



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101977990 A

(43) 申请公布日 2011.02.16

(21) 申请号 200980110407.7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009.01.21

C08L 67/02 (2006.01)

(30) 优先权数据

61/023220 2008.01.24 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.09.21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/031514 2009.01.21

(87) PCT申请的公布数据

W02009/094362 EN 2009.07.30

(71) 申请人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 C·J·塔尔科夫斯基 K·豪斯曼

D·J·沃尔什

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 王伦伟 林森

权利要求书 2 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

具有降低的熔融粘度的初化聚对苯二甲酸丙
二醇酯组合物

(57) 摘要

本发明公开了一种组合物,所述组合物包含聚对苯二甲酸丙二醇酯聚合物组合物、成核剂和乙烯共聚物的混合物。还公开了一种降低成核聚对苯二甲酸丙二醇酯聚合物组合物的熔融粘度的方法。

1. 包含混合物的组合物,所述混合物为聚对苯二甲酸丙二醇酯聚合物组合物、按所述混合物的重量计 0.005 至约 1 重量%的成核剂和约 1 至 15 重量%的乙烯共聚物的混合物,其中

在根据 ASTM 方法 D256 或 ISO 180 进行的带缺口悬臂梁式冲击试验中,与基本上由所述聚对苯二甲酸丙二醇酯聚合物组合物和 0.005 至约 1 重量%的成核剂组成的组合物相比,该组合物具有至少 50%的提高;

所述聚对苯二甲酸丙二醇酯聚合物组合物在与成核剂和乙烯共聚物接触之前具有约 0.5 至约 1.4dL/g 的特性粘度;

所述成核剂为羧酸的钠盐;并且

所述乙烯共聚物在所述组合物中的含量为 3 至 5 重量%并且为乙烯与至少一种具有式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ 的酯共聚单体的聚合产物,其中 R^1 为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基,并且 R^2 为具有 1 至 8 个碳原子的烷基。

2. 权利要求 1 的组合物,其中所述聚对苯二甲酸丙二醇酯聚合物组合物为对苯二甲酸丙二醇酯均聚物、包含至少约 70mol%的对苯二甲酸丙二醇酯共聚单体单元的对苯二甲酸丙二醇酯共聚物、包含至少约 75 重量%的对苯二甲酸丙二醇酯均聚物的共混物、或包含至少约 75 重量%的对苯二甲酸丙二醇酯共聚物的共混物;并且所述成核剂为羧酸的单钠盐。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物,其中所述聚对苯二甲酸丙二醇酯聚合物组合物在与成核剂和乙烯共聚物混合之前具有约 0.5 至约 1.4dL/g 的特性粘度。

4. 权利要求 1、2 或 3 的组合物,其中所述成核剂为对苯二甲酸单钠、萘二羧酸单钠、间苯二甲酸单钠、硬脂酸钠、山萘酸钠、芥酸钠、棕榈酸钠、褐煤酸钠、或它们中的两种或更多种的组合;并且 R^1 为氢或甲基,并且 R^2 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基。

5. 权利要求 1、2、3 或 4 的组合物,其中 R^1 为氢,并且所述乙烯共聚物包含衍生自约 20 至约 40 重量%的丙烯酸甲酯的重复单元。

6. 权利要求 1、2、3 或 4 的组合物,其中所述乙烯共聚物包含衍生自约 30 至约 40 重量%的丙烯酸甲酯的重复单元。

7. 包含如权利要求 1、2、3、4、5 或 6 中所表征的组合物成型制品。

8. 权利要求 7 的成型制品,其中所述制品为膜或片材。

9. 方法,所述方法包括:将聚对苯二甲酸丙二醇酯聚合物与成核剂组合以形成第一共混物;在一定的条件下将所述第一共混物与乙烯共聚物接触以形成第二共混物,所述条件使得所述第二共混物的熔融粘度比所述第一共混物降低至少 10%并且所述第二共混物的数均分子量为所述第一共混物的至少 75%,其中

所述成核剂和所述乙烯共聚物各自如权利要求 1、2、3、4、5 或 6 所表征;并且

所述组合和所述接触各自独立地为熔融混合,任选地挤出配混。

10. 权利要求 9 的方法,其中所述第二共混物的数均分子量为所述第一共混物的至少 90%;所述第二共混物基本上由聚对苯二甲酸丙二醇酯聚合物、成核剂和乙烯共聚物组成;所述第二共混物所具有的由带缺口悬臂梁式冲击试验确定的冲击强度比所述第一共混物高至少 50%;并且所述方法在一定的条件下进行,所述条件使得所述第二共混物包含具有 $1\mu\text{m}$ 或更小的直径的乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物颗粒并以所述聚对苯二甲酸丙二

醇酯聚合物中的分散相的形式存在于第二共混物中。

具有降低的熔融粘度的韧化聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含聚对苯二甲酸丙二醇酯和成核剂并具有改善的刚度和抗冲击性的组合物以及由其制成的成型制品,并涉及降低成核聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物的熔融粘度的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 热塑性聚合物通常用于制造多种可用于诸如汽车部件、食品容器、招牌和包装材料等应用的成型制品。可通过本领域已知的多种熔融挤出方法由聚酯来制备成型制品,这些方法包括例如注塑、压塑、吹塑和异型挤塑。

[0004] 目前最常用的聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)。由于当前在可持续发展和减少石油使用方面的趋势,人们正在研究 PET 的替代品。聚对苯二甲酸丙二醇酯在本文中缩写为 3GT,也称为 PTT 或聚丙烯对苯二甲酸酯,它可用于目前使用聚酯(如 PET)的许多材料和产品,例如模制品。3GT 具有包括半结晶分子结构在内的特性。

[0005] 在 1941 年,英国专利 578097 公开了 3GT 的合成。3GT 可使用石油来源的 1,3-丙二醇制备,或者使用可再生资源通过生物方法(“生物基”合成)制备。能够通过可再生资源制备 3GT 使其成为极具吸引力的 PET 替代品。由 1,3-丙二醇可再生资源制备的 3GT 可以商品名 SORONA 从 E. I. duPont de Nemours and Company (DuPont) 商购获得。DuPont 开创了用包括玉米糖在内的可再生资源来制备 1,3-丙二醇的先河。

[0006] 3GT 可通过成核剂改性。例如,US6245844 公开了用选自对苯二甲酸单钠、萘二羧酸单钠和间苯二甲酸单钠的二羧酸单钠盐成核的 3GT。其他成核剂包括脂肪酸盐,如褐煤酸钠盐。

[0007] 在冷却循环测试中通过差示扫描量热法 (DSC) 测量时,包含对苯二甲酸单钠的成核 3GT 聚酯表现出较短的半结晶时间和较早的结晶开始时间。这些都是所期望的效应,因为在通过诸如热成形、注塑和吹塑等方法将聚合物加工成成型制品时,成核聚合物会迅速变硬,从而缩短脱模时间和循环时间。此外,与无核 3GT 相比,包含对苯二甲酸单钠的 3GT 聚酯表现出明显改善的脆性、耐热性和抗冲击性。

[0008] 之前,使用离聚物改性剂、含环氧基共聚物如乙烯/丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯 (EBAGMA) (参见 W085/03718) 或离聚物与含环氧基共聚物的组合(参见 US5091478) 获得了增韧聚酯。改性剂提供了增强的韧性和较低的挠曲模量,但可能是由于与 EBAGMA 发生了反应,共混物的粘度有所提高。

[0009] 尽管发现成核 3GT 的抗冲击性有所改善,但希望获得具有甚至更大的性能改善的 3GT 组合物,例如降低的硬度(由更低的杨氏模量所证实)以及更高的抗冲击性或韧性。另一个期望的特征是与成核 3GT 相比所得的共混物的粘度有所降低或至少不会提高。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明涉及一种组合物,该组合物包含以下混合物、基本上由或由以下混合物制成,所述混合物包含:

[0012] (a) 聚对苯二甲酸丙二醇酯聚合物组合物;

[0013] (b) 按 (a)、(b) 和 (c) 的组合计约 0.005 至约 1 重量%的成核剂,其中成核剂为羧酸的钠盐;和

[0014] (c) 按 (a)、(b) 和 (c) 的组合计约 3 至约 15 重量%的共聚物,该共聚物由乙烯与至少一种具有式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ 的酯共聚单体的聚合反应制成,其中 R^1 为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基,并且 R^2 为具有 1 至 8 个碳原子的烷基。

[0015] 本发明还涉及包含上述组合物或基本上由其组成的成型制品。

[0016] 本发明还涉及降低第一成核聚对苯二甲酸丙二醇酯聚合物组合物的熔融粘度的方法,该方法包括:将聚对苯二甲酸丙二醇酯聚合物与成核剂混合以制备第一共混物;将第一共混物与乙烯共聚物接触,在一定的条件下制备第二共混物,所述条件使得第二共混物的熔融粘度比第一共混物降低至少 10% 以及第二共混物的数均分子量为第一共混物的至少 75% 或 90%,其中第二共混物中成核剂的含量在约 0.005 至约 1 重量%的范围内;第二共混物中的乙烯共聚物含量在约 1 至约 15、1 至 10、1 至 5 或 3 至 5 重量%的范围内;并且乙烯共聚物如上文所公开。

[0017] 发明详述

[0018] 商标或商品名为大写体。

[0019] “共聚物”是指包含由两种或更多种共聚单体的共聚作用所得的共聚单元的聚合物。“二聚物”是指基本上由两个共聚单体衍生的单元组成的共聚物,并且“三元共聚物”是指基本上由三个共聚单体衍生的单元组成的共聚物。

[0020] “(甲基)丙烯酸”是指甲基丙烯酸和/或丙烯酸,“(甲基)丙烯酸酯”是指甲基丙烯酸酯和/或丙烯酸酯。

[0021] 与以前的 3GT 组合物相比,本文所述的改性 3GT 组合物可表现出更低的挠曲模量和增强的抗冲击性。通过带缺口悬臂梁式冲击试验 (ASTM D-256) 测定的成核 3GT 聚酯组合物的抗冲击性可通过添加占 3GT 聚酯组合物 3 至 15 重量%的乙烯与丙烯酸烷基酯和/或甲基丙烯酸烷基酯的共聚物而加倍。

[0022] 与以前的增韧改性剂的发现结果不同,具有乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的共混物的粘度等于或低于无改性剂的成核 3GT。可通过添加乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物(含量为组合物的 3 至 15 重量%)来降低 3GT 聚酯的熔融粘度,从而获得更高的熔体流速。具有 3GT 的改性共混物的熔融粘度可为无改性剂的成核 3GT 的 60 至 90%。

[0023] 此外,在挤出配混过程中使用低熔点(低于 100°C,如为 90°C)乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物似乎有助于将 3GT 聚酯组合物的熔融温度(约 230°C)保持在可接受的水平。较高的加工温度(高于约 265°C,如为约 270-280°C)会导致 3GT 聚合物的热降解。不受任何具体理论的约束,乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的低熔融温度可有助于润滑螺杆并有助于将热传递至聚酯,从而降低所需的机械功(热)输入水平。

[0024] 挤出混配的共混物可具有均匀分散在 3GT 基质中的乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的细小颗粒。通过透射电子显微镜测定,粒径为 1 微米或更小。

[0025] 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物在提供降低的熔融粘度和增强的韧性时不会干扰 3GT 组合物的成核和/或结晶。

[0026] 这些组合物可用于注塑应用。有益效果可包括:因较高的流速而实现更佳的模具填充、更宽的加工窗口(较低的熔融温度、较高的剪切区和小浇口尺寸)以及具有较小的模

内应力的制品。

[0027] “3GT 均聚物”是指基本上由对苯二甲酸丙二醇酯的重复单元组成的任何聚合物。3GT 均聚物基本上衍生自 1,3- 丙二醇与对苯二甲酸的聚合反应,或者衍生自其成酯等同物(如可被聚合从而最终提供聚对苯二甲酸丙二醇酯聚合物的任何反应物)。最优选的树脂为聚对苯二甲酸丙二醇酯均聚物。

[0028] “3GT 共聚物”是指满足以下条件的任何聚合物:包含(或衍生自)至少约 80 摩尔%的对苯二甲酸丙二醇酯,其余部分为衍生自除对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇外的单体的聚合物或它们的成酯等同物。成酯等同物包括二酯,例如对苯二甲酸二甲酯。3GT 共聚物的实例包括由三种或更多种反应物合成的共聚酯,其中每种反应物均具有两个成酯基团。例如,3GT 共聚物(co3GT)可通过 1,3- 丙二醇、对苯二甲酸和一种或多种共聚单体的反应来制备,其中所述一种或多种共聚单体选自具有 4 至 12 个碳原子的直链、环状和支链脂族二羧酸,如丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、1,4- 环己烷二甲酸或它们的成酯等同物;具有 8 至 12 个碳原子的除对苯二甲酸外的芳族二羧酸,如邻苯二甲酸、间苯二甲酸或 2,6- 萘二甲酸;具有 2 至 8 个碳原子的除 1,3- 丙二醇外的直链、环状和支链脂族二醇,如乙二醇、1,2- 丙二醇、1,4- 丁二醇、己二醇、3- 甲基 -1,5- 戊二醇、2,2- 二甲基 -1,3- 丙二醇、2- 甲基 -1,3- 丙二醇、环己烷二甲醇或 1,4- 环己二醇;以及具有 4 至 10 个碳原子的脂族和芳族醚二醇,如氢醌双(2- 羟基乙基)醚。作为另外一种选择,co3GT 可通过分子量低于约 460 的聚(亚乙基醚)二醇制备,如二亚乙基醚二醇、甲氧基聚烷撑二醇、二甘醇和聚乙二醇。共聚单体在共聚物中的含量可为约 0.5 至约 15mol%,最多可为约 30mol%。

[0029] 3GT 共聚物可包含其他共聚单体。少量的(如最多约 10mol%,或最多约 5mol%)的此类共聚单体可被共聚成共聚物链。此类其他共聚单体的实例包括官能化共聚单体,如 5- 磺基间苯二甲酸钠,其含量可为约 0.2 至约 5mol%。可添加极少量的约 5mol% 或更少或约 2mol% 或更少的具有两个以上反应位点的偏苯三酸酐、偏苯三酸、均苯四酸二酐(pmda)、季戊四醇或其他酸或二醇以用作支化剂,从而提高熔融粘度并改善多层结构共挤出时的流变学。3GT 共聚物可包含至少约 85mol%、至少约 90mol%、至少约 95mol%、或至少约 98mol% 的对苯二甲酸丙二醇酯的共聚单元。

[0030] 由于 3GT 聚酯是本领域的技术人员所熟知的,因此为了简洁起见,省去了对其制备的说明。

[0031] 此外,3GT 聚合物可为共混聚合物的组分。共混聚合物可包含按共混组合物的总重量计例如至少约 80 重量%或至少约 90 重量%的 3GT 均聚物或共聚物。

[0032] 当 3GT 聚合物为共混聚合物的组分时,可通过将 3GT 均聚物或共聚物与一种或多种其他聚合物混合来制备共混物。优选的是,3GT 共混聚合物包含按共混物的总重量计最多约 25 重量%的一种或多种其他聚合物。适于与 3GT 均聚物或共聚物共混的其他聚合物的实例为通过其他二醇(如上文所述的二醇)制备的聚酯。

[0033] 合适的 3GT 聚合物优选具有约 0.8dL/g 至约 1.4dL/g 或约 0.9dL/g 至约 1.1dL/g(采用与 Goodyear R-103B IV 相当的方法(Goodyear R-103BEquivalent IV Method)以 0.4g/dL 的浓度在 50/50 重量%的三氟乙酸/二氯甲烷中测量)范围内的特性粘度和约 15,000 至约 45,000 或约 25,000 至约 30,000 范围内的数均分子量(M_n)。

[0034] 3GT 聚酯可与添加剂如成核剂、增韧剂和其他改性剂共混。添加剂包括颜料(TiO_2)

和其他相容的有色颜料)、染料、增塑剂、填料(如硫酸钡和/或氧化硅)、成核剂、紫外线稳定剂、抗氧化剂、加工助剂(如蜡)、或它们中的两种或更多种的组合。

[0035] 可用二元酸的单钠盐使 3GT 成核以提高结晶度和耐热性,这些二元酸的单钠盐选自对苯二甲酸单钠、萘二羧酸单钠和间苯二甲酸单钠。合适的成核剂还包括 C_{10} - C_{36} (优选地为 C_{18} - C_{36} 或 C_{30} - C_{36}) 一官能有机酸的钠盐,如硬脂酸钠、山萘酸钠、芥酸钠、棕榈酸钠、褐煤酸钠、或它们中的两种或更多种的组合。术语“一官能”是指具有一个羧酸部分的酸。成核的聚酯(如成核的 3GT)可具有比无核聚酯最多高 50°C 的结晶温度。成核剂的实例为褐煤酸的钠盐,其可以商品名 LICOMONT NaV101 从 Clariant 商购获得。

[0036] 本文所述的组合物中包含约 0.005 至约 1 重量%的成核剂,优选为选自对苯二甲酸单钠、萘二羧酸单钠、间苯二甲酸单钠的二元酸单钠盐,或 C_{10} - C_{36} (优选地为 C_{30} - C_{36}) 一官能有机酸的钠盐。使用少量有机酸的钠盐(如上文所述的那些)不会显著影响 3GT 聚酯的熔融粘度。较高摩尔含量的有机酸钠盐会降低分子量,继而降低熔融粘度,但会导致机械性能不佳。需要较低重量的短链酸盐以最大程度地减小分子量。值得注意的是本文所述的包含约 0.1 至约 1 重量%成核剂(例如 C_{30} - C_{36} 一官能有机酸的钠盐)的组合物。

[0037] 可使用添加剂,例如抗氧化剂(如受阻酚,其特征为在接近酚羟基的位置包含空间位阻大的自由基的酚类化合物)。受阻酚可包括 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯;四-3(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸季戊四醇酯;正十八烷基-3(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯;4,4'-亚甲基二(2,6-叔丁基苯酚);4,4'-硫代双(8-叔丁基邻甲酚);2,6-二叔丁基苯酚(2,6-di-n-tert-butylphenol);6-(4-羟基苯氧基)-2,4-双(正辛基硫代)-1,3,5-三嗪;二-正辛基硫代)乙基 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯;山梨醇六[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯]、或它们中的两种或更多种的组合。值得注意的抗氧化剂是 CAS 号为 26741-53-7 的双-(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯,可以商品名 ULTRANOX626 得自 Chemtura。值得注意的是本文所述的包含约 0.1 至约 1 重量%抗氧化剂的组合物。

[0038] 3GT 聚合物树脂还可包含用于提高强度、有利于熔融后加工或提供其他有益效果的合适添加剂。例如,可以约 0.5 至约 5mol% 的量添加六亚甲基二胺和/或聚酰胺(如尼龙 6 或尼龙 6-6)以改善可加工性。聚合物添加剂也可用于 3GT 聚合物和/或共聚物与其他聚合材料的共混物中。

[0039] 可在 3GT 组合物中用作改性剂的乙烯酯共聚物为通过乙烯与一种或多种酯共聚单体的聚合反应而制备的共聚物,酯共聚单体包括具有式 $CH_2 = C(R^1)CO_2R^2$ 的不饱和酸的酯,其中 R^1 为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基, R^2 为具有 1 至 8 个碳原子的烷基。例如,酯共聚单体可为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸丁酯。其他可用的酯共聚单体包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸异丁酯和丙烯酸仲丁酯中的一种或多种。

[0040] 乙烯酯共聚物可包含按乙烯酯共聚物的总重量计最多约 80 重量%、约 3 至约 70 重量%、约 3 至约 40 重量%、约 20 至约 40 重量%、约 30 至约 40 重量%或约 30 至约 35 重量%的式 $CH_2 = C(R^1)CO_2R^2$ 的酯共聚单体的共聚单元。

[0041] 乙烯酯共聚物的具体实例包括通过乙烯与丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯(如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯)的共聚反应制备的二聚物。

[0042] 其他共聚单体可作为共聚单元存在于乙烯共聚物中。也就是说,共聚物可为二聚物、三元共聚物或更高级的共聚物。例如,乙烯酯共聚物可另外包含其他共聚单体,如一氧化碳。一氧化碳共聚单元当存在时通常占乙烯酯共聚物总重量的最多约 20 重量%,或约 3 至约 15 重量%。乙烯酯共聚物不包含含环氧基的共聚单体,如甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0043] 可通过任何合适的方法制备乙烯酯共聚物。具体地讲,可在自由基聚合引发剂存在下、在高温(如约 100°C 至约 270°C 或约 130°C 至约 230°C) 高压(如至少约 70MPa 或约 140 至约 350MPa) 下通过前述单体的聚合反应制备乙烯酯共聚物,而聚合反应可通过以下方法进行:a) 常规高压釜中的批量方法;或 b) 一系列高压釜或多区高压釜或管式反应器中的连续方法(参见,例如美国专利 3350372、3756996、5532066、5543233 和 5571878)。乙烯酯共聚物可为均匀的,也可以不是。例如,就沿着聚合物链的单体单元的浓度而言,由于聚合反应过程中的不完全混合或聚合反应过程中可变的单体浓度,乙烯酯共聚物可为非均匀的。

[0044] 与乙烯共聚的共聚单体可选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、- 丙烯酸正丁酯、以及它们的组合。乙烯酯共聚物优选选自乙烯/丙烯酸甲酯共聚物、乙烯/丙烯酸乙酯共聚物、乙烯/- 丙烯酸正丁酯共聚物以及它们的混合物,更优选乙烯/丙烯酸甲酯共聚物。

[0045] 乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物可包含约 20 至约 30 重量%的作为丙烯酸烷基酯组分的丙烯酸甲酯。例如,乙烯/丙烯酸甲酯共聚物可包含 24 重量%的丙烯酸甲酯、25 重量%的丙烯酸甲酯或 30 重量%的丙烯酸甲酯。乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物可以商品名 ELVALOY AC 从 E. I. du Pont de Nemours and Company (Dupont) 商购获得。也可使用其他乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物。

[0046] 与较低摩尔水平(相当的重量水平)的乙烯丙烯酸丁酯共聚物相比,具有较高摩尔水平的丙烯酸甲酯的乙烯丙烯酸酯共聚物可提供最佳的韧性。

[0047] 本发明还提供了包含本文所公开的聚酯组合物、基本上由其组成或由其制备的成型制品。本文所述的组合物尤其可用于模制小型和/或薄壁制品。韧化的组合物可用于高剪切、高通量注塑应用。可由上文公开的组合物通过本领域技术人员已知的几乎任何挤出加工方法制备模制品。例如,可使用熔融挤出方法,如注塑、共注塑、压塑、包覆成型或异型挤塑。因此,可通过注塑、压塑或异型挤塑等方法形成制品。值得注意的是注塑制品。此外,成型制品可包含除改性聚酯以外的材料,如除改性聚酯以外的聚合材料的层,包括存在接合层等,或非聚合物基底。例如,可通过共注塑制备制品,其中以一种聚合物(通常为更昂贵和/或功能更多的聚合物)在制品的外部,而成本和性能较低的聚合物在内部的方式将两股熔体流入到模具中。

[0048] 相应的层中可存在多种添加剂,如抗氧化剂和热稳定剂,其他层中可采用紫外(UV)光稳定剂、颜料和染料、填料、消光剂、防滑剂、增塑剂、其他加工助剂等。

[0049] 可使用 3GT 的任何物理形式,如粒料。任选地混合或涂覆任何所需的添加剂(如通过干混制备混合物)后,可进一步优选地通过熔融共混(例如使用挤出机)将混合物与成核剂共混。共混温度(如挤出机料筒的料筒温度)可从冷喂料升至约 250°C 至约 265°C,可将混合物向前运送至靠近挤出机前端的混合区。混合区可具有用于混合的捏合块以提供均匀分散的混合物。可将挤出物在水浴中骤冷,然后切成粒料。可干燥粒料,并测试熔融粘度,然后模制成制品。

[0050] 可通过采用已知方法的熔融加工由组合物制备薄膜,这些方法包括例如共挤出、片材挤出、挤出铸塑、挤压涂布、热层压、吹塑薄膜法、或任何已知的方法。由于制备薄膜的方法是本领域技术人员所熟知的,因此出于简洁考虑省略了对它的描述。薄膜的厚度可为约 10 至约 1000、约 15 至约 800、约 15 至约 500 或约 20 至约 250 μm 。

[0051] 组合物也可为膜或片材层并可与含乙烯的聚合物共挤出,从而形成多层膜或片材。其他层可包含一种或多种聚合物,例如含乙烯的聚合物。共挤出是本领域的技术人员所熟知的,出于简洁考虑省略了对它的描述。

[0052] 对于包装应用而言,多层膜可包括三层或更多层,包括最外面的结构层或保护层、里面的或内部的阻挡层、以及与预期的包装内容物接触并与其相容且能够形成任何所需密封的最内层。也可存在用作粘合剂层的其他层以便将这些层粘合在一起。各层的厚度可在约 5 至约 200 μm 的范围内。

[0053] 组合物可用作多层膜或片材中的结构层。其他结构层可包含聚酰胺(尼龙)或聚丙烯。可对结构层进行印刷,例如通过使用轮转凹版法的背面印刷。

[0054] 内层可包括一个或多个阻挡层以降低可能会影响其中的产品的物质如水、氧气、二氧化碳、电磁辐射(如紫外线辐射)和甲醇穿过层的渗透速率。阻挡层可包含例如聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、乙烯-乙烯醇、聚乙烯醇或聚偏 1,1-二氯乙烯。

[0055] 包装的最内层可为密封剂并可为能够在明显低于最外层熔融温度的温度下自我粘合(密封)的聚合物层或涂层,或其他薄膜或基底。密封剂为人们所熟知,并可从 DuPont 商购获得。

[0056] 可通过本领域技术人员熟知的任何方法如共挤出法来制备多层膜,并可将其层合到一个或多个其他层或结构上。其他合适的转换加工技术为(例如)吹塑薄膜(共)挤出和挤压涂布。

[0057] 可用薄膜制备包装材料,如容器、小袋和封盖、标签、防揭带或工程制品。

[0058] 可由本文所述的改性 3GT 树脂制备多种注塑制品,包括小型家庭用品以及机械和车辆部件。家庭和个人物品包括梳子和其他头发整理及定型用具、其他个人护理用具、眼镜框、电话机、计算机外壳、键盘和鼠标、书写用具、扁平的餐具、计算器、照相机、水桶、垃圾容器、游戏板和拼图、玩具、信用卡和家具,以及工具手柄。可制造机器和车辆部件,如方向盘、柄部、旋钮等。也可由改性 3GT 树脂制造容器和顶盖。

[0059] 模制品包括含有上文所公开的组合物的顶盖或封头。顶盖可压塑或注塑而成。此类顶盖可用于封闭和密封多种产品的多种容器,包括:饮料,包括碳酸软饮料和巴氏灭菌饮料,如啤酒;食品,尤其是需要容器密封性能的那些,包括对氧气敏感的食品,如蛋黄酱、花生酱和色拉油,并包括腐蚀性食品,如醋、柠檬汁;以及家用化学品,包括漂白剂、去污剂、个人卫生产品、药剂、药物、化妆品、石油产品、以及需要最完整密封并可在最宽范围的分配和使用条件下再次密封的其他产品。

[0060] 顶盖尺寸通常可在约 1mm 以下至约 50mm 或 20mm 至 120mm 的范围内。瓶子和/或广口瓶容量可在 2 盎司以下至约 12 盎司或更大的范围内。与较小的小瓶、瓶子和其他容器一样,较大容量的容器,如碗、盘子、杯子、罐、桶、浴盆、箱子等也是合适的。

[0061] 例如,可通过注塑方法制备包含改性 3GT 聚酯组合物的小瓶、瓶子、广口瓶和其他容器。可包装在小瓶、瓶子和广口瓶中的液体包括化妆品、香料、奶和其他乳制品、食用油、

糖浆、调味料、果泥（如婴儿食品）、以及药物。碗和盘适用于包装固体和 / 或液体, 包括各种食物。

[0062] 成型制品的另一个实例是型材。型材通过具有具体的形状并通过它们的制造方法（称为异型挤塑）来限定。型材不是膜或片材, 因此制造型材的方法不包括使用压延或冷却辊。型材也不通过注塑方法制造。可采用熔融挤出方法加工型材, 该方法首先通过形成能够保持所需形状的挤出物的模具孔口挤出热塑性熔融物。通常将挤出物拉伸成最终尺寸, 同时保持所需的形状, 然后在空气或水浴中骤冷以固定其形状, 从而制成型材。在形成简单型材时, 挤出物优选地无需任何结构辅助就可保持形状。对于极其复杂的形状, 通常使用支承装置以帮助保持形状。

[0063] 型材的常见形状为管材。用于液体和蒸汽传输的管材组件是本领域所熟知的。管材可用于医学应用中的流体输送或用于传输流体, 如饮料。这些应用需要良好的水分阻隔性、耐化学品性、韧度和柔韧性。

[0064] 将改性 3GT 聚酯包覆成型到基底（如金属插件、成型聚合物部件或它们的组合）上也可制造包括改性 3GT 聚酯外层的成型制品。作为另外一种选择, 可将如本文所述的 3GT 组合物用作基底, 而用其他聚合材料包覆成型该基底。

[0065] 在包覆成型中, 将组合物模制到基底（如金属或塑料件）的至少一部分上或周围。将基底放入到注塑机的模具中。封闭的模具限定一个腔体, 其尺寸可接纳准备用注塑材料进行包覆成型的基底。模具的内壁限定最终包覆成型件的形状。模具通常包括向内突出的销轴, 其用于在注塑过程中将基底定位并固定在模具内。注射循环快结束时, 可通过压力响应销轴回缩器将销轴回缩到模具中。模具中还具有注射注塑材料的注入口。

[0066] 当在压力下通过注塑机注射加热和增塑的模制材料时, 增塑的模制材料通过注入口流入并填充腔体。当模具腔体被完全填充时, 腔体内的内部压力增大。定位腔体内的基底的销轴被连接到压敏销轴回缩器上。当模具腔体内的压力达到预定水平时, 销轴回缩到模具腔体壁内, 模制材料填充销轴空出的空间。包覆成型过程完成后, 打开模具, 取出完工的成型制品。

[0067] 所得的制品具有在基底的至少一部分上的组合物壳体或表面层。包覆成型的壳体可具有介于约 0.005 英寸至 1 英寸以上的壁厚, 这取决于完工组件的所需外部形状和基底的形状。壳体的壁厚可为均匀的, 也可在基底的多个位置处各不相同。然而, 对于大部分应用而言, 壁厚可小于 0.5 英寸。

[0068] 也可将本文所公开的改性 3GT 组合物压印或模制成型, 如用于药物腔室的泡罩包装或浅坑。

实施例

[0069] 实施例为例证性的, 不应将其视为是对本发明范围的不当限制。

[0070] 使用的材料

[0071] 3GT-1 : 3GT 均聚物, 可以商品名 Sorona 从 DuPont 商购获得。

[0072] EMA-1 : 乙烯 / 丙烯酸甲酯二聚物 (30 重量%的 MA), 熔融指数为 3g/10min。

[0073] Nuc-1 : 褐煤酸钠, 以商品名 LICOMONT NaV101 得自 Clariant。

[0074] A0-1 : 双 (2,4- 二叔丁基苯基) 季戊四醇二亚磷酸酯抗氧化剂, 以商品名

ULTRANOX 626 得自 Chemtura。

[0075] I-1: 乙烯 / 甲基丙烯酸二聚物 (15 重量%的 MAA), 用 Na⁺(59%) 中和, 熔融指数为 0.9g/10min。

[0076] EBAGMA-1: 70 重量%的乙烯 / 25 重量%的丙烯酸正丁酯 / 5 重量%的甲基丙烯酸缩水甘油酯的三元共聚物。

[0077] 结果

[0078] 用抗氧化剂 A0-1 和成核剂 Nuc-1 涂覆 3GT-1 均聚物 (C1) 的粒料, 并进行干燥, 得到比较实施例 C2 的粒料。将 3GT-1 粒料与 A0-1 和 Nuc-1 的粉末一起振摇, 得到干涂覆的粒料。将干燥的 C2 粒料连同改性剂粒料添加到 W&P 双螺杆挤出机的后端。挤出机料筒的料筒温度从冷喂料升至约 250°C, 将粒料向前传送至靠近挤出机前端的混合区。混合区具有混合成分的捏合块, 并且该区具有在挤出机料筒与挤出机螺杆元件之间形成密封的“反向”元件。反向元件短暂地向后泵送熔融物。密封允许在下一个料筒段施加真空以便除去挥发物。然后将料筒温度降至约 240°C, 将模具也设定到该温度范围。这提供了均匀分散的混合物, 其熔融温度大约在 255 至 265°C。将成股的挤出物在水浴中骤冷, 并将股线切成粒料。制备的组合物汇总在表 1 中, 其中量以重量%记录。

[0079] 以同样的方式制备比较实施例 C3 和 C4, 它们分别为用离聚物和含环氧基共聚物改性的组合物。

[0080] 表 1

实施例	重量%					
	3GT-1	Nuc-1	A0-1	I-1	EMA-1	EBAGMA-1
[0081] C1	100	0	0	0	0	0
C2	99.4	0.5	0.1	0	0	0
C3	79.4	0.5	0.1	20	0	0
C4	89.4	0.5	0.1	0	0	10
[0082] 1	94.4	0.5	0.1	0	5	0
2	89.5	0.4	0.1	0	10	0

[0083] 干燥 3GT 组合物粒料, 并测试熔融粘度, 然后使用 Arburg 注塑机进行模制。制备 D1708 拉伸棒, 并用于应力 / 应变测量。

[0084] 按照 ASTM 方法 D256 或 ISO 180 进行带缺口悬臂梁式冲击试验。用应力 / 应变曲线的初始斜率确定杨氏模量。按照 ASTM 方法 D4226、D5420 或 D5628 进行落锤冲击测量。

[0085] 表 2

[0086]

实施例	带缺口悬臂梁式冲击强度 (英尺·磅 / 英寸) 23°C	杨氏模量 (千磅 / 平方英寸)	落锤冲击强度 (英寸·磅)
C2	0.42	400	32
C4	--	--	152
1	0.65	350	56
2	1.03	300	104

[0087] 与比较实施例 C2 相比,添加 5 重量%的 EMA-1 使带缺口悬臂梁式冲击强度提高了至少 50%,添加 10 重量%,则提高了 100%以上。与比较实施例 C2 相比,添加 5 或 10 重量%的 EMA-1 降低了杨氏模量。

[0088] 在于恒温 (260°C) 下运行的活塞流变仪 (Dynisco 毛细管流变仪,型号 LCR 7000) 上测量熔体流变学,其中样本具有 100 至 150ppm 的水分。将样本粒料引入室内,热平衡并熔融六分钟。向粒料施加压力以消除气穴。六分钟后,向粒料施加力以达到一系列选定的剪切速率。测量达到剪切速率所需的力并确定所得的熔融粘度。表 3 列出了 $1000s^{-1}$ 下的熔融粘度。

[0089] 如表 3 所列,制备包含 3GT-1 和增韧剂的组合物。按照分子量测定中所用的标准方案用柱色谱法测量它们的 M_n 、 M_w 和 M_z 。 M_n 为数均分子量; M_w 为重均分子量, M_z 为 z “矩”平均分子量。

[0090] 用 DSC (差示扫描量热法) 测量在加热到玻璃化转变温度之上的过程中非晶形样本的结晶速度和结晶量。测量结晶容易性的方法是记录结晶温度,即冷却过程中结晶放热峰值处的温度。在型号为 Q1000 的 TAInstrument 仪器 (New Castle, Delaware) 上进行结晶放热测量,并在约 5 至 10mg 的样本上操作,以 $10^{\circ}C/min$ 的速率从环境温度加热至 $260^{\circ}C$,然后以 $10^{\circ}C/min$ 的速率冷却至环境温度。通过观察发生最大放热 (结晶过程中的热释放) 时的温度评估成核 (结晶) 量。

[0091] 表 3

[0092]

实施例	熔融粘度 ($1000s^{-1}$, Pa · s)	M_w	M_n	M_z	结晶* ($^{\circ}C$)
C1		49930	23140	75870	153
C2	140-150	46430	23500	69900	200
C3	175-215				203
C4	210				
1	125				
2	89	46550	21980	71230	202
以 $10^{\circ}C/min$ 的冷却速率从 $260^{\circ}C$ 的熔融温度进行冷却时放热曲线上最高点处的 DSC 温度。					

[0093] 用 EMA 改性的组合物提供了降低的熔融粘度 (比 C2 低至少 10%),而不会显著降低 3GT 聚合物的分子量 (实施例 2 的数均分子量为 C2 的至少 90%)。相比之下,用离聚物 (C3) 或含环氧基共聚物 (C4) 改性会增大熔融粘度。

[0094] 尽管上文已描述并具体例示了本发明的某些优选实施方案,但并不旨在将本发明限制于此类实施方案。可在不脱离本发明范围和精神的情况下进行多种修改,如以下权利要求书所示。