

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08K 5/053 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680016608.7

[43] 公开日 2008 年 5 月 7 日

[11] 公开号 CN 101175804A

[22] 申请日 2006.8.10

[21] 申请号 200680016608.7

[30] 优先权

[32] 2005.8.31 [33] US [31] 11/216,792

[86] 国际申请 PCT/US2006/031119 2006.8.10

[87] 国际公布 WO2007/027390 英 2007.3.8

[85] 进入国家阶段日期 2007.11.14

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 桑·D·金 甘尼什·卡南

维什瓦吉特·C·朱卡

斯利帕达拉吉·卡拉纳姆

桑杰·B·米什拉

斯利尼瓦森·克里什纳斯瓦米

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 封新琴

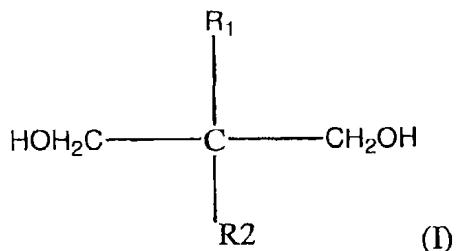
权利要求书 3 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

高流动性聚酯组合物

[57] 摘要

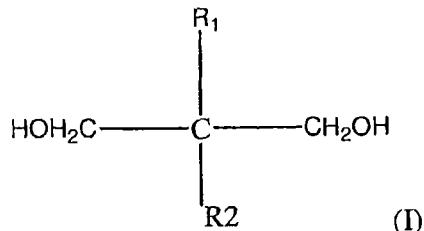
公开了一种流动性高的聚酯组合物，它包括至少一种聚酯和至少一种结构 I 的流动性提高成分(参见式 I)，其中 $R_1 = NH_2$ 或 CH_2OH ; $R_2 = CH_3$ 、 CH_3CH_2 或 CH_2OH ，或者可具有一个或多个羟基取代基的任何 $C_1 - C_{20}$ 烷基， $C_3 - C_{20}$ 环烷基， $C_6 - C_{20}$ 芳基，可具有一个或多个羟基取代基的 $C_1 - C_{20}$ 烷氧基，或 $C_6 - C_{20}$ 芳氧基。通过控制所述流动性提高成分的量获得流动性和机械性能的良好平衡。该组合物还包括增强填料、抗冲改性剂、性能提高的热塑性塑料，例如聚碳酸酯和阻燃剂化学品。该组合物适合于制造机动车、电器和电子部件。



1. 一种聚酯模塑组合物，它包括：

a) 约 5-约 94.9wt%的至少一种聚酯，其中所述聚酯的重均分子量 Mw 范围为 10,000-120,000 道尔顿；

b) 约 0.05-约 2wt%的至少一种结构 I 的醇，



其中 $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{OH}$; $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ 、 CH_3CH_2 或 CH_2OH ，或者可具有一个或多个羟基取代基的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基， $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 环烷基， $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基，可具有一个或多个羟基取代基的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基，或 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳氧基的任何一个；

c) 约 0.1-约 25wt%的丙烯酸类抗冲改性剂；

d) 约 5-约 50wt%的增强填料。

2. 权利要求 1 的组合物，其中所述聚酯选自以下物质中的至少一种：聚(邻苯二甲酸亚烷基酯)、聚(间苯二甲酸亚烷基酯)、聚(对苯二甲酸亚烷基酯)、或聚(对苯二甲酸亚环烷基酯)、聚(亚环烷基脂环族二羧酸酯)、聚(亚烷基二羧酸酯)、酯酰胺共聚物、共聚酯，所述共聚酯衍生自含至少一种烷二醇或脂环族二醇，和选自芳族二酸、脂族二酸和脂环族二酸中的至少一种二酸的结构单元。

3. 权利要求 1 的组合物，其中所述丙烯酸类抗冲改性剂包括多相复合共聚物，所述多相复合共聚物包括约 25-95wt%第一丙烯酸类弹性相和约 75-5wt%在所述弹性体存在下进行聚合的最终硬质的热塑性丙烯酸类或甲基丙烯酸类相，所述第一丙烯酸类弹性相由含约 75-99.8wt%的丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ 烷基酯，0.1-5wt%的交联剂，0.1-5wt%接枝连接单体的单体体系聚合得到，所述交联单体是具有多个可加成聚合的反应性基团的聚烯键式不饱和单体。

4. 权利要求 1 的组合物，其中增强填料选自碳纤维、短玻璃纤维、长玻璃纤维、云母、滑石、硅灰石、粘土、原纤化四氟乙烯、聚酯纤维、芳族聚酰胺纤维中的至少一种。

5. 权利要求 4 的组合物，在 155°C 下热老化 1 周之后，它显示出无缺口伊佐德抗冲强度不大于约 30% 的下降。

6. 权利要求 1 的组合物，它还包括 8-15wt% 的一种阻燃剂化学品，其选自卤代低聚碳酸酯、聚(丙烯酸卤代芳基酯)、聚(甲基丙烯酸卤代芳基酯)、有机磷酸酯、有机次膦酸的金属盐或次膦酸的金属盐。

7. 权利要求 6 的组合物，其中阻燃剂化学品是聚(丙烯酸五溴苄酯)。

8. 权利要求 6 的组合物，其中阻燃剂化学品是溴化的低聚碳酸酯。

9. 权利要求 1 的组合物，它还包括除了聚酯或所述丙烯酸类抗冲改性剂以外的一种改性的热塑性材料，这种改性的热塑性材料选自聚碳酸酯、聚酰胺、聚烯烃、聚苯醚、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺、有机硅橡胶、三元乙丙橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯橡胶、苯乙烯-乙稀-丁二烯-苯乙烯橡胶、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯橡胶、甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯橡胶、苯乙烯丙烯腈共聚物或缩水甘油酯抗冲改性剂。

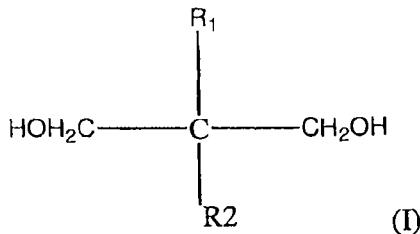
10. 权利要求 1 的组合物，它还包括约 0.1-约 5wt% 的添加剂，所述添加剂选自羧基反应性单官能团或双官能团或多官能团的环氧扩链剂、抗氧化剂、着色剂、脱模剂、成核剂、UV 光稳定剂、热稳定剂、润滑剂中的至少一种。

11. 由权利要求 1 的组合物模型的成型制品。

12. 一种流动性高的聚酯模型组合物，它包括：

a) 约 5-约 99wt% 的至少一种聚酯，其中所述聚酯的重均分子量 Mw 范围为 10,000-120,000 道尔顿；

b) 约 0.05-约 2wt% 的结构 I 的醇，



其中 $\text{R}_1 = \text{NH}_2$; $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ 、 CH_3CH_2 或 CH_2OH ，或者可具有一个或多个羟基取代基的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基， $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 环烷基， $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基，可具有一个或多个羟基取代基的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基，或 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳氧基的任何一个。

13. 权利要求 12 的组合物，其中所述聚酯选自以下物质的至少一种：聚(邻苯二甲酸亚烷基酯)、聚(间苯二甲酸亚烷基酯)、聚(对苯二甲酸亚烷基酯)、或聚(对苯二甲酸亚环烷基酯)、聚(亚环烷基脂环族二羧酸酯)、聚(亚烷基二羧酸酯)、酯酰胺共聚物、共聚酯，所述共聚酯衍生自含至少一种烷二醇或脂环族二醇，和选自芳族二酸、脂族二酸和脂环族二酸中的至少一种二酸的结构单元。

14. 权利要求 12 的组合物，它还包括抗冲改性剂，所述抗冲改性剂选自接枝

或核壳丙烯酸类橡胶、二烯烃橡胶、有机硅橡胶、三元乙丙橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯橡胶、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯橡胶、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯橡胶、甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯橡胶、苯乙烯丙烯腈共聚物或缩水甘油酯中的至少一种。

15. 权利要求 12 的组合物，它还包括至少一种增强填料，所述增强填料选自碳纤维、短玻璃纤维、长玻璃纤维、云母、滑石、硅灰石、粘土、原纤化四氟乙烯中的至少一种。

16. 权利要求 12 的组合物，它还包括选自卤代低聚碳酸酯、聚(丙烯酸卤代芳基酯)、聚(甲基丙烯酸卤代芳基酯)、有机磷酸酯、有机次膦酸的金属盐或次膦酸的金属盐中的至少一种阻燃剂。

17. 权利要求 12 的组合物，它还包括除了聚酯或抗冲改性剂以外的至少一种改性的热塑性材料，这种改性的热塑性材料选自聚碳酸酯、聚酰胺、聚烯烃、聚苯醚、聚苯硫醚和聚醚酰亚胺。

18. 权利要求 12 的组合物，它还包括约 0.1-5wt%的添加剂，所述添加剂选自羧基反应性单官能团或双官能团或多官能团的环氧扩链剂、抗氧化剂、着色剂、脱模剂、成核剂、UV 光稳定剂、热稳定剂、润滑剂中的至少一种。

19. 由权利要求 12 的组合物模塑的成型制品。

高流动性聚酯组合物

发明背景

本发明涉及模塑组合物，其包括聚酯或它在降低熔体粘度和改进加工性的流动性提高剂存在下与其它热塑性材料的共混物。

聚酯、共聚酯及其与其它热塑性材料的共混物用于制造注塑部件、膜、吹塑物品、拉挤片材等。这些制品用于机动车、电子和电学应用中。机械强度、电绝缘和容易的加工性能是聚酯的一些关键特征，它使得它们能够用于这些应用中。目前的工业趋势是制造流动截面积小的具有复杂和精细设计的部件，其中发现常规的聚酯的流动性不足。

为了满足高熔体流动性的苛刻要求，可用较低粘度的另一树脂替代聚酯树脂，但这种低粘度聚酯负面影响模塑部件的机械强度。因此，获得高流动性的聚酯模塑组合物且没有影响其机械强度是一项艰巨的任务。

在降低诸如聚酰胺和聚苯醚之类聚合物熔体粘度的各种已知方法当中，使用提高流动性的羟基化合物是其中之一。它有潜力提供不需要改性聚合物的优势，并进而若以有效的小用量使用时，提供保留大多数机械性能的机会(scope)。以下是对本领域中现有技术的讨论。

美国专利公布 US6822025 公开了通过使用多元醇，诸如季戊四醇、二季戊四醇、戊糖醇、己糖醇或糖作为流动性提高添加剂，提高基于聚苯醚/聚苯乙烯树脂的阻燃组合物的流动性。'025 专利公开了在不损失机械性能的情况下实现约 20% 的流动性提高。然而，根据'025 专利，当使用高于 0.5% 季戊四醇时，流依赖(flow dependence)几乎与季戊四醇的使用量无关。

欧洲专利公布 EP1041109A2 描述了通过使用熔点为 150 至 280°C 的多元醇，例如季戊四醇或二季戊四醇，提高玻璃填充的聚酰胺组合物的流动性。在聚酰胺组合物中，季戊四醇和二季戊四醇二者均显示出相同的流动性提高效果。在其研究中，他们还证明了简单的二醇，例如 1,6-己二醇作为流动促进添加剂不是有效的。

欧洲专利公布 EP0682057A1 描述了通过使用树状添加剂，提高聚酰胺和聚酯组合物的流动性并保留其机械性能。树状化合物一般地由基本原料通过几个单独的步骤来制备，并且是昂贵的。

日本专利公布 JP10310690 公开了在聚对苯二甲酸丁二酯树脂中使用季戊四醇

或 1,1,1-三(羟甲基)乙烷和 1,1,1-三(羟甲基)丙烷提高熔体流动性的用途。没有公开这些流动性提高添加剂对基体树脂的其它性能的影响和配方内其它成分的效果。

除了以上提到的关于诸如季戊四醇之类多元醇的流动性提高性能以外，还已知几种其它的聚酯阻燃组合物，其中公开了季戊四醇被作为成焦(char-forming)添加剂。在文献中充分地记载了在酸性化合物存在下多元醇的成焦作用。

美国专利公布 US4338245 描述了在含有戊酸蜜铵(melammonium pentate)作为阻燃剂的聚对苯二甲酸丁二酯树脂中，季戊四醇、二季戊四醇或三季戊四醇作为成焦添加剂的用途。在这一'245 公开文献中没有公开这些组合物的流动性或机械性能。

US5424344 公开了在除了含有诸如增强填料、氟聚合物之类的其它组分作为流动性提高添加剂等以外，还含有六价硫化合物作为阻燃剂的聚酯组合物中，季戊四醇作为成焦剂的用途。在这一专利公布中没有提及该组合物的热老化稳定性，也没有公开因季戊四醇导致的流动性提高。

US6025419 公开了在含有玻璃或矿物增强填料与多聚磷酸三聚氰胺作为阻燃剂材料的聚酯组合物中，季戊四醇作为成焦剂的用途。在这一专利公布中没有公开对流动性或机械性能或热老化稳定性的影响。

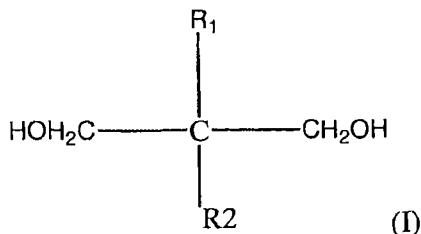
US5681879 公开了在含卤化阻燃剂并结合协同剂三氧化锑的阻燃聚酯组合物中，季戊四醇或二季戊四醇或 1,1,1-三羟甲基丙烷的用途。在这一专利公布中既没有公开因这些多元醇导致的流动性提高，也没有公开其它成分对这些添加剂的流动促进作用的影响。

在聚苯醚/聚苯乙烯情况下，流动性促进可以是在工艺条件普遍使用的高温下形成的多元醇熔体的塑化作用结果。羟基官能的分子可不与由二烷基苯酚衍生的聚苯醚或者由苯乙烯单体衍生的聚苯乙烯反应，因为这些聚合物不具有能与羟基反应的反应性官能团。在聚酰胺情况下，类似的方案占主导，因为酰胺基团的醇解通常是困难的(Smith 和 March, 第 488 页, Advanced Organic Reactions-Reactions ,Mechanisms, and Structure, John-Wiley, 第 5 版, 2001)且需要高反应性的催化剂，如四氯化钛或三氟甲磺酸酐(triflic anhydride)。所添加的多元醇可作为塑化区域保留在聚酰胺介质内，从而引起聚酰胺流动性的改善，这通过在聚酰胺组合物内所添加的多元醇的优选熔点范围显示(参考文献: EP1041109A2)。相反，在聚酯中通过使用多元醇促进流动具有特殊的挑战性，这是因为聚酯倾向于进行与羟基反应，且可能会改变聚酯的机械性能。根据我们就各成分对某些羟基或氨基官能

的分子的流动促进性能影响的研究，我们在本申请中报道本申请公开的本发明的组合物导致在没有牺牲机械性能的情况下，聚酯化合物的流动和耐热老化性的令人惊奇的改进。

发明内容

本发明旨在提供一种聚酯组合物，它具有高的流动性，良好的机械性能，和良好的热老化稳定性和/或水稳定性(hydrostability)。本发明的一种实施方案是聚酯组合物，它由聚酯和下述结构式(I)的醇成分组成：



其中 $\text{R}_1 = \text{NH}_2$ 或 CH_2OH ; $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ 、 CH_3CH_2 或 CH_2OH ，或者可具有一个或多个羟基取代基的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基， $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 环烷基， $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基，可具有一个或多个羟基取代基的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基，或 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳氧基的任何一个。

在另一实施方案中，组合物另外包括丙烯酸(酯)类抗冲改性剂、增强填料或阻燃剂化学品。

在再一实施方案中，组合物另外包括抗冲改性剂以外的热塑性材料。

参考以下描述、实施例和所附的权利要求，本发明的各种其它特征、方面和优点将变得更加明显。

具体实施方式

通过参考本发明优选实施方案和本申请所包括的实施例的以下详细说明，可更加容易地理解本发明。在随后的说明书和权利要求中，应当参考各种术语，其中应当定义这些术语具有下述的含义。

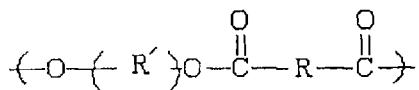
除非上下文另外明确指出，单数形式“一个”、“一种”和“该”（“a”、“an” 和 “the”）包括复数所指物。

“任选的”和“任选地”是指随后描述的事件或环境可能发生或者可能不发生，且该措辞包括其中事件发生的情况和其中事件没有发生的情况。

在一种实施方案中，聚酯组合物包括聚酯树脂。制造聚酯树脂的方法和聚酯树脂在热塑性模塑组合物中的用途是本领域已知的。以下文献公开了常规的缩聚

方法，一般地，参见美国专利 2465319、5367011 和 5411999，其各自的公开内容在此引入作为参考。

典型地，聚酯树脂包括结晶聚酯树脂，例如由含有 2-约 10 个碳原子的脂族或脂环族二醇或其混合物与至少一种芳族二羧酸衍生的聚酯树脂。优选的聚酯衍生自脂族二醇和芳族二羧酸，且具有根据结构式(II)的重复单元：



(II)

其中 R' 是烷基，其包括由含有 2-约 20 个碳原子的脂族或脂环族二醇或其混合物衍生的脱羟基的残基。R 是芳基，其包括由芳族二羧酸衍生的脱羧基化残基。在本发明的一种实施方案中，聚酯可以是脂族聚酯，其中 R' 或 R 中的至少一个是含环烷基的基团。聚酯是缩合产物，其中 R' 为芳基、具有 2-20 个碳原子的烷二醇或脂环族二醇或其化学等价物的残基，和 R 是由 6-20 个碳原子的芳族、脂族或脂环族二酸或其化学等价物衍生的脱羧基化残基。典型地通过二醇或二醇等价组分与二酸或二酸化学等价组分的缩合或酯交换聚合，来获得聚酯树脂。

二酸意图包括具有两个羧基的羧酸，在本发明的聚酯树脂的制备中有用的各种二酸优选为脂族二酸、芳族二酸、脂环族二酸。二酸的实例是环状或双环脂族酸，例如十氢化萘二羧酸、降冰片烯二羧酸、双环辛烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸或化学等价物，和最优先反式-1,4-环己烷二羧酸或化学等价物。直链二羧酸，如己二酸、壬二酸、二羧基十二烷酸，和琥珀酸也是有用的。这些二酸的化学等价物包括酯、烷基酯，例如二烷基酯、二芳基酯、酸酐、盐、酰氯、酰溴和类似物。脱羧基化残基 R 可由其衍生的芳族二羧酸的实例是，每一分子含有单个芳环的酸，例如间苯二甲酸或对苯二甲酸、1,2-二(对羧基苯基)乙烷、4,4'-二羧基二苯醚、4,4'-联苯甲酸及其混合物，以及含有稠合环的酸，例如 1,4-萘二羧酸或 1,5-萘二羧酸。在优选的实施方案中，残基 R 中的二羧酸前体是对苯二甲酸，或者是对苯二甲酸和间苯二甲酸的混合物。

在本发明的聚酯树脂的制备中有用的一些二醇是直链、支链或脂环族烷二醇，且可含有 2-12 个碳原子。这种二醇的实例包括，但不限于，乙二醇；丙二醇，即 1,2-和 1,3-丙二醇；2,2-二甲基-1,3-丙二醇；2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇；1,4-丁二醇、1,4-丁-2-烯二醇、1,3-戊二醇和 1,5-戊二醇；一缩二丙二醇；2-甲基-1,5-戊二醇；1,6-己二醇；二甲醇十氢化萘、二甲醇双环辛烷；1,4-环己烷二甲醇，和

特别是其顺式和反式异构体；三甘醇；1,10-癸二醇；和任何前述的混合物。与二醇等价的化学品包括酯，例如二烷基酯、二芳基酯和类似物。典型地，聚酯树脂可包括选自直链聚酯树脂、支链聚酯树脂和共聚的聚酯树脂中的一种或多种树脂。

在一种实施方案中，上述聚酯与约1-约70wt%的由聚合物脂族酸和/或聚合物脂族多元醇衍生的单元形成共聚酯。脂族多元醇包括二醇类，例如聚(乙二醇)或聚(丁二醇)。在另一实施方案中，合适的共聚聚酯树脂包括例如聚酯酰胺共聚物、环己烷二甲醇-对苯二甲酸-间苯二甲酸共聚物和环己烷二甲醇-对苯二甲酸-乙二醇(“PCTG”或“PETG”)共聚物。当环己烷二甲醇的摩尔比例高于乙二醇时，该聚酯称为PCTG。当乙二醇的摩尔比例高于环己烷二甲醇时，该聚酯称为PETG。

最优选的聚酯是聚(对苯二甲酸乙二酯)(“PET”)和聚(对苯二甲酸1,4-丁二酯)(“PBT”)、聚(萘二甲酸乙二酯)(“PEN”)、聚(萘二甲酸丁二酯)(“PBN”)、聚(对苯二甲酸丙二酯)(“PPT”)、聚(环己烷二甲醇对苯二甲酸酯)(PCT)、聚(环己烷-1,4-二亚甲基环己烷-1,4-二羧酸酯)(也称为聚(1,4-环己烷二甲醇1,4-二羧酸酯)(PCCD))和共聚酯，PCTG和PETG。

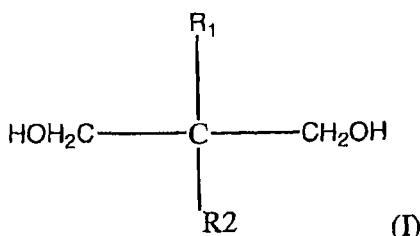
优选的聚酯优选是特性粘度范围为至少约0.4-约2.0分升/克的聚酯聚合物(这在25°C下在苯酚/四氯乙烷(60:40，体积/体积比)中测量)。聚酯是支化或未支化的，且相对于聚苯乙烯标样，通常重均分子量为约5,000-约130,000g/mol，这通过凝胶渗透色谱法，在25°C的氯仿/六氟异丙醇(5:95，体积/体积比)中测量。认为聚酯具有各种已知的端基。

可使用具有不同粘度的聚酯树脂的混合物，制造共混物，以便控制最终制剂的粘度。也可在组合物中使用聚酯的共混物。由聚(对苯二甲酸乙二酯)和聚(对苯二甲酸-1,4-丁二酯)制造优选的聚酯共混物。

可通过本领域技术人员已知的方法，例如缩合反应，制备聚酯组分。可通过使用催化剂加速缩合反应，其中催化剂的选择由反应物的性质来决定。此处使用的各种催化剂是本领域中众所周知的，且太多以致于无法在此处一一提及。然而，一般地，当使用二羧酸化合物的烷基酯时，优选酯交换类型的催化剂，例如正丁醇内的 $Ti(OC_4H_9)_6$ 。

组合物中所使用的聚酯量根据应用的性质而变化。例如，在机动车应用和透明薄膜应用中，优选聚碳酸酯和聚酯的共混物，其中聚酯用量<40%。一般而言，在电学和电子应用中，组合物主要包括>60%量的聚酯。

在本发明的聚酯组合物中使用的多元醇添加剂对应于结构I：



其中 $\text{R}_1 = \text{NH}_2$ 或 CH_2OH ; $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ 、 CH_3CH_2 或 CH_2OH , 或可具有一个或多个羟基取代基的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基, $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 环烷基, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基, 可具有一个或多个羟基取代基的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基, 或者 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳氧基的任何一个。优选具有至少三个羟甲基或者至少两个羟甲基和一个氨基的结构。

式 I 表示的化合物的实例包括 1,1-二羟甲基-1-氨基乙醇(DAE)、1,1-二羟甲基-1-氨基丙烷(DAP)、三(羟甲基)氨基甲烷(THAM)、1,1,1-三羟甲基丙烷(TMP)、1,1,1-三羟甲基乙烷、季戊四醇(PETOL)、二季戊四醇、三季戊四醇和 1,1,1-三羟甲基戊烷。在这些化合物当中, 更优选 THAM、DAP、TMP 和 PETOL。含有氨基的醇, THAM, 它相对于 PETOL 在反应性方面存在矛盾的结论。它们与小分子酯键的相对反应性取决于所使用的条件。(参考 T.C.Bruice 和 J.L.York., J.Am. Chem.Soc., 1961, 83, 第 1382 页)。

添加聚酯组合物的 0.01-2wt%, 和优选 0.05-1wt% 量的多元醇。当多元醇的添加量小于 0.05wt% 时, 没有观察到流动性提高, 和当量超过 1wt% 时, 聚酯组合物的性能受到负面影响。

组合物可还包括抗冲改性剂。本申请所使用的抗冲改性剂包括有效地改进聚酯的抗冲性能的材料。

有用的抗冲改性剂基本上为无定形的共聚物树脂, 其中包括, 但不限于, 丙烯酸(酯)类橡胶、ASA 橡胶、二烯烃橡胶、有机硅橡胶、EPDM 橡胶、SBS 或 SEBS 橡胶、ABS 橡胶、MBS 橡胶和缩水甘油酯抗冲改性剂。

丙烯酸类橡胶优选为由一个或多个壳接枝在其上的橡胶状核构成的核壳聚合物。典型的核材料基本上由丙烯酸酯橡胶组成。优选地, 核是由 $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ 丙烯酸酯衍生的丙烯酸酯橡胶。典型地, 一个或多个壳接枝在核上。通常较大部分的这些壳由乙烯基芳族化合物和/或乙烯基氯化物和/或(甲基)丙烯酸烷基酯和/或(甲基)丙烯酸构成。壳优选由(甲基)丙烯酸烷基酯, 更优选(甲基)丙烯酸甲酯衍生而成。核和/或壳常常包括可用作交联剂和/或用作接枝剂的多官能团化合物。通常通过几个步骤制备这些聚合物。在美国专利 3864428 和 4264487 中公开了核壳聚合物的制备及其作为抗冲改性剂的用途。特别优选的接枝聚合物是以商品名 PARALOID®

获自 Rohm & Haas 的核壳聚合物，其中包括例如 PARALOID® EXL 3691 和 PARALOID® EXL3330、EXL3300 和 EXL2300。核壳丙烯酸类橡胶可以具有各种粒度。优选的范围为 300-800nm，然而，也可使用较大的粒子，或者小和大粒子的混合物。在一些情况下，特别是其中要求良好外观的情况下，可优选粒度为 350-450nm 的丙烯酸类橡胶。在希望较高冲击性的其它应用中，可使用 450-550nm 或 650-750nm 的丙烯酸类橡胶粒度。

丙烯酸类抗冲改性剂有助于聚合物组合物的热稳定性和 UV 抗性以及抗冲强度。此处作为抗冲改性剂有用的其它优选的橡胶包括 Tg(玻璃化转变温度)低于 0°C，优选介于约 -40 到约 -80°C 的橡胶状组分的接枝和/或核壳结构，它包括用聚(甲基)丙烯酸甲酯或苯乙烯-丙烯腈共聚物接枝的聚丙烯酸烷基酯或聚烯烃。优选地，橡胶含量为至少约 10wt%，最优先至少约 50%。

本申请用作抗冲改性剂的典型的其它橡胶是以商品名 PARALOID® EXL 2600 获自 Rohm & Haas 的一类丁二烯核壳聚合物。最优先抗冲改性剂包括两段聚合物，其具有丁二烯基橡胶状核，和由单独的甲基丙烯酸甲酯或结合苯乙烯聚合的第二段。这类抗冲改性剂还包括在交联的丁二烯聚合物上接枝的含丙烯腈和苯乙烯的那些抗冲改性剂，其在美国专利 4292233 中公开，在此将其引入作为参考。

其它合适的抗冲改性剂可以是混合物，其包括使用丙烯酸烷基酯、苯乙烯和丁二烯，借助乳液聚合制造的核壳抗冲改性剂。这些包括例如甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)和甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯核壳橡胶。

其它合适的抗冲改性剂尤其是所谓的嵌段共聚物和橡胶状抗冲改性剂，例如 A-B-A 三嵌段共聚物和 A-B 二嵌段共聚物。可用作抗冲改性剂的 A-B 和 A-B-A 嵌段共聚物橡胶添加剂包括由一个或两个链烯基芳族嵌段(所述嵌段典型地为苯乙烯嵌段和橡胶嵌段如可部分氢化的丁二烯嵌段)组成的热塑性橡胶。特别有用的是这些三嵌段共聚物和二嵌段共聚物的混合物。

在例如美国专利 3078254、3402159、3297793、3265765 和 3594452 以及英国专利 1264741 中公开了合适的 A-B 和 A-B-A 类嵌段共聚物。A-B 和 A-B-A 嵌段共聚物的典型物类的实例包括聚苯乙烯-聚丁二烯(SB)、聚苯乙烯-聚(乙烯-丙烯)、聚苯乙烯-聚异戊二烯、聚(α -甲基苯乙烯)-聚丁二烯、聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(SBS)、聚苯乙烯-聚(乙烯-丙烯)-聚苯乙烯、聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯和聚(α -甲基苯乙烯)-聚丁二烯-聚(α -甲基苯乙烯)，以及其选择性氢化的变体，和类似物。含至少一种前述嵌段共聚物的混合物同样有用。这种 A-B 和 A-B-A 嵌段共聚物可

商购于许多来源，其中包括以商品名 SOLPRENE 商购于 Phillips Petroleum，以商品名 KRATON 商购于 Shell Chemical Co.,，以商品名 VECTOR 商购于 Dexco 和以商品名 SEPTON 商购于 Kuraray。

该组合物也可包括乙烯基芳族化合物-乙烯基氰化物共聚物。合适的乙烯基氰化物化合物包括丙烯腈和取代的乙烯基氰化物，例如甲基丙烯腈。优选地，抗冲改性剂包括苯乙烯-丙烯腈共聚物(下文称为 SAN)。优选的 SAN 组合物包括至少 10，优选 25-28wt%的丙烯腈(AN)，和余量为苯乙烯、对甲基苯乙烯或 α -甲基苯乙烯。本发明中有用的 SAN 的另一实例包括通过将 SAN 接枝到橡胶状基质，如 1,4-聚丁二烯上改性的那些，以产生橡胶接枝聚合的抗冲改性剂。对于聚酯树脂及其聚碳酸酯共混物的抗冲改性来说，这类高橡胶含量(大于 50wt%)的树脂(HRG-ABS)可以是特别有用的。

另一类优选的抗冲改性剂(称为高橡胶的接枝 ABS 改性剂)包括大于或等于约 90wt%接枝到聚丁二烯上的 SAN，余量为游离的 SAN。ABS 可具有 12%至 85wt%的丁二烯含量，且苯乙烯与丙烯腈之比为 90:10 至 60:40。优选的组合物包括约 8wt%丙烯腈、43wt%丁二烯和 49wt%苯乙烯，和约 7wt%丙烯腈，50wt%丁二烯和 43%苯乙烯。这些材料可分别以商品名 BLENDEX 336 和 BLENDEX 415(Crompton Co.) 购得。

通过熔融混合聚对苯二甲酸丁二酯与用或者酸或者酯部分官能化的乙烯均聚物和共聚物，获得改进的抗冲强度，这在美国专利 3405198、3769260、4327764 和 4364280 中有教导。美国专利 4119607 中教导了聚对苯二甲酸丁二酯与苯乙烯- α -烯烃-苯乙烯三嵌段的聚合共混物(polyblend)。美国专利 4172859 教导了使用无规乙烯-丙烯酸酯共聚物和用单体酯或酸官能度接枝的EPDM 橡胶对聚对苯二甲酸丁二酯进行抗冲改性。

优选的抗冲改性剂包括核壳抗冲改性剂，例如具有聚(丙烯酸丁酯)核和聚(甲基丙烯酸甲酯)壳的那些。

抗冲改性剂的有效量为约 1-约 30wt%，优选约 5-约 15wt%，更优选约 6-约 12wt%，其中重量百分数以组合物的全部重量为基础。

一般地，包括本质上为粒状的抗冲改性剂将增加聚酯组合物的熔体粘度。提高含任何一种前述抗冲改性剂的抗冲改性聚酯组合物的熔体流动是工业上的需求。

另外，可希望将无机填料施用到热塑性树脂中，以提供较高的拉伸模量(tensile

modulus)、密度和低的热膨胀系数，且不有害地影响其它有利的性能。

掺入无机填料常常导致聚合物组合物粘度的增加。提高这种组合物的流动性是高度所需的。

典型的无机填料包括氧化铝、无定形二氧化硅、无水铝硅酸盐、云母、硅灰石、硫酸钡、硫化锌、粘土、滑石、金属氧化物，例如二氧化钛。优选低含量(0.1-10.0wt%)的非常小的粒度(最大颗粒的直径小于10微米)。

本发明的聚酯树脂还可与增强剂、填料和着色剂混合。

基于组合物的总重量，增强纤维和填料可占组合物的约5-约50wt%，优选约10-约35wt%。优选的增强纤维是玻璃纤维、陶瓷纤维和碳纤维，且通常是本领域中众所周知的，其制造方法同样是众所周知的。在一种实施方案中，优选玻璃纤维，特别是相对不含纯碱的玻璃纤维。常常特别优选由石灰-铝-硼硅酸盐(lime-alumino-borosilicate)玻璃组成的纤维玻璃长丝(filament)(也称为“E”玻璃纤维)。将玻璃纤维加入到组合物中以大大增加挠曲模量和强度，但使产品更脆。可通过标准方法，例如通过蒸汽或者空气吹制(blowing)、火焰吹制(flame blowing)和机械牵拉(mechanical pulling)，制造玻璃长丝。优选的塑料增强用长丝通过机械牵拉制造。为了实现最佳的机械性能，要求纤维直径为6-20微米，优选直径为10-15微米。在制备模塑组合物时，方便的是使用长度为约1/8"(3mm)-约1/2"(13mm)的短丝(chopped strand)形式的纤维，但是也可使用粗纱(roving)。在由该组合物模塑的制品中，纤维长度典型地较短，这可能是因为在组合物的混合过程中纤维断裂所致。在最终模塑的组合物内存在的这种短玻璃纤维的长度小于约4mm。

可用各种偶联剂处理纤维，以改进对树脂基体的粘合性。优选的偶联剂包括氨基、环氧、酰胺或巯基官能化的硅烷。也可使用有机金属偶联剂，例如钛或锆基有机金属化合物。

其它优选的施胶剂涂布的(sizing-coated)玻璃纤维可例如以OCF K长丝玻璃纤维183F形式商购于Owens Corning Fiberglass。

在另一实施方案中，可使用长的玻璃纤维，其中用熔融的热塑性材料，优选聚酯浸渍含有数千根直径为10-24微米，优选13-18微米的玻璃纤维单丝的连续玻璃纤维束。在冷却之后，将浸渍的纤维束切割成长度>5mm，优选>9mm的粒料，这通过采用称为拔出(pullout)或拉挤成型法的方法制备。关于浸渍，可使用本发明的高流动性聚酯，以便改进长丝的润湿速度，以制造长玻璃纤维粒料。可将这些粒料掺入到本发明的聚酯组合物内，以得到长玻璃纤维增强的聚酯组合物。通过

这一方法制备的在模塑组合物内存在的长玻璃纤维的长度典型地大于通过掺入短纤维制备的纤维长度，且在模塑部件内，所存在的大部分的长玻璃纤维的长度>4mm。这种长玻璃纤维增强的组合物可用于不同的模塑技术，例如注塑、压塑和热成型等。与短纤维的情况一样，也可用各种偶联剂处理长纤维，以改进对树脂的粘合性。对于本领域的技术人员来说，也可使用连续工艺，例如用于在高流动性聚酯组合物中直接掺入长玻璃纤维的拉挤成型(pushtrusion)技术。

其它填料和增强剂可单独或结合增强纤维一起使用。这些包括，但不限于，碳原纤、云母、滑石、重晶石、碳酸钙、硅灰石、粉碎的玻璃、薄片玻璃、磨碎的石英、二氧化硅、沸石，和实心或中空的玻璃珠或球，聚酯纤维或芳族聚酰胺纤维。

玻璃纤维可首先与芳族聚酯混合，然后进料到挤出机内，并将挤出物切割成粒料，或者在优选的实施方案中，它们可单独地进料到挤出机的加料斗内。在高度优选的实施方案中，玻璃纤维可在下游进料到挤出机内，以最小化玻璃纤维的磨耗。一般地，对于制备本申请列出的组合物的粒料来说，挤出机维持在约480°F-550°F的温度下。当切割挤出物时，如此制备的粒料可以是1/4英寸长或者小于1/4英寸。如前所述，这种粒料在组合物内含有精细分开的均匀分散的玻璃纤维。由于在挤出机机筒内，在短玻璃丝上的剪切作用导致分散的玻璃纤维长度下降。

本发明的组合物可包括不会干扰前面提及的所需性能，但提高其它有利性能的额外的组分，例如双环氧扩链剂、扩链催化剂、单环氧链终止剂、热稳定剂、抗氧化剂、着色剂，其中包括染料和颜料、润滑剂、脱模材料、成核剂或紫外(UV)稳定剂。润滑剂的实例是烷基酯，例如季戊四醇四硬脂酸酯(PETS)、烷基酰胺，例如亚乙基双硬脂酰胺和聚烯烃，例如聚乙烯。

期望阻燃剂添加剂存在的量至少足以降低聚酯树脂可燃性，优选降低到UL 94 V-0级。该量随树脂的性质和添加剂的效果而变化。然而，一般地，添加剂的用量为2-30wt%。优选范围为约10-20wt%。

典型的阻燃剂包括卤代阻燃剂，例如四溴双酚A聚碳酸酯低聚物、聚溴苯醚、溴化聚苯乙烯、溴化BPA聚环氧化物、溴化酰亚胺、溴化聚碳酸酯、聚(丙烯酸卤代芳基酯)、聚(甲基丙烯酸卤代芳基酯)或其混合物。

其它合适的阻燃剂的实例是溴化聚苯乙烯，例如聚二溴苯乙烯和聚三溴苯乙烯、十溴二苯乙烷、四溴联苯、溴化 α,ω -亚烷基双邻苯二甲酰亚胺，例如N,N'-亚

乙基双四溴邻苯二甲酰亚胺、聚(五溴苄基)丙烯酸酯、低聚溴化碳酸酯，特别是衍生自四溴双酚 A 的碳酸酯(视需要，它用苯氧基或者用溴化苯氧基封端)或溴化环氧树脂。

卤代阻燃剂典型地与协同剂，尤其是无机锑化合物一起使用。这种化合物可广泛获得或者可按照已知的方式制造。典型的无机协同剂化合物包括 Sb_2O_5 、 Sb_2S_3 、锑酸钠和类似物。特别优选三氧化锑(Sb_2O_3)。典型地基于最终组合物内的树脂的重量百分数，使用约 0.5–15wt% 的诸如锑氧化物之类的协同剂。

也可预见到使用磷基阻燃剂替代卤代阻燃剂。典型的磷基阻燃剂包括有机磷酸酯、次磷酸(hypophosphorous acid)的金属盐、有机次膦酸的金属盐和类似物。这些磷基阻燃剂的协同剂，例如三聚氰胺氰脲酸酯、三聚氰胺焦磷酸酯和类似物也可包括在组合物内。

此外，本发明的组合物可含有聚四氟乙烯(PTFE)型树脂或共聚物，使用它们中的任何一种将降低阻燃热塑性材料的滴淌(dripping)或者在组合物内形成原纤网络。在一种实施方案中，通过热塑性的包封聚合物至少部分地包封氟聚合物。所使用的氟聚合物是通过美国专利 5804654 中公开的含水乳液聚合合成的 PTFE/SAN。

在该组合物中所使用的聚碳酸酯衍生自双酚 A 和光气。在备选的实施方案中，聚碳酸酯树脂是两种或更多种聚碳酸酯树脂的共混物。

可在熔体、溶液中或者通过本领域公知的界面聚合技术制备芳族聚碳酸酯。例如，可通过使双酚 A 与光气、碳酸二丁酯或碳酸二苯酯反应，制造芳族聚碳酸酯。这种芳族聚碳酸酯也是可商购的。在一种实施方案中，芳族聚碳酸酯树脂可商购于 General Electric Company，例如 LEXANTM 双酚 A 型聚碳酸酯树脂。一种芳族聚碳酸酯是均聚物，例如衍生自 2,2-双(4-羟苯基)丙烷(双酚 A)和光气的均聚物，它以商标标识 LEXAN 注册商标商购于 General Electric Company。

通过在聚合过程中添加支化剂，制备支化聚碳酸酯。这些支化剂是公知的，且可包括含有至少三个官能团的多官能团有机化合物，所述官能团可以是羟基、羧基、羧酸酐、卤代甲酰基及其混合物。具体实例包括偏苯三酸、偏苯三酸酐、偏苯三酰氯、三对羟基苯基乙烷、靛红双酚(isatin-bis-phenol)、三酚 TC(1,3,5-三((对羟苯基)异丙基)苯)、三酚 PA(4-(4-(1,1-双(对羟苯基)乙基) α,α -二甲基苄基)苯酚)、4-氯甲酰基邻苯二甲酸酐、1,3,5-苯三酸和二苯甲酮四羧酸。可添加含量为约 0.05–2.0wt% 的支化剂。在美国 Letters 专利 Nos.3635895、4001184 和 4204047 中公

开了制造支化聚碳酸酯的支化剂和方法。

优选的聚碳酸酯优选是特性粘度(这在 25°C 的二氯甲烷中测量)范围为约 0.30-约 1.00 分升/克(dl/g)的高分子量的芳族碳酸酯聚合物。聚碳酸酯可以是支化或者未支化的，且通常重均分子量为约 10,000-约 200,000，优选约 20,000-约 100,000，这通过凝胶渗透色谱法来测量。可预想，聚碳酸酯可具有各种已知的端基。

在本发明的组合物内所使用的聚碳酸酯的含量范围为组合物总重量的 5-90%，更优选组合物总重量的 20-70%。

其它热塑性聚合物，例如聚酰胺、聚烯烃、聚苯醚、聚苯硫醚和聚醚酰亚胺可存在于该组合物内，以替代聚碳酸酯作为改性聚合物。

可通过本领域已知的技术形成本发明的聚酯组合物。各成分典型地为粉末或粒状形式，且作为共混物形式挤出，和/或研碎成粒料或其它合适的形状。可以任何方式结合各成分，例如通过干混或者通过在挤出机内或者在其它混合器内在熔融状态下混合。例如，一种实施方案包括熔融混合粉末或粒状形式的各成分，挤出该共混物并研碎成粒料或其它合适的形状。同样包括干混各成分，接着在挤出机内在熔融状态下混合。

可通过使熔融聚合物成型的各种常见方法，例如注塑、压塑、挤塑和气体辅助的注塑，将本发明的共混物形成为成型制品。这种制品的实例包括接线盒、电器设备的外壳、机动车的发动机部件、电灯插座和反射器、电动机部件、配电设备、通讯设备和类似物，其中包括模塑成搭扣配合连接器的器件。也可将改性的聚酯树脂制成膜和片材。

实施例

下述实施例阐述本发明，但并不意图限制本发明的范围。本发明的实施例用 En 表示和对比例用 Cn 表示，其中 n 代表实施例的编号。全部以类似的方式制备和测试实施例。

转鼓干混实施例中的各成分，然后在具有真空排气的混合螺杆的双螺杆挤出机内，在 240 至 265°C 的机筒和模头温度下挤出。螺杆速度为 300rpm。通过水浴冷却挤出物，之后造粒。在设定温度为约 240-265°C 的 Engel 110T 模塑机或者 van Dorn 模塑机上注塑试验部件。在强制空气循环的烘箱内，在 120°C 干燥粒料 2-4 小时，之后注塑。

流动性测量：在这一试验中，使用三种测量方法表征流动性。通常通过下述段落中给出的这些方法中的一种或多种，表征不同实施例的流动性。

根据 ISO 1133 方法，在 240 秒的停留时间和 0.0825 英寸(2.1mm)的孔口下，测量粒料(在测量之前在 120 °C 下干燥 2 小时)的熔体体积速率(Melt Volume Rate)(MVR)。

在具有螺旋模具(spiral mold)的注塑机内测量螺线流动。在给定的试验条件下测量在模具内的流动长度(单位 cm)。熔体温度、模具温度、螺线流动的计量(gauge)和增压压力分别为 260 °C、66 °C、1.5mm 和 10Mpa。扔掉首先的 10-15 份，直到达到恒定的流动长度。所报道的数值为 5 份的平均。

根据 ASTM D3835 或 ISO D11433 标准，测量毛细管粘度(它是熔体流动的另一指标)。通过毛细管流变仪挤出干燥的粒料，并测定在变化的剪切速度下的力，以估计剪切粘度。

根据 ISO 527 标准，在 150×10×4mm(长度×宽度×厚度)的注塑试条上，在 23 °C，在 5mm/min 的十字头速度下测试拉伸性能。根据 ISO 180 方法，在 23 °C，在 5.5 焦耳的摆锤下，在 80×10×4mm(长度×宽度×厚度)的冲击试条上，测量伊佐德无缺口抗冲强度。根据 ISO 178 标准，在 23 °C，在 2mm/min 的十字头速度下，在 80×10×4mm(长度×宽度×厚度)的冲击试条上，测量挠曲性能或者三点弯曲。

在其它情况下，如同根据 ASTM 方法 D256 在 3×1/2×1/8 英寸试条上进行的一样，通过 ASTM 缺口伊佐德试验，测试注塑部件。通过使用 ASTM D648，在室温下，在 2in./min 的十字头速度下(对于玻璃纤维填充的样品来说)和在 0.2in./min 的十字头速度下(对于未填充的样品来说)，在 7×1/8 英寸的注塑试条上测试断裂拉伸伸长率。使用 ASTM 790 或 ISO 178 方法，测量挠曲性能。根据 ASTM D3763 标准，使用 4×1/8 英寸的模塑圆盘，进行双轴冲击试验(有时称为仪器冲击试验)。样品吸收的总能量以 ft-lbs 或焦耳为单位报道。

通过将模塑部件放置在 155 °C 的空气环流烘箱内，进行烘箱老化。从烘箱中取出部件，使之冷却，并在试验之前，在 50% 相对湿度下平衡至少两天。烘箱老化根据 ASTM D3045 标准进行。

按照标题为“Tests for Flammability of Plastic Materials,UL94”，Underwriter’s Laboratory Bulletin 94 的方法，进行阻燃性试验。根据这一方法，基于在 5 个样品上获得的试验结果，将材料分为 HB、V0、V1、V2、VA 和/或 VB。为了实现 V0 等级，在其长轴与火焰成 180 度放置的样品内，在移开点火的火焰之后，燃烧和/或阴燃的平均时间段不超过 5 秒，且没有垂直放置的样品产生会点燃脱脂棉的燃烧粒子的滴落物。5 根试条的火焰熄灭时间 (FOT) 是 5 根试条的火焰熄灭时间之和，

其中每一根被点火 2 次，最大火焰熄灭时间为 50 秒。为了实现 V1 等级，在其长轴与火焰成 180 度放置的样品内，在移开点火的火焰之后，燃烧和/或阴燃的平均时间段不超过 25 秒，且没有垂直放置的样品产生会点燃脱脂棉的燃烧粒子的滴落物。5 根试条的火焰熄灭时间是 5 根试条的火焰熄灭时间之和，其中每一根被点火 2 次，最大火焰熄灭时间为 250 秒。期望本发明的组合物在优选 1.5mm 或者小于 1.5mm 的厚度下实现 V1 和/或 V0 的 UL94 等级。

表 1 中给出了实施例中所使用的成分。

表 1：试验材料

缩写	材料
PBT195	获自 General Electric Company 的聚(对苯二甲酸 1,4-丁二酯)，其特性粘度为 0.7cm ³ /g，这在 60:40 的苯酚/四氯乙烷混合物内测量。
PBT315	获自 General Electric Company 的聚(对苯二甲酸 1,4-丁二酯)，其特性粘度为 1.2cm ³ /g，这在 60:40 的苯酚/四氯乙烷混合物内测量。
PC100	获自 General Electric Company 的 PC 双酚聚碳酸酯 Lexan® 树脂，通过 GPC，相对于聚苯乙烯标样测量的 Mn 为 29Kg/mol。
季戊四醇	四(羟甲基)甲烷；2,2-双(羟甲基)-1,3-丙二醇
THAM	购自 Aldrich Chemical Company,USA 的三羟甲基氨基甲烷受阻酚，季戊四醇四(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)，由 Ciba Geigy 以 IRAGANOX 1010 销售
AO1010	
玻璃纤维	直径为 10 或 13 微米的 E 玻璃纤维。施胶剂涂布的玻璃纤维例如以 OCF K 长丝玻璃纤维 183F 形式商购于 Owens Corning Fiberglass
PEP-Q	四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-亚联苯二亚膦酸酯，获自 Clariant Chemicals 的 SANDOSTAB PEPQ。
PETS	季戊四醇四硬脂酸酯
S2001	具有硅酮-丙烯酸基橡胶的核壳型抗冲改性剂，获自 Mitsubishi Rayon 的 METABLEN S-2001。
ABS	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物抗冲改性剂，由 General

MBS	Electric 以 VHRG 或 HRG SG24 或 HRG360 形式销售具有核壳结构的甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯乳液共聚物抗冲改性剂, 由 Rohm & Haas 以 EXL2691 或 EXL2650A 形式销售。
丙烯酸类抗冲改性剂	获自 Rohm and Haas 的丙烯酸类抗冲改性剂 EXL3330, 具有核壳结构的甲基丙烯酸酯-丙烯酸丁酯的乳液共聚物。

下表中, 对比例用 C 紧跟着编号表示, 和本发明的实施例用 E 紧跟着编号表示。

表 2

组分	单位	C1	C2	E1	E2	E3	E4	E5
PBT315	%	100	99.5	99.9	99.8	99.7	99.5	99.0
THAM	%	0.0	0.0	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0
季戊四醇	%	0.0	0.5	-	-	-	-	-
性能								
螺线流动	cm	27	42	29	33	38	55	90
在 265°C/2.16Kg/240s 下的熔体体积速率 (MVR)	cc/10min	5.6	17.5	7.5	9.9	11.5	37.0	67.0
拉伸模量	GPa	2.6	2.75	2.6	2.58	2.65	2.83	2.88
伸长率%	%	51	21	36.1	33.4	31.2	14.7	3.2
在 23°C下的伊佐德无缺口抗冲强度	kJ/m ²	210	170	186	180	176	128	43

根据表 2(实施例 E1-E5)看出, THAM 含量的变化对熔体体积速率或螺线流动具有突出的影响, 其中这二者均为聚合物组合物熔体流动性的独立量度。当 THAM 的含量大于聚酯组合物的约 1wt% 时, 机械性能, 尤其抗冲性能(伊佐德无缺口抗冲强度)受到无法接受的影响。

根据表 3 看出, 在玻璃填充的聚酯组合物(实施例 E6)中, 与季戊四醇相比, THAM 更加有效地引起熔体粘度下降或流动性的改进。THAM 有效地增加 MVR, 这例如相对于对比例 C7, 根据实施例 E7 看出, 其中这两个实施例均包含 ABS 作

为抗冲改性剂。THAM 比季戊四醇更加有效地提高流动性并具有满意的机械性能保留。

表 3

组分	单位	C5	C6	E6	C7	C8	E7
PBT-315	%	75	74.75	74.75	65	64.75	64.75
玻璃	%	25	25	25	25	25	25
季戊四醇	%		0.25			0.25	
THAM	%			0.25			0.25
ABS HRG360	%				10	10	10
AO1010	%	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
性能							
在 265 °C /2.16Kg/ 240s 下的熔体体积 速率(MVR)	cc/10min	5.2	12.7	18	2.2	6.1	7.9
螺线流动	cm	53	77	91	49	75	89
拉伸模量	GPa	5.91	6.19	6.3	6.19	5.71	5.71
抗拉强度	GPa	94	94	94.4	82	79	79
伸长率%	%	5.4	4.4	4.3	4.9	4.3	4.3
挠曲模量	GPa	5.52	5.81	5.85	5.34	5.15	5.27
挠曲强度	GPa	149.8	150.7	153	128.7	125.5	126.5
HDT	°C	148	157	165	154	150	155
伊佐德无缺口抗冲 强度(KJ/m ²), 23 °C	kJ/m ²	49	34	28	45	40	40

在表 4 中证明了由于添加 THAM 到聚碳酸酯聚酯组合物(实施例 E8)中导致流动性的改进和机械性能的保留。对于本领域的技术人员来说，在类似类型的包括透明组合物的聚碳酸酯-聚酯或共聚酯共混物中，使用 THAM 和本发明促进流动的其它多羟基(polyhydric)添加剂是可能的。

表 4

组分	单位	C9	E8
PC100	%	75	74.75
PBT-315	%	25	25
THAM	%		0.25
性能			
在 265 °C/2.16Kg/ 240s 下的熔体体积速率(MVR)	cc/10min	6	28
螺线流动	cm	34	63
拉伸模量	GPa	2.41	2.61
伸长率%	%	79	75
在 23 °C下的伊佐德无缺口抗冲强度	kJ/m ²	250	255

表 5

组分	单位	C10	C11	C12	E9	E10
PBT-195	%	69.7	59.7	59.2	59.2	59.2
季戊四醇	%			0.5	0.5	0.5
丙烯酸类抗冲改性剂： Paraloid EXL 3300	%		10		10	
MBS paraloid EXL2650A	%					10
Metablen S2001 硅酮抗冲 改性剂	%					
ABS HRG SG24	%			10		
玻璃：标准结晶玻璃	%	30	30	30	30	30
添加剂	%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
性能						
在 265 °C/2.16Kg/ 240s 下的熔体体积速率(MVR)	cc/10min	30	7	21	31	32.5
280 °C下的毛细剪切粘度	pa·s	84	91	46	42	53

(1500/s)						
伊佐德无缺口(kJ/m ²)	kJ/m ²	40	54	42	46	44
热老化的伊佐德无缺口 (155°C 1 周)	kJ/m ²	30	50	22	47	22
抗拉强度(Mpa)	Mpa	146	121	116	120	116
热老化的抗拉强度(155°C 1 周)	Mpa	157	133	119	118	110
拉伸模量(Mpa)	Mpa	9350	8580	8600	8590	8750
挠曲强度(Mpa)	Mpa	217	191	172	182	175
挠曲模量(Mpa)	Mpa	8450	7700	7700	7800	7900

根据表 5 看出，流动性提高剂，如季戊四醇高度有效地增加含丙烯酸类改性剂或 MBS 的组合物(实施例 E9 和 E10)的流动性。在所研究的改性剂当中，丙烯酸类抗冲改性剂最有效地引起流动性和热老化稳定性的同时改进。在获得流动性和热老化稳定性的优异平衡方面，含或者 MBS(实施例 E10)或丙烯酸类抗冲改性剂(实施例 E9)的组合物优于对比例 C12。

表 6

组分	单位	C13	E11	E12	C14	E13	E14
PBT 195	%	49.2	48.7	48.7	49.3	48.8	48.8
季戊四醇	%		0.5	0.5		0.5	0.5
丙烯酸类抗冲改性剂： Paraloid EXL 3300	%	5	5		5	5	
MBS		-	-	5	-	-	5
溴化 PC 低聚物， 52%Br	%	10	10	10			
溴化丙烯酸酯 聚(五溴苄基丙烯酸酯)	%				10.5	10.5	10.5
Sb ₂ O ₃ 母炼胶； 在 PBT 195 内 80%	%	4	4	4	4.2	4.2	4.2
包封的 PTFE	%	0.9	0.9	0.9	0.7	0.7	0.7
磷酸锌	%	0.6	0.6	0.6			

玻璃	%	30	30	30	30	30	30
添加剂	%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
性能							
熔体体积速率(250 °C , 2.16Kg, 240s)	cc/min	4	12	8	6	15	9
伊佐德无缺口	kJ/m ²	39	34	26	42	38	32
热老化的伊佐德无缺口 (155°C1 周)	kJ/m ²	29	26	23	34	26	25
热老化的伊佐德无缺口 (155°C2 周)	kJ/m ²	34	35	25	37	28	21
抗拉强度(Mpa)	Mpa	122	116	114	124	122	118
拉伸模量(Mpa)	Mpa	1016	10415	104	1035	1035	1030
拉伸伸长率	%	2.2	1.6	1.6	1.8	2.1	2.0
挠曲强度(Mpa)	Mpa	185	176	170	188	178	170
挠曲模量(Mpa)	Mpa	8450	8500	870	8900	8600	8600
UL 燃烧等级 1.5mm		V0	V0	V0	V0	V0	V0

根据表 6 看出，含有季戊四醇作为流动性提高成分的阻燃 PBT 聚合物组合物显示出优异的流动性能。此外，与含有 MBS 作为抗冲改性剂的组合物(实施例 E12 或 E14)相比，含有季戊四醇和丙烯酸类抗冲改性剂的组合物(实施例 E11 或 E13)提供流动性改进和热老化稳定性的优异结合。以丙烯酸类抗冲改性剂为基础的组合物不仅提供改进的流动性能，而且提供良好的耐冲击性和耐热老化的特性。

使用季戊四醇作为流动性提高添加剂没有影响 1.5mm 厚的模塑试条的阻燃等级，这根据对比例 C13 和 C14 以及本发明的实施例 E11、E12、E13 和 E14 看出。

表 7

组分	单位	C15	C16	E15	E16
PBT 195	%	27.1	24.6	26.975	24.475
PBT315	%	27.1	24.6	26.975	24.475

THAM	%			0.25	0.25
丙烯酸类抗冲改性剂： Paraloid EXL 3300	%		5		5
溴化 PC 低聚物， 52%Br	%	10	10	10	10
Sb ₂ O ₃ 母炼胶； 在 PBT 195 内 80%	%	4	4	4	4
包封的 PTFE	%	0.9	0.9	0.9	0.9
磷酸锌	%	0.6	0.6	0.6	0.6
玻璃	%	30	30	30	30
PETS	%	0.2	0.2	0.2	0.2
AO1010	%	0.1	0.1	0.1	0.1
性能					
螺线流动	cm	52	42.5	64	63.5
250 °C 下的毛细剪切粘度 (1500/s)	pa-s	233	231	151	143
伊佐德无缺口(起始)	kJ/m ²	49.08	51.20	37.88	44.79
伊佐德无缺口(在 155 °C 下 热老化 1 周之后)	kJ/m ²	36.08	42.50	18.63	27.13
UL-94(1.5mm)		V0	V0	V0	V0

表 7 说明含有一个伯氨基的 THAM 同样可在阻燃聚酯制剂内用作流动性提高添加剂。

尽管在典型的实施方案中说明并描述了本发明，但不意图限制到所示的细节，这是因为可能做出各种改变和等效替代，而不脱离本发明的精神。正因为如此，对于本领域的技术人员来说，使用仅仅常规试验，即可想到本申请公开的本发明的改变和等效替代方式，且认为所有这些改变和等效替代方式在所附权利要求定义的本发明的精神和范围内。