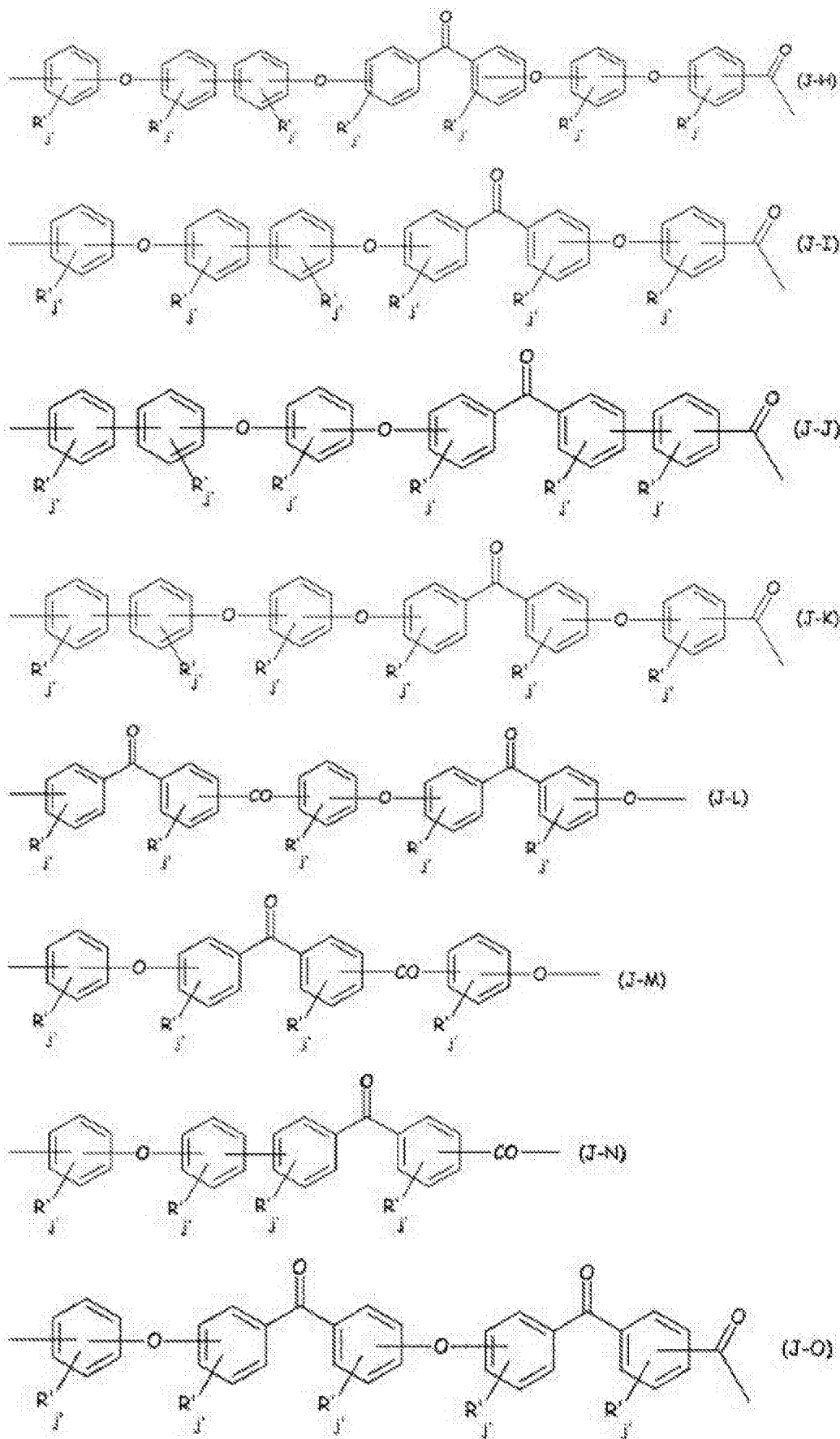
(57)摘要

一种组合物[组合物(C)],包含:按重量计(wt.%)从1%至90%的至少一种聚(芳基醚酮)[下文中为(PAEK)聚合物],从1至25wt.%的至少一种聚苯砜聚合物[下文中为(PPSU)聚合物],从1至90%wt.%的至少一种聚(芳醚砜)聚合物[下文中为(P1)聚合物],该聚(芳醚砜)聚合物选自至少一种高温聚(芳醚砜)聚合物[下文中为(PAES_{HT})聚合物]和至少一种聚醚砜聚合物[下文中为(PESU)聚合物]组成的组;从0至50%wt.%的至少一种增强填充剂,并且其中所有的%是基于该组合物(C)的总重量。

1. 一种组合物(C), 包含:

-按重量计(wt.%)从1%至90%的至少一种聚(芳基醚酮)[下文中为(PAEK)聚合物], 其中所述(PAEK)聚合物的按摩尔计大于50%的重复单元是包含Ar-C(O)-Ar'基团的重复单元(R_{PAEK}), 其中Ar和Ar', 彼此相同或不同, 是芳香基团, 这些重复单元(R_{PAEK})选自下组, 该组由在此以下的式(J-A)至(J-G)组成:

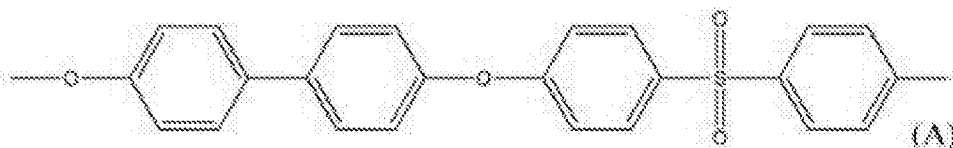




其中:— 每个R',彼此相同或不同,选自由以下各项组成的组:卤素、烷基、烯基、炔基、

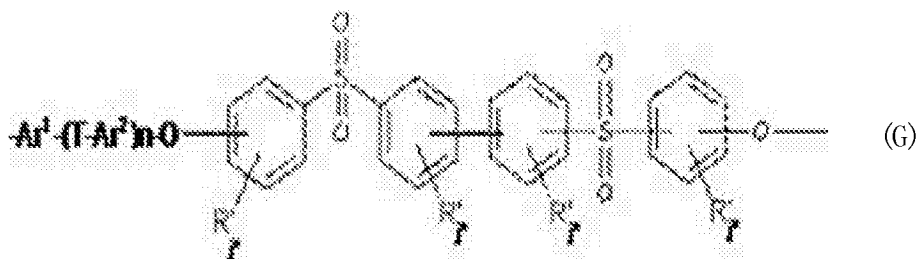
芳基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵,并且 j' 为零或为从0至4的整数;

-从1至25 wt.%的至少一种聚苯砜聚合物[下文中为(PPSU)聚合物],其中所述(PPSU)聚合物的按摩尔计大于50%的重复单元是在此以下的具有式(A)的重复单元(R_{PPSU}):



-从1至90 % wt. %的至少一种聚(芳醚砜)聚合物[下文中为(P1)聚合物],选自由以下各项组成的组:

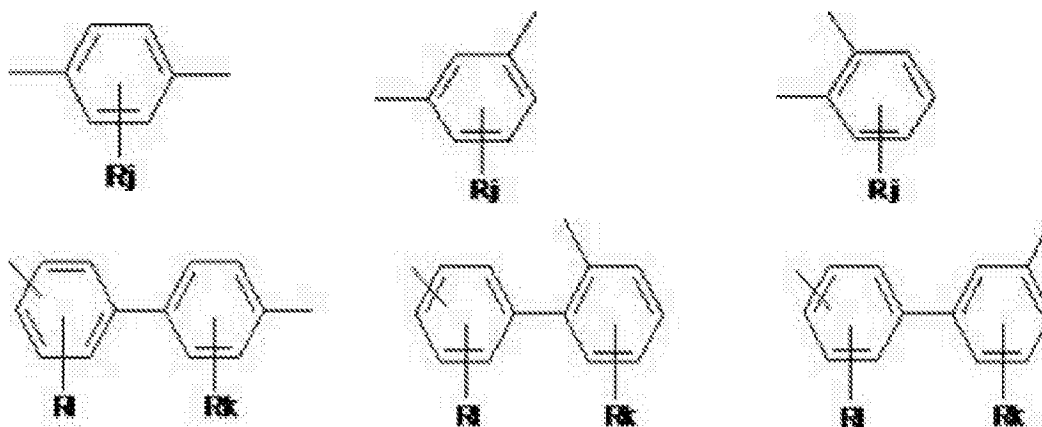
(i)至少一种高温聚(芳醚砜)聚合物[下文中为(PAES_{HT})聚合物],其中所述(PAES_{HT})聚合物的按摩尔计大于50%的重复单元是重复单元(R_{PAES}),所述重复单元(R_{PAES})在每次出现时彼此相同或不同,符合式(G):



其中 - 每个 R' ,彼此相同或不同,选自由以下各项组成的组:卤素、烷基、烯基、炔基、芳基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵;

-每个 j' ,彼此相同或不同并且在每次出现时,独立地是零或是从0至4的整数;

- Ar^1 和 Ar^2 是相同的或彼此不同并且在每次出现时,独立地为芳香部分,该芳香部分选自符合下式的那些基团组成的组:



其中每个R是选自由以下各项组成的组:

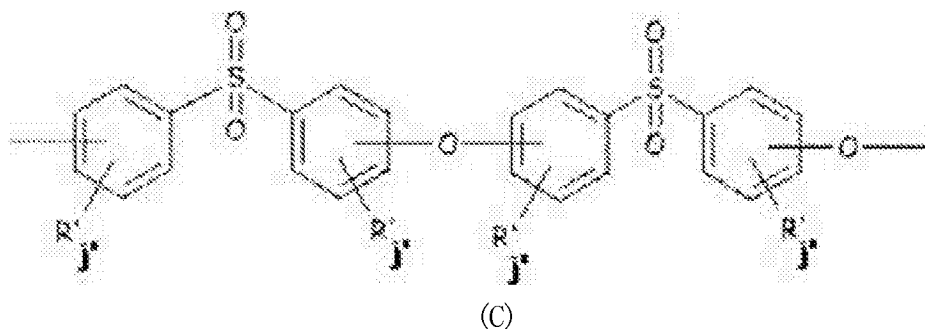
氢、卤素、烷基、烯基、炔基、芳基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵,并且 j, k 和 l 彼此相同或不同,独立地是0、1、2、3或4;

-每个T,彼此相同或不同,选自由以下各项组成的组:键; $-CH_2-$; $-O-$; $-SO_2-$; $-S-$; $-C(O)-$; $-C(CH_3)_2-$; $-C(CF_3)_2-$; $-C(=CCl_2)-$; $-C(CH_3)(CH_2CH_2COOH)-$; $-N=N-$; $-R^aC=CR^b-$; 其中每

个 R^a 和 R^b ;彼此独立,是氢或 C_1 - C_{12} -烷基, C_1 - C_{12} -烷氧基,或 C_6 - C_{18} -芳基基团; $-(CH_2)_q-$ 和 $-(CF_2)_q-$,其中 q 是从1至6的整数,或是直链的或支链的具有最高达6个碳原子的一个脂肪族二价基团;以及它们的混合物;并且

$-n$ 是0、1、2、3、或4;和

(ii) 至少一种聚醚砜聚合物[下文为(PESU)聚合物];其中所述(PESU)聚合物的大于50%摩尔的重复单元是重复单元(R_{PESU}),所述重复单元(R_{PESU})在每次出现时彼此相同或不同,符合式 (C):

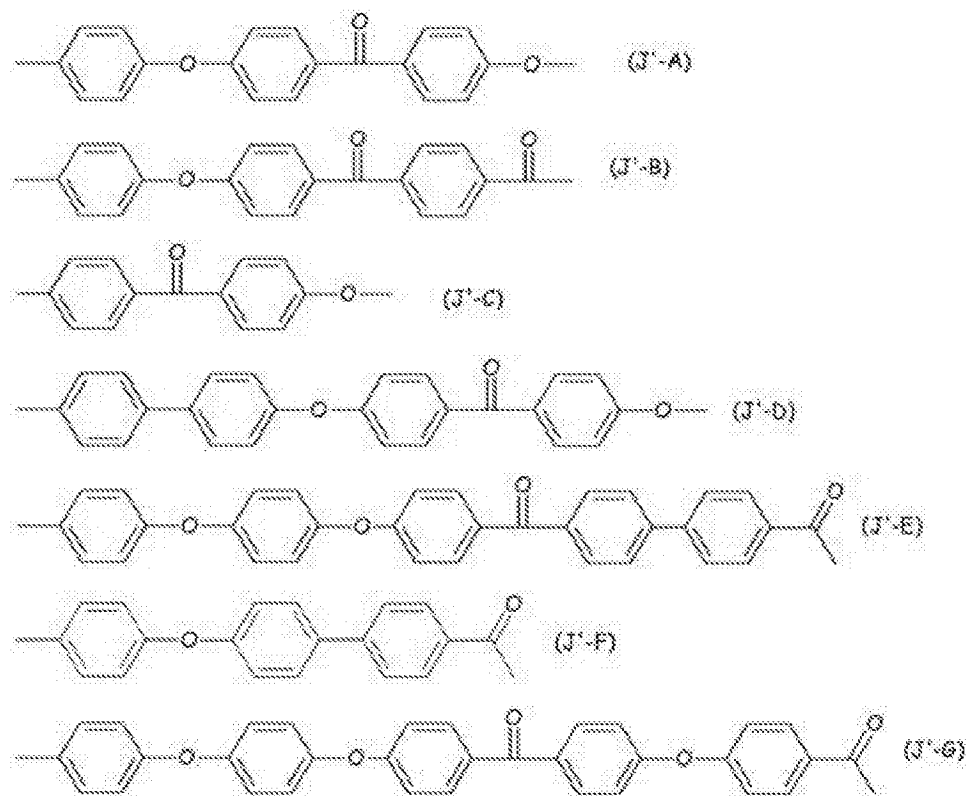


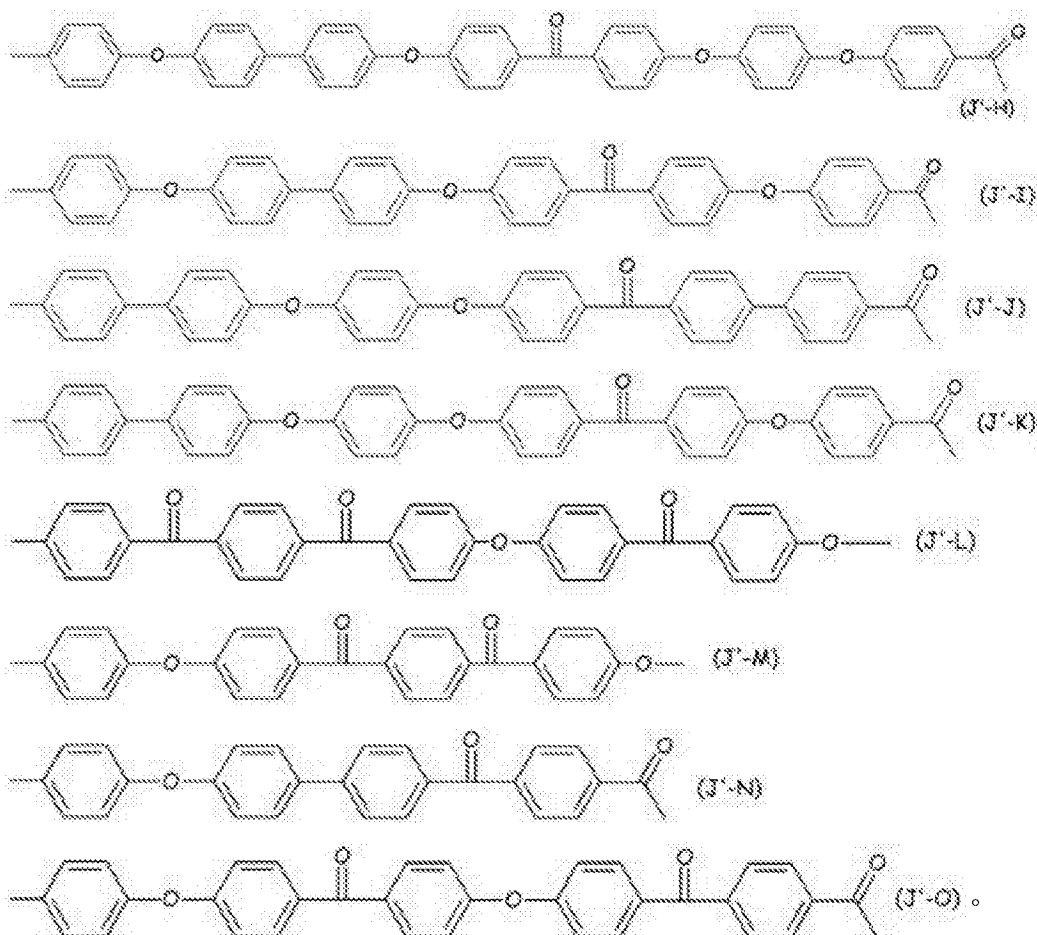
其中-每个 R' ,彼此相同或不同,选自由以下各项组成的组:卤素、烷基、烯基、炔基、芳基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵;每个 j' ,彼此相同或不同并且在每次出现时,独立地是零或是从0至4的整数;以及

-从0至50% wt.%的至少一种增强填充剂,

并且其中所有的%是基于该组合物(C)的总重量。

2. 根据权利要求1所述的组合物(C),其中该(PAEK)聚合物的大于50%摩尔的重复单元是选自下组的重复单元(R_{PAEK}),该组由在此以下的式 ($J'-A$) 至 ($J'-G$) 组成:



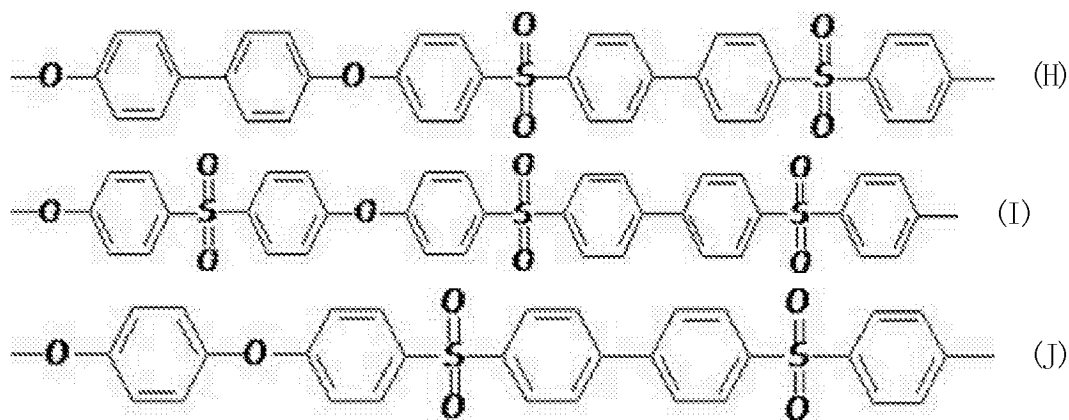


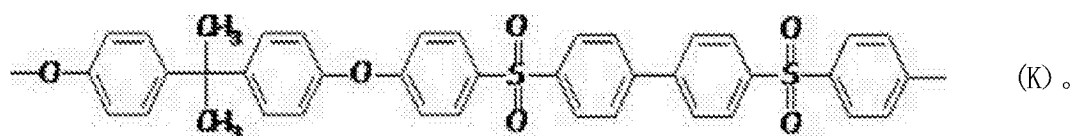
3. 根据权利要求1或2中任一项所述的组合物(C), 其中该(PAEK)聚合物存在的量基于该组合物(C)的总重量是35-75 wt.%, 其条件是不存在增强填充剂。

4. 根据权利要求1或2中任一项所述的组合物(C), 其中该(PAEK)聚合物存在的量基于该组合物(C)的总重量是5-30 wt.%, 其条件是存在增强填充剂。

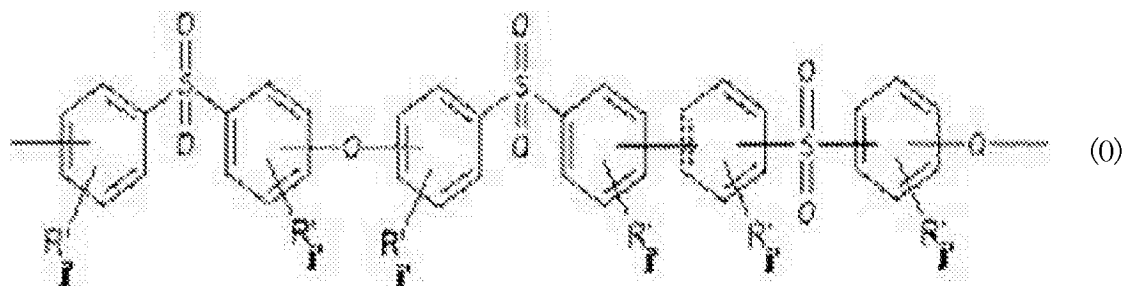
5. 根据权利要求1或2中任一项所述的组合物(C), 其中该(PPSU)聚合物存在的量基于该聚合物组合物(C)的总重量范围是从4至10 wt.%。

6. 根据权利要求5所述的组合物(C), 其中重复单元(R_{PAES})是选自由如以下示出的式(H)至(K)以及它们的混合物组成的组的那些:

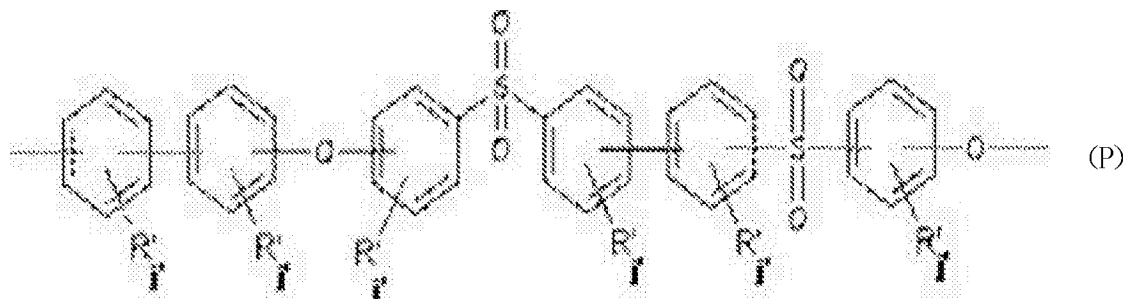




7. 根据权利要求1或2中任一项所述的组合物(C), 其中该(PAES_{HT})聚合物的按摩尔计大于75%的重复单元是重复单元(R_{PAES-1})和(R_{PAES-2})的混合物, 其中所述重复单元(R_{PAES-1})符合如下示出的式 (O):

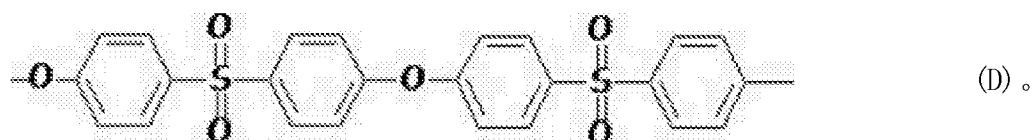


并且所述重复单元(R_{PAES-2})符合如下示出的式 (P):



并且这些重复单元(R_{PAES-1})在所述(PAES_{HT})聚合物中的摩尔量基于包含在(PAES_{HT})聚合物中的重复单元(R_{PAES-1})和(R_{PAES-2})的总量是从50%–98%。

8. 根据权利要求1或2中任一项所述的组合物(C), 其中该(P1)聚合物是(PESU)聚合物, 其中大于50%摩尔的这些重复单元(R_{PESU})是符合如下示出的式 (D) 的那些:



9. 根据权利要求1或2中任一项所述的组合物(C), 其中该(P1)聚合物存在的量基于该组合物(C)的总重量是30–70 wt.%, 其条件是不存在增强填充剂。

10. 根据权利要求1或2中任一项所述的组合物(C), 其中该(P1)聚合物存在的量基于该组合物(C)的总重量是30–65 wt.%, 其条件是存在增强填充剂。

11. 根据权利要求1或2中任一项所述的组合物(C), 其中该增强填充剂是玻璃纤维, 存在的量基于该聚合物组合物(C)的总重量是等于或至多40 wt.%。

12. 一种用于制造根据权利要求1至11中任一项所述的组合物(C)的方法, 该方法包括将以下各项混合:

至少一种(PAEK)聚合物

至少一种(PPSU)聚合物

至少一种(P1)聚合物

任选地, 至少一种该增强填充剂, 以及任选地其他成分(I)。

13. 一种包含根据权利要求1-11中任一项所述的组合物(C)的物品。

PAEK/PAES组合物

[0001] 本申请要求于2012年11月9日提交的美国临时申请号61/724689以及2012年11月28日提交的欧洲申请号12194541.4的优先权,出于所有目的将这些申请中的每一个的全部内容通过引用结合在此。

发明领域

[0002] 本发明涉及高性能聚芳醚聚合物组合物以及由其制成的物品。具体地,本发明涉及三元组合物,该三元组合物包括至少一种聚(芳基醚酮)(PAEK)、至少一种聚苯砜(PPSU)、至少一种其他聚(芳基醚砜)聚合物,以及任选地某些增强填充剂。

[0003] 发明背景

[0004] 芳香聚(芳基醚砜)(PAES)聚合物,如值得注意地聚苯砜(PPSU)聚合物、聚醚砜(PESU)、双酚A聚砜(PSU)以及高温砜(HTS)聚合物(例如可商购的EpiSpire[®] HTS高温砜聚合物和Supradel[®] HTS高温砜聚合物)与聚(芳基醚酮)PAEK聚合物(特别地包括聚(醚醚酮)(PEEK)、聚(醚酮)(PEK)以及聚(醚酮酮)(PEKK)聚合物)的共混由于可以获得的优越特性已知是越来越感兴趣的。

[0005] 某些PEEK/PPSU共混物提供了多种特性的良好且独特的组合并且在特定最终用途特别是在管道连接终端应用,如装配件、管材、支管等中已得到重视多年。然而,这些共混物由于该PEEK和该PPSU组分两者的高成本是相当贵的。

[0006] PAEK/PAES聚合物共混物由于它们优越的综合特性也是众所周知的,并且已经用于多种应用如值得注意地医疗装置和仪器应用如可灭菌的手术仪器和仪器手柄、可灭菌的箱和托盘,以及相关的部件,飞机灯结构性部件和移动电子装置部件,但是某些PAEK/PAES聚合物共混物特征是一些缺点。

[0007] 在共混芳香聚(芳基醚砜)聚合物与聚(芳基醚酮)聚合物中的一个主要的问题是在这两种聚合物之间有限的相容性。尤其,这些PEEK/PESU和PEEK/高温砜(HTS)聚合物共混物遭受这种有限的相容性,因此展示差的抗冲击性和差的熔体可加工性,在用于制备这些共混物的熔融配混操作过程中表现为严重的离模膨胀。该离模膨胀导致在大工业规模上生产这些共混物的困难,因为由于无法在该方法的过程中维持均匀的挤出物线料厚度,该方法是不稳定的。例如,已经发现PEEK与PESU的共混物当熔融配混时展示强的离模膨胀,由于在这两种聚合物之间上述有限的相容性。

[0008] 因此,仍然需要改进在聚(芳基醚酮)聚合物与不同于PPSU的芳香聚(芳基醚砜)聚合物之间的相容性,从而提供具有增强的韧度和抗冲击性、同时保持所有其他优越特性并且比已有现有技术PAEK/PAES共混物更有成本吸引力的组合物。

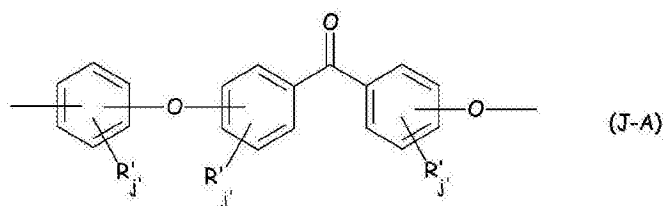
[0009] 发明概述

[0010] 本申请人现在已经出人意料地发现了有可能提供有利地满足上述需求的、尤其具有改进的相容性特性的PAEK/PAES组合物。

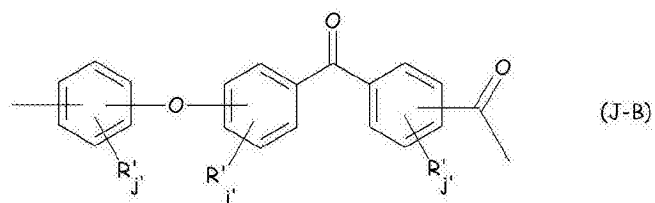
[0011] 因此,本发明涉及一种组合物[组合物(C)],包含:

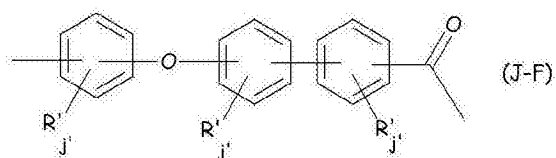
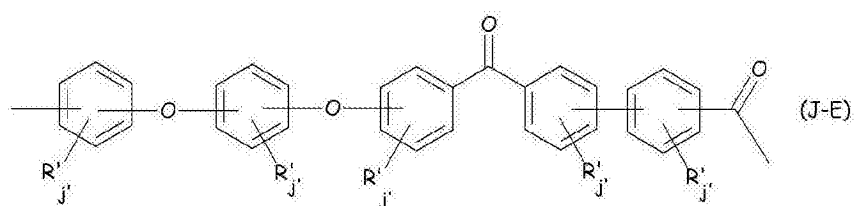
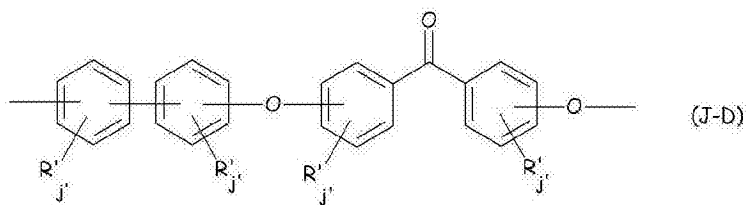
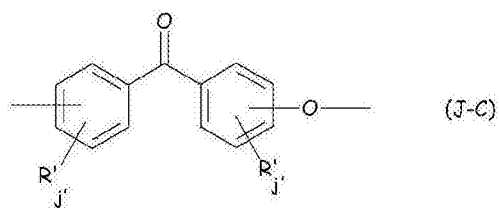
[0012] -按重量计(wt. %)从1%至90%的至少一种聚(芳基醚酮)[下文中为(PAEK)聚合

物],其中所述(PAEK)聚合物的按摩尔计大于50%的重复单元是包含Ar-C(O)-Ar'基团的重复单元(R_{PAEK}),其中Ar和Ar',彼此相同或不同,是芳香基团。这些重复单元(R_{PAEK})总体上是选自在此以下的式(J-A)至(J-O)组成的组:

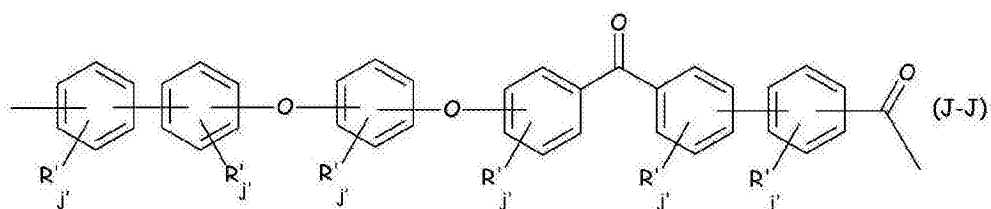
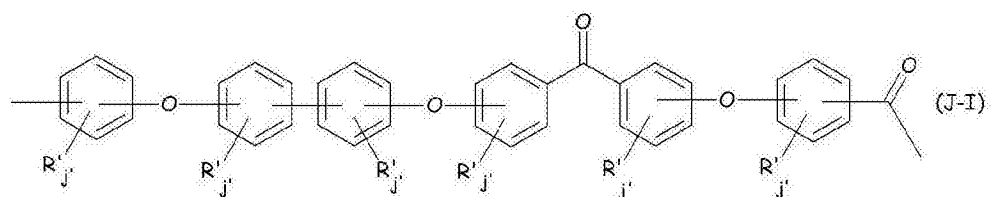
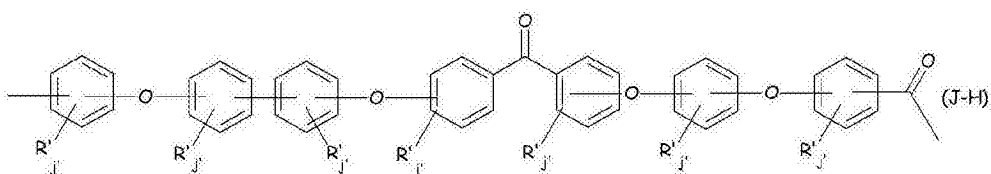
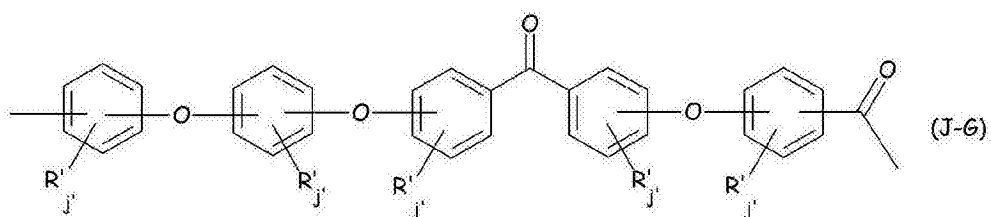


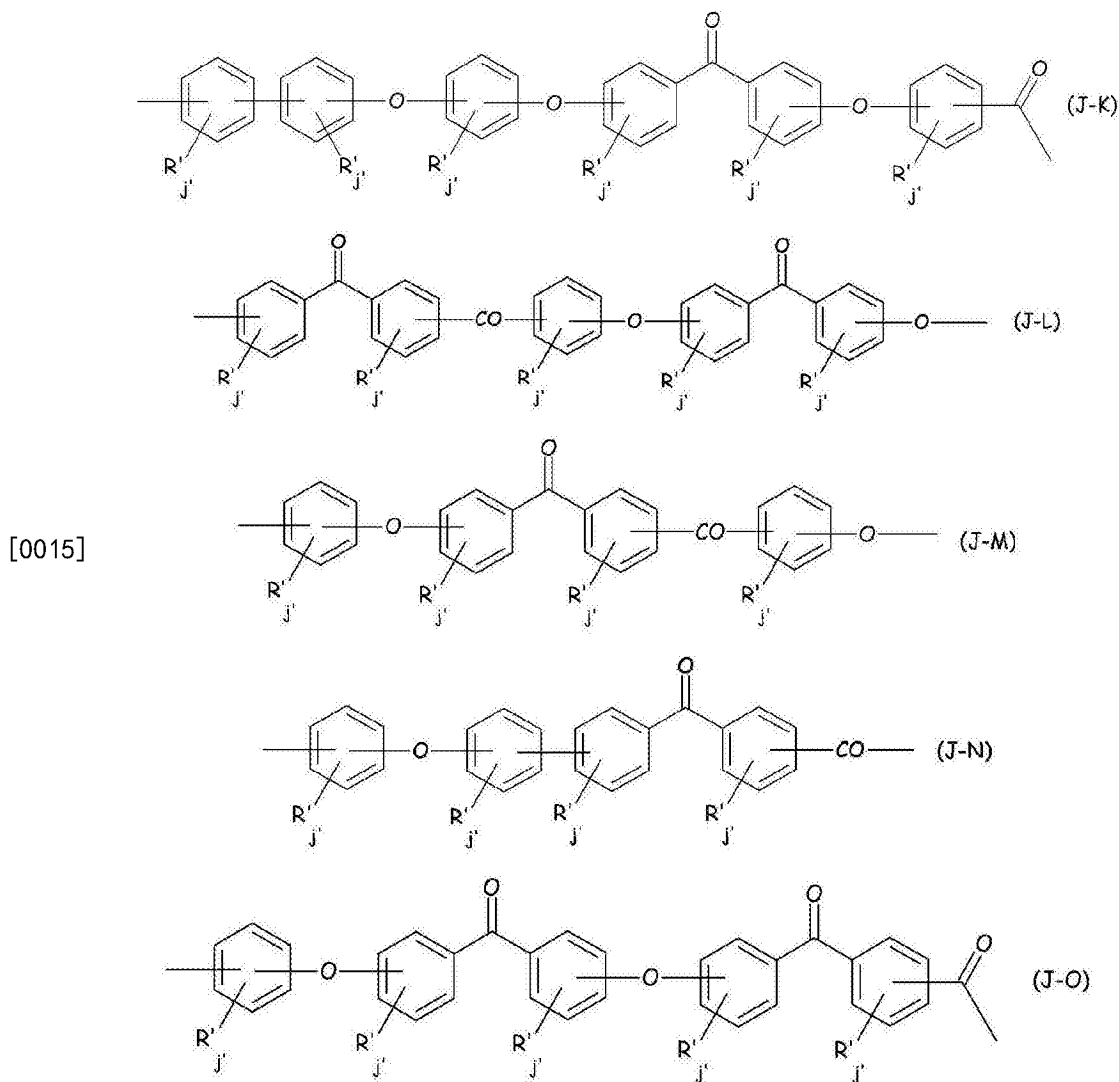
[0013]





[0014]

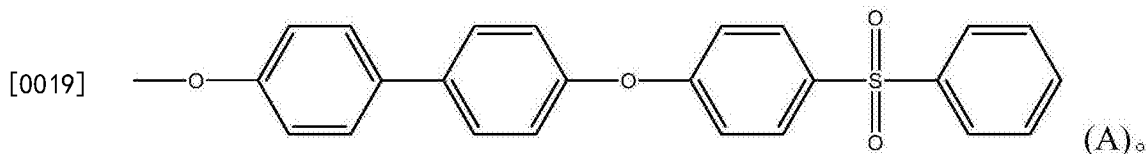




[0016] 其中：

[0017] -每个 R' ，彼此相同或不同，选自由以下各项组成的组：卤素、烷基、烯基、炔基、芳基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵，并且 j 为零或为从0至4的整数；

[0018] -从1至25wt.%的至少一种聚苯砜聚合物[下文中为(PPSU)聚合物]，其中所述(PPSU)聚合物的按摩尔计大于50%的重复单元是在此以下的具有式(A)的重复单元(RPPSU)：



[0020] -从1至90%wt.的至少一种聚(芳醚砜)聚合物[下文中为(P1)聚合物]，选自由以下各项组成的组：

[0021] (i) 至少一种高温聚(芳醚砜)聚合物[下文中为(PAES_{HT})聚合物]，其中所述(PAES_{HT})聚合物的按摩尔计大于50%的重复单元是重复单元(RPAES)，所述重复单元(RPAES)在每次出现时彼此相同或不同，符合式(B)，

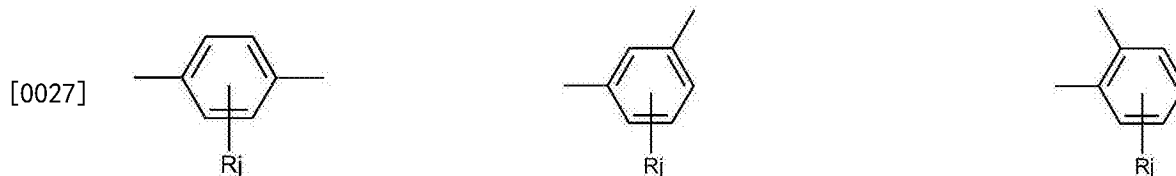
[0022] $-\text{Ar}^1-(\text{T}-\text{Ar}^2)_n-\text{O}-\text{Ar}^3-\text{SO}_2-[\text{Ar}^4-(\text{T}-\text{Ar}^2)_n-\text{SO}_2]_m-\text{Ar}^5-\text{O}-$

[0023] (式B)

[0024] 其中:

[0025] $-\text{Ar}^1$ 、 Ar^2 和 Ar^4 彼此相同或不同并且在每次出现时,独立地为芳香族单核或多核基团;

[0026] $-\text{Ar}^3$ 和 Ar^5 彼此相同或不同并且在每次出现时,独立地为芳香部分,该芳香部分选自符合下式的那些基团组成的组:



[0028] 其中,每个R,彼此相同或不同,选自由以下各项组成的组:

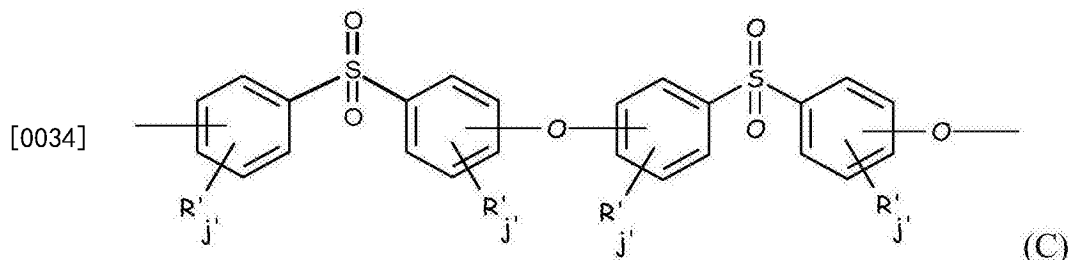
[0029] 氢、卤素、烷基、烯基、炔基、芳基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵,并且每个j,彼此相同或不同,独立地是0、1、2、3或4,

[0030] 每个T,彼此相同或不同,是键或二价基团,任选包含一个或多于一个的杂原子;

[0031] $-n$ 是0、1、2、3、或4;并且

[0032] $-m$ 是1、2、3或4。

[0033] (ii) 以及至少一种聚醚砜聚合物[下文中为(PESU)聚合物];其中所述(PESU)聚合物的大于50%摩尔的重复单元是重复单元(R_{PESU}),所述重复单元(R_{PESU})在每次出现时彼此相同或不同,符合式(C):



[0035] 其中-每个 R' ,彼此相同或不同,选自由以下各项组成的组:卤素、烷基、烯基、炔基、芳基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵;每个 j' ,彼此相同或不同并且在每次出现时,独立地是零或是从0至4的整数;以及

[0036] 从0至50%wt.的至少一种增强填充剂,

[0037] 并且其中所有的%wt.是基于该组合物(C)的总重量。

[0038] 如参见工作实验,在说明书中将更详细地说明的,本申请人已经出人意料地发现如以上详述的向(PAEK)聚合物与(P1)聚合物的混合物中添加(PPSU)聚合物在改进机械特性并且更确切地说在增强韧度上是特别有效的,不受此理论所束缚,本申请人认为(PPSU)聚合物充当在(PAEK)与(P1)聚合物之间的增容剂,因此提供了出人意料特性增强。

[0039] 在本文的其余部分,为了本发明的目的,表述“(PAEK)聚合物”理解为既是复数也是单数,也就是说,本发明的组合物可包含一种或多于一种(PAEK)聚合物。应理解的是这同

样适用于表述“(PPSU) 聚合物”、“(P1) 聚合物”、“(PAES_{HT}) 聚合物”、“(PESU) 聚合物”、和“增强填充剂”。

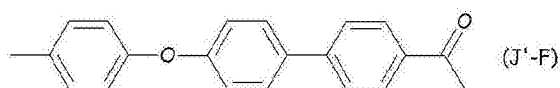
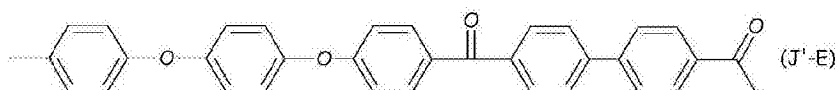
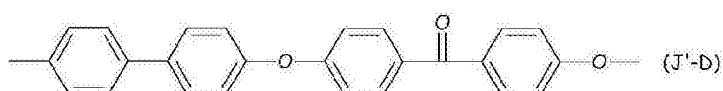
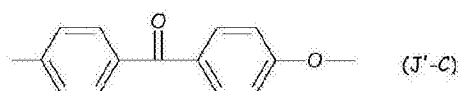
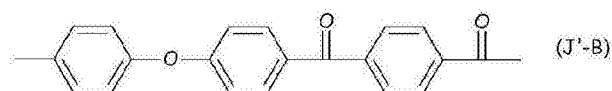
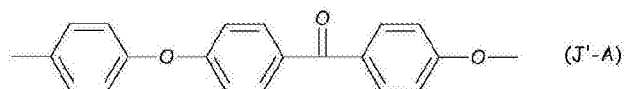
[0040] 聚(芳基醚酮) 聚合物

[0041] 如所述, (PAEK) 聚合物的按摩尔计大于50%的重复单元是如以上详述的重复单元(R_{PAEK})。

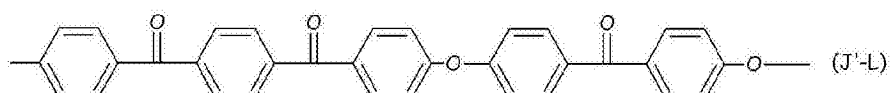
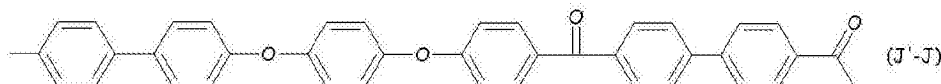
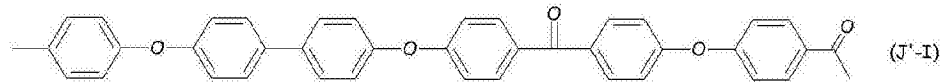
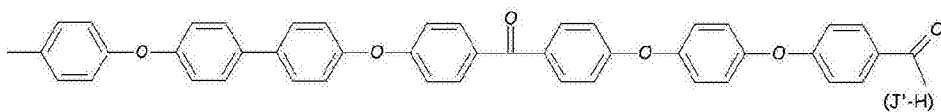
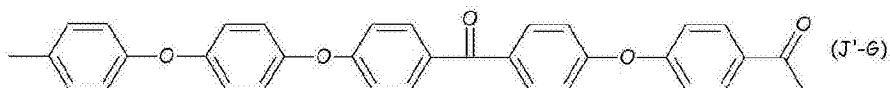
[0042] 在重复单元(R_{PAEK})中, 相应的亚苯基部分可以独立地具有到在重复单元中不同于R' 的其他部分的1,2-、1,4-和1,3-键联。优选地, 所述亚苯基部分具有1,3-或1,4-键联, 更优选地它们具有1,4-键联。

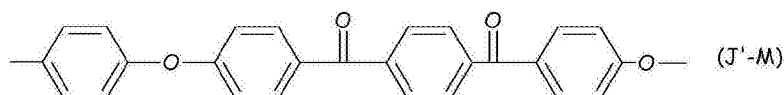
[0043] 此外, 在重复单元(R_{PAEK})中, j' 在每次出现时优选为零, 也就是说, 该亚苯基部分除了在该聚合物的主链中使得能够进行键联的那些取代基之外, 不具有其他取代基。

[0044] 因此, 优选的重复单元(R_{PAEK})是选自在此以下的式(J'-A)至(J'-O)的那些:

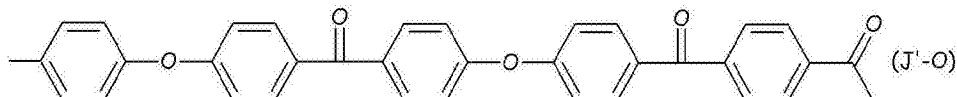
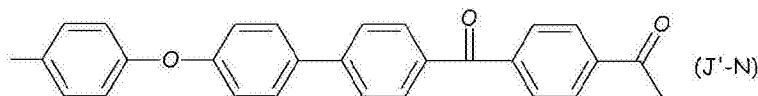
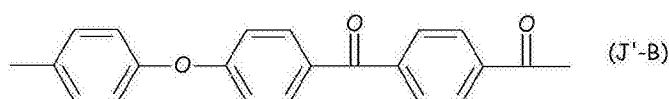
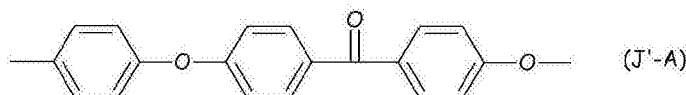


[0045]

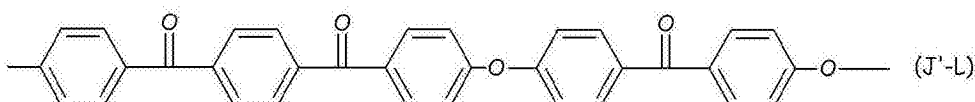
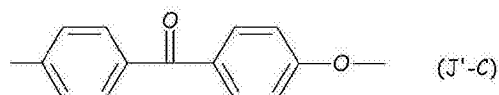




[0046]

[0047] 还更优选地, (R_{PAEK}) 是选自:

[0048]



[0049] 在如上所详述的 (PAEK) 聚合物中, 优选地按摩尔计大于60%、更优选地按摩尔计大于80%、仍然更优选地按摩尔计大于90%的重复单元是重复单元 (R_{PAEK}), 如以上详述的。

[0050] 尽管如此, 总体上优选的是基本上该 (PAEK) 聚合物的所有重复单元是如以上详述的重复单元 (R_{PAEK}); 可能存在链缺陷、或非常少量的其他单元, 应理解后者这些情况本质上不改变该 (PAEK) 聚合物的特性。

[0051] 该 (PAEK) 聚合物可以值得注意地是均聚物, 无规的、交替的或嵌段的共聚物。当该 (PAEK) 聚合物是共聚物时, 它可以值得注意地包含 (i) 具有至少两种不同的选自式 (J-A) 至 (J-O) 的式的重复单元 (R_{PAEK}), 或 (ii) 具有一种或多种式 (J-A) 至 (J-O) 的重复单元 (R_{PAEK}) 以及不同于重复单元 (R_{PAEK}) 的重复单元 (R*_{PAEK})。

[0052] 如之后将详述的, 该 (PAEK) 聚合物可以是聚醚醚酮聚合物[下文中为 (PEEK) 聚合物]。可替代地, 该 (PAEK) 聚合物可以是聚醚酮酮聚合物[下文中为 (PEKK) 聚合物]、聚醚酮聚合物[下文中为 (PEK) 聚合物]或聚醚酮醚酮酮聚合物[下文中为 (PEKEKK) 聚合物]。

[0053] 该 (PAEK) 聚合物还可以是由选自由以下各项组成的组的至少两种不同的 (PAEK) 聚合物组成的共混物: (PEKK) 聚合物、(PEEK) 聚合物、(PEK) 聚合物和 (PEKEKK) 聚合物, 如以上详述的。

[0054] 为了本发明的目的, 术语“(PEEK) 聚合物”旨在表示其中按摩尔计大于50的重复单元是具有式 J'-A 的重复单元 (R_{PAEK}) 的任何聚合物。

[0055] 该 (PEEK) 聚合物的优选地按摩尔计大于75%、优选地按摩尔计大于85%、优选地按摩尔计大于95%、优选地按摩尔计大于99%的重复单元是具有式 J'-A 的重复单元。最优选地, 该 (PEEK) 聚合物的所有重复单元是具有式 J'-A 的重复单元。

[0056] 为了本发明的目的,术语“(PEKK)聚合物”旨在表示其中按摩尔计大于50的重复单元是具有式J'-B的重复单元(R_{PAEK})的任何聚合物。

[0057] 该(PEKK)聚合物的优选地按摩尔计大于75%、优选地按摩尔计大于85%、优选地按摩尔计大于95%、优选地按摩尔计大于99%的重复单元是具有式J'-B的重复单元。最优选地,该(PEKK)聚合物的所有重复单元是具有式J'-B的重复单元。

[0058] 为了本发明的目的,术语“(PEK)聚合物”旨在表示其中按摩尔计大于50的重复单元是具有式J'-C的重复单元(R_{PAEK})的任何聚合物。

[0059] 该(PEK)聚合物的优选地按摩尔计大于75%、优选地按摩尔计大于85%、优选地按摩尔计大于95%、优选地按摩尔计大于99%的重复单元是具有式J'-C的重复单元。最优选地,该(PEK)聚合物的所有重复单元是具有式J'-C的重复单元。

[0060] 为了本发明的目的,术语“(PEKEKK)聚合物”旨在表示其中按摩尔计大于50的重复单元是具有式J'-L的重复单元(R_{PAEK})的任何聚合物。

[0061] 该(PEKEKK)聚合物的优选地按摩尔计大于75%、优选地按摩尔计大于85%、优选地按摩尔计大于95%、优选地按摩尔计大于99%的重复单元是具有式J'-L的重复单元。最优选地,该(PEKEKK)聚合物的所有重复单元是具有式J'-L的重复单元。

[0062] 当该(PAEC)聚合物是(PEEK)均聚物时,即,其中基本上该(PEEK)聚合物的所有重复单元是具有式J'-A的重复单元的聚合物,获得了优异的结果,其中可能存在链缺陷或非常少量的其他单元,应理解的是这些后者基本上不改变该(PEEK)均聚物的特性。

[0063] 该(PAEC)聚合物可以具有至少0.50dl/g、优选至少0.60dl/g、更优选至少0.70dl/g的特性粘度(IV),如在95%-98%的硫酸(d=1.84g/ml)中在0.1g/100ml的(PAEC)聚合物浓度下测量的。

[0064] 该(PAEC)聚合物的IV可以值得注意地是等于或小于1.40dl/g,优选地等于或小于1.30dl/g,更优选地等于或小于1.20dl/g,最优选地等于或小于1.15dl/g,如在95%-98%硫酸(d=1.84g/ml)中在0.1g/100ml的(PAEC)聚合物浓度下测量的。

[0065] 使用具有如在95%-98%的硫酸(d=1.84g/ml)中在0.1g/100ml的(PAEC)聚合物浓度下测量的从0.70dl/g至1.15dl/g的IV的(PAEC)聚合物获得了良好的结果。

[0066] 这种测量通常是使用No 50Cannon-Fleske粘度计进行的;IV是在25℃下在溶解后小于4小时的时间测量的。

[0067] 该(PAEC)聚合物在400℃以及1000s⁻¹的剪切速率下具有以下熔体粘度:有利地至少0.05kPa.s、优选至少0.08kPa.s、更优选至少0.1kPa.s、还更优选至少0.12kPa.s,如根据ASTM D3835使用毛细管流变仪来进行测量的。

[0068] 对于毛细管流变仪,可以使用Kayeness Galaxy V流变仪(型号8052DM)。

[0069] 该PAEC聚合物在400℃以及1000s⁻¹的剪切速率下具有以下熔体粘度:有利地至多1.00kPa.s、优选至多0.80kPa.s、更优选至多0.70kPa.s、甚至更优选至多0.60kPa.s、最优选至少0.50kPa.s,如根据ASTM D3835使用毛细管流变仪来进行测量的。

[0070] 适用于本发明的可商购的(PAEC)聚合物的非限制性实例包括从美国苏威特种聚合物公司(Solvay Specialty Polymers USA,LLC)可商购的KETASPIRE[®]聚醚醚酮。

[0071] 该(PAEC)聚合物可以通过本领域已知的用于制造聚(芳基醚酮)的任何方法制备。

[0072] 聚醚醚酮均聚物值得注意地从苏威特种聚合物公司作为KETASPIRE[®]和

GATONE[®] 聚(醚醚酮)可商购。

[0073] 如果该组合物(C)不包含增强填充剂,基于组合物(C)的总重量,该(PAEK)聚合物在该组合物(C)中的重量百分数总体上是至少10wt.%,优选地至少20wt.%,更优选地至少30wt.%,更优选地至少35wt.%,更优选地至少40wt.%.应进一步理解的是在不存在增强填充剂的情况下,基于该组合物(C)的总重量,该聚合物(PAEK)在该组合物(C)中的重量百分数总体上将是最多85wt.%,更优选最多80wt.%,更优选最多75wt.%,更优选最多70wt.%。

[0074] 在不存在增强填充剂时,当该组合物(C)包含基于该组合物(C)的总重量的35-75wt.%量的(PAEK)聚合物时,获得了优异结果。

[0075] 如果该组合物(C)包含增强填充剂,基于该组合物(C)的总重量,该(PAEK)聚合物在该组合物(C)中的重量百分数总体上是至少2wt.%,优选地至少5wt.%.应进一步理解的是在存在增强填充剂的情况下,基于该组合物(C)的总重量,该聚合物(PAEK)在该组合物(C)中的重量百分数总体上将是最多70wt.%,更优选最多60wt.%,更优选最多50wt.%,更优选最多40wt.%,最优选最多30wt.%。

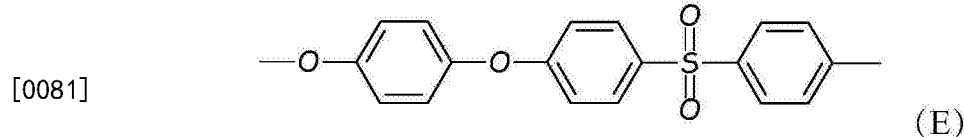
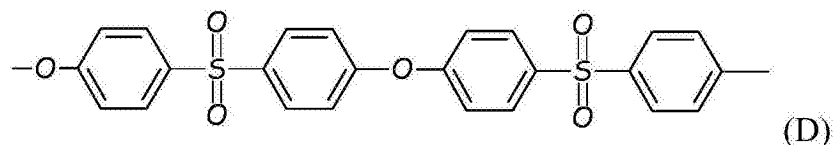
[0076] 在存在增强填充剂时,当该组合物(C)包含基于该组合物(C)的总重量的5-30wt.%量的(PAEK_{HMF})聚合物时,获得了优异结果。

[0077] 聚苯砜(PPSU)聚合物

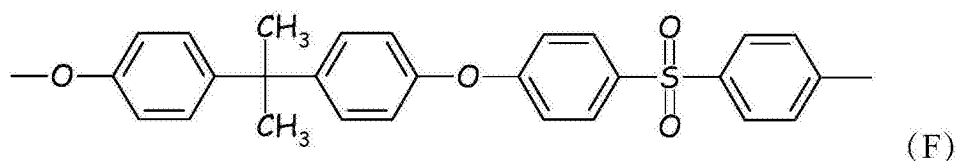
[0078] 如所述,该聚合物组合物(C)包含至少一种(PPSU)聚合物。

[0079] 在本发明的一个优选的实施例中,该(PPSU)聚合物的按摩尔计大于75%、更优选地按摩尔计大于90%、更优选地按摩尔计大于99%、甚至更优选地基本上所有的重复单元是具有式(A)的重复单元(R_{PPSU}),可能存在链缺陷或非常少量的其他单元,应理解的是这些后者基本上不改变特性。

[0080] 该(PPSU)聚合物值得注意地可以是均聚物,或共聚物,例如无规的或嵌段的共聚物。当该(PPSU)聚合物是共聚物时,它的重复单元有利地是具有式(A)的重复单元(R_{PPSU})与重复单元(R_{PPSU}*)的混合物,重复单元(R_{PPSU}*)不同于重复单元(R_{PPSU}),例如值得注意地具有以下示出的式(D)、(E)或(F)的重复单元:



[0081]



[0082] 以及它们的混合物。

[0083] 该(PPSU)聚合物还可以是之前引述的均聚物和共聚物的共混物。

[0084] 来自美国苏威特种聚合物公司的RADEL[®]R PPSU是可商购的聚苯砜均聚物的一个实例。

[0085] (PPSU) 聚合物可以通过已知的方法制备。

[0086] 该(PPSU) 聚合物有利地具有如根据ASTM方法D1238测量的在365℃并且在5.0kg的负荷下的等于或高于5g/10min、优选地在365℃并且在5.0kg的负荷下的等于或高于10g/10min、更优选在365℃并且在5.0kg的负荷下的等于或高于14g/10min的熔体流动速率(MFR),为了测量所述熔体流动速率,可以使用天氏欧森(Tinius Olsen)挤出式塑度计熔体流量测试装置。

[0087] 该(PPSU) 聚合物的熔体流动速率的上限不是至关重要的并且将由本领域普通技术人员作为日常工作问题进行选择。然而,应理解的是当可能包含该(PPSU) 聚合物时,该组合物(C)有利地具有当根据ASTM方法D1238在365℃下并且在5.0kg负荷下测量时最多100g/10min、优选地最多60g/10min、更优选地最多40g/10min、仍然更优选地最多25g/10min、最优选地最多20g/10min的熔体流动速率。

[0088] 根据某些实施例,该组合物(C)将包含一种(PPSU) 聚合物,该聚合物具有25g/10min或更小,优选地20g/10min或更小的熔体流动速率:换言之,此实施例的PPSU聚合物将具有如以上详述测量的范围从至少10g/10min至25g/10min或更小、优选地范围从至少14g/10min至20g/10min或更小的熔体流动速率。RADEL[®]R PPSU是适合用于此实施例的(PPSU) 聚合物的一个实例。

[0089] 如通过凝胶渗透色谱法使用ASTM D5296与聚苯乙烯标准所测定的,该(PPSU) 聚合物的重量平均分子量可以是20,000至100,000克/摩尔(g/mol)。在一些实施例中,该PPSU聚合物的重量平均分子量可以是40,000至80,000克/摩尔(g/mol)。

[0090] 本申请人已经发现该(PPSU) 聚合物尤其好地适合于提供增容的聚合物组合物(C)。

[0091] 在该聚合物组合物(C)中,该(PPSU) 聚合物存在的量基于该聚合物组合物(C)的总重量有利地为至少2wt.%、更优选至少3wt.%、仍然更优选至少4wt.%、甚至更优选至少5wt.%。

[0092] 该(PPSU) 聚合物存在的量基于该聚合物组合物(C)的总重量还有利地为最多25wt.%、优选最多20wt.%、更优选地最多15wt.%、还更优选地最多10wt.%。

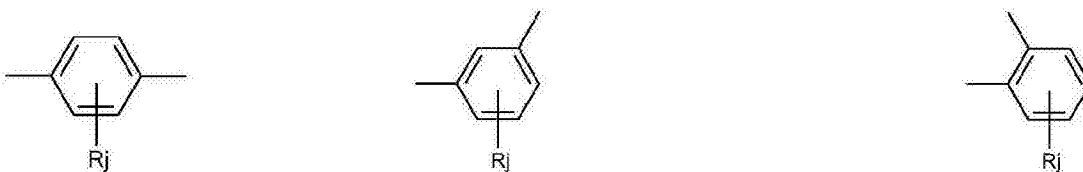
[0093] 优选地,该(PPSU) 聚合物存在的量基于该聚合物组合物(C)的总重量是在从2wt.%至20wt.%、仍然更优选从3wt.%至15wt.%、并且最优选从4wt.%至10wt.%的范围内。

[0094] (P1) 聚合物

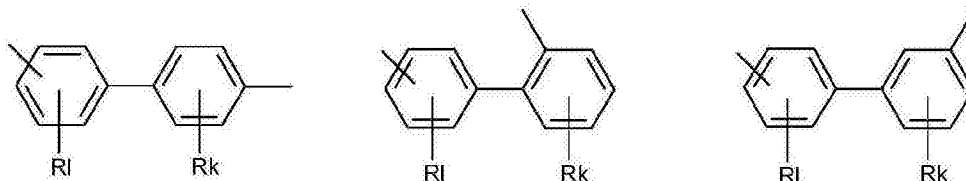
[0095] 如所述,该(P1) 聚合物可以选自下组,该组由以下各项组成:(i)至少一种如以上详述的(PAES_{HT}) 聚合物和(ii)至少一种如以上详述的(PESU) 聚合物。(PAES_{HT}) 聚合物

[0096] 如所述,该(PAES_{HT}) 聚合物的按摩尔计大于50%的重复单元是重复单元(R_{PAES}),其中所述重复单元(R_{PAES}) 在每次出现时彼此相同或不同,符合如以上详述的式(B):

[0097] 根据本发明的一个优选的实施例,在以上提到的式(E)中的Ar¹、Ar²和Ar⁴,彼此相同或不同并且是芳香部分,该芳香部分优选地选自符合以下式的那些基团组成的组:



[0098]

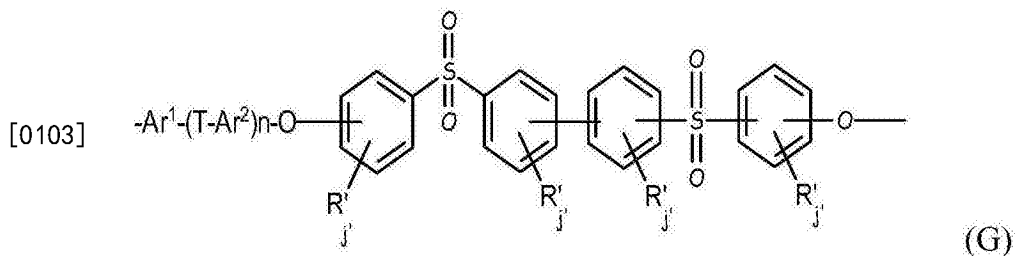


[0099] 其中,每个R,彼此相同或不同,选自由以下各项组成的组:

[0100] 氢、卤素、烷基、烯基、炔基、芳基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵,并且j、k和l彼此相等或不同,独立地是0、1、2、3或4。

[0101] 在这些优选的重复单元 (RPAES) 中,每个T,彼此相同或不同,选自由以下各项组成的组:键; $-\text{CH}_2-$; $-\text{O}-$; $-\text{SO}_2-$; $-\text{S}-$; $-\text{C}(\text{O})-$; $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$; $-\text{C}(=\text{CCl}_2)-$; $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})-$; $-\text{N}=\text{N}-$; $-\text{R}^a\text{C}=\text{CR}^b-$; 其中每个 R^a 和 R^b ,彼此独立,是氢或 C_1 - C_{12} -烷基, C_1 - C_{12} -烷氧基,或 C_6 - C_{18} -芳基基团; $-(\text{CH}_2)_q-$ 和 $-(\text{CF}_2)_q-$,其中q=从1至6的整数,或是直链的或支链的具有最高达6个碳原子的一个脂肪族二价基团;以及它们的混合物。

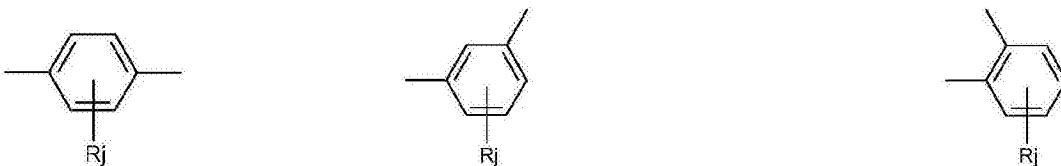
[0102] 更优选的重复单元 (RPAES) 是符合如下详述的下式 (G) 的那些:



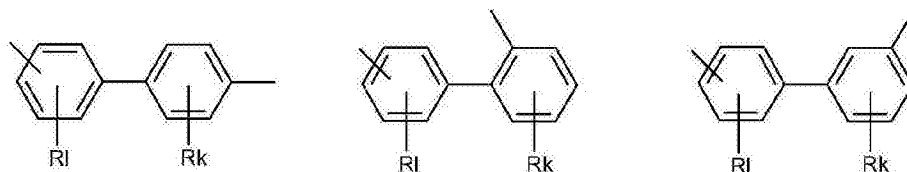
[0104] 其中-每个 R' ,彼此相同或不同,选自由以下各项组成的组:卤素、烷基、烯基、炔基、芳基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵;

[0105] -每个 j' ,彼此相同或不同并且在每次出现时,独立地是零或是从0至4的整数;

[0106] $-\text{Ar}^1$ 和 Ar^2 是相同的或彼此不同并且在每次出现时,独立地为芳香部分,该芳香部分选自符合下式的那些基团组成的组:



[0107]



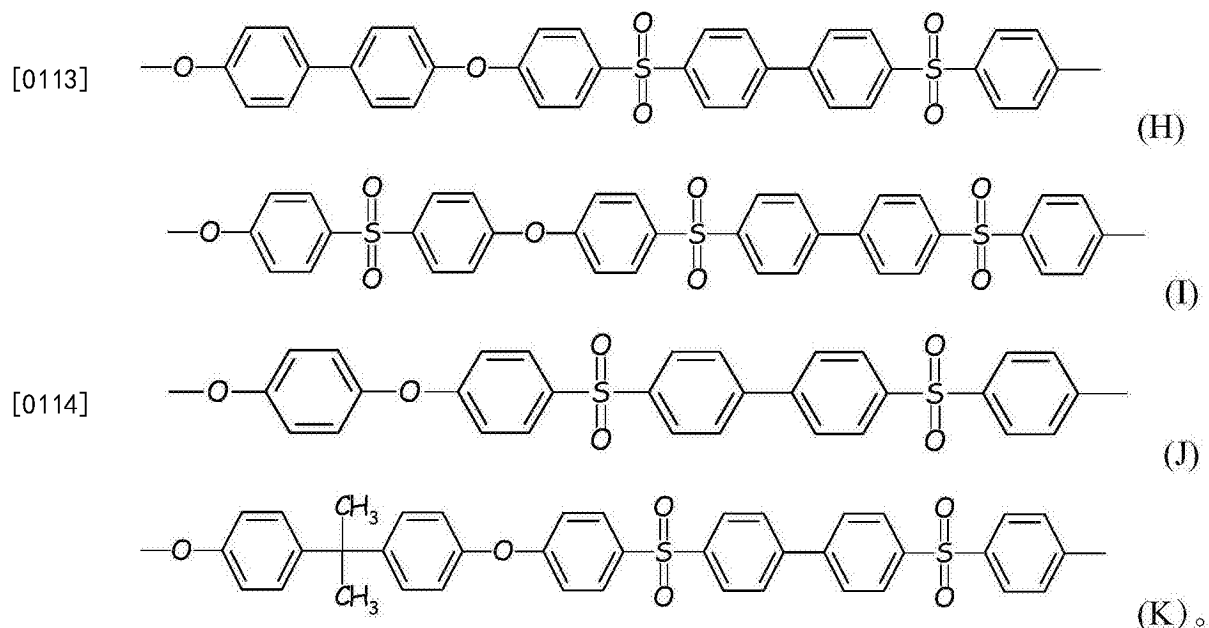
[0108] 其中每个R是选自由以下各项组成的组:

[0109] 氢、卤素、烷基、烯基、炔基、芳基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵,并且j,k和l彼此相同或不同,独立地是0、1、2、3或4;

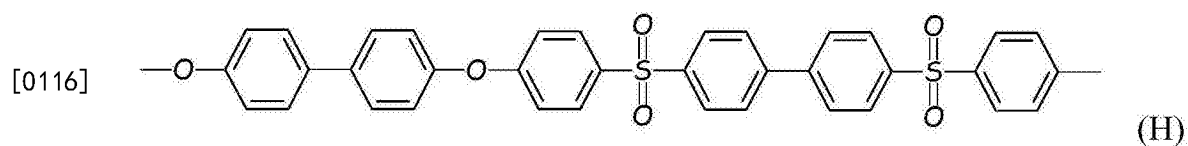
[0110] -每个T,彼此相同或不同,选自由以下各项组成的组:键;-CH₂-;-O-;-SO₂-;-S-;-C(O)-;-C(CH₃)₂-;-C(CF₃)₂-;-C(=CCl₂)-;-C(CH₃)(CH₂CH₂COOH)-;-N=N-;-R^aC=CR^b-;其中每个R^a和R^b;彼此独立,是氢或C₁-C₁₂-烷基,C₁-C₁₂-烷氧基,或C₆-C₁₈-芳基;- (CH₂)_q-和-(CF₂)_q-,其中q=从1至6的整数,或是直链的或支链的具有最高达6个碳原子的一个脂肪族二价基团;以及它们的混合物;并且

[0111] -n是0、1、2、3或4;

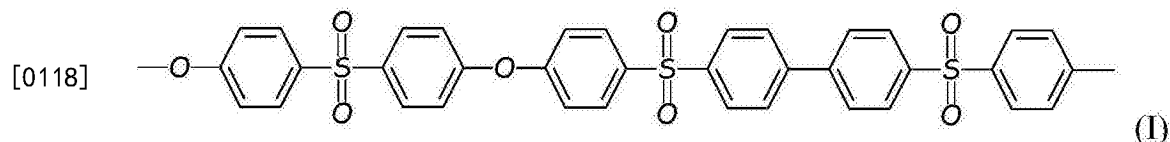
[0112] 甚至更优选的重复单元(R_{PAES})是选自由如下详述的式(H)至(K)以及它们的混合物组成的组的那些:



[0115] 在一个优选的实施例中,重复单元(R_{PAES})具有以下示出的式(H):



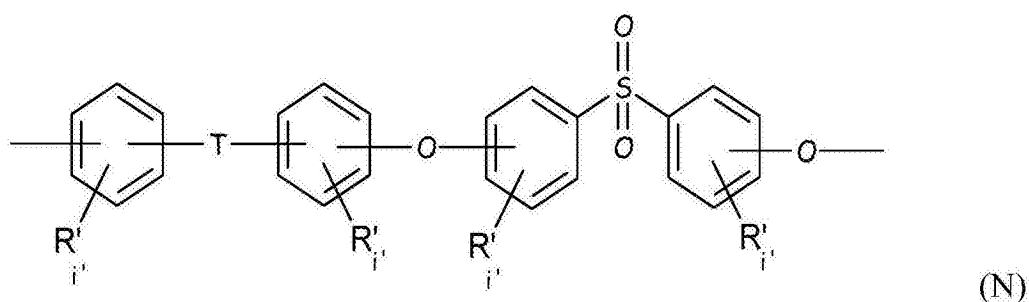
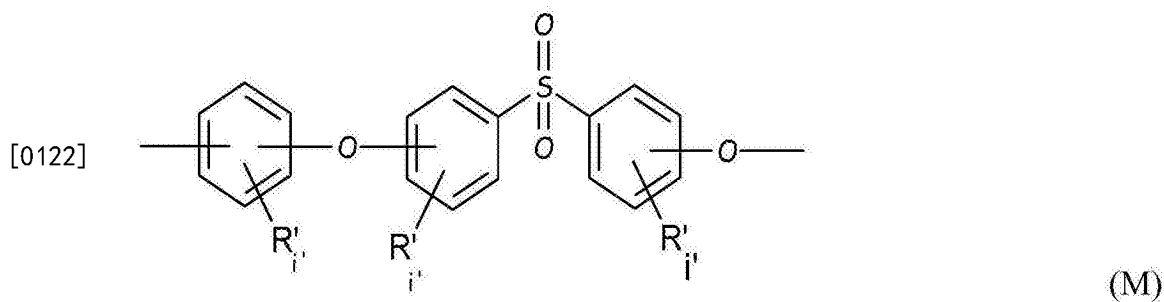
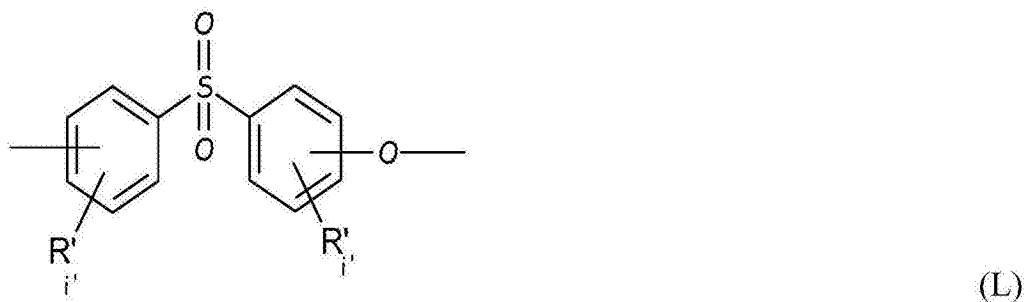
[0117] 在另一个优选的实施例中,重复单元(R_{PAES})具有以下示出的式(I):



[0119] 在(PAES_{HT})聚合物中,如上所详述的,优选地按摩尔计大于60%、更优选地按摩尔计大于80%、仍然更优选地按摩尔计大于90%的重复单元是如以上详述的重复单元(R_{PAES})。

[0120] 尽管如此,总体上优选的是基本上该(PAES_{HT})聚合物的所有重复单元是如以上详述的重复单元(R_{PAES});可能存在链缺陷、或非常少量的其他单元,应理解后者这些情况本质上不改变该(PAES_{HT})聚合物的特性。

[0121] 该 (PAES_{HT}) 聚合物可以值得注意地是均聚物, 无规的、交替的或嵌段的共聚物。当该 (PAES_{HT}) 聚合物是共聚物时, 它值得注意地可包含 (i) 彼此不同的但是两者都符合式 (B) 的重复单元 (R_{PAES}), 或 (ii) 具有式 (B) 的重复单元 (R_{PAES}) 和不同于重复单元 (R_{PAES}) 的重复单元 (R_{PAES}*)。(R_{PAES}*) 值得注意地可以选自由在此以下的式 (L) 至 (N) 的那些基团组成的组:

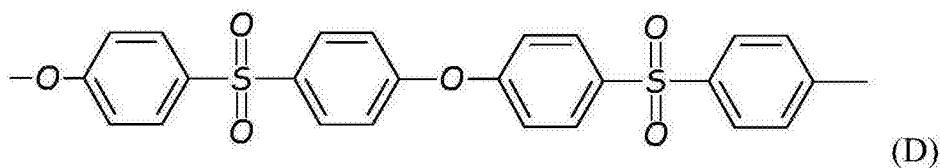
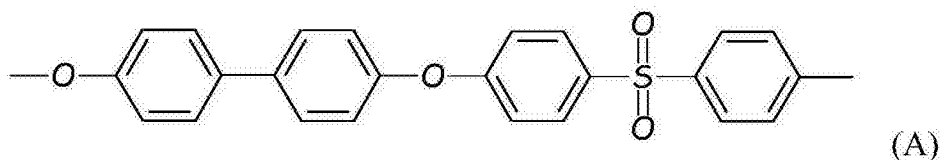


[0123] 其中-每个R', 彼此相同或不同, 选自由以下各项组成的组: 卤素、烷基、烯基、炔基、芳基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵;

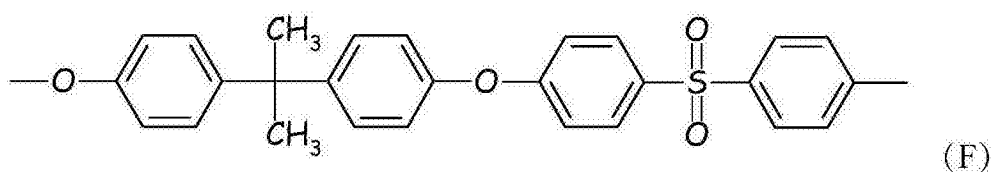
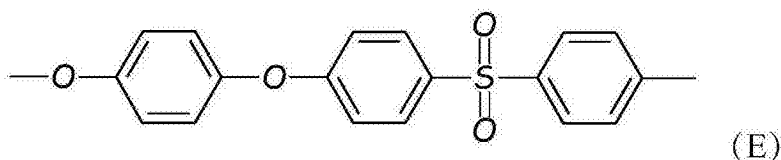
[0124] -每个i', 彼此相同或不同并且在每次出现时, 独立地是零或是从0至4的整数;

[0125] -每个T, 彼此相同或不同, 选自由以下各项组成的组: 键; -CH₂-; -O-; -SO₂-; -S-; -C(O)-; -C(CH₃)₂-; -C(CF₃)₂-; -C(=CCl₂)-; -C(CH₃)(CH₂CH₂COOH)-; -N=N-; -R^aC=CR^b-; 其中每个R^a和R^b; 彼此独立, 是氢或C₁-C₁₂-烷基, C₁-C₁₂-烷氧基, 或C₆-C₁₈-芳基; -(CH₂)_q-和-(CF₂)_q-, 其中q=从1至6的整数, 或是直链的或支链的具有最高达6个碳原子的一个脂肪族二价基团; 以及它们的混合物。

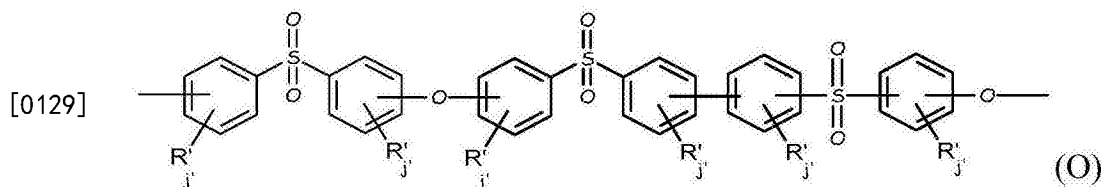
[0126] 特定的重复单元 (R_{PAES}*) 值得注意地可以选自由在此以下的式 (A)、(D) 至 (F) 的那些基团组成的组:



[0127]



[0128] 在本发明的一个实施例中,该 (PAES_{HT}) 聚合物的按摩尔计大于50%、按摩尔计大于75%、更优选地按摩尔计大于90%、更优选地按摩尔计大于99%、甚至更优选地基本上所有的重复单元是重复单元 (R_{PAES-1}),可能存在链缺陷、或非常少量的其他单元,应理解后者这些情况本质上不改变该 (PAES_{HT}) 聚合物的特性,其中所述重复单元 (R_{PAES-1}) 在每次出现时彼此相同或不同,符合下式 (O):

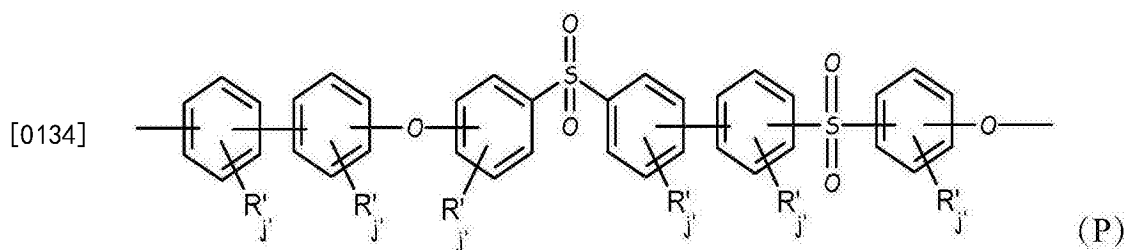


[0130] 其中-每个R',彼此相同或不同,选自由以下各项组成的组:卤素、烷基、烯基、炔基、芳基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵;

[0131] -每个j',彼此相同或不同并且在每次出现时,独立地是零或是从0至4的整数。

[0132] 在本发明的一个更优选的实施例中,该 (PAES_{HT}) 聚合物的按摩尔计大于50%、按摩尔计大于75%、更优选地按摩尔计大于90%、更优选地按摩尔计大于99%、甚至更优选地基本上所有的重复单元是重复单元 (R_{PAES-1}),可能存在链缺陷、或非常少量的其他单元,应理解后者这些情况本质上不改变该 (PAES_{HT}) 聚合物的特性,其中所述重复单元 (R_{PAES-1}) 具有如以上详述的式 (I)。

[0133] 在本发明的另一个实施例中,该 (PAES_{HT}) 聚合物的按摩尔计大于50%、按摩尔计大于75%、更优选地按摩尔计大于90%、更优选地按摩尔计大于99%、甚至更优选地基本上所有的重复单元是重复单元 (R_{PAES-1}),可能存在链缺陷、或非常少量的其他单元,应理解后者这些情况本质上不改变该 (PAES_{HT}) 聚合物的特性,其中所述重复单元 (R_{PAES-1}) 在每次出现时彼此相同或不同,符合下式 (P):



[0135] 其中-每个 R' ，彼此相同或不同，选自由以下各项组成的组：卤素、烷基、烯基、炔基、芳基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵；

[0136] -每个 j' ，彼此相同或不同并且在每次出现时，独立地是零或是从0至4的整数。

[0137] 在本发明的一个优选的实施例中，该(PAES_{HT})聚合物的按摩尔计大于50%、按摩尔计大于75%、更优选地按摩尔计大于90%、更优选地按摩尔计大于99%、甚至更优选地基本上所有的重复单元是重复单元(RPAES-1)，可能存在链缺陷、或非常少量的其他单元，应理解后者这些情况本质上不改变该(PAES_{HT})聚合物的特性，其中所述重复单元(RPAES-1)具有如以上详述的式(H)。

[0138] 来自美国苏威特种聚合物公司的SUPRADEL™ HTS高温磺聚合物是包含按摩尔计大于50%的具有式(H)的重复单元的可商购的(PAES_{HT})聚合物的一个实例。

[0139] 在本发明的一个更优选的实施例中，该(PAES_{HT})聚合物的按摩尔计大于75%、更优选地按摩尔计大于90%、更优选地按摩尔计大于99%、甚至更优选地基本上所有的重复单元是重复单元(RPAES-1)与(RPAES-2)的混合物，其中所述重复单元(RPAES-1)符合如上所述的式(O)并且所述重复单元(RPAES-2)符合如上所述的式(P)。

[0140] 在本发明的一个甚至更优选的实施例中，该(PAES_{HT})聚合物的按摩尔计大于75%、更优选地按摩尔计大于90%、更优选地按摩尔计大于99%、甚至更优选地基本上所有的重复单元是重复单元(RPAES-1)与(RPAES-2)的混合物，其中所述重复单元(RPAES-1)符合如上所述的式(I)并且所述重复单元(RPAES-2)符合如上所述的式(H)。

[0141] 当该(PAES_{HT})聚合物包含、优选地主要由如以上详述的重复单元(RPAES-1)与(RPAES-2)的混合物组成时，那么在该(PAES_{HT})聚合物中该重复单元(RPAES-1)的重量量值，基于(PAES_{HT})聚合物中包含的重复单元(RPAES-1)和(RPAES-2)的总量总体上是至少1%，优选地至少5%，优选地至少15%，优选地至少30%，更优选地至少50%，更优选地至少60%，甚至更优选地至少75%，最优选地至少87%。应进一步理解，在(PAES_{HT})聚合物中该重复单元(RPAES-1)的重量，总体上将是至多1%，优选地至多5%，优选地至多15%，优选地至多30%，优选地至多50%，更优选地至多75%，甚至更优选地至多92%，甚至更优选地至多95%，甚至更优选地至多98%并且最优选地至多99%。

[0142] 基于(PAES_{HT})聚合物中包含的重复单元(RPAES-1)和(RPAES-2)的总量，当该(PAES_{HT})聚合物含有50-98%、优选的75-95%、更优选地87-92%的量的重复单元(RPAES-1)时，获得良好的结果。

[0143] 在本发明的一个优选的实施例中，该组合物(C)包含一种(PAES_{HT})聚合物，其中该(PAES_{HT})聚合物的按摩尔计大于75%的重复单元是如上所述的符合式(O)的重复单元(RPAES-1)以及如上所述的符合式(P)的重复单元(RPAES-2)，并且基于重复单元(RPAES-1)和

(RPAES-2)的总量,该(PAES_{HT})聚合物中的重复单元(RPAES-1)的重量量值范围为按摩尔计从75%-95%。

[0144] 在本发明的一个更优选的实施例中,该组合物(C)包括一种(PAES_{HT})聚合物,其中该(PAES_{HT})聚合物的按摩尔计大于75%的重复单元是如上所述的符合式(I)的重复单元(RPAES-1)以及如上所述的符合式(H)的重复单元(RPAES-2),并且基于重复单元(RPAES-1)和(RPAES-2)的总重量,该(PAES_{HT})聚合物中的重复单元(RPAES-1)的重量量值范围为按摩尔计从75%-95%。

[0145] 来自美国苏威特种聚合物公司的Epispire[®] HTS高温磺聚合物是可商购的(PAES_{HT})聚合物的一个实例,该(PAES_{HT})聚合物包含按摩尔计大于75%的如上所述的符合式(I)的重复单元(RPAES-1)以及如上所述的符合式(H)的(RPAES-2),并且基于重复单元(RPAES-1)和(RPAES-2)的总重量,该(PAES_{HT})聚合物中的重复单元(RPAES-1)的重量量值范围为按摩尔计从75%-95%。

[0146] 该(PAES_{HT})聚合物可以通过任何方法制备。本领域中众所周知的方法是在美国专利号2005/0228149 A1、3,647,751和4,000,149;PCT专利申请W02005/095491 A1和W02007/039538A1中描述的那些,这些专利的所有内容通过引用结合在此。

[0147] 如在合适的溶剂,如二氯甲烷、氯仿、N-甲基吡咯烷酮等中的比浓粘度数据所表明的,该(PAES_{HT})聚合物的分子量可以是大于或等于0.3dl/g、或更具体地大于或等于0.4dl/g、并且典型地将不超过1.5dl/g。如在合适的溶剂,如二氯甲烷、氯仿、N-甲基吡咯烷酮等中的比浓粘度数据所表明的,该(PAES_{HT})聚合物的分子量可以是大于或等于0.3dl/g、或更具体地大于或等于0.4dl/g、并且典型地将不超过1.5dl/g。

[0148] 如根据ASTM方法D1238测量的在400℃并且在5.0kg的负荷下的该(PAES_{HT})聚合物的熔体流动速率(MFR)总体上是最多80g/10min,优选地最多50g/10min并且优选地最多40g/10min。

[0149] 如根据ASTM方法D1238测量的在400℃并且在5.0kg的负荷下的该(PAES_{HT})聚合物的熔体流动速率(MFR)总体上是至少2g/10min,优选地至少4g/10min并且更优选地至少8g/10min。

[0150] 具有如根据ASTM方法D1238测量的在400℃并且在5.0kg的负荷下的从2g/10min至50g/10min的熔体流动速率(MFR)的(PAES_{HT})聚合物尤其适合于提供本发明的组合物(C)。

[0151] 如通过凝胶渗透色谱法使用ASTM D5296与聚苯乙烯标准所测定的,该(PAES_{HT})聚合物的重量平均分子量可以是20,000至100,000克/摩尔(g/mol)。在一些实施例中,该(PAES_{HT})聚合物的重量平均分子量可以是40,000至80,000克/摩尔(g/mol)。

[0152] 本发明的(PAES_{HT})聚合物有利地具有至少220℃、优选地至少225℃、更优选地至少230℃、甚至更优选地至少240℃、最优选地至少255℃的玻璃化转变温度(Tg)。

[0153] 该(PAES_{HT})聚合物可具有220℃至290℃的玻璃化转变温度(Tg)。

[0154] 当该(PAES_{HT})聚合物具有范围在255至275℃的玻璃化转变温度时,获得良好的结果。

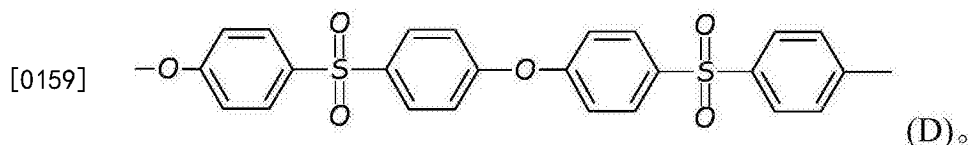
[0155] 玻璃化转变温度(Tg)可根据ASTM D3418标准通过差示扫描量热法(DSC)来测量。

[0156] (PESU)聚合物

[0157] 如所述,按摩尔计大于50%的重复单元是如以上详述的具有式(C)的重复单元

(RPESU)。

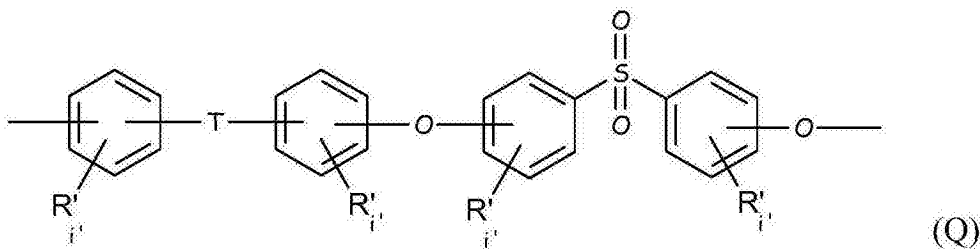
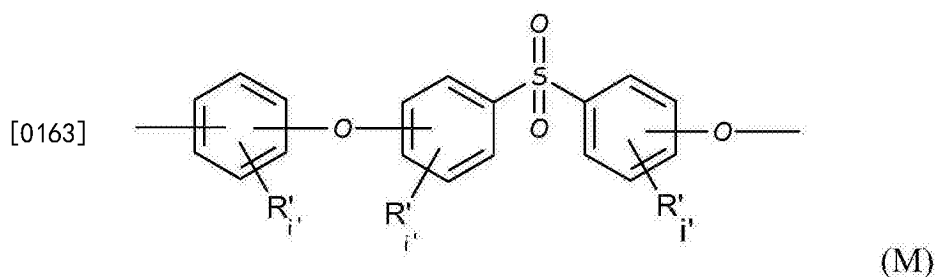
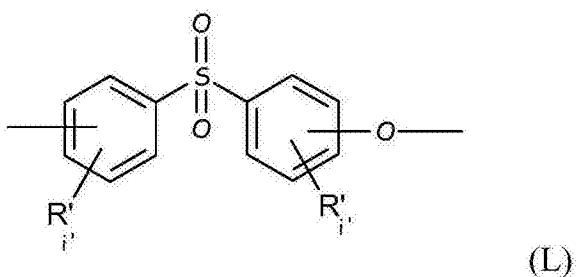
[0158] 优选的重复单元 (RPESU) 是符合以下示出的式 (D) 的那些：



[0160] 该 (PESU) 聚合物的优选地按摩尔计大于75%、优选地按摩尔计大于85%、优选地按摩尔计大于95%、优选地按摩尔计大于99%的重复单元是具有式 (C) 的重复单元。最优选地,该聚醚砜的所有的重复单元是具有式 (C) 的重复单元,可能存在链缺陷或非常少量的其他单元,应理解的是这些后者基本上不改变特性。

[0161] 在本发明的一个优选的实施例中,该 (PESU) 聚合物的按摩尔计大于75%、更优选地按摩尔计大于90%、更优选地按摩尔计大于99%、甚至更优选地基本上所有的重复单元是具有式 (D) 的重复单元,可能存在链缺陷或非常少量的其他单元,应理解的是这些后者基本上不改变特性。

[0162] 该 (PESU) 聚合物值得注意地可以是均聚物,或共聚物,例如无规的或嵌段的共聚物。当该 (PESU) 聚合物是共聚物时,它的重复单元有利地是具有式 (D) 的重复单元 (RPESU) 与重复单元 (RPESU*) 的混合物。这些重复单元 (RPESU*) 值得注意地可以选自由在此以下的式 (L)、(M) 与 (Q) 的那些基团组成的组：

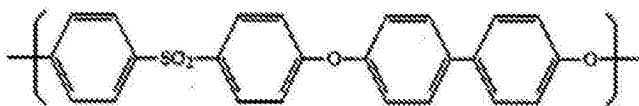


[0164] 其中-每个R',彼此相同或不同,选自由以下各项组成的组:卤素、烷基、烯基、炔基、芳基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵；

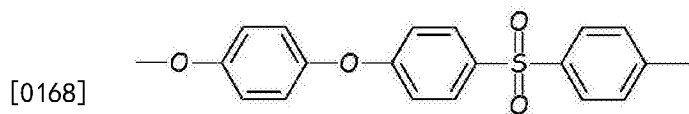
[0165] -每个 i' ,彼此相同或不同并且在每次出现时,独立地是零或是从0至4的整数;

[0166] -每个T,彼此相同或不同,选自由以下各项组成的组:键; $-\text{CH}_2-$; $-\text{O}-$; $-\text{S}-$; $-\text{C}(\text{O})-$; $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$; $-\text{C}(=\text{CCl}_2)-$; $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})-$; $-\text{N}=\text{N}-$; $-\text{R}^a\text{C}=\text{CR}^b-$; 其中每个 R^a 和 R^b 彼此独立,是氢或 C_1 - C_{12} -烷基, C_1 - C_{12} -烷氧基,或 C_6 - C_{18} -芳基基团; $-(\text{CH}_2)_q-$ 和 $-(\text{CF}_2)_q-$, 其中 q =从1至6的整数,或是直链的或支链的具有最高达6个碳原子的一个脂肪族二价基团;以及它们的混合物。

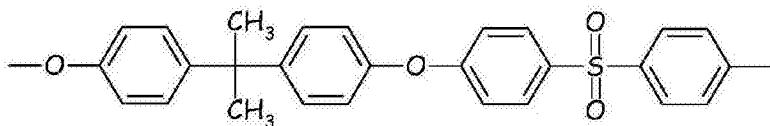
[0167] 特定的重复单元(R_{PESU}^*)值得注意地可以选自由在此以下的式(A)、(E)和(F)的那些基团组成的组:



(A)



(E)



(F)

[0169] 以及它们的混合物。

[0170] 该(PESU)聚合物还可以是之前引述的均聚物和共聚物的共混物。

[0171] 该(PESU)聚合物值得注意地是从美国苏威特种聚合物公司作为VERADEL[®] PESU可获得的。

[0172] (PESU)聚合物可以通过已知的方法制备。

[0173] 该(PESU)聚合物有利地具有如根据ASTM方法D1238测量的在380℃并且在2.16kg的负荷下的等于或高于4g/10min、优选地在380℃并且在2.16kg的负荷下的等于或高于7g/10min、更优选在380℃并且在2.16kg的负荷下的等于或高于10g/10min的熔体流动速率(MFR);为了测量所述熔体流动速率,可以使用天氏欧森挤出式塑度计熔体流量测试装置。

[0174] 该(PESU)聚合物的熔体流动速率的上限不是至关重要的并且将由本领域普通技术人员作为日常工作问题进行选择。然而,应理解的是当可能包含该(PESU)聚合物时,该组合物(C)有利地具有当根据ASTM方法D1238在380℃下并且在2.16kg负荷下测量时最多100g/10min、优选地最多80g/10min、更优选地最多70g/10min、仍然更优选地最多60g/10min、最优选地最多50g/10min的熔体流动速率。

[0175] 根据某些实施例,该组合物(C)将包含一种(PESU)聚合物,该聚合物具有在380℃下并且在2.16kg负荷下的50g/10min或更小、优选地40g/10min或更小、优选地在380℃下并且在2.16kg负荷下的25g/10min或更小的熔体流动速率;换言之,此实施例的(PESU)聚合物将具有如以上详述测量的在380℃下并且在2.16kg负荷下范围从至少4g/10min至50g/10min或更小、优选地范围从至少15g/10min至40g/10min或更小的熔体流动速率。

VERADEL[®] A-201NT PESU和VERADEL[®] A-301NT PESU是适合于用于这个实施例中的(PESU)聚合物的实例。

[0176] 如通过凝胶渗透色谱法使用ASTM D5296与聚苯乙烯标准所测定的,该VERADEL®PESU的重量平均分子量可以是20,000至100,000克/摩尔(g/mol)。在一些实施例中,该VERADEL®PESU的重量平均分子量可以是40,000至80,000克/摩尔(g/mol)。

[0177] 如果该组合物(C)不包含增强填充剂,基于该组合物(C)的总重量,该(P1)聚合物在该组合物(C)中的重量百分数总体上是至少10wt.%、优选地至少20wt.%、更优选地至少30wt.%。应进一步理解的是在不存在增强填充剂的情况下,基于该组合物(C)的总重量,该聚合物(P1)聚合物在该组合物(C)中的重量百分数总体上将是最多85wt.%、更优选最多80wt.%、更优选最多75wt.%、更优选最多70wt.%。

[0178] 在不存在增强填充剂时,当该组合物(C)包含基于该组合物(C)的总重量的30-70wt.%量的(P1)聚合物时,获得了优异结果。

[0179] 如果该组合物(C)包含增强填充剂,基于该组合物(C)的总重量,该(P1)聚合物在该组合物(C)中的重量百分数总体上是至少5wt.%、优选地至少10wt.%、更优选地至少20wt.%、更优选地至少30wt.%。应进一步理解的是在存在增强填充剂的情况下,基于该组合物(C)的总重量,该聚合物(P1)在该组合物(C)中的重量百分数总体上将是最多70wt.%、更优选最多65wt.%、更优选最多60wt.%、更优选最多50wt.%。

[0180] 在存在增强填充剂时,当该组合物(C)包含基于该组合物(C)的总重量的30-65wt.%量的(P1)聚合物时,获得了良好结果。

[0181] 该(P1)聚合物还可以是由选自自由(PAES_{HT})聚合物和(PESU)聚合物组成的组的至少两种(P1)聚合物组成的共混物。

[0182] 增强填充剂

[0183] 可以将大量选定的增强填充剂加入到该组合物(C)中。它们优选地选自纤维状的和微粒状的填充剂。在本文中,一种纤维状的增强填充剂被认为是具有长度、宽度和厚度的材料,其中平均长度显著地大于宽度和厚度二者。总体上,这样的一种材料具有至少5的长径比(定义为长度与宽度和厚度中最大者之间的平均比率)。优选地,这些增强纤维的长径比是至少10、更优选地至少20、还更优选地至少50。

[0184] 优选地,该增强填充剂选自矿物填充剂,如值得注意地滑石、云母、二氧化钛、高岭土、碳酸钙、硅酸钙、碳酸镁;玻璃纤维;碳纤维例如值得注意地石墨碳纤维(其中一些可能具有高于99%的石墨含量),无定形碳纤维,基于沥青的碳纤维(其中一些可能具有高于99%的石墨含量),基于PAN的碳纤维;合成聚合物纤维;芳纶纤维;铝纤维;硅酸铝纤维;此类铝纤维的金属氧化物;钛纤维、镁纤维;碳化硼纤维;岩棉纤维;钢纤维;石棉;硅灰石;碳化硅纤维;硼纤维,石墨烯,碳纳米管(CNT),等等。

[0185] 应理解的是普通技术人员将容易地识别出最好地适合于它的组合物以及所涵盖的最终用途的增强填充剂。总的来说,增强填充剂取决于以下条件进行选择:其化学性质、其长度、直径、其很好地进料至配料设备中而不用桥连以及表面处理的能力(值得注意的是在该增强填充剂与聚合物之间的良好的界面粘合性改进了共混物的强度和韧性)。

[0186] 在一个实施例中,该填充剂选自纤维质填充剂。优选地,该纤维质填充剂是玻璃纤维。

[0187] 在其他实施例中,这些填充剂是非纤维状的。

[0188] 玻璃纤维是含有若干种金属氧化物的二氧化硅基玻璃化合物,这些化合物可被定

制以产生不同类型的玻璃。主要氧化物是呈硅砂形式的二氧化硅；并入了其他氧化物(例如钙、钠和铝)以降低熔化温度并阻碍结晶。玻璃纤维可以具有圆形截面或非圆形截面(所谓的“扁平玻璃纤维”),包括卵形、椭圆形或矩形的。玻璃纤维可以作为连续纤维或短切玻璃纤维添加。玻璃纤维总体上具有5至20、优选5至15 μm 并且更优选5至10 μm 的等效直径。可以使用所有的玻璃纤维类型,如A、C、D、E、M、S、R、T玻璃纤维(如在John Murphy的塑料添加剂手册(Additives for Plastics Handbook)第二版,第5.2.3章,第43-48页所描述的),或者它们的任何混合物或它们的混合物。例如,R、S和T玻璃纤维是典型地具有如根据ASTM D2343测量的至少76、优选至少78、更优选至少80、并且最优选至少82GPa的弹性模量的高模量玻璃纤维。

[0189] E、R、S和T玻璃纤维是本领域众所周知的。它们值得注意地描述于玻璃纤维和玻璃技术(Fiberglass and Glass Technology),Wallenberger, Frederick T.; Bingham, Paul A. (合编) 2010, XIV, 第5章, 第197-225页中。R、S和T玻璃纤维主要是由硅、铝和镁的氧化物组成。具体地,那些玻璃纤维典型地包含从62-75wt. %的 SiO_2 ,从16-28wt. %的 Al_2O_3 和从5-14wt. %的 MgO 。与在聚合物组合物中广泛使用的常规E-玻璃纤维不同,R、S和T玻璃纤维包含小于10wt. %的 CaO 。

[0190] 该纤维质填充剂,特别是玻璃纤维,具有优选地低于40 μm 的直径,更优选地,其直径是低于20 μm ,并且还更优选地低于15 μm 。从另一方面来说,该纤维质填充剂,特别是玻璃纤维,的直径优选地是高于5 μm 。

[0191] 该纤维质填充剂,特别是玻璃纤维,具有优选地低于20mm、更优选地低于10mm的长度。此外,它具有优选地高于1mm、更优选地高于2mm的长度。

[0192] 优选地,该纤维质填充剂,特别是玻璃纤维,是使用高温上浆配制的。本申请人观察到所述高温上浆提供了与总体上要求在高温下进行加工的聚合物(如(PEEK)、(PEKK)以及(PPSU)聚合物)的优越的界面粘合。

[0193] 尤其非常合适的增强填充剂是欧文斯-康宁维特克斯(Owens-Corning Vetrotex)的910A短切玻璃纤维和其等效物。

[0194] 在另一个实施例中,该聚合物组合物(C)中的增强填充剂是碳纤维。

[0195] 为了本发明的目的,术语“碳纤维”旨在包括石墨化的、部分石墨化的以及未石墨化的碳增强纤维或其混合物。

[0196] 为了本发明的目的,术语“纤维”是指其特征为相对高的韧性以及高的长径比的固体(经常是结晶的)的一种基本形式。

[0197] 术语“石墨化的”旨在表示通过碳纤维高温热解(2000 $^{\circ}\text{C}$ 以上)而获得的碳纤维,其中碳原子以与石墨结构相似的方式排列。

[0198] 可用于本发明中的碳纤维可以有利地通过对不同聚合物前体(例如像人造纤维、聚丙烯腈(PAN)、芳族聚酰胺或酚醛树脂)进行热处理和热解而获得;可用于本发明中的碳纤维还可以从沥青材料中获得。

[0199] 可用于本发明中的碳纤维优选地选自下组,该组由以下各项组成: PAN基碳纤维(PAN-CF)、沥青基碳纤维、石墨化的沥青基碳纤维以及其混合物。

[0200] PAN基碳纤维(PAN-CF)有利地具有在3与20 μm 之间、优选地从4至15 μm 、更优选地从5至10 μm 、最优选地从6至8 μm 的直径。使用具有7 μm 的直径的PAN基碳纤维(PAN-CF)获得了良

好的结果。

[0201] 该PAN-CF可以具有任何长度。总体上,PAN-CF的长度是至少50 μm 。

[0202] 石墨化的沥青基碳纤维是可轻易从商业来源获得的,这些碳纤维含有至少约50%重量的石墨碳、大于约75%重量的石墨碳、以及高达基本上100%的石墨碳。特别地适合在本发明实践中使用的高度石墨化的碳纤维可以进一步被表征为高度传导性的,并且通常使用具有约80至约120百万磅/平方英寸、即百万 lbs/in^2 (MSI) 的模量的这种纤维。在某些实施例中,该高度石墨化的碳纤维具有约85至约120MSI的模量,并且在其他某些实施例中具有约100至约115MSI的模量。

[0203] 沥青基的CF有利地具有在5至20 μm 之间、优选地从7至15 μm 、更优选地从8至12 μm 的直径。

[0204] 该沥青基的CF可以具有任何长度。该沥青基的CF有利地具有从1 μm 至1cm、优选地从1 μm 至1mm、更优选地从5 μm 至500 μm 并且仍然更优选地从50至150 μm 的长度。

[0205] 碳纤维可以短切碳纤维或以颗粒形式(如可通过研磨或粉碎该纤维获得的)使用。适合用于本发明的实践中的粉碎的石墨化的沥青基碳纤维可以从商业来源获得,包括从氰特碳纤维公司(CyteCCarbon Fibers)作为ThermalGraph DKD X和CKD X级的沥青基碳纤维和三菱碳纤维公司(Mitsubishi Carbon Fibers)作为Dialead碳纤维获得。在本发明中优选地使用的短切的PAN基碳纤维可以从商业来源获得。

[0206] 当增强填充剂在聚合物组合物(C)中存在时,该至少一种增强填充剂存在的量基于该聚合物组合物(C)的总重量有利地是至少5wt.%,优选地至少10wt.%,更优选地至少15wt.%。

[0207] 该增强填充剂存在的量基于该聚合物组合物(C)的总重量还有利地为最多45wt.%、更优选地最多40wt.%、仍然更优选地最多30wt.%。

[0208] 其他成分

[0209] 该聚合物组合物(C)可以进一步任选地包含其他成分(I),例如着色剂,例如值得注意地染料和/或颜料(如值得注意地二氧化钛、硫化锌和氧化锌),紫外光稳定剂、热稳定剂、抗氧化剂(如值得注意地有机亚磷酸酯和亚膦酸酯)、酸清除剂、加工助剂、成核剂、内润滑剂和/或外润滑剂、阻燃剂、烟雾抑制剂、抗静电剂、抗结块剂、和/或导电添加剂,例如碳黑和碳纳米级纤丝。

[0210] 该聚合物组合物(C)还可以进一步包含不同于如以上详述的(PAEK)聚合物、(PPSU)聚合物和(P1)聚合物的其他聚合物。特别地,该聚合物组合物(C)可以进一步包含诸如聚醚酰亚胺、聚碳酸酯、聚亚苯基、聚酯和聚苯硫醚的聚合物。当该组合物(C)必须满足某些特定要求时,如某些特殊最终用途所需要的,它们的加入可能是值得注意地有用的。

[0211] 当一种或多种其他成分存在时,它们的总重量,基于聚合物组合物(C)的总重量,通常是低于20%,优选地低于10%,更优选地低于5%并且甚至更优选地低于2%。

[0212] 本发明的组合物(C)优选地主要由(PAEK)聚合物(如以上详述的),(PPSU)聚合物(如以上详述的),(P1)聚合物(如以上详述的),任选地,增强填充剂(如以上详述的),以及任选地,其他成分(I)(如以上详述的)组成。

[0213] 为了本发明的目的,表述“主要由...组成”旨在表示不同于(PAEK)聚合物(如以上详述的),(PPSU)聚合物(如以上详述的),(P1)聚合物(如以上详述的),任选地,增强填充剂

(如以上详述的)以及任选地,其他成分(I)的任何另外成分存在的量基于该组合物(C)的总重量是按重量计最多1%。

[0214] 在一个优选的实施例中,本发明的组合物(C)包含,优选地主要由以下各项组成:

[0215] -从35wt.%至75wt.%的至少一种(PEEK)聚合物,

[0216] -从3wt.%至15wt.%的至少一种(PPSU)聚合物,

[0217] -从30至70wt.%的至少一种(PAES_{HT})聚合物,其特征在于,在所述(PAES_{HT})聚合物中按摩尔计大于75%的重复单元是如上所述的符合式(I)的重复单元(R_{PAES-1})以及如上所述的符合式(H)的重复单元(R_{PAES-2}),并且基于重复单元(R_{PAES-1})和(R_{PAES-2})的总重量量,所述(PAES_{HT})聚合物中的重复单元(R_{PAES-1})的重量量值范围为按摩尔计从75%-95%;

[0218] 并且其中所有的%是基于该组合物(C)的总重量。

[0219] 在另一个优选的实施例中,本发明的组合物(C)包含,主要由以下各项组成:

[0220] -从35wt.%至75wt.%的至少一种(PEEK)聚合物,

[0221] -从3wt.%至15wt.%的至少一种(PPSU)聚合物,

[0222] -从30wt.%至70wt.%的至少一种(PESU)聚合物;并且其中所有的%是基于该组合物(C)的总重量。

[0223] 在再另一个优选的实施例中,本发明的组合物(C)包含,优选地主要由以下各项组成:

[0224] -从5wt.%至30wt.%的至少一种(PEEK)聚合物,

[0225] -从3wt.%至15wt.%的至少一种(PPSU)聚合物,

[0226] -从30至65wt.%的至少一种(PAES_{HT})聚合物,其特征在于,在所述(PAES_{HT})聚合物中按摩尔计大于75%的重复单元是如上所述的符合式(I)的重复单元(R_{PAES-1})以及如上所述的符合式(H)的重复单元(R_{PAES-2}),并且基于重复单元(R_{PAES-1})和(R_{PAES-2})的总重量量,所述(PAES_{HT})聚合物中的重复单元(R_{PAES-1})的重量量值范围为按摩尔计从75%-95%;

[0227] -从15至30wt.%的玻璃纤维

[0228] 并且其中所有的%是基于该组合物(C)的总重量。

[0229] 在再另一个优选的实施例中,本发明的组合物(C)包含,主要由以下各项组成:

[0230] -从5wt.%至30wt.%wt.%的至少一种(PEEK)聚合物,

[0231] -从3wt.%至15wt.%的至少一种(PPSU)聚合物,

[0232] -从30wt.%至65wt.%的至少一种(PESU)聚合物,

[0233] -15wt.%至30wt.%的玻璃纤维,并且其中所有的%是基于该组合物(C)的总重量。

[0234] 该组合物(C)可通过多种涉及密切混合聚合物材料与如以上详述的、配方中所希望的任何任选成分的方法制备,例如通过熔体混合或干混和熔体混合的组合。典型地,(PAEK)聚合物(如以上详述的),(PPSU)聚合物(如以上详述的),(P1)聚合物(如以上详述的),任选地,增强填充剂(如以上详述的)以及任选地,其他成分(I)的干混是通过使用高强度混合机、如特别是亨舍尔(Henschel)型混合机和螺带混合机来进行。

[0235] 这样得到的粉末混合物可包含如以上详述的、适合用于通过熔体制造工艺(如注射模制或挤出)得到最终物品的重量比的(PAEK)聚合物(如以上详述的),(PPSU)聚合物(如以上详述的),(P1)聚合物(如以上详述的),任选地,增强填充剂(如以上详述的)以及任选

地,其他成分(I),或者该粉末混合物可以是被用作母料的一种浓缩混合物并且在后续的加工步骤中被稀释在另外量的(PAEK)聚合物(如以上详述的),(PPSU)聚合物(如以上详述的),(P1)聚合物(如以上详述的),任选地,增强填充剂(如以上详述的)以及任选地,其他成分(I)中。

[0236] 还有可能通过将如以上所描述的粉末混合物进一步熔融配混来制造本发明的组合物。如所述的,熔融配混可以在如以上详述的粉末混合物上进行,或者优选地直接在(PAEK)聚合物(如以上详述的)、(PPSU)聚合物(如以上详述的)、(P1)聚合物(如以上详述的)、任选地增强填充剂(如以上详述的)、以及任选地其他成分(I)上进行。可以使用常规熔融配混装置,如同向和反向旋转的挤出机、单螺杆挤出机、往复式捏合机、盘组加工机(disc-pack processor)以及多种其他类型的挤出设备。优选地,挤出机,更优选地双螺杆挤出机可以使用。

[0237] 如果希望的话,配混螺杆的设计,例如,螺距和宽度、间隙、长度以及操作条件将有利地选择为提供足够的热和机械能以有利地完全熔融如以上详述的粉末混合物或成分并且有利地获得不同成分的均匀分布。其条件是最佳的混合在本体聚合物与填充剂内含物之间实现。有可能有利地获得本发明的组合物(C)的非延性的线料挤出物。此类线料挤出物可以在传送装置上使用水喷雾的一段冷却时间之后通过例如旋转切刀短切。因此,例如,可以进而将能够以球粒或球珠的形式存在的组合物(C)进一步用于制造物品。

[0238] 本发明的另一个方面涉及包括以上所述的聚合物组合物(C)的物品。

[0239] 根据本发明的物品是使用任何合适的熔化-加工方法从该聚合物组合物(C)制成的。特别地,它们是通过注射模制或挤出模制制成的。

[0240] 聚合物组合物(C)值得注意地是非常适合于制造在多种多样的最终用途中有用的物品。

[0241] 根据本发明的物品的非限制性实例是:

[0242] -用于在压力下输送水或其他流体的管道连接物品,诸如装配件、环、龙头、阀门和支管。它们通常的应用包括家用热水和冷水、辐射器加热系统、地板和墙壁加热和冷却系统、压缩空气系统以及用于天然气的管道系统;

[0243] -医疗/牙科/保健物品,如医疗仪器或仪器的零件(值得注意地是手柄和观察窗玻璃),在医疗程序(如麻醉)中所使用的处理或分配化学药品的医疗设备的部件,用于保持这种仪器的箱和托盘;

[0244] -航空器内部物品,如航空器的面板和部件(管道元件、结构支架、紧固件、机舱内部组件或其他灯或中型结构元件和部件);

[0245] -餐饮用具,如加热盘、蒸汽保温桌托盘、塑料厨具;

[0246] -乳品设备物品,如用于收集或运输奶和其他乳品的管道系统;

[0247] -实验动物笼;

[0248] -实验室设备物品,如漏斗、过滤装置以及其他实验室设备;

[0249] -电子物品,如电子器件的结构零件

[0250] -电气和电磁导线绝缘涂层

[0251] -移动电子结构和或其他功能元件和部件

[0252] -遭遇高温和/或侵蚀性化学环境的用于机动车机罩下方用途的零件

[0253] -用于泵送并且递送在室温和高温下的化学品、溶剂、油类或有机流体的零件和部件。这包括用于化学加工工业和水力学以及热传递流体输送系统的管路和配件。

[0254] 若任何通过引用结合在此的专利、专利申请、以及公开物的披露内容与本申请的说明相冲突的程度到了可能导致术语不清楚,则本说明应该优先。

[0255] 实例

[0256] 现在将参考以下实例更详细地描述本发明,这些实例的目的仅是用作说明而非限制本发明的范围。

[0257] 原料

[0258] -**KETASPIRE**[®]KT-880[MV(400℃,1000s⁻¹)的范围为从0.12至0.18kPa.s;IV为0.75dl/g至0.77dl/g]是从美国苏威特种聚合物有限责任公司可商购的芳香族聚醚醚酮(PEEK)聚合物。

[0259] -**KETASPIRE**[®]KT-820[MV(400℃,1000s⁻¹)的范围为从0.38-0.50kPa.s]是从美国苏威特种聚合物有限责任公司可商购的芳香族聚醚醚酮(PEEK)聚合物。

[0260] -**RADEL**[®]R 5100PPSU[MFR(365℃/5kg)是在从14-20g/10min的范围内]是来自美国苏威特种聚合物有限责任公司的聚苯砜(PPSU)均聚物。

[0261] -**Veradel**[®]A-201NT PESU[MFR(380℃/2.16kg)是在从15-25g/10min的范围内]是来自美国苏威特种聚合物有限责任公司的聚醚砜(PESU)均聚物。

[0262] -**Veradel**[®]A-301NT PESU[MFR(380℃/2.16kg)是在从25-35g/10min的范围内]是来自美国苏威特种聚合物有限责任公司的聚醚砜(PESU)均聚物。

[0263] -**EpiSpire**[®]EP-340P高温砜聚合物[MFR(400℃/5.0kg)是在从8-15g/10min的范围内]是包含符合式(I)的重复单元(R_{PAES-1})和符合式(H)的重复单元(R_{PAES-2})的(PAES_{HT})聚合物。它具有268℃的玻璃化转变温度(T_g)并且是从美国苏威特种聚合物有限责任公司可商购的。

[0264] -欧文斯-康宁维特克斯的OCV 910A短切玻璃纤维

[0265] -Hostanox PEPQ,从科莱恩(Clariant)可获得的芳香族有机膦酸酯熔体热稳定剂

[0266] -Sachtolith-L,从莎哈利本化学有限公司(Sachtleben Chemie GmbH)可获得的硫化锌品牌

[0267] -氧化锌,从朗盛公司(Lanxess Corp.)可获得的品牌**Aktiv**[®]

[0268] 在实例材料上进行的下列表征在以下表明:

[0269] 熔体流动速率(MFR)

[0270] 该PEEK聚合物的熔体流动速率(MFR)在400℃下并且在2.16kg的负荷下,两者都根据ASTM方法D1238。

[0271] PPSU聚合物的熔体流动速率(MFR)是根据ASTM方法D1238在365℃下并且在5kg的负荷下测量的。

[0272] PESU聚合物的熔体流动速率(MFR)是根据ASTM方法D1238在380℃下并且在2.16kg的负荷下测量的。

[0273] 该(PAES_{HT})聚合物的熔体流动速率(MFR)是在400℃下并且在5kg的负荷下测量的,两者都是根据ASTM方法D1238。

[0274] 粘度测量

[0275] PEEK聚合物的熔体粘度(MV)测量使用一个毛细管流变仪根据ASTM D3835进行。使用一个具有以下特征的模口取400℃下的读数:直径:1.016mm,长度:20.32mm,锥角:120°以及剪切速率 1000s^{-1} 。

[0276] KETASPIRE®KT-880PEEK聚合物熔体的粘度也作为400℃下的剪切速率的函数使用LCR-7000毛细管流变仪并且使用具有以下特征的模口测量:直径:1.016mm,长度:20.32mm,锥角120°,如以下表1所示:

[0277] 表1

[0278]

剪切速率 (1/s)	400℃下的粘度 (kPa.s)
100.2	0.225
400.9	0.187
1002.3	0.154
2505.7	0.121
5011.5	0.960
7015.9	0.850
10022.8	0.710

[0279] PEEK聚合物的特性粘度(IV)在95%-98%硫酸($d=1.84\text{g/ml}$)中在0.1g/100ml的聚合物浓度下在25℃下使用坎农-芬斯克(Cannon-Fenske)粘度计管(No.50)根据ASTM D2857进行测量。

[0280] PEEK/PPSU/PESU和PEEK/PPSU/PAES_{HT}聚合物组合物的配混方法的通用说明

[0281] 某些聚合物组合物(例如,表5中所示的PEEK/PPSU/PESU聚合物组合物;表6中所示的PEEK/PPSU/PAES_{HT}聚合物组合物)是通过以下步骤制备的:通过首先翻滚共混处于所希望的组成比的待共混的树脂的粒料约20分钟,随后使用具有30:1的L/D比例的18mm的莱斯特瑞兹(Leistritz)同向旋转部分啮合双螺杆挤出机熔融配混。该挤出机具有6个筒区段,其中筒区段2至6被加热(在表2中分别对应于区1至5)。在配混过程中在筒区段5处施加真空通风,以从化合物中清除湿气和任何可能的残留挥发物。对于PEEK/PPSU/PESU和PEEK/PPSU/PAES_{HT}聚合物组合物,配混条件总结在表2中。

[0282] PEEK/PPSU/PESU/玻璃纤维和PEEK/PPSU/PAES_{HT}/玻璃纤维聚合物组合物的配混方法的通用说明

[0283] 如表7所示,PEEK/PPSU/PESU/玻璃纤维和PEEK/PPSU/PAES_{HT}/玻璃纤维聚合物组合物是通过以下步骤制备的:通过首先翻滚共混处于所希望的组成比的待共混的树脂的粒料约20分钟,随后使用贝尔斯托夫(Berstorff) 25mm双螺杆同向旋转部分啮合挤出机熔融配混。在配混过程中在筒区段7处施加真空通风,以从化合物中清除湿气和任何可能的残留挥发物。PEEK聚合物和PAES_{HT}聚合物以合适的比例被计重地进料至筒区段1处(挤出机的进料喉管)。玻璃纤维是以合适的比例被计重地进料至筒区段5处。当PPSU存在于配方中时,它以粒料的形式与PAES_{HT}聚合物粒料预共混,并且然后使用重力送料器以所希望的进料速度进料该混合物。对于PEEK/PPSU/PESU/玻璃纤维和PEEK/PPSU/PAES_{HT}/玻璃纤维聚合物组合物,配混条件总结在表3中。

[0284] 表2

用于制备所有的聚合物组合物(表5中示出的PEEK/PPSU/PESU聚合物组合物和表6中示出的PEEK/PPSU/PAES_{HT}聚合物组合物)

的配混工艺条件

实例→		C1	C2	3	C4	C5	6	7
	设定点	实际的	实际的	实际的	实际的	实际的	实际的	实际的
区 1 (°C)	330	330	317	291	318	313	314	286
区 2 (°C)	330	330	330	330	330	360	360	360
区 3 (°C)	335	335	335	335	330	360	360	360
区 4 (°C)	340	340	340	340	340	355	355	355
区 5 (°C)	340	340	340	340	340	350	350	350
模口 (°C)	340	340	340	340	340	298	299	302
熔体温度 (°C)	---	380	370	368	373	404	407	403
螺杆速度 (rpm)	---	190	198	197	201	200	200	200
驱动扭矩 (%)	---	62	72	67	66	74	74	73
进料速率 (lb/hr)	---	5	5	5	5	5.0	5.5	5.5
真空度 (mbar)	---	850	800	750	800	500	500	700
离模膨胀? (是/否)		是, 严重的	是, 严重的	否	是, 严重的	是	否	否

[0285] 表3

[0286] 如表7中所示的在制备PEEK/PPSU/PESU/玻璃纤维和PEEK/PPSU/PAES_{HT}/玻璃纤维聚合物组合物中所使用的配混工艺条件

[0287]

	设定点
筒区段号 2	
筒区段号 3	
筒区段号 4	
筒区段号 5	
筒区段号 6	
筒区段号 7	
筒区段号 8	
其他挤出机设定点和读数	
适配器温度 (°C)	340
模口温度 (°C)	340
熔体温度 (°C)	390
螺杆速度 (rpm)	210
扭矩 (可获得的最大的%)	75
总进料速率 (lb/hr)	20

[0288] 制备的聚合物组合物的机械特性是根据ASTM标准测试的。制备测试样品,具体地1) I型拉伸棒,2) 5英寸×0.5英寸×0.125英寸弯曲棒,以及3) 用于仪器化冲击 (Dynatup) 测试的4英寸×4英寸×0.125英寸的块体。

[0289] 聚合物组合物是根据如表4所示的条件在150吨东芝注塑机上模制的。

[0290] 表4:拉伸和弯曲棒,以及4×4×1/8英寸的块体是使用以下条件制成的:

[0291]

ISO 棒		4 × 4 × 1/8 英寸块体	
	温度°C		温度°C
区 1	380	区 1	375
区 2	390	区 2	375
区 3	-	区 3	365
区 4	385	喷嘴温度	365
区 5	380		
模制温度	195	模制温度	195

[0292] 采用的各种ASTM测试方法如下:

[0293] -挠曲特性:D790

[0294] -拉伸特性:D638

[0295] -缺口艾佐德冲击性:D256

[0296] -非缺口艾佐德冲击性:D4812

[0297] -又称为Dynatup冲击性的仪表化的抗冲击性:D3763

[0298] -热挠曲温度 (HDT) :D648

[0299] 该热挠曲温度 (HDT) 是在264psi的外加应力下并且使用在200°C下退火2小时的0.125英寸厚度的挠曲样品测量的,以保证零件中的均匀的结晶度并且去除残余的模制在的应力,这否则可能损害该测量的准确度。

[0300] 除了机械特性测量之外,这些聚合物组合物的热表征还使用差示扫描量热法(DSC)根据ASTM D3418进行。

[0301] 根据ASTM D4065的动态力学分析(DMA)还用作一种替代的、更敏感的方式来检测并且量化这些聚合物组合物的玻璃化转变,由此提供了关于这些聚合物组合物的相容性水平的信息。通过DMA方法的玻璃化转变被定义为对应于在阻尼系数(也称为 $\tan \Delta$)曲线上的最大值的温度。

[0302] 机械特性和热特性在表5、6和7中概述。

[0303] 表5

实例编号	C1	C2	3	C4
VERADEL [®] A-201 NT PESU	60	50	36.8	40
KETASPIRE [®] KT-880 PEEK 聚合物	40	50	55.2	60
RADEL [®] R 5100 PPSU	0	0	8	0
聚合物组合物 (C) 的机械特性				
拉伸强度 (psi)	12700	12600	12400	12300
拉伸模量 (ksi)	448	446	430	427
拉伸伸长率 (%)	5.8	5.9	5.9	6.1
挠曲强度 (psi)	98	138	132	110
挠曲模量 (ksi)	18200	17700	17600	17800
挠曲伸长率 (%)	451	441	434	439
缺口艾佐德冲击性 (ft-lb/in)	1.28	1.29	1.42	1.32
非缺口艾佐德冲击性 (ft-lb/in)	NB	NB	NB	NB
抗冲击性特性				
热挠曲温度 (°C)	204.2	207	204	210
Dynatup 总能量 (ft-lb)	27.3	2.4	54.2	1.9
Dynatup 最大负荷 (lb)	1028	157	1402	147
在最大负荷下的 Dynatup 挠曲 (in)	0.45	0.31	0.68	0.25
Dynatup%延展性断裂	0%	0%	100%	0%
聚合物组合物 (C) 的热特性				
DSCTg1 (°C) [第 2 次加热]	153.3	152.1	155.4	152.3
DSCTg2 (°C) [第 2 次加热]	227.3	224.9	225.7	226.5
DSCTm (°C) [第 2 次加热]	341.6	341.2	340.6	341.7
DSCTc (°C) [第 1 次冷却]	264	262.8	261	263
DSCΔHf (J/g) [第 2 次加热]	27.6	20.7	21.8	18
归一化为 PEEK 含量的 DSCΔHf (J/g)	46	41.4	39.6	45
DSC%绝对结晶度	21.2	15.9	16.8	13.8
归一化为 PEEK 含量的 DSC%绝对结晶度	35.4	31.8	30.5	34.6
DMATg1 (°C) [TanΔ 峰值]	162.1	162.7	167.6	160.0
DMATg2 (°C) [TanΔ 峰值]	228	227.0	227.4	228.0

[0304]

[0305] NB指的是没有断裂

[0306] 表6

	模制的			退火的 ^a		
实例编号	C5	6	7	C8	9	10
EpiSpire® EP-340 高温磺聚合物	60.0	57.6	55.2	60.0	57.6	55.2
KETASPIRE® KT-820 PEEK 聚合物	40.0	38.4	36.8	40.0	38.4	36.8
RADEL® R 5100 PPSU	0	4.0	8.0	0	4.0	8.0
聚合物组合物 (C) 的机械特性						
拉伸强度 (psi)	13700	13600	13300	15000	14700	14600
拉伸模量 (ksi)	458	457	455	476	473	472
拉伸伸长率 (%)	6.8	6.7	6.6	7.2	7.0	6.8
挠曲强度 (psi)	28	33	31	10	16	15
挠曲模量 (ksi)	18800	18600	18800	15000	14700	14600
挠曲伸长率 (%)	454	451	466	476	473	472
缺口艾佐德冲击性 (ft-lb/in)	1.72	1.78	1.74			
抗冲击性特性						
热挠曲温度 (°C)	55.4	58.6	57.4	32.1	53.5	54.8
Dynatup 总能量 (ft-lb)	1550	1600	1590	1470	1570	1580
Dynatup 最大负荷 (lb)	46.2	46.1	48.6	31.6	43.1	44.3
在最大负荷下的 Dynatup 挠曲 (in)	0.69	0.68	0.70	0.55	0.62	0.64
Dynatup%延展性断裂	100	100	100	0	80	100

[0307] [0308] (a) 将如以上所描述的模制的测试样品进一步在250℃的温度下退火4小时,目的是在这些材料已经在它们正常使用于高要求应用(如值得注意地工程应用)过程中曝露于高温下之后模拟它们的冲击特性。

[0309]

表 7

实例编号	11	C12	13	C14	15	C16	17	C18
VERADEL® A-301 NT PESU	54.49	59.49	44.49	49.49				
EpSpire® EP-340 高温砜聚合物					56	63	42	49
KETASPIRE® KT-880 PEEK 聚合物	10	10	20	20	7	7	21	21
910 A 玻璃纤维	30	30	30	30	30	30	30	30
RADEL® R 5100 PPSU	5	0	5	0	7	0	7	0
其他成分 (PepQ、ZnS、ZnO)	0.51	0.51	0.51	0.51	-	-	-	-
聚合物组合物 (C) 特性								
拉伸强度 (psi)	22900	22100	24000	22900	23500	22500	25400	24900
拉伸模量 (ksi)	1530	1500	1590	1540	1550	1550	1610	1620
拉伸伸长率 (%)	2.5	2.3	2.6	2.3	2.4	2.2	2.7	2.4
挠曲强度 (psi)	33300	31700	35900	33700	33600	31200	36100	35000
挠曲模量 (ksi)	1500	1480	1540	1500	1420	1370	1430	1430
挠曲伸长率 (%)	2.59	2.43	2.76	2.56	2.82	2.68	3.01	2.82
缺口艾佐德冲击性 (ft-lb/in)	1.79	1.62	1.90	1.57	1.78	1.44	1.82	1.54
非缺口艾佐德冲击性 (ft-lb/in)	15.1	13.7	17.9	14.8	15.27	14.20	18.80	15.96