



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102725352 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 10

(21) 申请号 201080060462. 2

(22) 申请日 2010. 11. 02

(30) 优先权数据

61/257108 2009. 11. 02 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 07. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/055094 2010. 11. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02011/053966 EN 2011. 05. 05

(71) 申请人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 R·T·仇 小林俊一

(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 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08L 67/03(2006. 01)

C08L 23/08(2006. 01)

C08L 33/04(2006. 01)

C08G 63/183(2006. 01)

C08J 5/00(2006. 01)

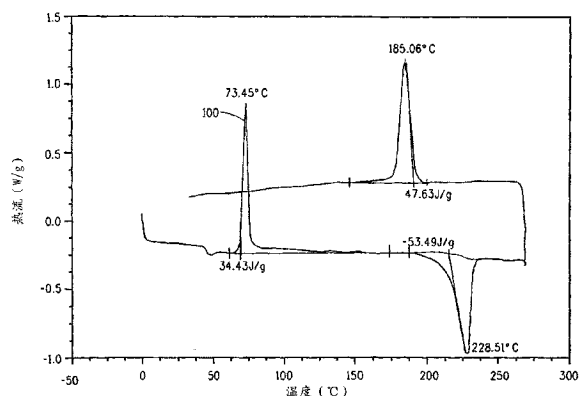
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于提供韧化的聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)树脂的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种方法,所述方法包括(A) 熔融共混第一组分以提供第一熔融共混物,所述第一组分包含(a-1)聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)均聚物或共聚物树脂;和(a-2)一种或多种离聚物聚合物,或一种或多种离聚物聚合物和酸共聚物的组合;以及(B)将所述第一熔融共混物和一种或多种B类聚合物增韧剂熔融共混,所述聚合物增韧剂选自式E/X/Y的乙烯共聚物,其中:E为由乙烯形成的基团;X选自由 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)-\text{C}(\text{O})-\text{OR}^2\text{Y}$ 形成的基团, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)-\text{C}(\text{O})-\text{OR}^2\text{Y}$ 为一种或多种由所选单体形成的基团,前提条件是Y必须包含至少一种由单体形成的基团,所述单体选自马来酸酐、(甲基)丙烯酸、马来酸、马来酸单酯、衣康酸、富马酸、富马酸单酯、上面所述酸的盐、以及丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和缩水甘油基乙烯基醚。



1. 方法,所述方法包括

(A) 将第一组分熔融共混以提供第一熔融共混物,所述第一组分包含

(a-1) 聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)均聚物或共聚物树脂,

(a-2) 0.1-4 重量%的一种或多种离聚物聚合物或一种或多种离聚物聚合物和酸共聚物的组合;和

(a-3) 任选 0.1-20 重量%的一种或多种有机添加剂,所述有机添加剂选自不是所述(a-1)的热塑性聚合物、润滑剂、流动改性剂、增塑剂、热稳定剂、抗氧化剂、染料、颜料和紫外线稳定剂;

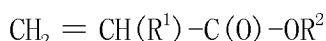
其中(a-2)和(a-3)的重量百分比基于(a-1)、(a-2)和(a-3)的总重量计;并且

(B) 将所述第一熔融共混物与第二组分熔融共混以提供第二熔融共混物,所述第二组分包含:

b-1) 约 0.5 至约 5 重量%的一种或多种 B 类聚合物增韧剂,所述聚合物增韧剂选自式 E/X/Y 的乙烯共聚物,其中:

E 为由乙烯形成的基团;

X 选自由下列形成的基团



其中 R^1 为 H、 CH_3 或 C_2H_5 , 并且 R^2 为具有 1-8 个碳原子的烷基;乙酸乙烯酯;以及它们的混合物;

其中 X 构成 E/X/Y 共聚物的 0-50 重量%;

Y 为由单体形成的一种或多种基团,所述单体选自一氧化碳、二氧化硫、丙烯腈、马来酸酐、马来酸二酯、(甲基)丙烯酸、马来酸、马来酸单酯、衣康酸、富马酸、富马酸单酯以及前述酸的盐、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和缩水甘油基乙烯基醚;其中 Y 为所述 E/X/Y 共聚物的 0.5-35 重量%,并且 E 为余下的重量百分比,并且构成所述 E/X/Y 共聚物的 40-90 重量%;前提条件是, Y 必须包含至少一种由单体形成的基团,所述单体选自马来酸酐、(甲基)丙烯酸、马来酸、马来酸单酯、衣康酸、富马酸、富马酸单酯、前述酸的盐、以及丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和缩水甘油基乙烯基醚;

b-2) 任选一种或多种树脂,所述树脂选自聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)均聚物或共聚物树脂、离聚物聚合物和酸共聚物;

b-3) 任选一种或多种有机添加剂,所述有机添加剂选自不是所述(a-1)的热塑性聚合物、润滑剂、流动改性剂、增塑剂、热稳定剂、抗氧化剂、染料、颜料和紫外线稳定剂;

其中所述(b-1)的重量百分比基于(a-1)、(a-2)、(a-3)、(b-1)、(b-2)和(b-3)的总重量计。

2. 权利要求 1 的方法,其中在所述第一熔融共混物中,所述一种或多种离聚物聚合物或一种或多种离聚物聚合物和酸共聚物的组合具有 C_3 - C_8 羧酸重复单元,并且每种离聚物和酸共聚物均具有:

基于组分(a-1)、(a-2)和(a-3)的重量计的重量百分比 W;

基于每种离聚物或酸共聚物的重量计的 C_3 - C_8 羧酸重复单元重量分数 Z;和

中和比率 N,所述中和比率等于 0-1.0 的任何值;

其中基于所述离聚物和酸共聚物中的总羧酸重复单元计,所述中和比率 N 为被中和成

碱金属盐的所述羧酸重复单元的摩尔分数；并且所述第一熔融共混物具有 4 至约 14 的羧酸碱金属盐因子 ACF；其中所述 ACF 由下式定义：

$$ACF = \sum_{a-i} [(W \cdot Z \cdot N)_{a-i} (W \cdot N)_{a-i} \cdot 100 / \sum_{a-i} (W)_{a-i}]。$$

3. 权利要求 1 或 2 的方法，前提条件是，所述熔融共混第一组分不包含 B 类聚合物增韧剂。

4. 权利要求 3 的方法，如采用差示扫描量热法以 10°C /min 的扫描速率对熔融淬灭样本所测量，其中所述第二熔融共混物表现出小于 5J/g 的重结晶峰值。

5. 权利要求 1 至 4 的方法，其中所述聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）均聚物或共聚物包含聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）重复单元和端基，如用核磁共振分析所测定，基于所述聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）重复单元和所述环状二聚体的重量计，所述聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）均聚物或共聚物具有小于或等于 1.1 重量%的环状二聚体含量；并且所述聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）均聚物或共聚物具有 0.80 至约 2.00dL/g 的特性粘度。

6. 权利要求 1 至 5 的方法，其中所述一种或多种离聚物聚合物包含乙烯 / 甲基丙烯酸共聚物，基于所述乙烯 / 甲基丙烯酸共聚物的重量计，所述乙烯 / 甲基丙烯酸共聚物具有约 5-25 重量%的甲基丙烯酸重复单元。

7. 权利要求 1 至 6 的方法，其中所述一种或多种 B 类聚合物增韧剂选自式 E/X/Y 的乙烯共聚物，其中 Y 包括丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和缩水甘油基乙烯基醚。

8. 模塑制品，所述模塑制品包含权利要求 1 至 6 的第二熔融共混物。

用于提供韧化的聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）树脂的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求 2009 年 11 月 2 日提交的当前未决的美国专利申请 61/257, 108 的优先权益, 并且将所述文献全文并入本文中。

发明领域

[0003] 本发明涉及聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）树脂以及增韧方法。

[0004] 发明背景

[0005] 热塑性聚合物常用于制造可用于如机动车部件、食品容器、电子部件等应用中的各种成型制品。包含聚酯的成型制品可通过多种熔融挤塑工艺如注塑、压塑和吹塑由熔融聚合物制得。

[0006] 由 1,3- 丙 二 醇 可 再 生 资 源 制 得 并 且 由 E. I. du Pont de Nemours & Company (DuPont) 开发的聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）(PTT) 可以商品名 Sorona® 树脂商购获得。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。Sorona® 树脂具有包括半结晶分子结构在内的特性。

[0007] 希望开发能够由熔融物快速结晶的热塑性聚酯组合物如 PTT 以改善注塑工艺, 同时改善热塑性组合物的水解稳定性。

[0008] 为了提高 PTT 模塑树脂的结晶速率, 从而降低热塑性模塑过程的循环时间, 通常加入成核剂以提高结晶速率。通常可用作聚酯中成核剂的离聚物不总是向 PTT 提供期望的结果。此外, 其它添加剂例如反应性聚合物增韧剂可对 PTT 结晶速率具有意料不到并且不利的效应。

[0009] 需要制备组合物的方法, 所述组合物表现出性能特性的组合, 包括快速结晶、优异的耐水解性和韧化 PTT 组合物中高度的缺口耐冲击性能。

发明内容

[0010] 本发明公开了一种方法, 所述方法包括

[0011] A) 熔融共混第一组分以提供第一熔融共混物, 所述第一组分包含

[0012] (a-1) 聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）均聚物或共聚物树脂,

[0013] (a-2) 0.1-4 重量%的一种或多种离聚物聚合物, 或一种或多种离聚物聚合物和酸共聚物的组合; 和

[0014] (a-3) 任选 0.1-20 重量%的一种或多种有机添加剂, 所述有机添加剂选自不是所述 (a-1) 的热塑性聚合物、润滑剂、流动改性剂、增塑剂、热稳定剂、抗氧化剂、染料、颜料和紫外线稳定剂;

[0015] 其中 (a-2) 和 (a-3) 的重量百分比是基于 (a-1)、(a-2) 和 (a-3) 的总重量计的; 并且

[0016] B) 将所述第一熔融共混物和第二组分熔融共混以提供第二熔融共混物, 所述第二组分包含:

[0017] b-1) 约 0.5 至约 5 重量%的一种或多种 B 类聚合物增韧剂,所述聚合物增韧剂选自式 E/X/Y 的乙烯共聚物,其中:

[0018] E 为由乙烯形成的基团;

[0019] X 选自由下列形成的基团

[0020] $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{R}^1) - \text{C}(\text{O}) - \text{OR}^2$

[0021] 其中 R^1 为 H、 CH_3 或 C_2H_5 , 并且 R^2 为具有 1-8 个碳原子的烷基;乙酸乙烯酯;以及它们的混合物;其中 X 构成 E/X/Y 共聚物的 0-50 重量%;

[0022] Y 为一种或多种由单体形成的基团,所述单体选自一氧化碳、二氧化硫、丙烯腈、马来酸酐、马来酸二酯、(甲基)丙烯酸、马来酸、马来酸单酯、衣康酸、富马酸、富马酸单酯、以及上面所述酸的盐、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和缩水甘油基乙烯基醚;其中 Y 构成 E/X/Y 共聚物的 0.5 至 35 重量%,并且优选构成 E/X/Y 共聚物的 0.5-20 重量%,并且 E 构成余下重量百分比,并且优选构成 E/X/Y 共聚物的 40-90 重量%;前提条件是 Y 必须包含至少一种由单体形成的基团,所述单体选自马来酸酐、(甲基)丙烯酸、马来酸、马来酸单酯、衣康酸、富马酸、富马酸单酯、上面所述酸的盐、以及丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和缩水甘油基乙烯基醚;

[0023] b-2) 任选一种或多种树脂,所述树脂选自聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)均聚物或共聚物树脂、离聚物聚合物和酸共聚物;

[0024] b-3) 任选一种或多种有机添加剂,所述有机添加剂选自不是所述 (a-1) 的热塑性聚合物、润滑剂、流动改性剂、增塑剂、热稳定剂、抗氧化剂、染料、颜料和紫外线稳定剂;

[0025] 其中 (b-1) 的重量百分比基于 (a-1)、(a-2)、(a-3)、(b-1)、(b-2) 和 (b-3) 的总重量。

[0026] 附图简述

[0027] 图 1 示出了表现出大量重结晶放热的商业 PTT 树脂熔融淬冷样本的 DSC 扫描图。

[0028] 发明详述

[0029] 本文中“共聚物”是指包含共聚单元的聚合物,所述共聚单元由两种或更多种共聚单体的共聚反应生成。“二聚物”是指基本上由两种共聚单体衍生单元组成的聚合物,而“三元共聚物”是指基本上由三种共聚单体衍生单元组成的共聚物。

[0030] 本文术语“(甲基)丙烯酸”和“(甲基)丙烯酸酯”分别包括丙烯酸和甲基丙烯酸,和丙烯酸和甲基丙烯酸的酯。

[0031] 第一步 (A) 熔融共混需要 (a-1) 聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)均聚物或共聚物树脂。“聚(对苯二甲酸丙二醇酯)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。聚(对苯二甲酸丙二醇酯)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)。实施本发明的最优选树脂为聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)均聚物。

[0032] “聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)共聚物”是指包含或衍生自至少约 80 摩尔%对苯二甲酸三亚甲基酯的任何聚合物,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-丙二醇或它们成酯等同物的单体。聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)共聚物的实例包括由 3 种或更多种反应物合成的共聚酯,每种反应物均具有两种成酯基团。例如,聚(对苯

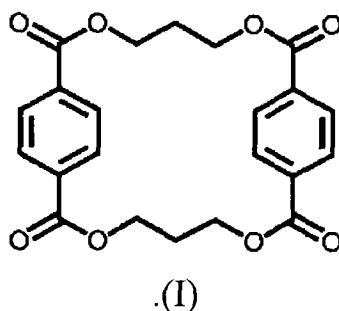
二甲酸三亚甲基酯)共聚物可通过 1,3-丙二醇、对苯二甲酸与一种或多种共聚单体的反应制备,所述共聚单体选自具有 4 至 12 个碳原子的直链、环状和支链脂族二元羧酸,如丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、1,4-环己二酸、或它们的成酯等同物;具有 8 至 12 个碳原子的除对苯二甲酸外的芳族二羧酸,如邻苯二甲酸、间苯二甲酸或 2,6-萘二甲酸;具有 2 至 8 个碳原子的除 1,3-丙二醇外的直链、环状和支链脂族二醇,如乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、环己烷二甲醇或 1,4-环己二醇;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,聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)共聚物可由分子量低于约 460 的聚(亚乙基醚)二醇制得,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 20 摩尔%,并且所述含量可最多为约 30 摩尔%。

[0033] 优选的 PTT 共聚物包含至少约 85 摩尔%、至少约 90 摩尔%、至少约 95 摩尔%、或至少约 98 摩尔%的对苯二甲酸丙二醇酯共聚单元。适用于本发明的聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)均聚物以商品名 Sorona®从 E. I. du Pont de Nemours and Co. (Wilmington, DE) 商购获得。制备 PTT 的方法论述于例如 US6277947 以及共同持有的美国专利申请 No. 11/638919(提交于 2006 年 12 月 14 日,题目为“Continuous Process for Producing Poly(trimethylene Terephthalate)”)中。

[0034] 优选用于本文公开方法中的聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)均聚物或共聚物包含聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)重复单元和端基,用核磁共振分析测得,所述聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)均聚物或共聚物具有基于所述聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)重复单元和所述环状二聚体的重量计小于或等于 1.1 重量%的环状二聚体含量;并且所述聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)均聚物或共聚物具有约 0.8 至约 2.0dL/g,优选约 0.9 至约 1.5dL/g,并且更优选约 0.9 至约 1.3dL/g 的特性粘度。

[0035] 就本文所用的优选 PTT 模塑树脂而言,所述环状二聚体具有下式 (I)

[0036]



[0037] 为测定环状二聚体含量,本文采用 NMR 分析。所述分析直接测定聚合物重复单元中所有对苯二甲酸基团的含量,包括存在于任何端基中的对苯二甲酸基团和单独不同区域中的环状二聚体的对苯二甲酸基团。归属于环状二聚体的峰在约 7.7ppm 处,与 8.1ppm 处的 PTT 对苯二甲酸重复单元区分开。

[0038] 环状二聚体含量小于或等于 1.1 重量%的 PTT 树脂可由 PTT 的固态聚合方法获得,所述方法包括:

[0039] 提供大量粒料形式的包含聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)重复单元的初始 PTT 树脂组合物,粒料尺寸为 3.0-4.0g/100 个粒料,所述初始 PTT 树脂组合物具有初始环状二聚

体含量和一种或多种缩合催化剂；所述初始聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）树脂组合物具有 0.50 至 0.89dL/g 的特性粘度；并且

[0040] 将大量树脂粒料搅拌并且在缩合温度下加热一段缩合时间，以提供所述高粘度 PTT 树脂，所述树脂具有聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）重复单元，并且由核磁共振分析测得，具有小于或等于 1.1 重量%的低环状二聚体含量，并且具有 0.9 至 2.0dL/g 范围内的特性粘度；其中所述环状二聚体含量基于所述聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）重复单元和所述环状二聚体的重量。

[0041] 初始 PTT 树脂具有基于所述初始 PTT 树脂组合物的重量计优选约 25 至约 200ppm 的一种或多种缩合催化剂。优选的催化剂为钛（IV）酸四丁酯。

[0042] 可在旋转干燥器、流化床和流化塔反应器中，在 180℃至 215℃的温度范围和约 0.1 至约 10mmHg 的减压下，完成将大量树脂粒料搅拌并且加热至缩合温度。

[0043] 可供选择的 PTT 固态聚合反应方法公开于美国专利 7,332,561 中。

[0044] 在一个实施方案中，组分（a-1）的含量构成所述第一熔融共混物的约 50 至 99.9 重量%。在另一个实施方案中，组分（a-1）的含量构成所述第一熔融共混物的约 76 至约 99.9 重量%。在另一个实施方案中，所述熔融共混第一组分不包括如下公开的 B 类聚合物增韧剂。

[0045] 第一步熔融共混需要（a-2）0.1-4 重量%的一种或多种离聚物聚合物或一种或多种离聚物聚合物和酸共聚物的组合。（a-2）的重量百分比基于（a-1）、（a-2）和（a-3）的总重量。如本文所用，术语“酸共聚物”是指包含 α -烯烃、 α ， β -烯键式不饱和羧酸和任选的一种或多种其它适宜共聚单体（如 α ， β -烯键式不饱和羧酸酯）的共聚单元的聚合物。

[0046] 如本文所用，术语“离聚物”是指包含离子基团的聚合物，所述离子基团为碱金属离子羧酸根，例如羧酸钠。此类聚合物一般通过例如与碱反应，部分或完全中和上文定义的前体酸性共聚物的羧酸基团来制得。碱金属离聚物的一个实例是钠离聚物（或钠中和的离聚物），例如乙烯和甲基丙烯酸单元的共聚物，其中共聚甲基丙烯酸单元的全部或部分羧酸基团为羧酸钠形式。

[0047] 所述离聚聚合物包含离聚物，所述离聚物是前体酸共聚物的中和或部分中和的离子型衍生物。前体酸共聚物包含具有 2-10 个碳原子的 α -烯烃共聚单元，和基于所述前体酸共聚物的总重量计约 5 至约 30 重量%，约 5-25 重量%，或约 10 至约 25 重量%的具有 3-8 个碳原子的 α ， β -烯键式不饱和羧酸共聚单元。

[0048] 适宜的 α -烯烃共聚单体包括但不限于乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等、以及这些 α -烯烃中的两种或更多种的混合物。优选地， α -烯烃为乙烯。

[0049] 适宜的 α ， β -烯键式不饱和羧酸共聚单体包括但不限于（甲基）丙烯酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、一甲基马来酸、以及这些酸共聚单体中的两种或更多种的混合物。优选地， α ， β -烯键式不饱和羧酸选自（甲基）丙烯酸。

[0050] 前体酸共聚物还可包含一种或多种其它共聚单体的共聚单元，如具有 2-10 个碳原子，或优选具有 3-8 个碳原子的不饱和羧酸，或它们的衍生物。适宜的酸衍生物包括酸酐、酰胺和酯。优选酯。不饱和羧酸的优选酯的具体实例包括但不限于（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丙酯、（甲基）丙烯酸异丙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、

(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸十一酯、(甲基)丙烯酸十八酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸聚(乙二醇)酯、聚(乙二醇)甲醚(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)山嵛醚(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)4-壬基苯基醚(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)苯基醚(甲基)丙烯酸酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二丁酯、富马酸二甲酯、富马酸二乙酯、富马酸二丁酯、富马酸二甲酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、以及它们中的两种或更多种的混合物。优选的适宜共聚单体实例包括但不限于(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、乙酸乙烯酯、以及它们中的两种或更多种的混合物。然而,所述前体酸共聚物优选不掺入任何显著量的其它共聚单体。

[0051] 前体酸共聚物的混合物也是适宜的,前提条件是所述共聚物的性质在本文所述范围内。例如,可以使用具有不同量的共聚羧酸共聚单体或不同熔融指数的两种或更多种二聚物。包含二聚物和三元共聚物的前体酸共聚物混合物也是适宜的。

[0052] 根据 ASTM 方法 D1238 在 190℃ 和 2.16kg 下进行测定,前体酸共聚物可具有约 10 至约 1000g/10min,或约 20 至约 500g/10min,或约 40 至约 300g/10min,或约 50 至约 250g/10min 的熔体流动速率(MFR)。

[0053] 为了获得可用于本文所述离聚物组合物的离聚物,用碱中和前体酸共聚物,使得前体酸共聚物中的羧酸基反应形成羧酸根基团。优选将前体酸共聚物基团中和至基于所述前体酸共聚物中羧酸总含量计约 40%至约 90%、或约 40%至约 70%、或约 43%至约 60%的程度,所述程度通过计算得到或通过测量未中和的前体酸共聚物得到。

[0054] 虽然据信任何稳定的阳离子均适用作离聚物中的羧酸根基团的抗衡离子,但是就制备本发明组合物而言,优选一价阳离子如碱金属阳离子。更优选地,碱是含钠离子碱,以提供前体酸的羧酸基团中约 40%至约 90%、或约 40%至约 70%、或约 43%至约 60%的氢原子被钠阳离子取代的钠离聚物。离聚物的具体中和程度被称为中和比率。

[0055] 在一个实施方案中,所述一种或多种离聚聚合物包含乙烯/甲基丙烯酸共聚物,所述共聚物具有基于所述乙烯/甲基丙烯酸共聚物的重量计约 5-25 重量%的甲基丙烯酸重复单元;并且更具体地,乙烯/甲基丙烯酸共聚物具有 0.40 至约 0.70 的中和比率。

[0056] 为获得本文所用的离聚物,所述前体酸共聚物可由任何常规方法中和,如美国专利 No. 3,404,134 和 6,518,365 中所公开的那些。

[0057] 根据 ASTM 方法 D1238 在 190℃ 和 2.16kg 下测得,所中和的离聚物可具有约 0.1 至约 50g/10min 或更低,或约 0.2 至约 30g/10min 或更低,或约 0.3 至约 25g/10min,或约 0.5 至约 10g/10min,或约 0.6 至约 5g/10min 的 MFR。

[0058] 第一步熔融共混物可存在(a-3)任选一种或多种有机添加剂,所述有机添加剂选自不是 PTT 的热塑性聚合物、润滑剂、流动改性剂、增塑剂、热稳定剂、抗氧化剂、染料、颜料和紫外线稳定剂。所述第一步熔融共混物优选具有基于(a-1)、(a-2)和(a-3)的总重量计 0.1 至约 20 重量%的一种或多种有机添加剂。术语“其中(a-2)和(a-3)的重量百分比基于(a-1)、(a-2)和(a-3)的总重量”是指(a-1)、(a-2)和(a-3)的总重量不包括可能存在于所述熔融共混第一组分中的任何填料。

[0059] 不是(a-1)的热塑性聚合物包括选自下列的聚合物:聚酯例如聚(对苯二甲酸乙

二醇酯) (PET)、聚(对苯二甲酸丁二醇酯) (PBT)、PET 共聚物、PBT 共聚物;聚(羟基烷酸) (PHA) 聚合物,例如聚(乳酸) (PLA)、聚(乙醇酸)、聚(羟基丁酸)、聚(6-羟基己酸)、聚(3-羟基己酸)、聚(4-羟基己酸)、聚(3-羟基庚酸)、聚醚酯、聚醚酰胺、聚醚酯酰胺、聚酰胺、聚碳酸酯和 A 类聚合物增韧剂,所述 A 类聚合物增韧剂选自聚烯烃,包括聚乙烯、聚丙烯、乙烯/ α -烯烃共聚物和乙烯/丙烯/二烯橡胶;乙烯共聚物;共聚醚酯弹性体;以及选自聚烯烃和乙烯共聚物的共混物。

[0060] A 类聚合物增韧剂被称为非干扰性增韧剂,即它们不具有与 (a-1) 组分反应的官能团如酸、酸式盐、酸酐、或环氧官能团,或除了稀释作用以外,它们也不影响所述第一熔融共混物或第二熔融共混物的羧酸碱金属盐因子 (ACF, 如下文公开的)。术语“除了稀释作用以外”是指 A 类聚合物增韧剂的存在可影响第一熔融共混物或第二熔融共混物的总重量,因此对 ACF 值具有一定的影响,因为使用组分 (a-1)、(a-2) 和 (a-3) 的总重量来计算 ACF 值 (见下文)。

[0061] 在 A 类聚合物增韧剂中,术语“聚烯烃”包括低密度聚乙烯 (LDPE)、高密度聚乙烯 (HDPE)、乙烯/辛烯共聚物和乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 橡胶。

[0062] 在 A 类聚合物增韧剂中,术语“乙烯共聚物”包括聚合物,所述聚合物包含乙烯与下文 (i) 和 (ii) 中公开的一种或多种其它烯键式不饱和单体聚合反应形成的基团。可用作非干扰性增韧剂的乙烯共聚物选自:

[0063] i) 式 E/X 的乙烯共聚物,其中

[0064] E 为由乙烯形成的基团,并且构成乙烯共聚物的 40-90 重量%;

[0065] X 为由以下物质形成的一种或多种基团

[0066] $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{R}^1) - \text{C}(\text{O}) - \text{OR}^2$

[0067] 其中 R^1 为 H、 CH_3 或 C_2H_5 , 优选 H 或 CH_3 , 并且最优选 H; R^2 为具有 1-8 个碳原子的烷基;乙酸乙烯酯;或它们的混合物;并且其中 X 构成 10-60 重量%;和

[0068] ii) 式 E/X/ Y^1 的乙烯共聚物

[0069] 其中 E 和 X 如上所述,并且 Y^1 为由单体形成的基团,所述单体选自丙烯腈、甲基丙烯腈;苯乙烯和一氧化碳;其中 E 为 40-89.5 重量%;X 构成 10-40 重量%,并且 Y^1 构成所述乙烯共聚物的 0.5-20 重量%。

[0070] Y^1 优选由一氧化碳形成。X 优选构成所述乙烯共聚物的 15-35 重量%,并且最优选构成 20-35 重量%,并且 Y^1 构成所述乙烯共聚物的 0.5-20 重量%,优选构成 2.0-12 重量%,并且最优选构成 3-8 重量%。

[0071] 可用作 A 类聚合物增韧剂的共聚醚酯弹性体公开于例如 US 3,766,146、US 4,014,624 和 US 4,725,481 中。这些专利公开了嵌段式热塑性共聚醚酯弹性体,所述弹性体包含衍生自羧酸和长链二醇的长链聚酯重复单元和衍生自二元羧酸和低分子量二醇的短链酯单元。所述长链酯单元形成所述共聚醚酯弹性体的软链段,而所述短链酯单元形成硬链段。

[0072] 更具体地,此类共聚醚酯弹性体可包含多种重复出现的链内长链酯单元和短链酯单元,这些单元通过酯、头尾相连,所述长链酯单元以下式表示:

[0073] $-\text{O}(\text{G})-\text{C}(\text{O})\text{R}\text{C}(\text{O})-(\text{I})$

[0074] 并且所述短链酯单元以下式表示:

[0075] $-\text{ODO}-\text{C}(\text{O})\text{RC}(\text{O})-(\text{II})$

[0076] 其中：

[0077] G 为聚（亚烷基氧）二醇除去末端羟基后余下的二价基团，所述聚（亚烷基氧）二醇具有约 2.0-4.3 的碳与氧比率，高于约 200 的分子量和低于约 60℃ 的熔点。可用于形成 G 片段的一种或多种聚（亚烷基氧）二醇包括聚（环氧乙烷）二醇、聚（1,2- 或 1,3- 环氧丙烷）二醇、聚（四氢呋喃）二醇、聚（环氧己烷）二醇、环氧乙烷-环氧丙烷嵌段或无规共聚物、环氧乙烷-四氢呋喃嵌段或无规共聚物等。在这些聚（亚烷基氧）二醇中，优选聚（环氧乙烷）二醇。聚（亚烷基氧）二醇的数均分子量优选为 200-6,000，更优选 400-4,000。

[0078] R 为从二羧酸中去除羧基后余下的二价基团，其具有小于约 300 的分子量；并且

[0079] D 为从低分子量二醇中去除羟基后余下的二价基团，其具有小于约 250 的分子量。

[0080] 用于聚合物为链中单元时，术语“长链酯单元”是指长链二醇与二元羧酸的反应产物。为共聚酯中重复单元是此类“长链酯单元”对应于上式 (I)。所述长链二醇为聚二醇，具有末端（或尽可能接近末端的）羟基，和高于约 200，并且优选约 400-4000 的分子量。用于制备共聚酯的长链二醇为上文公开的聚（亚烷基氧）二醇。

[0081] 当用于聚合物链中的单元时，术语“短链酯单元”是指低分子量化合物或具有小于约 550 分子量的聚合物链单元。它们通过用二元羧酸处理低分子量二醇（低于约 250）形成由上式 (II) 表示的酯单元而制得。

[0082] 包括在反应形成短链酯单元的低分子量二醇中的是无环、脂环族和芳族二羟基化合物，其实例为 1,4- 丁二醇。与前述长链二醇和低分子量二醇反应制得本发明共聚酯的二元羧酸是具有低分子量即具有小于约 300 分子量的脂族、脂环族或芳族二元羧酸，其实例为对苯二甲酸。

[0083] 可用于本发明中的具体共聚醚酯弹性体的实例是购自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) 的 Hytrel® 弹性体。

[0084] 可用于本发明的抗氧化剂为受阻酚化合物，包括例如以商品名 Irganox® 1010 和 Irganox 1076 均可从 CIBA Specialty Chemicals (Tarrytown, NY) 商购获得的四（亚甲基（3,5- 二-（叔）- 丁基-4- 羟基氢化肉桂酸））甲酯。其它抗氧化剂为购自 GE Specialty Chemical (Morgantown, WV) 的亚磷酸酯 Ultrinox® 626 和 Westin® 619，购自 CIBA Specialty Chemicals 的 Irgafos® 168（亚磷酸三（2,4- 二叔丁基苯基）酯）、以及购自 Adeka Corporation (Tokyo 116-8554, Japan) 的 Adekastab® P-EPQ 和 Adekastab® PEP-36。

[0085] 可用于本文的润滑剂为购自 Cognis 的 Loxiol PTS HOB 7119，和购自 Clariant Corp. (Charlotte, NC) 的 Licomont ET 132、Licomont ET141 和 Licomont wax OP。

[0086] 除了组分 (a-1)、(a-2) 和 (a-3) 以外，第一步熔融共混物还可包含基于所述第一熔融共混物的总重量计 0-50 重量% 的一种或多种填料。所述填料为常用于热塑性组合物中的任何物质，如增强剂以及其它填料。所述填料在其上可或可不具有涂层，例如胶料和 / 或涂层，以改善填料对组合物中聚合物的粘附。可用的填料是选自由下列组成的那些：矿物质，如粘土、海泡石、滑石、钙硅石、云母和碳酸钙；多种形式的玻璃，如纤维、磨制玻璃、实心或中空玻璃球；碳如炭黑或碳纤维；二氧化钛；短纤维、纤丝或纤条体形式的芳族聚酰胺；阻燃剂，如氧化锑、锑酸钠，以及它们中两种或更多种的组合。在多个实施方案中，第一熔融

共混物还包含基于所述第一熔融共混物的总重量计约 1 至约 50 重量%，并且优选约 15 至约 45 重量%的一种或多种填料。在多个实施方案中，填料为钙硅石、云母、滑石、玻璃（尤其是玻璃纤维）、二氧化钛和碳酸钙。

[0087] 步骤 (B) 熔融共混需要 (b-1) 约 0.5 至约 5 重量%的一种或多种 B 类聚合物增韧剂，所述聚合物增韧剂选自式 E/X/Y 的乙烯共聚物，其中：

[0088] E 为由乙烯形成的基团；

[0089] X 选自由下列形成的基团

[0090] $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{R}^1) - \text{C}(\text{O}) - \text{OR}^2$

[0091] 其中 R^1 为 H、 CH_3 或 C_2H_5 ，优选 H 或 CH_3 ，并且最优选 H； R^2 为具有 1-8 个碳原子的烷基；乙酸乙烯酯；或它们的混合物；其中 X 构成 E/X/Y 共聚物的 0 至 50 重量%，并且优选构成 E/X/Y 共聚物的 10-40 重量%；

[0092] Y 为一种或多种由单体形成的基团，所述单体选自一氧化碳、二氧化硫、丙烯腈、马来酸酐、马来酸二酯、(甲基)丙烯酸、马来酸、马来酸单酯、衣康酸、富马酸、富马酸单酯、以及上面所述酸的盐、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和缩水甘油基乙烯基醚；其中 Y 构成 E/X/Y 共聚物的 0.5 至 35 重量%，并且优选构成 E/X/Y 共聚物的 0.5-20 重量%，并且 E 构成余下重量百分比，并且优选构成 E/X/Y 共聚物的 40-90 重量%；前提条件是 Y 必须包含至少一种由单体形成的基团，所述单体选自马来酸酐、(甲基)丙烯酸、马来酸、马来酸单酯、衣康酸、富马酸、富马酸单酯、上面所述酸的盐、以及丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和缩水甘油基乙烯基醚。

[0093] 在一个实施方案中，所述一种或多种 B 类聚合物增韧剂选自式 E/X/Y 的乙烯共聚物，其中 Y 包括丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和缩水甘油基乙烯基醚。

[0094] 用于本发明组合物中的式 E/X/Y 的乙烯共聚物为无规共聚物，其通过在自由基聚合引发剂的存在下，在约 100 至约 270°C，或约 130 至约 230°C 的高温和至少约 70MPa，或约 140 至约 350MPa 的高压下，使前述单体直接聚合而制得。乙烯共聚物还可采用管状方法、高压釜、或它们的组合、或其它适宜方法来制得。乙烯共聚物的重复单元组成在整个聚合物链中可以不是完全均匀的，这是因为聚合反应期间混合不充分或聚合反应过程期间单体浓度变化。乙烯共聚物未接枝，或换句话说讲在聚合后不进行改性。

[0095] 如上文所公开，步骤 (B) 熔融共混可存在 (b-2)，任选的一种或多种树脂，所述树脂选自聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)均聚物或共聚物树脂、离聚物聚合物和酸共聚物。

[0096] 如上文所公开，步骤 (B) 熔融共混可存在 (b-3)，任选的一种或多种有机添加剂，所述有机添加剂选自不是 PTT 的热塑性聚合物（如上文公开）、润滑剂、流动改性剂、增塑剂、热稳定剂、抗氧化剂、染料、颜料和紫外线稳定剂。

[0097] 除了组分 (b-1)、(b-2) 和 (b-3) 以外，步骤 (B) 还可包含基于所述第二熔融共混物的总重量计 0-50 重量%的一种或多种如上所公开的填料。在多个实施方案中，所述第二熔融共混物包含基于所述第二熔融共混物的总重量计约 1 至约 50 重量%，并且优选约 15 至约 45 重量%的一种或多种填料。在多个实施方案中，填料为钙硅石、云母、滑石、玻璃（尤其是玻璃纤维）、二氧化钛和碳酸钙。

[0098] 在步骤 (B) 熔融共混中，(b-1) 的重量百分比是基于 (a-1)、(a-2)、(a-3)、(b-1)、(b-2) 和 (b-3) 的总重量计的。

[0099] 在一个实施方案中, A 类聚合物增韧剂的含量基于组分 (a-1)、(a-2)、(a-3)、(b-1)、(b-2) 和 (b-3) 的总重量计为约 0.5 至约 5 重量%, 并且优选为 0.5 至 3 重量%。

[0100] 在一个优选的实施方案中, 在所述第一熔融共混物中, 所述一种或多种离聚物聚合物和 / 或一种或多种离聚物聚合物和酸共聚物具有 C_3-C_8 羧酸重复单元, 并且每种离聚物和酸共聚物均具有:

[0101] 基于组分 (a-1)、(a-2) 和 (a-3) 的重量计的重量百分比 W;

[0102] 基于每种离聚物或酸共聚物的重量计的 C_3-C_8 羧酸重复单元重量分数 Z; 和

[0103] 中和比率 N, 所述中和比率等于 0 至 1.0 的任何值;

[0104] 其中所述中和比率 N 为基于所述离聚物和酸共聚物中的总羧酸重复单元计被中和成碱金属盐的所述羧酸重复单元的摩尔分数; 并且所述第一熔融共混物具有 4 至约 14, 并且优选约 4 至 12 的羧酸碱金属盐因子 ACF; 其中所述 ACF 由下式定义:

$$[0105] \quad ACF = \sum_{a-i} [(W \cdot Z \cdot N)_{a-i} (W \cdot N)_{a-i} \cdot 100 / \sum_{a-i} (W)_{a-i}]$$

[0106] $(W \cdot Z \cdot N)_{a-i}$ 项被称为羧酸碱金属盐含量; 并且 $(W \cdot N)_{a-i} / \sum_{a-i} (W)_{a-i}$ 项为所述组合物的重均中和比率; 其中组合物中存在的每种离聚聚合物和酸共聚物均由连续字母 a-i 代表。所有单独离聚聚合物和酸共聚物的贡献之和得出 ACF 数值。然而, 根据定义, 酸共聚物具有的中和比率为 0, 因此仅对式 (I) 中的 $\sum_{a-i} (W)_{a-i}$ 项有贡献。因此, ACF 显然可受到模塑树脂中酸共聚物存在性和含量的影响。由于每种离聚物和酸聚合物的重量百分比 W 均仅基于组分 (a-1)、(a-2) 和 (a-3) 的重量, 因此填料的存在对第一熔融共混物的 ACF 值没有影响。

[0107] 通常, 常规的 PTT 模塑树脂由熔融物较缓慢地结晶。为了评定具体树脂组合物的结晶能力, 通常在可控等温条件下熔融所述组合物, 然后将熔融样本浸没于液氮中, 使熔融样本快速冷却。这被称为“熔融-淬冷”或提供“熔融淬冷样本”。图 1 示出了没有加入离聚物组合物的商业 PTT 树脂熔融淬冷样本的典型 DSC 扫描图。扫描于 0°C 开始; 在重结晶放热 (100) 期间以 10°C/min 扫描速率加热。

[0108] 重结晶放热是淬冷过程中 PTT 组合物没有发生结晶的程度量度, 以焦耳/克 (J/g) 样本为单位。大量放热表明, PTT 组合物结晶较缓慢, 并且大部分 PTT 在淬冷过程中没有结晶。认为大量放热是模塑树脂中不可取的属性。非常低的重结晶放热是淬冷期间高度结晶的指示, 就模塑树脂而言是高度理想的。

[0109] 下列论述以实施例方式在重结晶方面阐述了本发明:

[0110] 存在离聚物树脂并且 ACF 值为 5.22 的比较实施例 C-1 表现出 2.5J/g 的重结晶峰值, 表明熔融-淬冷时快速结晶。

[0111] 比较实施例 C-2 具有与 C-1 相似组成, 并且 ACF 值为 5.22, 但是使 B 类聚合物增韧剂 (1.5 重量%) 与所有其它组分一起加入到挤出机后部中, 其表现出 17.3J/g 的重结晶峰值, 表明熔融-淬冷时缓慢结晶。该比较实施例示出, 当采用一步熔融共混方法时, B 类聚合物增韧剂影响 PTT/ 离聚物组合物的结晶动力学。

[0112] 实施例 2 具有与 C-2 相似组成, 并且 ACF 值为 5.22, 但是使 B 类聚合物增韧剂 (1.5 重量%) 加入到挤出机侧面, 其表现出 2.8J/g 的重结晶峰值, 表明熔融-淬冷时快速结晶。该实施例示出, 通过将 B 类聚合物增韧剂加入到预成形 PTT/ 离聚物熔融共混物中, 可基本上完全消除 B 类聚合物增韧剂对结晶动力学的不利影响。

[0113] 一个实施方案是如上公开的提供第二熔融共混物的方法,采用差示扫描量热法(DSC),以 10°C/min 扫描速率对熔融淬冷样本测得,所述第二熔融共混物具有小于 5J/g 的重结晶峰值。

[0114] 对许多应用而言必须考虑的另一个 PTT 树脂重要属性是来源于热塑性组合物的模塑部件的耐水解性。本文通过在高压炉测试中,使热塑性组合物模塑部件在高温和高压下处理至多 30 小时时间来评定耐水解性。然后对处理过的样本测定拉伸强度和断裂伸长率,并且与未处理样本的那些进行比较,以测定拉伸强度和断裂伸长率的残量百分比。

[0115] 在一个实施方案中,为如上公开的提供第二熔融共混物的方法,在 121°C 和 2atm 下 30h 高压炉测试后,用 ISO 方法 527-1/2 测得,相对于未处理过的模塑制品,所述第二熔融共混物具有大于约 70%,并且优选大于 90% 的拉伸强度残量。

[0116] 可用任何熔融共混方法实施熔融共混步骤 (A) 和 (B)。术语“熔融共混”是指组分材料在足以熔融第一和第二熔融共混步骤中的有机聚合物组分的温度下混合以提供均匀分散的混合物。填料和聚合物增韧剂均匀分散,但仍为离散相。可使用任何熔融混合机如单螺杆或双螺杆挤出机、共混机、捏合机、班伯里密炼机等,实施熔融共混,以获得第一和第二熔融共混物。第一熔融共混物可被挤出、冷却并且短切成粒料,或可制得第一熔融共混物,然后加入用于第二熔融共混步骤中的附加组分,并且进一步熔融混合,直至均匀。

[0117] 优选在挤出机中实施第一熔融共混和第二熔融共混,而不冷却所述第一熔融共混物。通过将第一组分加入到挤出机的后部;并且侧面加入第二组分 (b-1) 和任选的 (b-2)、(b-3) 和填料,制得第一熔融共混物。

[0118] 可使用本领域技术人员已知的方法如注塑,使第二熔融共混物形成制品。此类制品可包括用于电动和电子器件应用、机械机件和机动车应用中的那些。本发明的多个实施方案为通过将本发明方法提供的聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)树脂组合物注塑而提供的模塑制品。

[0119] 在所有实施方案、比较实施例和实施例中:

[0120] 小于例如 5J/g 的低重结晶峰放热表明组合物快速结晶并且是所期望的特性;

[0121] 大于 4.0KJ/m²,并且优选大于 4.5KJ/m² 的高缺口冲击性能表明组合物具有有利的抗冲击性;

[0122] 大于例如 80%,优选大于 90%,并且最优选大于 95% 的高拉伸强度 (TS) 残量百分比表明所述组合物在 30 小时高压炉测试下具有有利的耐水解性。

[0123] 材料

[0124] Sorona[®] Bright PTT 树脂 得自 E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc. (Wilmington, DE, USA), 具有 1.02dL/g 的 IV 和 2.7 重量% 的环状二聚体。

[0125] 使用下列方法制备用于实施例中的各种 PTT 树脂。

[0126] PTT-A PTT 树脂 (15.0Kg) 由在钛 (IV) 酸四正丁酯 (100ppm) 存在下 1, 3-丙二醇与对苯二甲酸二甲酯的连续聚合反应提供,每粒料 33±2mg,粒料尺寸为 2.9±0.2×2.8±0.2×4.1±0.2mm,特性粘度为 0.61dL/g,并且 PTT 环状二聚体浓度为 2.5 重量%,将所述树脂加入到双锥滚筒干燥器 (#36Conaform 旋转干燥器, Patterson Industries(Toccoa, Georgia, USA)) 中。使所述滚筒干燥器以每分钟 6 转的速率旋转,同时在 1.8mmHg (240Pa) 真空和 3.7L/min 氮气下,以 36°C/h 的速率加热至最高 205°C。使干

干燥器的温度在 $202 \pm 2^\circ\text{C}$ 下保持 14 小时。使干燥器在真空下冷却,直至粒料温度达到 37°C ;用氮气破除真空,并且在氮气正压下将反应器打开。使干燥器以 $40^\circ\text{C}/\text{h}$ 速率冷却,以提供 PTT-A 粒料,所述粒料具有 0.88dL/g 的特性粘度 (IV);和约 0.85 重量%的环状二聚体内容物。

[0127] PTT-C 为 Sorona®Bright PTT 树脂干混粒料 (IV 为 1.02dL/g , 70 份) 和 PTT-A 粒料 (IV 为 0.88dL/g , 30 份) 的混合物,具有 0.92dL/g 的 IV。

[0128] PTT-E PTT 树脂 (15Kg 粒料) 由在钛 (IV) 酸四正丁酯 (100ppm) 存在下 1,3-丙二醇与对苯二甲酸二甲酯的连续聚合反应提供,每粒料 $33 \pm 2\text{mg}$,粒料尺寸为 $2.9 \pm 0.2 \times 2.8 \pm 0.2 \times 4.1 \pm 0.2\text{mm}$,特性粘度为 0.61dL/g ,并且 PTT 环状二聚体浓度为 2.5 重量%,将所述树脂加入到双锥滚筒干燥器 (#36Conaform 旋转干燥器,序列号 84-MX-0214,1984 年由 Patterson Industries(Toccoa, Georgia, USA) 构建) 中。使所述滚筒干燥器以每分钟 6 转的速率旋转,同时在 1.8mmHg (240Pa) 真空和 3.7L/min 氮气下,以 $36^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率加热至最高 205°C 。使干燥器的温度在 $202 \pm 2^\circ\text{C}$ 下保持 27 小时。使干燥器在真空下冷却,直至粒料温度达到 37°C ;用氮气破除真空,并且在氮气正压下将反应器打开。使干燥器以 $40^\circ\text{C}/\text{h}$ 速率冷却,以提供固相聚合反应粒料,所述粒料具有 0.976dL/g 的特性粘度 (IV)。

[0129] PTT-F PTT 树脂 (4680Kg 粒料) 由在钛 (IV) 酸四正丁酯 (100ppm) 存在下 1,3-丙二醇与对苯二甲酸二甲酯的连续聚合反应提供,每粒料 $33 \pm 2\text{mg}$,粒料尺寸为 $2.9 \pm 0.2 \times 2.8 \pm 0.2 \times 4.1 \pm 0.2\text{mm}$,特性粘度为 0.76dL/g ,并且 PTT 环状二聚体浓度为 2.5 重量%,将所述树脂加入到双锥滚筒干燥器 (24 型 ABBE 旋转干燥器, Patterson (NJ, USA)) 中。使所述滚筒干燥器以每分钟 4 转的速率旋转,同时以 $12^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率加热至最高 205°C 。加热在真空 (0.65mmHg) 下进行。使干燥器的温度在 $207 \pm 2^\circ\text{C}$ 下保持 10 小时。使干燥器在真空下冷却,直至粒料温度达到 60°C ;用氮气破除真空,并且在氮气正压下将反应器打开。使干燥器以 $22^\circ\text{C}/\text{h}$ 速率冷却。冷却后测定环状二聚体浓度。环状二聚体浓度为 0.88 重量%,并且特性粘度 (IV) 为 1.04dL/g 。

[0130] 离聚物-B 树脂为中和的乙烯-甲基丙烯酸共聚物 (15 重量% MAA, 59 摩尔% Na 中和)。

[0131] NT-4 为乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物,具有 27 重量%的丙烯酸正丁酯,购自 E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE)。

[0132] 增韧剂 B-1 为 66.7 重量% 乙烯、28 重量% 丙烯酸正丁酯和 5.3 重量% 甲基丙烯酸缩水甘油酯的三元共聚物,熔融指数为 12,购自 E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE)。

[0133] 增韧剂 B-2 为乙烯/马来酸单乙酯 (MAME) 共聚物 (9.3% ME),购自 E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE)。

[0134] Irganox® 1010 抗氧化剂得自 Ciba Specialty Chemicals, Inc (Tarrytown, NY)。

[0135] Loxiol PTS HOB7119 为四硬脂酸季戊四醇酯,购自 Cognis。

[0136] 方法

[0137] 样本制备和物理测试

[0138] 将实施例和比较实施例中的组合物模塑成 4mm ISO 多用途条块。使用测试件,在 23℃和模塑干态下来测定样本的机械特性。采用下列测试方法,并且将结果示于表 1-4 中:

[0139]

拉伸强度和断裂伸长率:	ISO 527-1/2
缺口冲击性能	ISO 180-1A

[0140] 高压炉测试

[0141] 还使测试条块在 121℃、2atm 和 100% 相对湿度的高压炉中调节 30 小时。对调节过的测试条块测定机械特性,并且将结果与未调节条块的特性进行比较。调节过的条块的机械特性和物理特性残量百分比示于表 1-3 中。物理特性残量越大,表明耐水解性越好。

[0142] 特性粘度

[0143] 使用 19℃ 下由 Viscotek 强制流动粘度计 Y-501 (Viscotek Corporation, Houston, Tex.) 对溶解于 50/50 重量% 三氟乙酸 / 二氯甲烷中的 0.4g/dL 浓度的聚合物所测得的粘度,然后使用基于 ASTM D 5225-92 的自动方法来确定 PTT 树脂的特性粘度 (IV)。接着使测得的粘度与由 ASTM D 4603-96 测得的 60/40 重量% 苯酚 / 1,1,2,2- 四氯乙烷的标准粘度相关联,获得所报导的特性值。

[0144] 由 NMR 测定环状二聚体含量

[0145] 在 260℃ 下将 4-6 个 PTT 粒料加压熔融,并且熔融 5 分钟,随后加压至 10,000lb 压力形成薄膜 (0.14mm 厚),以增加所述聚合物的表面区域,从而易于溶解。将压过的聚合物薄膜 (15mg) 加入到 $\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$ (5 : 1, 1mL) 混合物中并且溶解。将溶液转移到 5mm NMR 管中,并且在样本制备一小时内进行分析。在配备质子 / 氟 / 碳探针的 Varian INOVA 500MHz NMR 上,在 30℃ 下进行 64 次扫描,延时 16 秒。在对苯二甲酸区域 (8.1ppm) 和环状二聚体区域 (7.65ppm) 对所得谱图进行积分。通过将环状二聚体区域的积分值除以环状二聚体区域和对苯二甲酸区域的积分值之和,乘以 100,计算出环状二聚体的重量百分比。

[0146] 差示扫描量热法 (DSC)

[0147] 使用“标准模式”下操作的差示扫描量热计 TA Instruments Q1000MDSC (调制 DSC) 来测定热塑性组合物熔融淬灭样本的重结晶峰值。称量 10-12mg 的组合物样本放入到 DSC 铝盘中,并且在 DSC 中,在氮气氛下将所述样本在 270℃ 下加热 10 分钟以提供平衡过的熔融样本。将熔融样本从 DSC 中取出,并且通过将样本浸没于液氮中来快速淬冷。在 DSC 中,在氮气氛下使熔融淬冷过的样本在 0℃ 下平衡,然后以 10℃ /min 的扫描速率加热至 270℃;在 270℃ 下恒温保持 3 分钟,然后以 10℃ /min 的扫描速率冷却至 30℃;同时记录热现象。重结晶峰是加热循环中显示出的第一个放热峰,在约 65-75℃ 处具有最大峰高。测定重结晶峰的焓,以焦耳 / 克 (J/g) 为单位。

[0148] 比较实施例 C-1-C-5

[0149] 比较实施例 C-1-C5 示出了与 PTT 和离聚物组合的反应性增韧剂的效应。

[0150] 将表 1 中列出的比较实施例 1-5 的组分混合,加入到 ZSK 30mm 双螺杆挤出机的后部,并且采用约 260℃ 的熔融温度熔融共混,获得熔融共混组合物。所述组合物离开挤出机,通过模头形成股条,在骤冷槽中将其冷却并且固化,随后短切以形成粒料。

[0151] 将所述组合物模塑成测试样本,并且根据上述方法测定。

[0152] 比较实施例 C-1 为包含离聚物 B 的 PTT 组合物,所述组合物具有低重结晶放热峰值 (2.5J/g),但是具有不可取的低缺口冲击性能,和 30 小时高压炉测试下的低 TS 残量百分比 (55%)。

[0153] 比较实施例 2-5 示例一步方法,其中将反应性增韧剂增韧剂 B-1 和 / 或增韧剂 B-2 与包含离聚物 B 的 PTT 组合物熔融共混,其中将反应性增韧剂与所有其它组分一起加入到挤出机后部。反应性增韧剂的加入对缺口冲击性能提供改善,并且 30 小时高压炉测试下的 TS 残量百分比高于 C-1 对照物。然而,6.8 至 26.2J/g 范围内的重结晶峰值放热显著高于 C-1 对照物。

[0154] 表 1:

[0155]

实施例编号	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
后部进料					
PTT-C (0.92 IV)	98.3	96.8	97.8	96.8	96.8
Irganox [®] 1010	0.2	0.20	0.20	0.20	0.20
离聚物-B	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
LoxioI PTS HOB7119	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
增韧剂 B-1		1.50			1.00
增韧剂 B-2			0.50	1.50	0.50
特性					
拉伸强度(MPa)	66.5	64	66	65	66
断裂伸长率(%)	4.7	16.8	7.5	17.2	17.1
30h PCT 拉伸强度 (Mpa)	36.9	62.1	59	62.3	63.1
30h PCT 断裂伸长率 (%)	1.42	6.2	2.9	10.8	11.2
30h PCT TS 保留率 (%)	55	97	89	96	95
30h PCT EI 保留率 (%)	30	37	39	63	65
带缺口悬臂梁式冲击 (KJ/m ²)	2.8	3.7	3.1	4.2	4.3
重结晶峰值 (J/g)	2.5	17.3	6.80	26.20	22.60
羧酸碱金属盐含量之和	0.0885	0.0885	0.0885	0.0885	0.0885
重均中和比率×100	59.0	59.0	51.2	40.2	51.2
ACF	5.2215	5.2215	3.481	2.0886	3.481

[0156] ACF = 由式 1 计算出的羧酸碱金属盐因子。

[0157] 实施例 1-5 和比较实施例 C-6

[0158] 实施例 1-5 示出了采用两步熔融共混方法时,将反应性增韧剂与 PTT 和离聚物熔融共混的效应。

[0159] 将表 2 中列出的实施例 1-5 和 C-6 的后部进料组分混合,加入到 ZSK30mm 双螺杆挤出机的后部,并且采用约 260℃ 的熔融温度熔融共混,获得熔融共混组合物。将表 2 中列出的实施例 1-5 的侧面进料组分 (包括 B 类增韧剂) 混合,并且加入到挤出机侧面 (料筒 #6), 以提供第二熔融共混物。所述第二熔融共混物离开挤出机,通过模头形成股条,在骤冷槽中将其冷却并且固化,随后短切以形成粒料。

[0160] 将所述组合物模塑成测试样本,并且根据上述方法测定。

[0161] 表 2:

[0162]

实施例编号	C-6	1	2	3	4	5
后部进料						
PTT-E (0.976 IV)	98.3	66.8	66.8	65.8	66.8	65.8
Irganox [®] 1010	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
离聚物-B	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
LoxioI PTS HOB7119	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
侧面进料						
PTT-E (0.976 IV)		30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
NT-4					0.50	1.00
增韧剂 B-1		1.00	1.50	2.50	1.00	1.50
增韧剂 B-2		0.50				
特性						
拉伸强度(MPa)	70	66	65	64	65	63
断裂伸长率(%)	7.7	20.8	15.8	16.5	15.1	15.4
30h PCT 拉伸强度 (Mpa)	45.1	60.5	58.3	57.2	56.1	61.6
30h PCT 断裂伸长率 (%)	2.4	4.1	3.6	3.8	3.6	4.2
30h PCT TS 保留率 (%)	64	91	90	90	86	98
30h PCT EI 保留率 (%)	31	19	23	23	24	27
带缺口悬臂梁式冲击 (KJ/m ²)	3.7	4.5	4.6	4.8	4.7	5.0
重结晶峰值 (J/g)	2.1	2.5	2.8	2.6	2.7	2.8
羧酸碱金属盐含量之和	0.088 5	0.088 5	0.088 5	0.088 5	0.088 5	0.088 5
重均中和比率×100	59.0	51.2	59.0	59.0	59.0	59.0
ACF, 第一熔融共混物	5.22	7.62	7.62	7.74	7.62	7.74

[0163] ACF = 由式 1 计算出的羧酸碱金属盐因子。

[0164] 实施例 1-5 示出, 当采用两步共混方法时, B 类增韧剂的加入对缺口冲击性能提供改善, 并且 30 小时高压炉测试下的 TS 残量百分比高于 C-6 对照物。然而, 令人惊奇且未意料到的是, 实施例 1-5 的 2.5 至 2.8J/g 范围内的重结晶峰值放热与不具有 B 类增韧剂的 C-6 对照物相当; 并且重结晶峰值放热大大低于表 1 中的类似组合物, 其中所述聚合物增韧剂是后部加入的。

[0165] 实施例 6 和比较实施例 C-7

[0166] 实施例 6 和 7 以及比较实施例 C-7 示出了采用两步熔融共混方法时, 将反应性 B 类增韧剂与 PTT 和离聚物熔融共混的效应, 其中第一熔融共混物具有介于 4 和约 14 之间的 ACF 值; 并且将所述第一熔融共混物冷却并且造粒, 形成母料 1 (MB-1) 形式的母料 (MB)。

[0167] 比较实施例 C-7

[0168] 在比较实施例 C-7 中, 将表 3 中所列的所有组分加入到 ZSK 30mm 双螺杆挤出机后部, 并且在约 260℃ 的熔融温度下熔融共混, 以获得熔融共混组合物。所述组合物表现出

26. 2J/g 的不可取的高重结晶峰值放热。

[0169] 实施例 6

[0170] 将表 3 中所列的组分 MB-1 加入到 ZSK 30mm 双螺杆挤出机后部, 并且在约 260°C 的熔融温度下熔融共混, 以获得熔融共混组合物。将所述熔融共混物挤成股条并且造粒, 提供 ACF 值为 5.74 的 MB-1。

[0171] 将 MB-1 粒料和表 3 中所列的聚合物增韧剂加入到 ZSK 30mm 双螺杆挤出机后部, 并且在约 260°C 的熔融温度下熔融共混, 以获得第二熔融共混组合物, 将所述组合物挤成股条并且造粒。所述第二熔融共混组合物具有与比较实施例 C-7 相同的组分。然而, 相对于 C-7 的 26. 2J/g, 实施例 6 示出 1. 8J/g 的重结晶放热。这表明, 两步熔融共混方法可提供具有显著不同于使用相同组分的一步熔融共混方法的特性的产品。

[0172] 实施例 7

[0173] 实施例 7 示出第二母料 (MB-2) 的使用, 所述第二母料具有显著高于 4 至约 14 的优选 ACF 范围的 ACF 值 (52. 2)。

[0174] 将表 3 中所列的组分 MB-2 加入到 ZSK 40mm 双螺杆挤出机后部, 并且在约 260°C 的熔融温度下熔融共混, 以获得熔融共混组合物。将所述熔融共混物挤成股条并且造粒, 提供具有约 10 重量% 离聚物 -B 的 MB-2。MB-2 具有 52. 2 的 ACF 值。

[0175] 将表 3 中所列的 MB-2 粒料、PTT 和聚合物增韧剂加入到 ZSK 40mm 双螺杆挤出机后部, 并且在约 260°C 的熔融温度下熔融共混以提供第二熔融共混组合物, 将所述组合物挤成股条并且造粒。所述第二熔融共混组合物具有与实施例 6 大致相同的组成, 不同的是存在较少的热稳定剂和润滑剂。虽然实施例 6 (5. 59) 和 7 (5. 22) 的最终 ACF 值相似, 但是相对于实施例 6 的 1. 8J/g, 实施例 7 显示出显著更高的 6. 9J/g 的重结晶放热。这表明, 在两步熔融共混方法中, 第一熔融共混物具有认为是约 4 至 14 的优选 ACF 值范围。

[0176] 表 3:

[0177]

实施例编号	C-7	MB-1	MB-2	6	7
后部进料					
PTT-F (1.04 IV)	95.8	98.2	89.3		87.5
Irganox [®] 1010	0.2	0.20	0.20		
离聚物-B	1.00	1.10	10.00		
MB-1				97.50	
MB-2					10.00
Loxiol PTS HOB7119	0.50	0.50	0.50		
NT-4	1.00			1.00	1.00
增韧剂 B-1	1.50			1.50	1.50
特性					
拉伸强度(MPa)	59.9	NM	NM	63.3	63.7
断裂伸长率(%)	14.95	NM	NM	14.68	15.84
30h PCT 拉伸强度 (Mpa)	57.4	NM	NM	61.3	63.0
30h PCT 断裂伸长率 (%)	5.2	NM	NM	5.46	6.99
30h PCT TS 保留率 (%)	96			97	99
30h PCT EI 保留率 (%)	35			37	44
缺口冲击 (KJ/m ²)					
重结晶峰值 (J/g)	26.2			1.80	6.90
羧酸碱金属盐含量之和	0.0885	0.0974	0.885	0.0949	0.0885
重均中和比率×100	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0
ACF, 第一熔融共混物	5.22	5.74	52.21	5.59	5.22

[0178] ACF = 由式 1 计算出的羧酸碱金属盐因子。

[0179] NM = 未测量

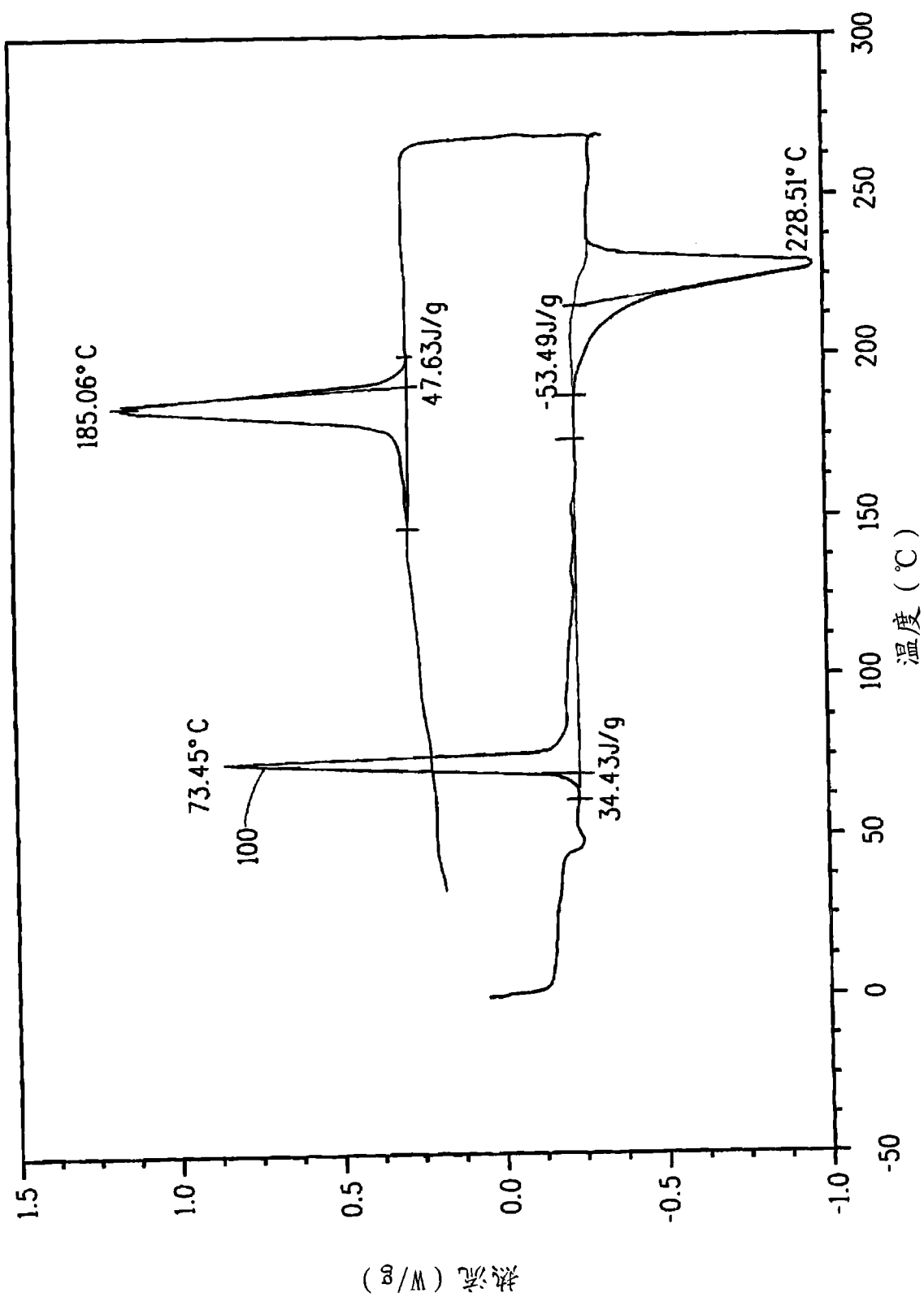


图 1