



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101925654 A

(43) 申请公布日 2010.12.22

(21) 申请号 200980102973.3

(22) 申请日 2009.01.21

(30) 优先权数据

61/023220 2008.01.24 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.07.23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/031509 2009.01.21

(87) PCT申请的公布数据

W02009/094359 EN 2009.07.30

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 C·J·塔尔科夫斯基

(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 李连涛

(51) Int. Cl.

C08L 67/02 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

被离聚物和有机酸盐的组合改性的聚酯

(57) 摘要

本发明公开了热塑性组合物,所述热塑性组合物包含聚(对苯二甲酸丙二醇酯)和约0.2重量%至约30重量%的改性剂,所述改性剂包含有机酸和衍生自乙烯酸性共聚物的离聚物,其中用镁、钙、锌或它们组合的阳离子将所述有机酸和酸性共聚物中的合并酸性部分至少部分地中和。

1. 热塑性组合物,所述热塑性组合物包含按所述热塑性组合物的重量计约 70%至约 99.8%的聚酯组合物和调节剂或由按所述热塑性组合物的重量计约 70%至约 99.8%的聚酯组合物和改性剂制备,其中

所述聚酯组合物包括聚(对苯二甲酸丙二醇酯)或聚(对苯二甲酸丁二醇酯)、或它们的组合;

所述改性剂包含至少一种衍生自乙烯酸性共聚物的离聚物、和任选的至少一种脂族一官能有机酸、至少一种乙烯酯共聚物、或二者;

所述酸性共聚物包含共聚的乙烯共聚单体、至少一种 C_{3-8} α , β -烯键式不饱和羧酸的共聚单体、和任选的至少一种 C_{3-8} α , 3-烯键式不饱和羧酸酯的共聚单体;

所述有机酸具有 4 至 36 个碳原子,任选被 C_{1-8} 烷基取代;

其中所述乙烯酯共聚物包含按所述乙烯酯共聚物的重量计 (i) 约 20 重量%至约 95 重量%的乙烯共聚单元, (ii) 0 重量%至约 25 重量%的至少一种式 $CH_2 = C(R^1)CO_2R^2$ 的酯的共聚单元,和 (iii) 0 重量%至约 80 重量%的至少一种式 $CH_2 = C(R^3)CO_2R^4$ 的酯的共聚单元; (ii) 和 (iii) 不能同时为 0 重量%; R^1 为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基; R^2 为缩水甘油基; R^3 为氢或具有 1 至 8 个碳原子的烷基;并且 R^4 为具有 1 至 8 个碳原子的烷基;

中和所述改性剂中约 75%至约 100%的合并酸部分以与金属阳离子形成盐;并且

所述阳离子包括至少约 75 当量%的镁、钙、锌、或它们中的两种或更多种的组合。

2. 权利要求 1 的组合物,其中所述改性剂包含有机酸,并且所述有机酸在所述改性剂中的含量为 5 重量%至 60 重量%;

所述酸性共聚物包含按所述酸性共聚物的重量计约 3 重量%至约 35 重量%的 C_{3-8} α , 3-烯键式不饱和羧酸,和 0 重量%至约 30 重量%的 C_{3-8} α , β -烯键式不饱和羧酸酯,并且余量为乙烯;

所述 C_{3-8} α , 3-烯键式不饱和羧酸为丙烯酸、甲基丙烯酸、或它们的组合;并且

所述 C_{3-8} α , β -烯键式不饱和羧酸酯当存在时为丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_1 - C_8 烷基酯。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物,其中所述酸性共聚物包含 4 重量%至 25 重量%的 C_{3-8} α , 3-烯键式不饱和羧酸酯。

4. 权利要求 1、2 或 3 的组合物,其中所述聚酯组合物为聚(对苯二甲酸丁二醇酯)。

5. 权利要求 1、2 或 3 的组合物,其中

所述聚酯组合物包含聚(对苯二甲酸丙二醇酯);和

按所述热塑性组合物的总重量计约 0.005 重量%至约 1 重量%的成核剂,所述成核剂包括羧酸的钠盐。

6. 权利要求 5 的组合物,其中所述成核剂为对苯二甲酸单钠、萘二甲酸单钠、间苯二甲酸单钠、 C_{30} - C_{36} 一官能有机酸的盐、或它们中的两种或更多种的组合,并且含量占所述热塑性组合物的 0.005 重量%至 1 重量%。

7. 权利要求 1、2、3、4、5 或 6 的组合物,其中所述改性剂还包含按所述热塑性组合物的重量计约 5 重量%至 15 重量%的至少一种乙烯酯共聚物,所述乙烯酯共聚物选自乙烯/丙烯酸甲酯二聚物、乙烯/丙烯酸乙酯二聚物、乙烯/丙烯酸正丁酯二聚物、乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯二聚物、乙烯/丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯三聚物、乙烯/丙烯酸正丁酯/一氧化碳三聚物、以及它们中的两种或更多种的组合。

8. 权利要求 1、2、3、4、5 或 6 的组合物,其中所述改性剂还包含按所述热塑性组合物的重量计约 5 重量%至 15 重量%的乙烯 / 丙烯酸甲酯二聚物、乙烯 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯二聚物、乙烯 / 丙烯酸正丁酯 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯三聚物、或它们中的两种或更多种的组合。

9. 权利要求 8 的组合物,其中所述改性剂包含乙烯 / 丙烯酸烷基酯二聚物与乙烯 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯二聚物的组合、乙烯 / 丙烯酸正丁酯 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯三聚物、或它们的组合。

10. 权利要求 1 至 9 中任一项的组合物,所述改性剂还包含按所述热塑性组合物的重量计约 1 重量%至约 30 重量%的一种或多种包含钠阳离子的其它离聚物。

11. 包含权利要求 1-10 中任一项所表征的组合物成型制品。

12. 方法,所述方法包括:在有效制备第二聚酯的条件下,将第一聚酯组合物与改性剂熔融混合,所述第二聚酯具有比所述第一聚酯组合物低至少 10%的熔融粘度,和为所述第一聚酯组合物数均分子量的至少 85%的数均分子量,其中所述第一聚酯组合物包含聚(对苯二甲酸丙二醇酯)或聚(对苯二甲酸丁二醇酯)、或它们的组合;并且所述改性剂如权利要求 1-10 中任一项所表征。

被离聚物和有机酸盐的组合改性的聚酯

技术领域

[0001] 本发明涉及聚（对苯二甲酸丙二醇酯）或聚（对苯二甲酸丁二醇酯）组合物、用其制备的成型制品、以及用于降低聚（对苯二甲酸丙二醇酯）或聚（对苯二甲酸丁二醇酯）组合物的熔融粘度的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 热塑性聚合物常用于制备各种成型制品，所述制品可用于各种应用中，如机动车部件、食品容器、标示牌和包装材料。成型制品可通过本领域已知的多种熔融挤出方法如注塑、压塑、吹塑和异型挤塑方法由聚酯制备。

[0004] 目前最常用的聚酯是聚对苯二甲酸乙二酯（PET）。由于目前可持续性以及减少石油使用的趋势，正在研发 PET 的替代品。本文缩写为 3GT 的聚（对苯二甲酸丙二醇酯）还被称为 PTT 或聚对苯二甲酸亚丙酯，其可用于许多目前聚酯如 PET 正被用于其中的材料 and 产品例如模制品中。3GT 具有许多特性，包括半结晶分子结构。

[0005] 1941 年的英国专利 578097 公开了 3GT 的合成。3GT 可使用来源于石油源的 1,3- 丙二醇制备，或由使用可再生的资源（“生物基”合成）的生物方法制备。由可再生的资源制备 3GT 的能力使得 3GT 成为具备吸引力的 PET 的替代品。由 1,3- 丙二醇的可再生的资源制备的 3GT 可以商品名 SORONA 从 E. I. Du Pont de Nemours and Company (DuPont) 商购获得。DuPont 开创了由可再生的资源（包括玉米葡糖）制备 1,3- 丙二醇的方法。

[0006] 3GT 的熔融粘度或特性粘度（IV）根据其制备方式而变化并且大体上与分子量相关。早先的应用通常使用 3GT，通过聚合来降低 IV。该方法可能导致冲击性能（抗冲击性）低，并且由于聚合物的分子量低而具有临界水分需求。低 IV 树脂主要用于玻璃强化材料中，其在一定程度上减弱了低 IV 对冲击性能的影响。

[0007] 强化物的使用可能导致更高的粘度、不良的表面光泽、不良的抗刮伤性和抗擦伤性以及其它美观效果。对作为 PET 替代物的 3GT 的关注提升了 3GT 在不允许使用强化材料的应用中的使用。当使用具有较低 IV 的 3GT 时，使用未强化的 3GT 的这些应用可能产生抗冲击性不充分的问题和 / 或水分问题。

[0008] 受关注的另一种聚酯是本文缩写为 4GT 的聚（对苯二甲酸丁二醇酯），其还被称为 PBT 或聚对苯二甲酸亚丁酯。

[0009] 已公开了包含聚（对苯二甲酸丙二醇酯）和热塑性聚酯的组合物（例如 JP2614200、JP2004-300376 和 JP2006-290952）。

[0010] 已知可使一官能有机酸与聚酯交换，从而获得低分子量的聚合物。类似地，已知有机酸盐可致使分子量降低。

[0011] 使用较高粘度的聚酯可改善抗冲击性，但是高粘度可能造成加工困难。较高粘度的聚合物可能在较高温度下降解并且可能具有热极限，这使得无法通过在非常高的温度下操作来实现粘度的降低。

[0012] 韧化（提高抗冲击性）也可用于由所述组合物制备的制品中。已通过使用离聚物改性剂实现聚酯韧化，所述离聚物改性剂为包含环氧化物的共聚物，如乙烯 / 丙烯酸正丁

酯 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯 (EBAGMA) (例如 W085/03718、W02007/089644 和 US5091478)。还可参见 JP2614200、JP2004-300376 和 JP2006-290952。

[0013] 期望降低粘度从而改善 3GT 组合物的注塑并同时保持尽可能多的“生物基”内容物的方法。还期望提高韧性和 / 或抗冲击性。

[0014] 发明概述

[0015] 本发明提供了热塑性组合物,所述组合物包含、基本上由或由按所述热塑性组合物的重量计约 70%至约 99.8%的聚酯和改性剂组成或制备,其中

[0016] 所述聚酯为聚(对苯二甲酸丙二醇酯)或聚(对苯二甲酸丁二醇酯);

[0017] 所述改性剂包含至少一种脂族一官能有机酸、至少一种衍生自乙烯酸性共聚物的离聚物、和任选的至少一种乙烯酯共聚物;

[0018] 所述有机酸具有 4 至 36 个碳原子,任选被 C_{1-8} 烷基取代;

[0019] 所述乙烯酸性共聚物包含共聚的乙烯共聚单体、至少一种 $C_{3-8} \alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸共聚单体、和任选的至少一种 $C_{3-8} \alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸酯共聚单体;

[0020] 其中所述乙烯酯共聚物包含按所述乙烯酯共聚物的重量计 (i) 约 20 重量%至约 95 重量%的乙烯共聚单元, (ii) 0 重量%至约 25 重量%的至少一种式 $CH_2 = C(R^1)CO_2R^2$ 的酯的共聚单元,和 (iii) 0 重量%至约 80 重量%的至少一种式 $CH_2 = C(R^3)CO_2R^4$ 的酯的共聚单元;(ii) 和 (iii) 不能同时为 0 重量%; R^1 为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基; R^2 为缩水甘油基; R^3 为氢或具有 1 至 8 个碳原子的烷基;并且 R^4 为具有 1 至 8 个碳原子的烷基;

[0021] 将所述改性剂中约 75%至约 100%的合并酸部分中和以与金属阳离子形成盐;并且

[0022] 所述阳离子包括至少约 75 当量%的镁、钙、锌、或它们的组合。

[0023] 所述酸的最长碳链任选被 1-3 个取代基取代,所述取代基独立地选自 C_1-C_8 烷基。

[0024] 所述乙烯酸性共聚物可包含约 3 重量%至约 35 重量%的 $C_{3-8} \alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸,和 0 重量%至约 30 重量%的 $C_{3-8} \alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸酯。

[0025] 本发明还提供了包含上述组合物或由上述组合物制备的成型制品。

[0026] 本发明还提供了可用于降低聚酯组合物熔融粘度的方法,所述方法包括将第一 3GT 或第一 4GT 组合物与改性剂熔融混合以提供最终组合物,其中所述聚酯组合物和所述改性剂分别公开于上文中;所述最终组合物包含、基本上由或由按所述最终组合物的总重量计约 70 重量%至约 99.8 重量%的 3GT 或 4GT 聚合物;约 0.2 重量%至约 30 重量%的有机酸与乙烯酸性共聚物的组合;以及任选的约 5 重量%至 15 重量%乙烯酯共聚物组成。

[0027] 所述最终组合物的熔融粘度可比 3GT 或 4GT 聚合物组合物的熔融粘度低至少 10%,并且所述最终组合物的数均分子量可为 3GT 或 4GT 聚合物组合物数均分子量的至少 85%。

[0028] 发明详述

[0029] 商品名或商标以大写体表示。

[0030] 所有百分比均为重量%,除非另外指明。

[0031] “共聚物”是指由两种或更多种共聚单体的共聚反应获得的包含共聚单元的聚合物。“二聚物”是指基本上由两种共聚单体衍生的单元组成的聚合物,而“三聚物”是指基本上由三种共聚单体衍生的单元组成的共聚物。

[0032] 可通过加入微量的含镁、锌或钙的乙烯酸性离聚物和有机酸盐的组合（组合含量为 0.2% 至 30%）来降低 3GT 或 4GT 聚酯的熔融粘度，从而获得更高的熔融流动性。与未改性的 3GT 或 4GT 相比，改性的共混物具有二分之一至三分之一的熔融粘度。乙烯酸性离聚物与含钠或钾阳离子的有机酸盐的组合提高了熔融流动性，但是由于降低了聚酯的分子量，因此削弱了所述组合物的机械特性。相比之下，包含镁、锌或钙的组合物提供更大的流动性，却没有降低分子量。

[0033] 可通过加入乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯 / 丙烯酸烷基酯 / 环氧化物共聚物、或它们的组合，来将包含离聚物的 3GT 聚酯共混物韧化。

[0034] “3GT 均聚物”是指基本上由对苯二甲酸丙二醇酯重复单元组成的任何聚合物，并且基本上来源于 1,3- 丙二醇与对苯二甲酸的聚合反应，或来源于其成酯等同物（例如可聚合以最终提供聚（对苯二甲酸丙二醇酯）聚合物的任何反应物）。

[0035] “3GT 共聚物”是指包含（或衍生自）至少约 80 摩尔 % 对苯二甲酸丙二醇酯的任何聚合物，并且所述聚合物的其余部分衍生自不同于对苯二甲酸和 1,3- 丙二醇的单体或它们的成酯等同物。成酯等同物包括二酯，如对苯二甲酸二甲酯。3GT 共聚物的实例包括由 3 种或更多种反应物合成的共聚酯，每种反应物具有两个成酯基团。例如，3GT 共聚物 (co3GT) 可通过 1,3- 丙二醇、对苯二甲酸与一种或多种共聚单体的反应制备，所述共聚单体选自具有 4 至 12 个碳原子的直链、环状和支链脂族二元羧酸，如丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、1,4- 环己二酸、或它们的成酯等同物；不同于对苯二甲酸的具有 8 至 12 个碳原子的芳族二元羧酸，如邻苯二甲酸、间苯二甲酸或 2,6- 萘二甲酸；不同于 1,3- 丙二醇的具有 2 至 8 个碳原子的直链、环状和支链脂族二醇，如乙二醇、1,2- 丙二醇、1,4- 丁二醇、或 1,4- 环己二醇；和具有 4 至 10 个碳原子的脂族和芳族醚二醇，如对苯二酚二（2- 羟基乙基）醚。co3GT 可由分子量低于约 460 的聚（亚乙基醚）二醇制备，如二亚乙基醚二醇、甲氧基聚亚烷二醇、二甘醇和聚乙二醇。所述共聚单体在所述共聚物中的含量为约 0.5mol% 至约 15mol%，并且含量可最多为约 30mol%。

[0036] 3GT 共聚物可包含其它共聚单体，并且此类共聚单体可以微量共聚到共聚物链中，例如最多约 10mol%，或最多约 5mol%。此类其它共聚单体的实例包括官能共聚单体，如 5- 磺基间苯二甲酸钠，其含量可为约 0.2mol% 至约 5mol%。约 5mol% 或更低，或约 2mol% 或更低的具有两个以上反应位点的偏苯三酸酐、偏苯三酸、苯均四酸二酸酐 (pmda)、季戊四醇或其它酸或二醇可作为支化剂掺入以提高熔融粘度，并且改善以多层结构共挤出时的流变性。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共聚单元。

[0037] 4GT 均聚物和共聚物与 3GT 类似，不同的是，使用四亚甲基二醇（1,4- 丁二醇）替代所述聚合物中的三亚甲基二醇，并且可以商品名 CRAFTIN 从 DuPont 商购获得，或以商品名 ULTRADUR 从 BASF 商购获得。

[0038] 由于 3GT 和 4GT 聚酯是本领域技术人员熟知的，因此为简洁起见，省略了对它们的制备的描述。

[0039] 共混聚合物可包含例如按所述共混组合物的总重量计至少约 80%，或至少约 90% 的 3GT（和 / 或 4GT）均聚物或共聚物。3GT 或 4GT 共混聚合物可包含按所述共混物的总重量计最多约 25% 的一种或多种其它聚合物。其它聚合物的实例可以是由其它二醇如上

述二醇制备的聚酯。

[0040] 如采用 Goodyear R-103B 当量 IV 方法测得的,在浓度为 0.4g/dL 的 50/50% 三氟乙酸 / 二氯甲烷溶液中,3GT 聚合物可具有约 0.8dL/g 至约 1.4dL/g,或约 0.9dL/g 至约 1.1dL/g 范围内的 IV,并且可具有约 19,000 至约 45,000,或约 25,000 至约 30,000 范围内的数均分子量 (M_n)。

[0041] 所述酸性共聚物可以是“直接”或“无规”酸性共聚物,即,通过将所有单体同时加入而聚合的聚合物,与其中单体通常通过后续自由基反应接枝到现有聚合物上的接枝共聚物不同。

[0042] 酸性共聚物的实例是 E/X/Y 共聚物,其中 E 代表乙烯共聚单元,X 代表如上公开的至少一种共聚不饱和羧酸单元,并且 Y 代表软化共聚单体如丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、或它们组合的共聚单元。X 在所述共聚物中的含量可在占所述 E/X/Y 共聚物约 12% 或 14% 的下限至约 19%、20%、22%、25%、30% 或 35% 的上限的范围内。例如,甲基丙烯酸 (MAA) 的含量可为约 12% 至约 20%,而丙烯酸 (AA) 的含量可为约 12% 至约 19%。Y 在所述共聚物中的含量可占所述 E/X/Y 共聚物的 0% 至约 28%,0.1% 至 28%,0.1% 至 10%,5% 至 25%,或 5% 至 15%。E/X 二聚物具有 0% 的 Y,并且 X 可占所述二聚物的约 12% 至约 20%,25% 或 35%。E/X/Y 共聚物可包含占所述共聚物约 12% 至约 20% 的 X,和占所述共聚物约 4% 至约 25% 的 Y。

[0043] 所述 C_{3-8} α , β -烯键式不饱和羧酸可以是丙烯酸或甲基丙烯酸、或它们的组合,并且共聚的 C_{3-8} α , β -烯键式不饱和羧酸酯共聚单体当存在时为丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_1 - C_8 烷基酯。

[0044] 丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯包含具有 1 至 4 个,或 3 至 4 个碳原子的烷基,如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、和甲基丙烯酸正丁酯。

[0045] 具体的酸性共聚物包括乙烯 / 丙烯酸二聚物;乙烯 / 甲基丙烯酸二聚物;乙烯 / 丙烯酸 / 丙烯酸甲酯三聚物;乙烯 / 丙烯酸 / 甲基丙烯酸甲酯三聚物;乙烯 / 甲基丙烯酸 / 丙烯酸甲酯三聚物;乙烯 / 甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸甲酯三聚物;乙烯 / 丙烯酸 / 丙烯酸乙酯三聚物;乙烯 / 丙烯酸 / 甲基丙烯酸乙酯三聚物;乙烯 / 甲基丙烯酸 / 丙烯酸乙酯三聚物;乙烯 / 甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸乙酯三聚物;乙烯 / 丙烯酸 / 丙烯酸正丁酯三聚物;乙烯 / 丙烯酸 / 甲基丙烯酸正丁酯三聚物;乙烯 / 甲基丙烯酸 / 丙烯酸正丁酯三聚物;乙烯 / 甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸正丁酯三聚物;或它们中的两种或更多种的组合。

[0046] 可以由本领域技术人员已知的任何方法制备所述酸性共聚物,如 US5028674 中所公开的方法。由于此类方法是熟知的,因此为了简洁起见,省略了对它们的描述。所述酸性共聚物包括可以商品名 NUCREL 从 DuPont 商购获得的那些。

[0047] 乙烯 / 丙烯酸二聚物和乙烯 / 丙烯酸 / 丙烯酸烷基酯三聚物是值得注意的,由于丙烯酸可提供比等重量甲基丙烯酸更多的酸性部分。可使用酸性共聚物的混合物。

[0048] 可熔融加工的离聚物可用本领域已知的用于制备离聚物的方法由上述酸性共聚物制备。它们包括部分中和的酸性共聚物,尤其是由乙烯和丙烯酸或甲基丙烯酸的共聚反应制备的共聚物。可由包含金属的碱将所述离聚物中和至任何程度,所述程度不会获得不具有可用物理特性的难处理(不可熔融加工的)聚合物,例如中和所述酸性共聚物的至少

约 15%或至少约 20%，约 15%至约 70%，约 20%至约 70%，或约 40%至约 70%的酸性部分，以与钠、镁、钙或锌阳离子或此类阳离子的组合形成盐。

[0049] 未改性的离聚物包括以商品名 SURLYN 从 DuPont 商购获得的那些。包含镁、锌或钙阳离子的未改性离聚物可通过与有机酸或其盐混合，并且任选进一步中和以用于制备离聚物改性剂组合物，如下所述。包含钠阳离子的未改性离聚物可与用如下所述的离聚物改性剂组合物改性的 3GT 聚酯混合。

[0050] 有机酸可包括但不限于任选被一至三个取代基取代的具有 4 至 36 个碳原子的脂族一官能有机酸，所述取代基独立地选自 C_1 - C_8 烷基。所述有机酸可以是饱和或不饱和的，并且如果是不饱和的，则可包含一个以上的碳-碳双键。“一官能”是指具有一个羧酸部分的酸。适宜的有机酸包括 C_4 - C_{36} （例如 C_{18} ）、 C_6 - C_{26} 、 C_6 - C_{11} 、或 C_{11} - C_{16} 酸。

[0051] 适宜有机酸的具体实例包括但不限于己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、硬脂酸、异硬脂酸、二十二烷酸、褐煤酸、芥酸、油酸、异油酸、和亚油酸。天然源有机脂肪酸，如棕榈酸、硬脂酸、油酸、芥酸、二十二烷酸或它们中的两种或更多种的组合。

[0052] 商品级有机酸可包含许多结构不同的量不同的少量有机酸。因此，包含所述酸的组合物也可能包含存在于商品级所述酸中的其它酸，其含量正比于它们在商品级所述酸中的含量。

[0053] 饱和酸包括硬脂酸、褐煤酸和二十二烷酸。不饱和直链有机酸包括油酸和芥酸。所述酸的最长碳链可被一至三个 C_1 - C_8 烷基取代基如甲基取代。值得注意的是其中所述酸的最长碳链被一个 C_{1-8} 烷基取代的饱和支链有机酸和具有 6 至 24 个碳原子的饱和支链有机酸如异硬脂酸。 C_{18} 饱和支链有机酸“异硬脂酸”还被称为异十八酸。

[0054] 虽然当与酸性共聚物或离聚物熔融共混时使有机酸（和盐）具有低挥发性可能是有用的，但已发现，在制备具有高标称中和度（尤其是接近或高于 100%）的共混物时，挥发性没有限制性。在 100%以上或更大的标称中和度（即加入足量的碱性化合物，使得共聚物和有机酸中的所有酸性部分均被标称中和）下，挥发性完全不是问题。因此，可使用具有低碳含量的有机酸。然而所述有机酸（或盐）优选是非挥发性的并且是非迁移性的。非挥发性是指它们在所述试剂与酸性共聚物熔融共混的温度下不挥发。非迁移性是指所述酸在环境温度下和在正常贮藏条件下不会在聚合物制品的表面上起霜。

[0055] 所述有机酸在所述改性剂中的含量在占所述改性剂组合约 5%下限至约 60%上限，约 30%至约 50%，或约 35%至约 45%的范围内（这些量是按以其未中和或游离酸形式加入到所述组合中的有机酸的量计的）。

[0056] 有机酸的盐可以是多种类型中的任何一种，尤其包括有机酸的锌盐、镁盐或钙盐。优选镁盐或钙盐。

[0057] 可将有机酸盐与离聚物的组合作为独立组分加入到 3GT 或 4GT 聚酯中，或可按如下所述制备，然后将所述组合加入到聚酯中。当作为独立组分加入时，可将约 0.1%至约 15%的有机酸盐加入到所述聚酯中，并且将约 0.1%至约 15%的离聚物加入到所述聚酯中，使得有机酸盐与离聚物的组合在所述聚酯组合物中的含量为约 0.2%至约 30%。

[0058] 值得注意的是 3GT 或 4GT 聚酯组合物，其中有机酸盐与离聚物的组合在总组合物中的含量在约 0.2%、0.5%或 1%下限至约 5%、约 10%、约 15、约 20%或约 30%上限范围内。

[0059] 改性剂可通过将乙烯酸性共聚物或离聚物、有机酸或其盐、和至少一种碱性化合物的混合物加热来制备,所述碱性化合物能够中和酸性共聚物和有机酸的组合酸性部分。例如,可通过(a)将乙烯、如上所述的未被中和至它们已变得难以处理(不可熔融加工)程度的 $\alpha, 3$ -烯键式不饱和和 C_{3-8} 羧酸共聚物或其离聚物、与一种或多种如上所述有机酸或其盐熔融共混,同时或随后(b)加入足量的能够将组合酸部分(包括酸性共聚物和有机酸中的那些)中和至约75%至约100%(或更高)标称中和度的碱性化合物,来混合所述组合物中的组分。

[0060] 用碱性化合物处理酸性共聚物和有机酸(同时或随后)而不使用惰性稀释剂可制备最终组合物而不会丧失可加工性。就被100%中和的单独离聚物而言,这将导致可熔融加工性的丧失。例如,与有机酸共混的酸性共聚物可被标称中和至至少100%而不会丧失可熔融加工性。此外,达到至少100%的标称中和度降低了有机酸的挥发性。

[0061] 可以本领域已知的任何方式如熔融混合来将酸性共聚物或未改性的可熔融加工离聚物与有机酸或盐以及其它聚合物熔融共混。例如,可使用双螺杆挤出机来混合酸性共聚物和有机酸并且同时用碱性化合物处理。希望实施混合以将组分紧密混合,使得碱性化合物能够中和其它组分中的酸性部分。

[0062] 可通过加入经计算能够中和共混物中指定量的酸性共聚物和有机酸酸性部分的化学计量碱性化合物来提供碱性金属化合物的量(本文称为“标称中和度百分比”或“标称中和”)。因此,使所述共混物中存在足量的碱性化合物以便能够总计达到指定的标称中和度。

[0063] 碱性化合物可包括含碱土金属和过渡金属离子的甲酸盐、乙酸盐、硝酸盐、氧化物、氢氧化物或醇盐。实例包括镁或钙的甲酸盐、乙酸盐、氢氧化物、氧化物、醇盐等。

[0064] 可将纯的碱性化合物加入到酸性共聚物或其离聚物以及有机酸或其盐中。所述碱性化合物还可与聚合材料如酸性共聚物预混以形成“母料”,可将所述母料加入到酸性共聚物或其离聚物和有机酸或其盐中。值得注意的是一种母料,所述母料包含约40%至60%的乙烯、丙烯酸或甲基丙烯酸、和任选的丙烯酸烷基酯的共聚物,其中所述烷基具有1至4个碳原子;和约40%至60%的如上所述的碱性化合物(例如 $Mg(OH)_2$)。

[0065] 希望用配备真空口以移除任何过量挥发性物质(包括水分)的挤出机来实施共混/中和过程。水分可能对随后的模塑操作具有不利的影响,由于过量的水分和挥发性物质可能产生不期望的泡沫并且在模制品中产生空隙。

[0066] 中和反应可提供完全盐化的组合物,其包含按所述组合物中存在的所有盐计至少约75当量%,至少约80当量%,至少约90当量%,或甚至100当量%的镁、钙或锌阳离子。

[0067] 可使聚酯成核以改善结晶度和耐热性。例如,美国专利6245844公开了用二元羧酸单钠盐成核的3GT,所述二元羧酸单钠盐选自对苯二甲酸单钠、萘二甲酸单钠、和间苯二甲酸单钠。适宜的成核剂还包括 C_{10} - C_{36} (例如 C_{18} - C_{36} ,或 C_{30} - C_{36})一官能有机酸的钠盐,如硬脂酸钠、二十二烷酸钠、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。“一官能,”是指具有一个羧酸部分的酸。成核聚酯如成核3GT可具有比未成核聚酯结晶温度高最多50°C的结晶温度。成核剂的实例为可以商品名LICOMONT NaV101从Clariant商购获得的褐煤酸钠盐。

[0068] 所述组合物中可包含约0.005%至约1%的成核剂,所述成核剂为选自对苯二甲

酸单钠、萘二甲酸单钠、间苯二甲酸单钠的二元羧酸单钠盐,或为 C_{10} - C_{36} 一官能有机酸的钠盐。摩尔含量比公开那些更高的有机酸钠盐可能导致分子量降低,这降低了熔融粘度,但却致使机械特性变差。链越短的酸盐需要按重量计更低的量以最小化分子量的减少。值得注意的是如本文所述的组合物,所述组合物包含约 0.1% 至约 1% 的成核剂,例如 C_{30} - C_{36} 一官能有机酸的钠盐。

[0069] 在加热和冷却循环中,由示差扫描热量计 (DSC) 测定,包含对苯二甲酸单钠或 C_{10} - C_{36} 一官能有机酸钠盐的成核聚酯表现出短结晶半周期,和早发性结晶。这些是期望的效应,由于在由诸如热成形、注塑和吹塑的方法将所述聚合物加工成成型制品中,成核聚合物可快速变得刚性,使得脱模时间更快并且循环时间更短。此外,与未成核的聚酯相比,包含对苯二甲酸单钠的聚酯在脆性、耐热性和抗冲击性上表现出显著的改善。

[0070] 与 3GT 聚合物相比,4GT 聚合物通常充分结晶,因此它们不需要成核来提供适宜的高温性能。

[0071] 可通过使用离聚物改性剂,或离聚物与包含环氧化物的共聚物如 EBAGMA 共聚物或乙烯 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯 (EGMA) 共聚物的组合,来实现聚酯的韧化。改性剂提供更高的韧性和更低的挠曲模量,但是所述共混物的熔融粘度提高,这对于某些模塑应用而言是不可取的。可用于本文所述组合物中的其它增韧剂包括乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物,或乙烯 / 甲基丙烯酸烷基酯共聚物。

[0072] 改性剂组合的使用可降低聚酯组合物的粘度,包括用包含环氧化物的共聚物、不包含环氧化物的共聚物、或二者的组合韧化的那些。

[0073] 当所述组合物包含乙烯酯共聚物增韧剂时,离聚物 / 有机酸盐的组合按 (a) 和 (b) 的组合计可为约 0.2% 至约 15%。

[0074] 所述乙烯酯共聚物还可由酯共聚单体在先前聚合的乙烯共聚物上的接枝共聚反应形成。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、甲基丙烯酸缩水甘油酯、以及它们中的两种或更多种的组合。

[0075] 所述乙烯酯共聚物可包含按所述乙烯酯共聚物的总重量计约 60% 至约 95%, 约 60% 至约 90%, 或约 70% 至约 90% 的乙烯; 约 0.5% 至约 25%, 约 2% 至约 20%, 或约 3% 至约 17% 的具有式 (iii) 结构的酯共聚单体; 和最多约 40%, 约 3% 至约 70%, 约 3% 至约 40%, 约 15% 至约 35%, 或约 20% 至约 35% 的具有式 (iii) 结构的酯共聚单体。

[0076] 乙烯酯共聚单体的具体实例包括由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 (EBAGMA 和 EGMA) 的共聚反应制备的二聚物。附加共聚单体可以乙烯共聚物中的共聚单元形式存在。例如,所述乙烯酯共聚物还可包含其它共聚单体,如一氧化碳。如果存在的话,一氧化碳共聚单元的含量按所述乙烯酯共聚物的重量计可为最多约 20%, 或约 3% 至约 15%。

[0077] 所述乙烯酯共聚物可由任何适宜的方法制备。具体地讲,所述乙烯酯共聚物可在高温 (例如约 100°C 至约 270°C , 或约 130°C 至约 230°C) 和高压 (例如至少约 70MPa, 或约 140 至约 350MPa) 下,在自由基聚合引发剂的存在下,由上述单体的聚合反应制备,并且可按 a) 常规高压釜内的间歇方法,或 b) 一系列高压釜内或多区域高压釜或管式反应器内的连续方法,实施所述聚合反应 (参见例如美国专利 3350372、3756996、5532066、5543233 和 5571878)。所述乙烯酯共聚物可以是均质或非均质的。例如,就沿着聚合物链的单元

浓度而言,由于聚合反应期间不充分的搅拌,或聚合反应期间变化的单体浓度,所述乙烯酯共聚物可能不是均质的。

[0078] 所述乙烯酯共聚物可选自乙烯/丙烯酸甲酯二聚物、乙烯/丙烯酸乙酯二聚物、乙烯/丙烯酸正丁酯二聚物、乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯二聚物、乙烯/丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯三聚物、乙烯/丙烯酸正丁酯/一氧化碳三聚物、以及它们中的两种或更多种的组合。

[0079] 乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯二聚物可包括包含约 0.5%至约 25%,或约 2%至约 20%甲基丙烯酸缩水甘油酯的那些。乙烯/丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯三聚物可包括包含约 0.5%至约 25%,或约 2%至约 20%甲基丙烯酸缩水甘油酯,和约 3%至约 40%丙烯酸正丁酯的那些。

[0080] 乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物可包含约 20%至约 30%丙烯酸甲酯作为丙烯酸烷基酯组分。适宜的乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物包含例如 24%、25%或 30%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 DuPont 商购获得。其它乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物也可能是适宜的。

[0081] 可使用任何物理形式的 3GT 或 4GT,如粒料。在通过例如干混任选与任何所期望的添加剂共混或任选用任何所期望的添加剂涂覆以制备混合物后,优选通过熔融共混方法,例如使用挤出机,可使所述混合物进一步与成核剂共混。共混温度例如挤出机筒体的筒体温度可从冷进料升至约 250℃至约 265℃,并且可将所述混合物向前传递至邻近挤出机前端的混合区域中。所述混合区域可具有用于混合的捏合块以提供均匀分散的混合物。压出物可用水浴骤冷,并且切成粒料。可将所述粒料干燥并测定熔融粘度,并且模制成制品。

[0082] 改性的 3GT 或 4GT 组合物可任选包含约 1%至约 30%的其它包含钠阳离子的(未改性)离聚物。将含钠离聚物与含镁、钙、或锌的有机酸改性离聚物的组合加入到 3GT 聚酯中可提供所期望的物理特性的组合。例如,通过使用含钠离聚物和含镁有机酸改性离聚物的混合物可将改性 3GT 组合物的熔融粘度调节至所期望的程度。拉伸特性如断裂伸长率和模量也可能受到影响。可通过使用含钠离聚物和含镁有机酸改性离聚物来保持改性 3GT 组合物的较高结晶温度。

[0083] 值得注意的是 E/X 二聚物型任选含钠离聚物,其中 X 占所述二聚物的约 12%至约 20%,25%或 35%。这些离聚物可用于提供在下述应力-应变测试中表现出应变硬化的组合物,尤其是以至少 15%总组合物的量加入时。还值得注意的是 E/X/Y 共聚物型任选含钠离聚物,其中 X 占所述共聚物的约 3%至约 12%,并且 Y 占所述共聚物的约 4%至约 25%。

[0084] 所述组合物还可包含占所述总组合物 0.001%至 15%,或 0.01%至 10%的一种或多种添加剂,所述添加剂包括增塑剂、稳定剂(包括粘度稳定剂和水解稳定剂)、主抗氧化剂和辅抗氧化剂(例如以在极接近于酚羟基处包含空间大体积基团的酚化合物为特征的受阻酚,或 IRGANOX1010)、紫外线吸收剂和稳定剂、抗静电剂、染料、颜料或其它着色剂、防火剂、润滑剂、加工助剂、滑爽添加剂、防结块剂如二氧化硅或滑石、隔离剂、和/或它们的混合物。附加任选添加剂可包括无机填料;酸性共聚物蜡,如 Honeywell 蜡 AC540;TiO₂,其可用作增白剂;光学增白剂;表面活性剂;以及本领域已知为可用添加剂的其它组分。这些添加剂描述于“Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”中。值得注意的是如本文所述的组合物,所述组合物包含约 0.1%至约 1%的抗氧化剂。

[0085] 用作加工助剂的蜡是低分子量（小于约 10,000 道尔顿）、低熔点物质。值得注意的是如本文所述的组合物，所述组合物包含约 0.1% 至约 1% 的蜡。

[0086] 3GT 或 4GT 聚酯还可包含无机填料如玻璃纤维、滑石和 / 或其它无机强化物，以提高所述组合物的硬度和耐热性。

[0087] 可由任何已知方法，例如通过干混、将各种组分的混合物挤出、常规母炼技术等，实施这些添加剂向所述组合物中的任选掺入。

[0088] 通过采用已知方法熔融加工，如共挤出、薄片挤出、挤出铸塑、挤压涂布、热层压、吹塑薄膜方法、或任何已知方法，可由所述组合物制备薄膜。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。

[0089] 所述组合物可用于模塑小型和 / 或薄壁制品，所述薄壁制品为约 0.5mm 至约 1mm 厚，或更厚。

[0090] 韧化组合物可用于高剪切、高通量注塑应用中。模制品可通过本领域技术人员已知的几乎任何挤出加工方法，由上文公开的组合物制备。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，所述制品可被注塑、压模、异型挤塑等。值得注意的是注塑制品。此外，成型制品可包含不同于改性聚酯的材料，如不同于改性聚酯的聚合材料层（包括存在接合（粘合）层等）或非聚合基层。例如，可通过共注塑制备制品，其中以一定的方式将两种熔融物流注入到模具中，使得一种聚合物（通常为较昂贵和 / 或功能更多的聚合物）在制品外表上，而成本较低、性能较差的聚合物在内部中。

[0091] 一种或多种上文公开的添加剂可存在于相应的层中。

[0092] 可制备各种注塑制品，包括小型家用品以及机器和车辆的部件。家用品和个人用品包括梳子和其它毛发整理和定型用具、其它个人护理用具、眼镜框、电话、计算机外壳、键盘和鼠标设备、文具、扁平餐具、计算器、相机、提桶、垃圾箱、棋盘和棋子、玩具、信用卡、以及家俱和工具手柄。可制备机器和车辆部件，如方向盘、手柄、旋钮等。还可由改性 3GT 树脂制备容器和顶盖。

[0093] 模制品包括包含上文公开的组合物的顶盖或封罩。顶盖可以是压模的或注塑的。此类顶盖可用于密闭和密封多种饮料容器（例如碳酸软饮料和巴氏杀菌饮料）；食品容器（例如对氧敏感的食品，如蛋黄酱、花生酱和色拉油，并且包括腐蚀性食品，如醋、柠檬汁）；以及家用化学品（例如漂白剂、洗涤剂、个人卫生产品、药剂、药物、化妆品、石油产品、和其它产品）。

[0094] 容器包括碗、托盘、杯、罐、桶、盆、盒子、小瓶、瓶子、广口瓶以及其它容器，其可通过例如注塑法来制备。

[0095] 成型制品的另一个实例是型材。型材具有独特的形状，并且由它们的被称为异型挤塑的制造方法制备。型材不是薄膜或片材，因此制备型材的方法不包括压延辊或冷却辊的使用。型材同样不由注塑方法制备。由于型材加工是熟知的，因此为了简洁起见，本文省略了对它的描述。

[0096] 用改性 3GT 或 4GT 聚酯将基底如金属插件、成型聚合物部件或它们的组合包覆成型也制备包括改性 3GT 或 4GT 聚酯外层的成型制品。作为另外一种选择，如本文所述的 3GT 或 4GT 组合物可用作基底，其可被其它聚合材料包覆成型。由于包覆成型是熟知的，因此为了简洁起见，本文省略了对它的描述。

[0097] 由 4GT 聚合物制备的制品可包括一种或多种束带、挡板、汽车部件和电子或电气连接器；汽车部件包括气囊塞、汽车照明硬件、汽车灯插座和底座、汽车吸气管、或它们中的两种或更多种的组合；电子或电气部件包括一种或多种用于汽车机罩下的电子或电气连接器或电容器，或继电器组件、继电器底座、继电器箱、点火系统组件、或它们中的两种或更多种的组合。上文所述的制备 3GT 制品的方法也可用于制备 4GT 制品。

实施例

[0098] 实施例是例证性的，并且不可被视为是对本发明范畴的不当限制。

[0099] 使用的材料

[0100] 3GT-1：3GT 均聚物，以商品名 SORONA 从 DuPont 商购获得。

[0101] 4GT-1：4GT 均聚物，以商品名 CRAFTIN 6131 从 DuPont 商购获得。

[0102] M-1：用镁中和至约 100% 的 60% 乙烯 / 丙烯酸 / 丙烯酸正丁酯三聚物 (8.5% AA 和 15.5% n-BA) 与 40% 硬脂酸镁的共混物。

[0103] M-2：用钠中和至约 100% 的 60% 乙烯 / 甲基丙烯酸二聚物 (19% MAA) 与 40% 硬脂酸钠的共混物。

[0104] M-3：用钠中和至约 100% 的 70% 的具有 210g/10min MI 的乙烯 / 丙烯酸 / 丙烯酸正丁酯三聚物 (6.2% AA 和 28% n-BA) 与 30% 二十二烷酸钠的共混物。

[0105] I-1：用钠中和 (59%) 的具有 0.9g/10min MI 的乙烯 / 甲基丙烯酸二聚物 (15% MAA)。

[0106] I-2：用锌中和 (58%) 的具有 0.7g/10min MI 的乙烯 / 甲基丙烯酸二聚物 (15% MAA)。

[0107] I-3：用 2.5 重量% $Mg(OH)_2$ 中和的具有 1.1g/10min MI 的乙烯 / 甲基丙烯酸二聚物 (19% MAA)。

[0108] I-4：用钠中和 (52%) 的具有 1.0g/10min MI 的乙烯 / 甲基丙烯酸三聚物 (9% MAA, 23% 丙烯酸正丁酯)。

[0109] EMA-1：具有 3g/10min MI 的乙烯 / 丙烯酸甲酯二聚物 (30% MA)。

[0110] EBAGMA-1：70% 乙烯 / 25% 丙烯酸正丁酯 / 5% 甲基丙烯酸缩水甘油酯的三聚物。

[0111] Nuc-1：以商品名 LICOMONT NaV101 得自 Clariant 的褐煤酸钠。

[0112] AO-1：以商品名 ULTRANOX 626 得自 Chemtura 的二亚磷酸二-(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯抗氧化剂。

[0113] Wax：以商品名 AC Wax 16A 商购获得的加工蜡 (Honeywell, Morristown, NJ)。

[0114] MgSt：硬脂酸镁，商品级。

[0115] 用抗氧化剂 AO-1 和成核剂 Nuc-1 涂覆 3GT-1 均聚物粒料并且干燥以获得比较实施例 C2 粒料，或者使干燥的 3GT-1 粒料与 AO-1 和 Nuc-1 粉末一起摇晃以提供干涂覆的粒料。将用抗氧化剂和成核剂涂覆的 3GT-1 均聚物干燥粒料与改性剂粒料一起加入到 W&P 双螺杆挤出机的后端。挤出机筒体的筒体温度从冷进料升至约 250°C，并且使所述粒料向前递送至邻近挤出机前端的混合区域中。所述混合区域具有捏合块以混合成分，并且所述区域具有“反向”元件以在挤出机筒体和挤出机螺杆元件间产生密合空间。所述反向元件将所述熔融物短暂向后泵送。密合空间能够在紧邻的筒体部分处施加真空以移除挥发性物质。

然后使筒体温度降至约 240℃,并且将模头也设置在该温度范围。这提供了均匀分散的混合物,熔融温度为约 255 至 265℃。制备的组合物总结于表 1A 和 1B 中,其中含量以重量%为单位记录。

[0116] 将成分加入到双螺杆挤出机中,并且将压出条在水浴中骤冷,然后将所述压出条切成粒料。将所述粒料干燥,并且测定粘度、结晶行为,并且使用 Arburg 注塑成形机模制。制备 D1708 拉力试棒并且用于应力/应变测量中。

[0117] 表 1A

[0118]

实施例	3GT-1	Nuc-1	AO-1	I-1	I-2	I-3	I-4	M-1	M-2	M-3	MgSt	Wax
1	96.4	0.5	0.1	0	0	0	0	3	0	0	0	0
2	79.5	0.5	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0
3	88.4	0.5	0.1	0	0	10	0	1	0	0	0	0
4	86.4	0.5	0.1	10	0	0	0	3	0	0	0	0
5	76.4	0.5	0.1	20	0	0	0	3	0	0	0	0
6	76.3	0.5	0.2	15	15	0	0	3	0	0	0	0
7	97.9	0.5	0.1	0	0	0	0	1	0	0	0	0.5
8	78.8	0.5	0.2	0	0	0	0	20	0	0	0	0.5
9	78.9	0.5	0.1	0	0	0	0	20	0	0	0	0.5
10	77.9	0.5	0.1	0	0	0	20	1	0	0	0	0.5
11	78.8	0.5	0.2	0	0	0	19	1	0	0	0	0.5

[0119] 表 1B

[0120]

实施例	3GT-1	Nuc-1	AO-1	I-1	I-2	I-3	I-4	M-1	M-2	M-3	MgSt	Wax
C1	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C2	99.4	0.5	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C3	79.4	0.5	0.1	20	0	0	0	0	0	0	0	0
C4	89.4	0.5	0.1	0	0	10	0	0	0	0	0	0
C5	98.4	0.5	0.1	0	0	0	0	0	1	0	0	0
C6	96.4	0.5	0.1	0	0	0	0	0	3	0	0	0
C7	89.4	0.5	0.1	0	0	0	0	0	0	10	0	0
C8	86.4	0.5	0.1	0	0	0	0	3	10	0	0	0
C9	98.9	0.5	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0
C10	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0
C11	98.8	0.5	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5

[0121] 如表 2 中所总结,使用改性剂 M-1 和乙烯酯共聚物制备其它实施例。

[0122] 表 2

实施例	3GT-1	Nuc-1	AO-1	M-1	EMA-1	EBAGMA-1
C12	89.4	0.5	0.1	0	5	5
12	93.4	0.5	0.1	1	5	0
13	88.4	0.5	0.1	1	10	0
14	84.4	0.5	0.1	10	0	5
15	74.4	0.5	0.1	20	0	5

[0123]

	16	69.4	0.5	0.1	20	0	10
[0124]	17	84.9	0	0.1	10	0	5
	18	79.4	0.5	0.1	10	0	10
	19	88.4	0.5	0.1	1	5	5

[0125] 在恒温 (260℃) 下, 在活塞式流变仪 (Dynisco 毛细管流变仪, LCR7000 型) 上进行熔融流变性的测定, 样本具有 100 至 150ppm 的水分。将样本粒料加入到室中, 热平衡并且熔融六分钟。向粒料施压以消除气穴。六分钟后, 向粒料施力以获得一系列选定的剪切速率, 并且测定达到所述剪切速率所需的力, 并且测定所得熔融粘度。表 3 报导了 1000sec⁻¹ 下的熔融粘度。

[0126] 如表 3 中所总结的, 制备包含 3GT-1 和各种改性剂的组合物, 并且根据分子量测定中所用的标准方案, 使用柱层析测定它们的 Mn、Mw 和 Mz。Mn 是数均分子量; Mw 是重均分子量, 而 Mz 是 z “矩” 平均分子量。

[0127] 表 3

实施例	1000 sec ⁻¹ 下的熔融粘度 (Pa·sec)	Mw	Mn	Mz
C1	145	49,930	23,140	75,870
C2	140-150	46,430	23,500	69,900
C3	175-215			
C4	183			
C5	118	41,340	19,860	62,410
C6	89	39,460	19,600	59,200
C7	58	27,680	13,830	42,360
C8	52	35,790	18,060	53,310
C9	57	46,910	22,070	71,210
[0128] C10	118			
	1	43,630	19,750	67,500
	2	48,000	23,600	74,200
	3	36		
	4	30-60	45,010	23,120
	5	60		
	6	89		
	C11	111		
	7	65	47,510	22,920
	8	19		
	9	30		
	10	123	48,300	24,250
				72,310

	11	--
	C12	148
	12	83
	13	60
[0129]	14	77
	15	95
	16	98
	17	41
	18	25
	19	100

[0130] 将未改性的离聚物加入到 3GT-1 中,在低加入量下对粘度具有极少的影响(例如具有 1% I-1 的组合物的熔融粘度为 146,具有 2% I-1 的组合物的熔融粘度为 149),但是 10%至 20%的未改性离聚物使熔融粘度升高,如比较实施例 C3 和 C4 所证实。含义钠阳离子的有机酸盐改性的离聚物提供较低的熔融粘度,但是提供显著降低的分子量(比较实施例 C5、C6 以及 C7 和 C8)。不受理论的约束,这些比较实施例中较大的有机酸钠盐可能导致分子量下降。硬脂酸镁改性的 3GT-1(比较实施例 C9) 提供降低的粘度而分子量无显著降低,但在冷却样本时提供不充分的结晶(见下文)。

[0131] 实施例(本发明组合物)表明,包含非钠(例如 Mg) 阳离子的有机酸盐改性的离聚物提供较低的熔融粘度,而分子量无显著降低,或结晶温度无显著降低。由实施例提供的熔融粘度的降低大于由比较实施例 C2 和比较实施例 C10 的熔融粘度算术加和而预计出的。

[0132] 将有机酸盐改性的离聚物加入到包含未改性含钠离聚物的共混物中,同样降低了粘度(将比较实施例 C3 与实施例 4、5 和 6 进行比较,并且将比较实施例 C4 与实施例 3 进行比较)。

[0133] 使用蜡改性剂(比较实施例 C11) 同样降低了熔融粘度,但是提供较差的断裂伸长率(见下文)。当加入包含镁离子的有机酸盐改性的离聚物时,断裂伸长率得到改善,同时保持低熔融粘度(实施例 8 和 9)。

[0134] 根据下列方法,测定改性 3GT-1 样本的结晶度。在 TA Instruments(New Castle, Delaware)Q1000 型上实施结晶放热的测定,并且对约 5 至 10mg 样本实施测定。在标准 DSC 测试中将聚合物样本熔融,并且以 10°C /min 的速率将所述样本加热至 260°C。然后以 10°C /min 的速率冷却样本,并且 10°C /min 的速率重新加热至 260°C。如果聚合物从熔融态冷却,则在随后加热时 DCS 迹线显示出放热峰,所述样本没有完全结晶。此峰是在原熔融物冷却时没有结晶的聚合物的结晶峰。表 4 中实施例的 DCS 迹线在第一或第二 DSC 加热循环中没有显示出放热峰(除样本 C9 以外),表明它们在以该速率(10°C /min) 冷却时完全结晶。样本 C9 在约 70°C 下显示出具有 30J/g 热含量的峰,表明在冷却过程中骤冷(不完全结晶)。

[0135] 表 4

[0136]

实施例	结晶*	实施例	结晶*	实施例	结晶*
C1	158	C11	202	C12	202
C2	200	8	184	12	196
4	203	9	184	13	186
5	203	10	199	19	182.5
6	193	11	199	C9	184

[0137] * 从 260℃ 熔融温度冷却时,放热曲线上最大值点处的 DSC 温度,冷却速率为 10℃/min。

[0138] 可在高于所述组合物玻璃化转变温度 (T_g) 但低于其熔点的温度 (约 90℃) 下进行拉伸测试以评定潜在的热成形能力。期望适于热成形的组合物具有功能要求,如高温 (高于 T_g) 下的应变硬化 (即最终强度大于屈服强度) 表现出大于屈服点 (约 2000psi) 的抗拉模量增量,使得在进一步伸长下,所述拉伸值超过屈服点拉伸值。可热成形的组合物还期望在由熔融物冷却时具有快速结晶性和高结晶起始温度。这使得成形片材能够完全结晶,使得随后在高于 T_g 的温度下加热 (至约 90℃) 不会引起可能导致片材在热成形之前变形的显著额外结晶。

[0139] 根据 ASTM D1708 测定拉伸强度和断裂伸长率,并且总结于表 5 中 (90℃ 应力 - 应变)。

[0140] 表 5

	实施例	100% 处的模量	200% 处的模量	300% 处的模量	断裂模量	断裂伸长率 (%)	最大拉伸伸长率 (%)
[0141]	4				3995	15	15
	5	3220	3230	3870	4115	350	350
	6			应变硬化		335	335
	C11				4955	17	17
[0142]	8	2120	2700	3445	4020	455	455
	10			无应变硬化		255	20
	11			无应变硬化		255	20
	12			无应变硬化		180	20
	13			无应变硬化		205	18

[0143] 90℃ 拉伸测试中的比较实施例 C11 在 17% 伸长率下表现出 4955psi 的最大拉伸强度,断裂伸长率为 17。DSC 测试显示,在冷却曲线上,202℃ 时的放热最大。它示出良好的结晶行为,但是具有非常差的伸长率,并且无应变硬化。包含 3% 改性剂组合和 10% 含钠离聚物的实施例 4 同样未显示应变硬化。实施例 10 和 11 包含基于少量酸性乙烯酸性共聚物 (小于 12% 的甲基丙烯酸) 的含钠离聚物,并且未显示应变硬化。实施例 12 和 13 包含乙烯 / 丙烯酸甲酯共聚物,但是无额外的离聚物,并且也未显示应变硬化。然而,包含 3% 改性剂组合和至少 15% 的基于少量酸性乙烯酸性共聚物 (大于 12 重量% 的甲基丙烯酸) 的含钠离聚物的实施例 5 和 6 确实显示出应变硬化。实施例 8 也显示出应变硬化。

[0144] 根据 ASTM 方法 D256 和 ISO 180,实施带缺口悬臂梁式冲击试验。根据 ASTM 方法 D4226、D5420 和 D5628,实施 Gardner 冲击测量。

[0145] 表 6

	实施例	Gardner 冲击 (inch-lb)	带缺口悬臂梁式冲击 (ft-lb/in)
	C2	32	0.4 至 0.5
	C5	40	
	C6	16	
	C9	40	
[0146]	C10	88	
	7	40	
	C12	104	0.9
	12	128	
	13	178	
	14	320*	
	15	320*	
	16	320*	
	17	320*	
[0147]	18	320*	
	19	120	1.1

[0148] * 采用测试条件获得的可能最高值。

[0149] 由 Gardner 冲击实验证实,用离聚物有机酸盐组合改性的组合物显示出良好的抗冲击强度。还包含 EBAGMA-1 的组合物显示出优异的抗冲击强度。

[0150] 在 W&P 双螺杆挤出机中,使 4GT-1 均聚物粒料与抗氧化剂 A0-1 以及改性剂粒料熔融共混以提供均匀分散的混合物。所制备的组合物总结于表 7 中,其中含量以重量%为单位记录。

[0151] 表 7

	实施例	4GT-1	A0-1	M-1	EMA-1	EBAGMA-1
[0152]	C13	99.9	0.1	0	0	0
	20	84.9	0.1	10	0	5
	21	79.9	0.1	10	5	5

[0153] 将所述组合物加工成测试样本,并且如上文对 3GT 组合物的描述进行测试。测试结果总结于表 8 中。

[0154] 表 8

	实施例	1000sec ⁻¹ 下的熔融粘度 (Pa·sec)	带缺口悬臂梁式冲击 (ft-lb/in)
[0155]	C13	134	0.5
	20	48	1.05
	21	64	1.42

[0156] 包含改性剂组合和乙烯酯共聚物增韧剂的实施例 20 和 21 提供比比较实施例 C13 更低的熔融粘度和更高的韧性。

[0157] 虽然上文已经描述并且具体示例了本发明的某些优选实施方案,但是不旨在将本发明限于此实施方案。在不脱离如以下权利要求书所述的本发明范畴和精神的情况下,可进行各种修改。