

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 69/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380105425.9

[43] 公开日 2006 年 1 月 18 日

[11] 公开号 CN 1723247A

[22] 申请日 2003.11.18

[21] 申请号 200380105425.9

[30] 优先权

[32] 2002.12.10 [33] US [31] 60/432,269

[86] 国际申请 PCT/US2003/037006 2003.11.18

[87] 国际公布 WO2004/052991 英 2004.6.24

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.8

[71] 申请人 约翰逊聚合物有限责任公司

地址 美国威斯康星州

[72] 发明人 加里·A·底特

托马斯·J·格里利

马可·A·维拉罗博斯

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 6 页 说明书 54 页

[54] 发明名称

高流动性工程热塑性组合物及其制品

[57] 摘要

本发明提供了由热塑性组合物与低分子量流动改性聚合物制成的高流动性工程热塑性组合物及其产品。流动改性聚合物是由至少一种乙烯基芳香单体和至少一种(甲基)丙烯酸酯单体聚合而成。在不牺牲冲击强度或者耐热性的条件下,高流动性工程热塑性塑料提供了改进的可流动性与可加工性。

1. 一种高流动性热塑性组合物，其中包括：

(1) 主体聚合物；

(2) 分子量小于 15,000 的流动改性聚合物，其中含有由至少一种（甲基）丙烯酸酯单体，并且任选含有至少一种乙烯基芳香单体；

其中所述组合物是以流动改性剂与主体聚合物之间的相对能量差小于 2.2 为特征的。

2. 权利要求 1 的高流动性热塑性组合物，其中流动改性剂的平均分子量小于 10,000。

3. 权利要求 1 的高流动性热塑性组合物，其中流动改性剂的平均分子量小于 5,000。

4. 权利要求 1 的高流动性热塑性组合物，其中主体聚合物选自聚碳酸酯、聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯混合物、聚酰胺、聚酯、聚苯醚、透明的 ABS 树脂及其组合。

5. 权利要求 1 的高流动性热塑性组合物，其中主体聚合物是聚碳酸酯。

6. 权利要求 1 的高流动性热塑性组合物，其中主体聚合物是聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯混合物。

7. 权利要求 1 的高流动性热塑性组合物，其中主体聚合物选自下列聚合物：聚酰胺、聚（对苯二甲酸丁烯酯）、聚（对苯

二甲酸丙烯酸酯)、聚(对苯二甲酸乙烯酯)、PETG、聚萘甲酸乙烯酯、聚苯醚及其组合。

8. 权利要求 1 的高流动性热塑性组合物, 其中主体聚合物占到总重量的 50-99%, 流动改性聚合物占到总重量的 1-20%。
9. 权利要求 1 的高流动性热塑性组合物, 其中流动改性聚合物由下列物质构成: (b1) 1-100% (甲基) 丙烯酸单体, (b2) 0-99% 至少一种乙烯基芳香单体, (b3) 0-99% 能够与 (b1)、(b2) 共聚的另一种单体或者单体混合物。
10. 权利要求 1 的高流动性热塑性组合物, 其中流动改性聚合物由 1-70 重量% 至少一种 (甲基) 丙烯酸单体和 30-99% 至少一种乙烯基芳香单体构成。
11. 权利要求 1 的高流动性热塑性组合物, 其中高流动性热塑性组合物具有至少大于主体聚合物 5% 的熔体流动指数。
12. 权利要求 1 的高流动性热塑性组合物, 其中与主体聚合物切口冲击强度相比该组合物 V 型切口冲击强度减少量不超过 40%。
13. 权利要求 1 的高流动性热塑性组合物, 其中与主体聚合物热偏差温度相比该组合物的热偏差温度减少量不超过 10℃。
14. 权利要求 1 的高流动性热塑性组合物, 其中与主体聚合物的维卡氏软化温度相比该组合物的维卡氏软化温度减少量不超过 10℃。
15. 权利要求 1 的高流动性热塑性组合物, 其中该组合物是与主体聚合物混浊度相比差别小于 1% 的透明组合物。

16. 权利要求 1 的高流动性热塑性组合物，还含有至少一种添加剂，其中添加剂可以是抗冲改性剂、无机填料、颜料、染料、或者阻燃剂。
17. 权利要求 1 的高流动性热塑性组合物，其中至少一种乙烯基芳香单体可以是苯乙烯或者苯乙烯衍生物，至少一种(甲基)丙烯酸酯单体选自甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸和马来酸酐。
18. 权利要求 1 的高流动性热塑性组合物，其中流动改性聚合物基本不含有丙烯腈单体。
19. 由权利要求 1 的高流动性热塑性组合物制备的模型制品。
20. 权利要求 19 的模型制品，其中该制品可以是汽车零件或者电子设备外壳。
21. 权利要求 19 的模型制品，其中该制品选自下列物品的外壳：计算机、计算机显示器、键盘、打印机、传真机、电话、可移动通讯装置、例如手机、照相机、电源插头、电子开关、电子插座、电力控制板、通讯连接器、通讯开关、汽车控制面板、汽车指示板，和下列物品的固定件：视镜、汽车照明灯、汽车保险杠、汽车仪表板、汽车蓬盖、发动机罩、发生器罩、电池罩、空气歧管、汽车胶管与连接管、拖拉机蓬盖、汽车仪表盘、拖拉机仪表盘、割草机外壳、草坪器具、办公设备、包括复印机，和下列物品的底座：复印机、小型家用电器、例如煮咖啡机、电熨斗、真空吸尘器、电扇、大型电器、例如电视机、DVD 播放机、电冰箱、洗衣机、和干衣机；或者是下列物品的零件：计算机、计算机显示器、键盘、打

印机、传真机、电话、可移动通讯装置、例如手机、照相机、电源插头、电子开关、电子插座、电力控制板、通讯连接器、通讯开关、汽车控制面板、汽车指示板，和下列物品的固定件：镜子、汽车照明灯、汽车保险杠、汽车仪表板、汽车蓬盖、发动机罩、发生器罩、电池罩、空气歧管、汽车胶管与连接管、拖拉机蓬盖、汽车仪表盘、拖拉机仪表盘、割草机外壳、草坪器具、办公设备、包括复印机，和下列物品的底座：复印机、小型家用电器、例如煮咖啡机、电熨斗、真空吸尘器、电扇、大型电器、例如电视机、DVD 播放机、电冰箱、洗衣机、和干衣机。

22. 一种高流动性热塑性组合物，其中包括：

(a) 50-99 重量%聚碳酸酯或者聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯混合物的主体聚合物；

(b) 1-20 重量%流动改性聚合物，其中含有至少一种乙烯基芳香基单体和至少一种（甲基）丙烯酸酯单体，该改性聚合物具有小于 15,000 的平均分子量，其中改性聚合物具有 30-99 重量%的至少一种乙烯基芳香单体和 1-70%重量%的至少一种（甲基）丙烯酸酯单体，

其中所述组合物是以流动改性聚合物与主体聚合物之间相对能量差小于 2.2 为特征的。

23. 由权利要求 22 的高流动性热塑性组合物制备的模型制品。

24. 一种增加主体聚物流速的方法，其中包括将主体聚合物与平均分子量小于 15,000 的流动改性聚合物相混合，流动改性聚合物包括至少一种乙烯基芳香单体和至少一种（甲基）丙烯酸酯单体，其中所述组合物是以流动改性聚合物与主体聚合物之间相对能量差小于 2.2 为特征的。

25. 权利要求 24 的方法，其中主体聚合物选自聚碳酸酯、聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯混合物、聚酰胺、聚酯、聚苯醚、透明的 ABS 树脂及其混合物。

26. 权利要求 24 的方法，其中主体聚合物是聚碳酸酯。

27. 权利要求 24 的方法，其中主体聚合物是聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯混合物。

28. 一种加工高流动性热塑性组合物的方法，其中包括：

(a) 将主体聚合物与平均分子量小于 15,000 的流动改性聚合物相混合，从而生成流动改性热塑性组合物，流动改性聚合物包括至少一种乙烯基芳香单体和至少一种（甲基）丙烯酸酯单体，其中所述组合物是以流动改性聚合物与主体聚合物之间相对能量差小于 2.2 为特征的；

(b) 将流动改性热塑性组合物模压成型，其中混合与模压步骤具有 350℃ 的最高加工温度，并且在最高加工温度下流动改性聚合物重量损失小于 10%。

29. 权利要求 28 的方法，其中最高加工温度至少是 180℃。

30. 权利要求 29 的方法，其中最高加工温度是在 180—350℃。

31. 一种加工高流动性热塑性组合物的方法，其中包括：

(a) 将主体聚合物与平均分子量小于 15,000 的流动改性聚合物相混合，从而生成流动改性热塑性组合物，流动改性聚合物包括至少一种乙烯基芳香单体和至少一种（甲基）丙烯酸酯单体，其中所述组合物是以流动改性聚合物与主体聚合物之间相对能量差小于 2.2 为特征的；

(b) 在未出现额外出汁或者分层的条件下, 以超过 100,000 秒⁻¹ 的切变速率进行混合与模压步骤。

32. 权利要求 31 的方法, 其中模压过程中最大切变速率超过 300,000 秒⁻¹。

33. 权利要求 31 的方法, 其中模压过程中最大切变速率超过 500,000 秒⁻¹。

34. 按照权利要求 24 的方法制备的高流动性热塑性组合物。

35. 按照权利要求 28 的方法制备的高流动性热塑性组合物。

36. 按照权利要求 31 的方法制备的高流动性热塑性组合物。

高流动性工程热塑性组合物及其制品

相关申请的交叉引用

本正式申请要求 2002 年 12 月 10 日提交临时专利申请 No.60/432,269 的优先权。

发明领域

本发明涉及由热塑性聚合物与低分子量乙烯基芳香/(甲基)丙烯酸酯聚合改性剂制备的、模压成型应用的流动改性热塑性组合物及其制备方法。

发明背景

应用于各种工程用途的热塑性塑料与热塑性混合物应该表现出多种令人满意的物理特性,例如耐高温特性、高冲击强度、强可模压特性和强可加工特性,在某些情况下还包括良好的透明度。由于其刚度与相对高的软化温度,聚碳酸酯、聚酰胺、聚酯、聚醚以及其它工程热塑性塑料都是特别流行的成分。这些令人满意的机械特性与热学特性、以及其良好的电学特性使这些树脂广泛应用于各种领域的工程塑料中,其中包括电器设备外壳与汽车零件领域。然而,由于其相对较差的熔体流动特性,聚碳酸酯与其它工程塑料经常与一种或者多种附加的聚合物与添加剂相混合,以改进其熔体流动特性。总之,先前改进工程热塑性塑料熔体特性的尝试已经涉及,将更低温度熔化的物质与/或具有更低熔融粘度的廉价聚合物加入热塑性塑料。不幸的是,所得的混合物

通常表现出改进的熔体流动特性，但是牺牲了其它有价值的特性，例如冲击强度和耐热特性。这样的折衷无法令人接受，尤其是在使用模压热塑性材料制成具有高冲击强度与耐热特性薄层电器外壳的情况下。

因此，人们仍旧需要，在保证其它所需的物理特性条件下，例如保证强耐热特性与冲击强度的条件下，表现出改进可模压特性与可加工特性的热塑性组合物。

发明概述

本发明使用低分子量的乙烯基芳香/(甲基)丙烯酸酯聚合物，作为热塑性塑料和热塑性混合物的流动增强剂，从而提供在模压应用中具有改进可模压特性与流动特性、并保持冲击强度与耐热特性良好平衡的热塑性组合物。本发明组合物适用于模压不透明与透明的电子设备外壳、汽车零件、器械、和其它制品，特别是在模压过程中经受高切变速率的制品。通常的应用可以是大型模压部件或者具有薄壁的模式部件，例如手机、微型计算机、个人电脑 CPU 与监视器、以及其它电子装置的外壳，汽车控制与指示板、视镜、照明灯等的固定件。在不发生分层与添加剂渗出的情况下，在某些条件下不损害组合物透明度的情况下，本发明组合物保证了优秀的流动特性与可模压特性、优秀的外观以及强机械特性、热学特性和冲击特性。

本发明一方面提供了由主体聚合物与低分子量流动改性聚合物制成的高流动性热塑性组合物，其中流动改性聚合物具有小于 15,000 的平均分子量，并由至少一种（甲基）丙烯酸酯和任选的至少一种乙烯基芳香单体制成，在流动改性剂与主体聚合物之间的相对能量差小于 2.2。在优选的具体实施方式中相对能量差小于 1.75。此外，在优选具体实施方式中，流动改性剂的平均

分子量小于 10,000。更优选具体实施方式中,流动改性剂具有 5,000 平均分子量。

本发明另一方面提供了由流动改性聚合物与主体聚合物制成的高流动性热塑性组合物,其中主体聚合物选自聚碳酸酯、聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯混合物、聚酰胺、聚酯、聚苯醚、透明的 ABS 树脂及其组合。优选具体实施方式中,包括了聚碳酸酯主体聚合物或者聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯混合物。此外,主体聚合物还选自聚酰胺、聚(对苯二甲酸丁烯酯)、聚(对苯二甲酸丙烯酯)、聚(对苯二甲酸乙酯)、PETG、聚萘甲酸乙酯、聚苯醚及其组合。

主体聚合物占总重量的 50-99%,流动改性聚合物占总重量的 1-20%。

本发明另一方面提供了由流动改性聚合物与主体聚合物制成的高流动性聚合体组合物,其中流动改性聚合物由下列物质构成:(b1) 1-100% (甲基)丙烯酸单体,(b2) 0-99%至少一种乙烯基芳香单体,(b3) 0-99%能够与(b1)、(b2)共聚的另一种单体或者单体混合物。优选的具体实施方式中,包括一种由 1-70 重量%至少一种(甲基)丙烯酸单体和 30-99%至少一种乙烯基芳香单体构成的流动改性聚合物。

本发明另一方面提供了由流动改性聚合物与主体聚合物制成的高流动性聚合体组合物,其中所述组合物具有至少大于主体聚合物 5%的熔体流动指数。

本发明另一方面提供了由流动改性聚合物与主体聚合物制成的高流动性聚合体组合物,其中与主体聚合物切口冲击强度相比该组合物切口冲击强度减少量不超过 40%。

本发明另一方面提供了由流动改性聚合物与主体聚合物制成的高流动性聚合体组合物，其中与主体聚合物热偏差温度相比该组合物的热偏差温度减少量不超过 10℃。

本发明另一方面提供了由流动改性聚合物与主体聚合物制成的高流动性聚合体组合物，其中与主体聚合物的维卡氏软化温度相比该组合物的维卡氏软化温度减少量不超过 10℃。

本发明另一方面提供了由流动改性聚合物与主体聚合物制成的高流动性聚合体组合物，其中该组合物是与主体聚合物混浊度相比差别小于 1%的透明组合物。

本发明另一方面提供了由流动改性聚合物与主体聚合物制成的高流动性聚合体组合物，其中该组合物还含有至少一种添加剂，其中添加剂可以是抗冲改性剂、无机填料、颜料、染料、或者阻燃剂。

本发明另一方面提供了流动热塑性组合物，其中至少一种乙烯基芳香单体可以是苯乙烯或者苯乙烯衍生物，至少一种(甲基)丙烯酸酯单体可以选自甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸和马来酸酐。

本发明适当组合物的非限定实例包括 (A) 50-99%选自聚碳酸酯 (PCs)、聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(PC/ABS)混合物、聚酯和聚酯基混合物、聚酰胺和聚酰胺基混合物、聚苯醚 (PPE) 基混合物和透明的 ABS 的工程热塑性塑料；(B) 1-20%通过聚合 (b1) 1-100% (甲基) 丙烯酸单体、(b2) 0-99%至少一种乙烯基芳香单体和 (b3) 0-99%能够与 (b1)、(b2) 共聚的其它单体或者单体混合物获得的低分子量聚合物；(C) 0-20%抗冲改性剂；

(D) 0-50%无机填料或者增强剂；(E) 0-10%适当的颜料或者染料；(F) 0-25%阻燃剂或者阻燃剂的混合物。

本发明另一方面提供了一种增加主体聚物流速的方法，其中包括将主体聚合物与平均分子量 (M_w) 小于 15,000 的流动改性聚合物相混合。此外，流动改性聚合物是由至少一种(甲基)丙烯酸酯单体和任选至少一种乙烯基芳香单体构成，并且流动改性剂与主体聚合物之间的相对能量差小于 2.2。

本发明另一方面提供了由高流动性组合物制备的模型制品，其中该高流动性组合物是由主体聚合物与流动改性聚合物制备而成。

本发明另一方面提供了制备模型制品的方法，其中模型制品可以是汽车零件或者电器设备外壳。该制品还可以是下列物品的外壳：计算机、计算机显示器、键盘、打印机、传真机、电话、可移动通讯装置、例如手机、照相机、电源插头、电子开关、电子插座、电力控制板、通讯连接器、通讯开关、汽车控制面板、汽车指示板，和下列物品的固定件：视镜、汽车照明灯、汽车保险杠、汽车仪表板、汽车蓬盖、发动机罩、发生器罩、电池罩、空气歧管、汽车胶管与连接管、拖拉机蓬盖、汽车仪表盘、拖拉机仪表盘、割草机外壳、草坪器具、办公设备、包括复印机，和下列物品的底座：复印机、小型家用电器、例如煮咖啡机、电熨斗、真空吸尘器、电扇、大型电器、例如电视机、DVD 播放机、电冰箱、洗衣机、和干衣机；或者是下列物品的零件：计算机、计算机显示器、键盘、打印机、传真机、电话、可移动通讯装置、例如手机、照相机、电源插头、电子开关、电子插座、电力控制板、通讯连接器、通讯开关、汽车控制面板、汽车指示板，和下列物品的固定件：镜子、汽车照明灯、汽车保险杠、汽车仪表板、汽车蓬盖、发动机罩、发生器罩、电池罩、空气歧管、汽车胶管

与连接管、拖拉机蓬盖、汽车仪表盘、拖拉机仪表盘、割草机外壳、草坪器具、办公设备、包括复印机，和下列物品的底座：复印机、小型家用电器、例如煮咖啡机、电熨斗、真空吸尘器、电扇、大型电器、例如电视机、DVD 播放机、电冰箱、洗衣机、和干衣机。

本发明另一方面提供了含有主体聚合物与低分子量流动改性聚合物的高流动性热塑性组合物，其中流动改性聚合物基本不含有丙烯腈。

本发明另一方面提供了一种增加主体聚物流速的方法，其中包括将主体聚合物与平均分子量小于 15,000 的流动改性聚合物相混合，流动改性聚合物包括至少一种乙烯基芳香单体和至少一种（甲基）丙烯酸酯单体，其中所述组合物是以流动改性聚合物与主体聚合物之间相对能量差（R.E.D）小于 2.2 为特征的。

本发明另一方面提供了一种加工高流动性工程热塑性组合物的方法，其中包括：将主体聚合物与低分子量的流动改性聚合物相混合，从而生成流动改性热塑性组合物，流动改性聚合物包括至少一种（甲基）丙烯酸酯单体和任选至少一种乙烯基芳香单体；再将流动改性热塑性组合物模压成型，其中混合与模压步骤具有最高的加工温度，并且在最高加工温度下流动改性聚合物重量损失小于 10%。在本发明方法的各种具体实施方式中，流动改性聚合物的平均分子量小于 15,000，并且最高加工温度至少是 180℃。

本发明另一方面提供了一种加工高流动性热塑性组合物的方法，其中包括：将主体聚合物与平均分子量小于 15,000 的流动改性聚合物相混合，从而生成流动改性热塑性组合物，流动改性聚合物包括至少一种乙烯基芳香单体和至少一种（甲基）丙烯

酸酯单体，其中所述组合物是以流动改性聚合物与主体聚合物之间相对能量差(R.E.D)小于2.2为特征的；将流动改性热塑性组合物模压成型，其中混合与模压步骤具有达到350℃的最高加工温度，并且在最高加工温度下流动改性聚合物重量损失小于10%。优选的是，最高加工温度应当在180℃以上。

本发明另一方面提供了一种制备高流动性热塑性组合物的方法，其中以超过100,000 秒⁻¹的切变速率进行混合与模压步骤。此外，本发明方法还可以在超过300,000 秒⁻¹或者500,000 秒⁻¹的切变速率下实施。

发明详述

本发明的第一方面提供了由主体聚合物混合低分子量乙烯基芳香/(甲基)丙烯酸酯流动改性聚合物制备的高流动性热塑性组合物。

本发明是基于发明者的下述发现：低平均分子量的乙烯基芳香/(甲基)丙烯酸酯树脂可以用做工程热塑性组合物的流动增强剂，获得了在注射模塑应用中具有改进可模压特性（亦称可流动特性）的此类组合物，特别是经受极高切变速率的组合物。其中包括大于10,000 秒⁻¹的极高切变速率。极高切变速率还包括大于50,000 秒⁻¹的切变速率、大于100,000 秒⁻¹的切变速率、大于200,000 秒⁻¹的切变速率、大于300,000 秒⁻¹的切变速率、大于400,000 秒⁻¹的切变速率、大于500,000 秒⁻¹的切变速率、和大于1,000,000 秒⁻¹的切变速率。不存在分层、添加剂渗出或者浮散等问题或者应用时不损害透明度的条件下，由改性的热塑性塑料制成的模型制品在冲击强度、机械特性、耐热特性之间保持了良好的平衡。

在不丧失令人满意的机械特性、冲击强度和热学特性之间平衡的条件下，并且当需要时不损害透明度的条件下，本发明热塑性组合物可以用做薄壁的电子设备外壳和汽车零件。此外，模压薄壁零件或者大型复杂部件需要使其粘度最小化，因此，通过应用极端的温度条件，获得模压过程中的切变速率。与其它现有的流动改性剂相比，本发明流动改性剂提供了在特定温度下熔融粘度低得多的配方。这种情况在模压过程中提供了降低的切变速率与应力，并/或允许在更低温度下模压成型，因此，节省了能量成本。

尽管不希望本发明受限于任何特殊理论，发明者认为，流动改性剂（FMs）的优良表现可以解释为，相对于主体聚合物其具有极高的相容性和/或互溶性。在本发明中通过最优化流动改性剂与主体聚合物分子间的相互作用，控制相容性和/或互溶性。这些相互作用不限于此地包括范德华力，其中包括伦敦分散力和偶极子—偶极子间的相互作用力，和/或氢键结合。流动改性剂具有对应于特定主体聚合物与适当低分子量单体的适当强分子间相互作用的结合，从而解决了相容性最优化问题。人们认定，流动改性剂与主体聚合物的强相容性可以使流动效果最大化，使组合物的熔融粘度最小化，并且使其对热学特性、机械特性、冲击特性的副作用最小化。还有可能的是，在高温和高切变速率模压成型的过程中，强相容性阻止了分层、渗出、渗流以及其它相分离现象。人们还认为，强相容性是造成本发明透明组合物透明度强的原因，即使是在透明的主体聚合物与流动改性剂之间存在相当大折射率（RL）差异的情况下。

流动改性聚合物是通过将至少一种（甲基）丙烯酸酯单体与任选至少一种乙烯基芳香单体聚合而成的低分子量聚合物。低分子量流动改性聚合物可以是任何足以作为流动增强剂的低分子

量流动改性聚合物，在某些情况下对于所得热塑性组合物的机械特性基本不具有副作用，例如冲击强度与耐热特性。采用凝胶渗入色谱法测定，在本发明的各种具体实施方式中，流动改性剂是平均分子量小于 15,000 的聚合物。因此，低分子量的流动改性聚合物还包括平均分子量小于 10,000 的聚合物、平均分子量小于 9,000 的聚合物、平均分子量小于 8,000 的聚合物、平均分子量小于 7,000 的聚合物、平均分子量小于 6,000 的聚合物、平均分子量小于 5,000 的聚合物、平均分子量小于 4,000 的聚合物、平均分子量小于 3,000 的聚合物、平均分子量小于 2,000 的聚合物、平均分子量小于 1,000 的聚合物以及平均分子量小于 500 的聚合物。

除了具有低分子量外，由于其单体构成这些流动改性剂充分地主体聚合物相容。确定特定混合物相容性的一种方法是，计算流动改性剂与基质塑料之间溶解度参数的差值，参见《聚合物手册》第四版，第 675—688 页，和《汉森溶解度参数—用户手册》2000 年，第 1-13 页，C.M.Hansen,CRC Press，通过引述其内容合并于此。溶解度参数差值的定义是：

$$R_{ij}=[4(\delta_{Di}-\delta_{Dj})^2+(\delta_{Pi}-\delta_{Pj})^2+(\delta_{Hi}-\delta_{Hj})^2]^{0.5}$$

其中 i 指的是流动改性剂，j 指的是基质塑料， δ_D 指的是分散溶解度参数， δ_P 指的是极性溶解度参数， δ_H 指的是氢键结合溶解度参数。

总之，通过降低主体聚合物与流动改性剂之间溶解度参数的差值，可以最大化热塑性组合物的机械特性，最小化分层、浮散、出汁以及其它相分离类型问题的副作用。采用流动改性剂与基质塑料之间的相对能量差 (R.E.D.值)，可以很好地测定相容性，参

见《汉森溶解度参数—用户手册》2000年,第1-13页, C.M.Hansen, CRC Press。相对能量差值的定义如下:

$$R.E.D=R_{ij}/R_o$$

其中 R_o 是基质塑料的相互作用半径,参见《汉森溶解度参数—用户手册》2000年,第1-13页。总之,通过降低相对能量差值,可以最大化热塑性组合物的机械特性,最小化分层、浮散、出汁以及其它相分离类型问题的副作用。因此,在各种具体实施方式中,本发明组合物具有小于大约2.2的相对能量差值。优选的是,相对能量差值小于1.75。这种情况包括相对能量差值小于大约1.0、相对能量差值小于大约0.8、相对能量差值小于大约0.6、或者相对能量差值小于大约0.5的具体实施方式。

与未改性主体聚合物的熔体流动指数相比,通过改性主体聚合物(即主体聚合物加上流动改性聚合物)的熔体流动指数(MFI)增长,显示出改性热塑性组合物的改进流动特性。熔体流动指数提供了在特定温度与负载下热塑性塑料通过孔板挤压速率的测定值。测定MFI的ASTM D-1238实验提供了测定特定样品熔体流动指数的常用标准实验。尽管加入主体聚合物的流动改性剂用量基于多种原因而改变,例如基质塑料与流动改性剂本性和最终产品的目标应用,但是在本发明具体实施方式中,如ASTMD-1238实验所测,与未改性的热塑性塑料相比流动改性剂的用量足以使改性热塑性塑料(即主体聚合物加上流动改性聚合物)的熔体流动指数至少增加5%。基于多种原因,例如基质塑料与流动改性剂本性和最终产品的目标应用,在各种具体实施方式中,高流动性热塑性组合物含有大约1-20重量%的流动改性聚合物。这样情况包括含有大约1-10重量%流动改性聚合物的组合物,还含有大约1-5重量%流动改性聚合物的组合物。

本发明流动改性剂的一个优点是，在不牺牲冲击强度或者耐热特性的条件下，可以提供改进的流动特性，由此获得改进的可加工特性。由改进热塑性组合物及其产品的强冲击强度证明了上述优点。材料的冲击强度只需要简单测定断裂此材料样品所需的能量值。测定冲击强度的ASTMD-256实验提供了测定切口试样冲击强度（即“切口冲击强度”）的常用标准实验。本发明改性热塑性塑料的切口冲击强度基于多种因素而变化，其中包括基质塑料与流动改性剂的本性，以及改性热塑性塑料的目标用途和加工条件。然而，本发明的一些具体实施方式中，与未经改性的主体聚合物相比，改性的主体聚合物和由其制备的组合物证实，其切口冲击强度变化小于-40%。按照ASTM D-256实验测定，这种情况包括抗冲击强度特性变化在-30%、-20%、-10%和0%的具体实施方式。在本发明的一些具体实施方式中，改性的主体聚合物以及由其制备的组合物证实，与未经改性的基质塑料相比，其切口冲击强度变化+40%。按照ASTM D-256实验测定，这种情况包括抗冲击强度特性变化在+30%、+20%、+10%和0%的具体实施方式。

采用组合物的热偏差温度（HDT）或者维卡氏软化温度（VST），可以测定改性热塑性组合物的耐热性。热偏差温度和维卡氏软化温度提供了，当重要材料样品经受挠曲负荷时，发生任意变形的温度测量值。用于热偏差温度与维卡氏软化温度的ASTM D-648实验提供了测定样品热偏差温度的常用标准实验。与切口冲击强度相同，本发明改性热塑性塑料的热偏差温度与维卡氏温度基于多种因素而变化，其中包括基质塑料与流动改性剂的本性，以及改性热塑性塑料的目标用途和加工条件。然而，在本发明的一些具体实施方式中，按照ASTM-648测定，与未经改性的主体聚合物相比，改性的主体聚合物和由其制备的组合物证实，其热偏差温度或者维卡氏软化温度变化小于-10℃。这种情

况包括,按照 ASTM D-648 测定,热偏差温度变化为 -7°C 、 -5°C 、 -2°C 和 0°C 的具体实施方式。在本发明的一些具体实施方式中,按照 ASTM-648 测定,与未经改性的主体聚合物相比,改性的主体聚合物证实,其热偏差温度或者维卡氏软化温度变化达到 $+10^{\circ}\text{C}$ 。这种情况包括,按照 ASTM D-648 测定,热偏差温度变化为 $+7^{\circ}\text{C}$ 、 $+5^{\circ}\text{C}$ 、 $+2^{\circ}\text{C}$ 和 0°C 的具体实施方式。

在某些应用中,需要提供透明的热塑性组合物。与当前应用的一些流动增加剂不同,本发明的流动增强剂没有显著降低透明热塑性主体聚合物的透明度,例如聚碳酸酯、透明的聚酯、和透明的 ABS 树脂。当向初始的透明工程热塑性塑料加入低分子量流动试剂时,可以获得高流动性的透明热塑性塑料。采用材料的混浊度,测定流动改性热塑性塑料的透明度。混浊度是,当光线通过透明材料时,对光散射度的测定。用于混浊度的 ASTM D-1003 实验提供了测定样品混浊度的常用标准实验。使用本发明流动改性剂混合透明的主体聚合物,可以获得高流动性透明热塑性组合物,如 ASTM-1003 实验所测,与未经改性的基质塑料相比,其混浊度变化小于 $+1.0\%$ 。这样的情况包括,如 ASTM D-1003 所测,其混浊度变化为 $+0.7\%$ 、 $+0.5\%$ 、 $+0.2\%$ 和 0% 的具体实施方式。这样的情况还包括,如 ASTM D-1003 所测,其混浊度变化为 -1.0% 、 -0.7% 、 -0.5% 、 -0.2% 和 0% 的具体实施方式。

主体聚合物可以是在模压成型应用中使用的任何工程热塑性塑料或者热塑性塑料的混合物。适合主体聚合物的实例不限于此地包括聚碳酸酯、聚酰胺、聚酯、聚苯醚、透明的 ABS 树脂。由于其优选的机械特性,聚碳酸酯或者聚碳酸酯与弹性接枝聚合物树脂的混合物,例如与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 的混合物,是特别适合的主体聚合物。

包含在本发明组合物中的聚碳酸酯主体聚合物可以是本领域公知的任何脂肪族或者芳香族均聚碳酸酯或者共聚碳酸酯。按照常规方法可以制备这些聚碳酸酯。适用于本发明组合物的热塑性芳香聚碳酸酯包括由二元酚与碳酸酯前体（例如碳酰氯或者碳酸酯化合物）反应常规制备的聚碳酸酯。适合的二元酚实例不限于此地包括二羟基联苯、重-（羟苯基）-烷、重-（羟苯基）-环烷、重-（羟苯基）-硫醚、重-（羟苯基）-醚、重-（羟苯基）-酮、重-（羟苯基）-亚砷、重-（羟苯基）-砷、 α ， α -重-（羟苯基）-二异丙基-苯，及其组合。

适合的二元酚具体实例不限于此地包括 2，2-重（4-羟苯基）丙烷（双酚 A），重（羟芳基）烷，例如重（4-羟苯基）甲烷、1，1-重（4-羟苯基）乙烷、2，2-重（4-羟苯基）丁烷、2，2-重（4-羟苯基）辛烷、2，2-重（4-羟苯基）苯甲烷、2，2-重（4-羟-1-甲苯基）丙烷、重（4-羟苯基）萘甲烷、1，1-重（4-羟基-叔丁苯基）丙烷、2，2-重（4-羟基-3，5-四甲基苯基）丙烷；重（羟芳基）环烷，例如 1，1-重（4-羟苯基）环戊烷、1，1-重（4-羟苯基）环己烷、1，1-重（4-羟苯基）-3，5，5-三甲基环己烷；二羟芳基醚，例如 4，4'-二羟苯基醚、4，4'-二羟基-3，3'-二甲基苯基醚；二羟基二芳基硫醚，例如 4，4'-二羟基二苯基硫醚、4，4'-二羟基-3，3'-二甲基二苯基硫醚；二羟基二芳基亚砷，例如 4，4'-二羟基二苯基亚砷；二羟基二芳基砷，例如 4，4'-二羟基二苯基砷、4，4'-二羟基-3，3'-二甲基二苯基砷；二羟基联苯，例如 4，4'-二羟基联苯。

用于聚碳酸酯/ABS 或者透明-ABS 主体聚合物的 ABS 树脂在本领域众所周知。通常，适用于主体聚合物的 ABS 树脂是通过将刚性接枝聚合物嫁接到二烯基橡胶上制备而成的。通常，ABS 树脂具有在基于丁二烯弹性体的间断弹性体相上、由苯乙烯与丙

烯腈单体制备的连续相。在这些树脂中，通常将苯乙烯/丙烯腈的共聚物与聚丁二烯接合，连接两相。然而，适用于本发明的 ABS 树脂范围还涵盖了除了苯乙烯外由单亚乙烯基芳香单体制成的弹性树脂、和不同于丙烯腈或者除了丙烯腈单体外由丙烯酸酯或者甲丙烯酸酯单体制成的弹性树脂。此外，二烯基橡胶不限于丁二烯橡胶。在聚碳酸酯/ABS 基质聚合混合物中聚碳酸酯与 ABS 的相对比例范围广泛，部分取决于此组合物的目标应用。在一具体实施方式中，聚碳酸酯/ABS 基质聚合混合物含有大约 95-50 重量%的聚碳酸酯和大约 5-50 重量%的 ABS。

当流动改性热塑性塑料应用于透明用途时，透明-ABS 特别适用于主体聚合物。常规的透明 ABS 树脂是在聚丁二烯存在下接枝-聚合甲丙烯酸甲酯 (MMA)、苯乙烯 (ST) 和丙烯腈 (AN) 制备而成的橡胶-增强树脂。由接枝聚合获得的甲丙烯酸甲酯/苯乙烯/丙烯腈三聚物表现出与聚丁二烯相近的折射率。

聚酰胺是适用本发明组合物的另一主体聚合物实例。聚酰胺 (PAs) 是众所周知并且商业可得。这些热塑性聚合物涵盖了在主聚合物链上含有重复酰胺基团的聚合物范围。各种聚酰胺的混合物、以及各种聚酰胺的共聚物也可以用做主体聚合物。采用多种公知的方法，可以获得聚酰胺，例如参见美国专利 2,071,250; 2,071,251; 2,130,523; 2,130,948; 2,241,322; 2,312,966; 和 2,512,606，其内容通过在此引述合并于本文。例如，尼龙-6 是己内酰胺的聚合产物。尼龙-6,6 是己二酸与 1,6-二氨基己烷的缩合产物。同样地，尼龙-4,6 是己二酸与 1,4-二氨基丁烷的缩合产物。除了己二酸外，制备尼龙其它有用的二酸包括壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、以及对苯二酸和异酞酸等。其它有用的二胺包括苯二甲撑二胺、二-(4-氨基苯基)甲烷、二-(4-氨基环己基)甲烷; 2,2-二-(4-氨基苯基)丙烷、2,2-二-(4-

氨基环己基)丙烷、以及其它。还可以使用己内酰胺与二酸与二胺的共聚物。适合本发明使用的聚酰胺实例不限于此地包括公称为 PA6、PA6, 6; PA6, 12; PA11; PA12; 和 PA6, 9 的聚酰胺。

聚酯也可以用做本发明组合物的主体聚合物。聚酯在本领域中众所周知, 并且包括通过将羟基羧酸或者二羧酸与二羟基化合物聚缩合产生的多种聚合物。适用于本发明的聚酯是热塑性聚酯, 并且包括在聚合物主链上含有重复羧酸酯基团的所有杂链大分子化合物。各种聚酯的混合物以及各种聚酯的共聚物也可以用做主体聚合物。适合聚酯实例不限于此地包括聚(对苯二酸丁烯酯)(PBT)、聚(对苯二酸乙烯酯)(PET)、PETG、聚(对苯二酸乙烯基-共聚-环己基二甲醇酯)、非晶体聚酯、聚萘甲酸乙烯酯(PEN)、和聚(对苯二酸丙烯酯)(PPT)。

聚苯醚也适合用做本发明组合物的主体聚合物。名词“聚苯醚树脂”包括未经取代的聚苯醚共聚物、和芳香环发生取代的取代聚苯醚共聚物, 及其混合物。各种聚苯醚混合物以及各种聚苯醚共聚物也可用做主体聚合物。聚苯氧基(PPO)是聚苯醚一个未经限定的实例。

上文所述的两个或者多个热塑性聚合物的混合物或者上述热塑性聚合物与其它聚合物的混合物也可以用做主体聚合物。适合混合物的实例包括聚碳酸酯/聚酯混合物, 例如聚碳酸酯/对苯二酸丁烯酯、聚碳酸酯/对苯二酸乙烯酯混合物、聚丙烯酸酯与聚苯乙烯的混合物, 含有聚烯烃或 ABS 树脂的混合物, 例如聚酰胺/ABS 和聚酰胺和聚烯烃, 例如聚乙烯、或者聚丙烯, 和聚苯醚与聚苯乙烯(包括强冲击聚苯乙烯)、或者聚酰胺。当主体聚合物自身是两种或者多种聚合物的混合物时, 整个说明书中所述的重量百分比针对的是多种聚合物混合物的总重量。

本发明的流动改性剂可以是低分子量的聚合物和将至少一种(甲基)丙烯酸酯单体与任选至少一种乙烯基芳香单体聚合制备而成的共聚物。如文中所用,名词“(甲基)丙烯酸酯”指的是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体。应当注意的是,尽管一些主体聚合物,特别含有接枝聚合物树脂(例如ABS)的主体聚合物,自身同时含有乙烯基芳香单体与(甲基)丙烯酸酯单体,低分子量流动改性剂仍旧是本发明组合物的独特成份。特别是,流动改性剂不是二烯基接枝聚合物或者其它橡胶基聚合物。

在本发明的一些具体实施方式中,流动改性聚合物仅含有(甲基)丙烯酸酯单体。在其它具体实施方式中,流动改性聚合物含有大约1-99重量%的(甲基)丙烯酸酯单体和大约99-1重量%的乙烯基芳香单体。这种情况还包括含有大约1-70重量%(甲基)丙烯酸酯单体和大约30-99重量%乙烯基芳香单体的具体实施方式,还包括含有大约1-80重量%(甲基)丙烯酸酯单体和大约20-99重量%乙烯基芳香单体的具体实施方式。在一些具体实施方式中,流动改性聚合物还含有大约0-99重量%、能够聚合(甲基)丙烯酸酯单体和/或乙烯基芳香单体的、至少一种其它单体或者其它单体的混合物。这种情况包括含有大约1-70重量%、能够聚合(甲基)丙烯酸酯单体和/或乙烯基芳香单体的、至少一种其它单体或者其它单体混合物的具体实施方式。

代表性(甲基)丙烯酸酯单体包括官能与非官能单体。适合的丙烯酸酯单体与甲基丙烯酸酯单体不限于此地包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸异冰片基酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸2-乙基丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸甲基环己基酯、丙烯酸环戊酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯

酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基丁酯、甲基丙烯酸甲基环己酯、甲基丙烯酸肉桂基酯、甲基丙烯酸巴豆基酯、甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸环戊基酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸异冰片基酯。本发明使用的环氧官能团（甲基）丙烯酸酯单体包括丙烯酸酯类和（甲基）丙烯酸酯类。这些单体实例不限于此地包括含有 1, 2-环氧基团的单体，例如丙烯酸缩水甘油基酯、甲基丙烯酸缩水甘油基酯。环氧官能团单体甲基丙烯酸缩水甘油基酯是特别适合的单体。酸官能团单体的实例不限于此地包括丙烯酸和甲基丙烯酸。羟基官能团单体的实例不限于此地包括丙烯酸羟乙酯（HEA）和甲基丙烯酸羟乙酯（HEMA）。胺官能团单体的实例不限于此地包括甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯（DMAEMA）和丙烯酸二甲基氨基乙酯（DMAEA）。

乙烯基芳香单体包括苯乙烯及其衍生物，例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、3, 4-二甲基苯乙烯、邻-和对-二乙烯基苯、 α -氯苯乙烯、对-氯苯乙烯、2, 4-二氯苯乙烯、和对-氯- α -甲基苯乙烯、邻，间或对-溴苯乙烯、和二溴苯乙烯。乙烯基甲苯是适用于流动改性剂的芳香单体另一实例。

除了乙烯基芳香单体和（甲基）丙烯酸酯单体外，改性聚合物可以含有能够与芳香乙烯基单体和甲基丙烯酸酯单体共聚的其它单体。这些其它单体不限于此地包括马来酸酐、马来酸及其单酯和二酯、延胡索酸及其单酯和二酯、乙酸乙烯酯和乙烯醇酯、 α -烯烃和二烯烃单体、氯乙烯、丙烯腈。

在本发明的各种具体实施方式中，改性聚合物不含有腈或者丙烯腈单体。这是有益的，因为一些腈和丙烯腈单体具有毒性。

除了主体聚合物和改性聚合物外，高流动性热塑性组合物可以任意含有其它添加剂，例如抗冲改性剂、无机或者矿物填料、增强剂、颜料、染料和阻燃剂。

用于热塑性组合物的抗冲改性剂在本领域众所周知，并且商业可得。抗冲改性剂的实例包括热塑性弹性体基改性剂，其中包括丙烯酸抗冲改性剂，例如甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯（MBS）抗冲改性剂、苯乙烯-丁二烯（SB）抗冲改性剂、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯（SBS）抗冲改性剂、和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯（SIS）抗冲改性剂。

在热塑性组合物中使用的无机和矿物填料和增强剂在本领域中众所周知。通常，这些材料添加到热塑性树脂中，例如聚碳酸酯树脂，目的在于增强热塑性组合物的机械特性和/或耐久性。上述实例不限于此地包括玻璃纤维、碳纤维、玻璃珠、碳黑、硫酸钙、碳酸钙、硅酸钙、氧化钛、板岩粉、石棉、滑石粉、粘土云母石和石英粉。此外，可以使用任何上述材料的混合物。

用于热塑性组合物的各种阻燃剂也是众所周知。或许最常用的阻燃剂是磷酸酯和磷酸酯基阻燃剂。现有技术中公知的阻燃剂实例包括有机磷酸酯，例如磷酸三苯基酯、磷酸三（邻甲苯酯）、磷酸联苯甲苯酯、磷酸间苯二酚联苯酯和各种其它低聚磷酸酯。还可以将四氟乙烯聚合物与此类磷酸酯结合使用，从而获得阻燃性。这类的一些磷基阻燃剂偶尔可以用做流动增强剂。不幸的是，尽管磷酸酯基阻燃剂可以改进阻燃性与流动性，但是在高负载下这些阻燃剂还会对热塑性组合物的冲击强度与耐热性产生副作用。因此，与现有技术的组合物相比，本发明组合物的一个优点是，使用文中所述的流动改性剂，在不牺牲阻燃性、冲击强度或者耐热性的条件下，减少磷酸酯阻燃剂的用量。

本发明流动阻燃剂的另一个优点是，它们是燃烧中性，也就是既不改进也不降低组合物的阻燃性。本发明流动阻燃剂的另一个优点是，在 UL-94 实验中阻燃剂未增加滴液量，即使是用于最高流动性的组合物。因此，流动改性剂可以用于阻燃剂组合物或者未阻燃剂组合物。

本发明流动改性热塑性塑料很好地适用于各种应用。由热塑性塑料制备的产品实例不限于此地包括电子设备与办公设备的外壳，例如计算机、监视器、键盘、打印机、传真机、电话、笔记本和手持计算机、照相机、电源插头、电源开关和控制器、通讯连接器和开关。此外，本发明组合物可以用于制备汽车工业中各种零件，其中包括控制与指示板、视镜、指示灯、汽车保险杠和仪表板、拖拉机蓬盖和面板、割草机外壳、草坪与花园机械外壳，和各种其它大型结构部件。

本发明另一方面提供了增加主体聚合物流动性的方法，其中包括将主体聚合物与流动改性聚合物混合。而且，改性聚合物是由至少一种（甲基）丙烯酸单体与任选至少一种乙烯基芳香单体制备而成的。适合的主体聚合物与流动改性聚合物将在下文中详细描述。

按照本领域标准的公知技术，可以制备低分子量流动改性聚合物。这种技术不限于此地包括连续整体聚合法、批次和半批次聚合法。很好地适合低分子量流动改性聚合物的制备方法参见美国专利 6,605,681，其全部内容通过在此引述合并于本文。简要地讲，本方法涉及将至少一种（甲基）丙烯酸酯单体、任选至少一种乙烯基芳香单体、和能够与乙烯基芳香单体、（甲基）丙烯酸酯单体聚合的任选一种或者多种其它单体连续加入反应器。加入反应器的单体比例可以与加入上述流动改性聚合物的比例相同。因此，可以只将（甲基）丙烯酸酯单体加入反应器。此外，

可以将大约 1-99 重量%的(甲基)丙烯酸酯单体和大约 99-1 重量%的乙烯基芳香单体加入反应器。这种情况包括将大约 1-70 重量%的(甲基)丙烯酸酯单体和大约 30-99 重量%的乙烯基芳香单体加入反应器的具体实施方式,并且还包括将大约 1-80 重量%的(甲基)丙烯酸酯单体和大约 20-99 重量%的乙烯基芳香单体加入反应器的具体实施方式。在一些具体实施方式中,可以将大约 0—99 重量%能够将(甲基)丙烯酸酯单体与/或乙烯基芳香单体聚合的至少一种其它单体或者其它单体混合物加入反应器。这种情况包括将大约 1—70 重量%能够将(甲基)丙烯酸酯单体与/或乙烯基芳香单体聚合的至少一种其它单体或者其它单体混合物加入反应器的具体实施方式。

还可以将任选至少一种游离基聚合引发剂和/或一种或者多种溶剂加入反应器。适合的引发剂和溶剂实例参见美国专利 6,605,681。简要地讲,适合实施本发明方法的引发剂是一级反应中热降解为自由基的化合物,尽管并不作为临界因素。适合的引发剂包括在大于等于 90℃的条件下自由基降解过程中半衰期大约 1 个小时的引发剂,还包括在大于等于 100℃的条件下自由基降解过程中半衰期大约 10 个小时的引发剂。还可以使用在明显小于 100℃的条件下半衰期大约 10 小时的其它引发剂。适合的引发剂可以是,例如脂肪族偶氮化合物,例如 1-叔戊基偶氮-1-氰基环己烷、偶氮-重-异丁腈和 1-叔丁基偶氮-氰基环己烷、2,2'-偶氮-重-(2-甲基)丁腈和过氧化物、氢过氧化物,例如过辛酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、过氧化二异丙苯基、过氧化二叔丁基、氢过氧化叔丁基、氢过氧化异丙苯、过氧化二叔戊基等。此外,二-过氧化物引发剂可以单独使用,或者与其它引发剂结合使用。这样的二-过氧化物引发剂不限于此地包括 1,4-重-(叔丁基-过氧化碳)环己烷、1,2-二(过氧化叔丁基)环己烷、和 2,5-二

(过氧化叔丁基)己炔-3, 以及本领域公知的其它相似引发剂。引发剂过氧化二-叔丁基和过氧化二-叔戊基特别适用于本发明。

引发剂可以与单体一同加入。可以加入任何适当用量的引发剂, 但是优选的是, 加入引发剂总量可以是大约 0.0005-0.06 摩尔引发剂/1 摩尔进料单体。为了实现此目的, 引发剂可以与单体混合进料, 或者单独进料。

溶剂可以与单体共同加入反应器, 或者单独进料。溶剂可以本领域公知的任何溶剂, 其中包括在文中所述连续反应的高温下不与环氧官能团丙烯酸单体上环氧官能团起反应的溶剂。选择适合的溶剂, 可以减少本发明连续高温反应中凝胶颗粒的生成。这类溶剂不限于此地包括二甲苯、甲苯、乙基苯、芳香剂-100Q、芳香剂-150Q、芳香剂-200Q (所有芳香剂由 Exxon 提供)、丙酮、甲乙基酮、甲戊基酮、甲异丁基酮、正-甲基-吡咯酮及其组合。当使用溶剂时, 考虑到反应器条件与进料单体, 可以加入任何所需用量的溶剂。基于单体总重量, 在一具体实施方式中一种或者多种溶剂用量可以达到 40 重量%, 在某些具体实施方式中可以达到 15%。

在有效温度下将反应器保持有效周期, 从而使单体聚合, 由单体生成聚合产物。

本发明的连续工艺保证了反应器内短暂的停留时间。停留时间通常小于 1 小时, 一些情况小于 15 分钟。在另一具体实施方式中, 停留时间通常小于 30 分钟, 并且可以小于 20 分钟。

可以连续方式使用本领域公知的任何类型反应器, 实施本发明方法。这类反应器不限于此地包括连续搅拌槽反应器

(“CSTRs”)、管式反应器、环管反应器、压出式反应器，或者适合连续操作的任何反应器。

经发现，适合实施本发明方法的连续搅拌槽反应器类型是配有冷却旋管和/或冷却套管的槽式反应器，该冷却旋管和/或冷却套管足以去除聚合产生的任何热量，并且不升高连续进料单体组合物的温度，从而保证反应器内设定的聚合温度。这类的连续搅拌槽反应器可以配备至少一个、通常多个搅拌器，从而获得充分混合的反应区域。这类的连续搅拌槽反应器可以在各种填充水平、从 20—100% 充满（液式充满反应器 LFR）条件下进行操作。在一具体实施方式中，反应器填充超过 50%，但是不到 100% 充满。在另一具体实施方式中，反应器达到 100% 液体充满。

本发明低分子量流动改性聚合物具有高热稳定性。因此，与其它流动改性剂相比，在更高温度下加工本发明的聚合物是可行的。本发明流动改性剂的高热稳定性涉及下述事实：本发明方法是在高温条件下连续进行的。在一具体实施方式中，温度范围在大约 180—350℃，这种情况包括温度范围在大约 190—325℃ 的具体实施方式，还包括温度范围在大约 200—300℃ 的具体实施方式。在另一具体实施方式中，温度范围在大约 200—275℃。由于高温合成，当应用在相似温度范围内加工工程热塑性组合物的混合与模压成型步骤中，本发明流动改性剂表现出高热稳定性。相反的是，在上述条件下现有的其它流动改性剂会发生降解并生成气体。

采用热重量分析（TGA）测定流动改性剂的热稳定性。热重量分析监测的是作为温度函数的聚合样品重量损失。在各种具体实施方式中，本发明流动改性剂是以在加工改性热塑性组合物的最高加工温度下重量损失小于 10% 为特征的。这种情况包括流动改性剂重量损失小于 5% 的具体实施方式，还包括在改性热塑性

组合物的最高加工温度下流动改性剂重量损失小于 3%的具体实施方式。在一些具体实施方式中，在改性热塑性组合物的最高加工温度下流动改性剂重量损失小于 1%。在一些具体实施方式中，在改性热塑性组合物的最高加工温度下测定出流动改性剂重量损失为 0%。

按照任何常规技术，可以混合主体聚合物、流动改性剂、和任何任选的成分。例如，可以在混合与配料装置中混合各种成分，其中不限于此地包括单或者双螺杆挤压机、两辊混炼机、带式搅拌机或者联合搅拌机。可以采用各种公知的模压成型技术，模压本发明热塑性组合物，例如注射模压成型法、吹塑成型法、压缩模塑法和挤压模塑法。在一些情况下，在加工流动改性热塑性组合物的过程中实现的最高加工温度至少是 180℃，在一些情况下，可以达到大约 180—350℃。这种情况包括实现的最高加工温度至少是 190℃的情况，在一些情况下最高加工温度范围在大约 190—325℃。在其它具体实施方式中，最高加工温度至少是 200℃，最高加工温度范围可以是大约 200-300℃，甚至是大约 200—275℃。

参照下述非限定实例进一步对本发明进行说明。

具体实施方式

实施例

除非另做说明，在下述内容中所有示范性混合都是在以 250 转数/分钟的 Leistritz 40 毫米双螺旋联合旋转式挤压机中完成的。在配有 28 毫米注射螺杆和 Procan II 加工监视系统、50 公吨合模力的 Boy50 注射模塑机中，完成 ASTM 实验样品的注射模压成型。在混合之前并且在注射模压成型之前，按照《热塑性塑料制

备规范》分别干燥所有热塑性塑料和混合物。在模压成型以前湿度水平保持在 0.05% (重量/重量)。

I. 高流动性聚碳酸酯组合物

流动改性剂 I 的制备:

为了提供注射模压成型应用的高流动性聚碳酸酯配方, 设计下文标记为 FM A-D 的四种不同苯乙烯-丙烯酸流动改性剂, 然后, 按照美国专利 6, 605, 681 的内容, 在 2 加仑自由基连续聚合反应器系统中制备, 所述专利全部内容通过在此引述合并于本文。特定合成条件与特征参数汇集于下表 1。下文所用缩写定义如下: STY=苯乙烯, BMA=甲基丙烯酸丁酯, MMA=甲基丙烯酸甲酯, GMA=甲基丙烯酸缩水甘油基酯, BA=丙烯酸丁酯, DTBP=过氧化二叔丁基, A-100=芳香剂 100 (Exxon)。

表 1. 流动改性剂的制备 I

	流动改 性剂 A	流动改 性剂 B	流动改 性剂 C	流动改 性剂 D
单体进料组合物(单体进料%)				
苯乙烯	100	80	94.4	20
甲基丙烯酸丁酯	---	---	---	---
甲基丙烯酸甲酯	---	20	---	---
甲基丙烯酸缩水甘油酯	---	---	5.6	---
丙烯酸丁酯	---	---	---	80
其它成分(总混合物%)				
芳香剂 100	---	8	8	12.8

过氧化二叔丁基	0.5	2	2	0.2
反应条件				
反应温度 (°C)	273	232	240	199
停留时间 (分钟)	12	12	12	12
流动改性剂特征				
Mn ^a	1,400	1,390	1,480	4,000
Mw ^a	2,900	2,670	2,870	15,200
PDI=Mw/Mn	2.07	1.92	1.94	3.80
Tg ^b	56	47	54	-35
RED# ^c	0.91	0.86	0.88	0.79
折射率 ^d	1.592	1.571	1.588	1.491

a)基于 PS 标准的凝胶渗透色谱法 (GPC)。

b)差示扫描量热法 (DSC) @10°C/分钟 (中点)。

c)按照《Hansen 溶解度参数》-用户手册 2000 年第 1—13 页 (CM Hansen,CRC Press),计算出的流动改性剂与聚碳酸酯的相对能量差。

d)聚碳酸酯的折射率=1.586, 注意 FM A-D 具有不同的折射率。

实施例 1. 透明聚碳酸酯注射模压成型应用的增高流动性配方

为了获得增强的流动配方,先配制 97 份聚碳酸酯(Lexan 141 G.E 塑料 (GEP)) 并干燥搅拌, 然后, 在 260-290°C 下与 3 份本发明的流动改性剂 A、B、C 混合。在保持注射模型挤压机喷管

与喷嘴的温度为 275-280℃、注射压力为 9.31Mpa、模型温度控制在 88℃的条件下，将该配方注射模压生成 ASTM 实验样品。与未经改性的塑料相比，所得产品表现出可模压性、冲击强度、HDT、机械特性与透明度的显著平衡。尽管聚碳酸酯与本发明流动改性剂的折射率不匹配，但是模压产品获得了高透明度；上述事实表明，以低相对能量差值为原因的、流动改性剂具有对应聚碳酸酯的高互溶性。这些混合物可以用于需要透明度并涉及高切变速率（薄壁或者大部件）的注射模压成型应用，例如手机外壳和其它电子设备外壳。对比结果汇集于下表 2 中。

表 2. 评价透明聚碳酸酯配方中的流动改性剂

	方法	单位	Lexa n-141 对照	流 动 改 性 剂 A	流 动 改 性 剂 B	流 动 改 性 剂 C
改性剂含量（混合物中重量%）			0	3	3	3
熔体流动指数(300℃/1.2 千克)	ASTM D1238	(克 /10 分钟)	11.6	15.5	14.3	15.0
熔体流动指数增长量（%对应对照）	ASTM D1238	%	---	33.6	23.3	29.3
热 偏 差 温 度 (1.8Ma)	ASTM D648	℃	130.5	126.2	126.0	124.5
切 口 冲 击 强 度 (3.2mm)	ASTM D256	J/m	934	763	779	801
抗张强度(生成量)	ASTM D638	MPa	62.1	64.5	65.4	65.7

伸长率 (生成量)	ASTM D638	%	7.0	6.9	7.2	6.6
伸长率 (断裂)	ASTM D638	%	195	161	194	181
挠曲强度	ASTM D790	MPa	91.0	87.6	88.3	90.3
挠曲模量	ASTM D790	MPa	2,200	2,130	2,110	2,130
杨氏系数	ASTM D638	MPa	1,485	1,565	1,430	1,660
混浊度 (未经抛光的样品) (未老化)	ASTM D1003	%	7.4	7.3	6.9	7.3
混浊度 (未经抛光的样品) (120℃下老化 500 小时)	ASTM D1003	%	8.8	8.8	5.2	6.6

实施例 2. 薄壁部件不透明聚碳酸酯注射模压成型应用的增高流动性与抗冲击配方

为了制备使薄壁模型表现出色流动性与抗冲击性的增高流动性聚碳酸酯配方, 将 100 份聚碳酸酯 (来自 GEP 的 Lexan EXL 1414) 与 3 份本发明的流动改性剂 D、5 份甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯 (MBS) 丙烯酸抗击改性剂 (Rohm&Haas Company, Philadelphia, PA)、4 份二氧化钛干燥搅拌。在 250—270℃ 内混合所得的配方。然后, 在极高的切变速率、90% 注射速度、8.2MPa 注射压力、280—305℃ 的条件下, 将所得混合物与未经改性的对照注射模压成 5x5x1 毫米的径向流动模型。在未出现分层与出汁迹象的同时, 上述模型制品表现了出色的可模压性与抗冲击性。这些化合物可用于涉及高切变速率的注射模压成型应用, 例如电

子设备的外壳，其中高切变速率需要强抗冲击特性与强抗皱性。
对比结果汇集在下表 3 中。

表 3. 评价薄壁聚碳酸酯配方中的流动改性剂

	方法	单位	对照	配方实例 2
改性剂含量(%对照)			0	3
垂重冲击强度实验 (特定重量 5 个样品)	ASTM D302	8lbf	全部失败 ^a	全部成功 ^b
垂重冲击强度实验 (特定重量 5 个样品)	ASTM D302	25lbf	全部失败 ^a	全部成功 ^b

a)失败=薄壁实验样品断裂

b)成功=薄壁实验样品凹陷未断裂

II 高流动性 PC/ABS 混合组合物

制备流动改性剂 II:

为了提供注射模压成型应用的高流动性 PC/ABS 配方，设计下文标记为 FM E-H 的四种不同苯乙烯-丙烯酸流动改性剂，然后，按照美国专利 6,605,681 的内容，在 2 加仑自由基连续聚合反应器系统中制备。特定合成条件与特征参数汇集于下表 4。下文所用缩写定义如下：STY=苯乙烯，BMA=甲基丙烯酸丁酯，BA=丙烯酸丁酯，AMS=α-甲基苯乙烯，AA=丙烯酸，MAH=马来酸酐，DTBP=过氧化二叔丁基，A-100=芳香剂 100 (Exxon)，MAK=甲戊基酮。

表 4. 流动改性剂的制备 II

	流动改 性剂 A	流动改 性剂 B	流动改 性剂 C	流动改 性剂 D
单体进料组合物(单体进料%)				
苯乙烯	71.3	79.3	79.6	80.0
甲基丙烯酸丁酯	---	10.6	15.9	---
丙烯酸丁酯	9.3	---	4.5	---
α -甲基苯乙烯	18.4	---	---	14.0
丙烯酸	1.0	10.1	---	---
马来酸酐	---	---	---	6.0
其它成分(总混合物%)				
芳香剂 100	---	1.00	10.0	---
甲戊基酮	---	---	---	4.0
过氧化二叔丁基	2.35	2.15	1.0	2.3
反应条件				
反应温度(℃)	226	246	208	257
停留时间(分钟)	12	12	12	12
流动改性剂特征				
Mn ^a	1,860	1,200	3,800	1,200
Mw ^a	3,900	2,200	11,100	2,200
PDI=Mw/Mn	2.10	1.83	2.92	1.83
Tg ^b	54	50	59	57
RED# ^c	0.86	0.76	0.85	0.81

(a)基于 PS 标准的凝胶渗透色谱法 (GPC)。

(b)差示扫描量热法 (DSC) @10℃/分钟 (中点)。

(c)按照《Hansen 溶解度参数》-用户手册 2000 年第 1—13 页 (CM Hansen, CRC Press), 计算出的流动改性剂与聚碳酸酯的相对能量差。

实施例 3. 具有流动性、维卡氏软化温度 (VST) 和抗冲击强度出色平衡的 PC/ABS (低分子量 ABS) 注射模压成型应用的增高流动性配方

为了获得增高流动性配方, 干燥搅拌 95-97 份低分子量 ABS 成分的 PC/ABS 混合物 (来自 GEP 的 Cycoloy 1200), 然后, 在 260-275℃ 内与 3-5 份本发明流动改性剂 E、F 和 G 混合。在注射压力 5.17MPa、区域 1 到喷嘴温度范围在 275-280℃ 的条件下, 将上述配方注射模压成型为 ASTM 实验样品。模型样品温度控制在 88℃。采用 ASTM D3835-96 实验所述的方法, 使用毛细管流变仪, 测定上述配方的熔融粘度。使用具有 12 毫米喷管直径、0.5 毫米内径、20 毫米模口长度、180 度的模口进入角度的 Goettfert Rheolgraph 2003 毛细管流变仪。预加热 6 分钟, 在 300℃ 下进行测定。与未经改性的塑料相比, 所得产品表现了可塑特性、冲击强度、与维卡氏软化温度的出色平衡。这些化合物可用于涉及高切变速率 (薄壁部件或者大型部件) 的注射模压成型应用, 其中高切变速率需要出色的强抗冲击特性与维卡氏软化温度。这类应用包括手机和其它电子设备的外壳。对比结果汇集在下表 5 中。

表 5. 评价 PC/ABS (低分子量 ABS) 配方中的流动改性剂

	方法	单位	注射的 C-1200 对照	挤出的 C-1200 对照	C-1200 +FM E	C-1200 +FM E	C-1200 +FM F	C-1200 +FM F	C-1200 +FM G	C-1200 +FM G
流动改性剂含量 (混合物%)			0	0	3	5	3	5	3	5
熔体流动指数 230℃ /3.8 千克	ASTM D1238	克/10 分钟	2.1	2.3	2.7	3.3	3.4	4.7	2.7	3.4
熔体流动指数增长量 (%对应对照)	ASTM D1238	%	---	9.5	28.6	57.1	61.9	123.8	28.6	61.9
维卡氏软化温度 (50N)	ASTM D648	℃	134.0	133.8	131.7	128.4	128.7	126.1	131.4	129.1
切口冲击强度 (3.2mm)	ASTM D256	J/m	737	731	785	849	694	774	758	667
毛细管流变仪粘度	ASTM D3835	Cps								
1,000s-1			---	102000	---	64,100	---	40,500	---	49,500
10,000s-1			---	30,200	---	23,300	---	21,800	---	28,500

实施例 4. 具有流动性、维卡氏软化温度 (VST) 和抗冲击强度出色平衡的 PC/ABS (高分子量 ABS) 注射模压成型应用的增高流动性配方

为了获得增高流动性配方, 将 95-97 份高分子量 ABS 成分的 PC/ABS 混合物 (来自 GEP 的 Cyloloy 1000HF) 与 3-5 份本发明流动改性剂 E、F 和 G 干燥搅拌, 然后, 在实施例 3 所述的条件

下混合并注射模压成型。与未经改性的塑料相比，所得产品表现了可塑特性、冲击强度、与维卡氏软化温度的出色平衡。这些化合物可用于涉及高切变速率（薄壁部件或者大型部件）的注射模压成型应用，例如手机和其它电子设备的外壳，其中高切变速率需要出色的强抗冲击特性与维卡氏软化温度。对比结果汇集在下表 6 中。

表 6. 评价 PC/ABS（高分子量 ABS）配方中的流动改性剂

	方法	单位	注 射 的 C-120 0 对照	挤 出 的 C-120 0 对照	C-120 0+FM E	C-120 0+FM E	C-120 0+FM F	C-120 0+FM F	C-120 0 +FM G	C-120 0+FM G
流 动 改 性 剂 含 量（混 合 物 %）			0	0	3	5	3	5	3	5
熔 体 流 动 指 数 230 °C /3.8 千 克	ASTM D1238	克 /10 分 钟	6.0	6.0	7.1	8.0	8.0	10.3	7.5	8.3
熔 体 流 动 指 数 增 长 量（% 对 应 对 照）	ASTM D1238	%	---	0.0	18.3	33.3	33.3	71.7	25.0	38.3
维 卡 氏 软 化 温 度 (50N)	ASTM D648	°C	113.0	114.8	112.7	111.3	112.4	110.5	112.3	111.2

切口冲击强度 (3.2m m)	ASTM D256	J/ m	571	518	480	518	443	363	1,078	491
-----------------------	--------------	---------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-------	-----

实施例 5.PC/ABS(低分子量 ABS)阻燃剂注射模压成型应用的增
高流动性配方

为了制备具有出色流动性、冲击强度和阻燃特性的阻燃剂 (FR) PC/ABS 配方, 制备 97.1 份和 95.2 份阻燃剂 PC/ABS (Bayblend FR2010;Bayer Polymers), 然后, 在 230-250℃ 条件下, 在 Brabender 15 毫米圆锥型双螺杆联合旋转挤压机内, 与 2.9 份和 4.8 份本发明流动改性剂 E 和 F 混合。使用 Battenfeld 29 公吨注射模压成型机, 在保证注射模压成型挤压机的喷管与喷口温度在 240-265℃、注射压力为 14.0MPa、模型制品的温度控制在 54℃ 的条件下, 将上述配方注射模压成型为 ASTM 实验样品。

在未出现分层与出汁迹象的同时, 与未经改性的塑料相比, 上述模型制品表现了可模压性与冲击强度、维卡氏软化温度、机械特性的出色平衡。这些化合物可用于需要高切变速率 (薄壁部件或者大型部件) 与阻燃特性的注射模压成型应用, 例如电子设备、个人护理物品、家用电器的外壳。对比结果汇集在下表 7 中。

表 7.评价阻燃剂 PC/ABS（低分子量 ABS）配方中的流动改性剂

	改性剂 含 量 (% 化 合物)	熔 融 指 数(MFI)	切口冲 击强度	维卡氏软化 温度 (VST)	张应力 (生成量)
测试方法		ASTM D1238 (260℃/5 公斤)	ASTM D256 (3.2 毫 米)	ASTM D1525 (速率 B: 5 公斤; 120℃/ 小时)	ASTM D639
单位		克/10 分 钟	焦/米	℃	Mpa
注射的阻 燃剂-2010 对照	0	32.0	528	107.8	55.9
阻 燃 剂 -2010+E	2.9	34.0	467	105.0	55.0
阻 燃 剂 -2010+E	4.8	40.0	431	104.4	54.9
阻 燃 剂 -2010+F	2.9	36.0	447	105.6	55.5
阻 燃 剂 -2010+F	4.8	36.0	411	104.4	55.4

实施例 6.PC/ABS（高分子量 ABS）阻燃剂注射模压成型应用的
增强流动性配方

为了制备具有出色流动性、冲击强度和阻燃特性的阻燃剂 PC/ABS 配方，制备 97.1 份和 95.2 份阻燃剂 PC/ABS（Bayblend FR2000;Bayer Polymers），然后，在实施例 5 所述的条件下，与 2.9 份和 4.8 份本发明流动改性剂 F 和 H 混合。按照实施例 5 所述的条件，将上述配方注射模压成型。

在未出现分层与出汁迹象的同时，与未经改性的塑料相比，上述模型部件表现了可模压性与冲击强度、维卡氏软化温度、机械特性的出色平衡。这些化合物可用于需要高切变速率（薄壁部件或者大型部件）与阻燃特性的注射模压成型应用，例如电子设备、个人护理物品、家用电器的外壳。对比结果汇集在下表 8 中。

表 8.评价阻燃剂 PC/ABS（高分子量 ABS）配方中的流动改性剂

	改 性 剂 含量（% 化合物）	熔 融 指 数(MFI)	切口冲 击强度	维卡氏软化 温度（VST）	张应力 （生成量）
测试方法		ASTM D1238 (260℃/5 公斤)	ASTM D256 (3.2 毫 米)	ASTM D1525 (速率 B: 5 公斤; 120℃/ 小时)	ASTM D639
单位		克/10 分 钟	焦/米	℃	Mpa

注射的阻 燃剂-2000 对照	0	26.0	499	91.7	54.3
阻 燃 剂 -2000+H	2.9	32.0	472	90.6	54.7
阻 燃 剂 -2000+H	4.8	34.0	352	90.0	53.1
阻 燃 剂 -2000+F	2.9	32.0	472	90.0	54.7
阻 燃 剂 -2000+F	4.8	37.0	382	88.9	54.3

III. 高流动性聚酯与聚酯/热塑性塑料混合组合物

制备流动改性剂 III:

为了提供注射模压成型应用的高流动性聚酯配方, 评价本发明的流动改性剂 C 和 F, 并且设计下文标记为 FM J 和 K 的两种不同苯乙烯-丙烯酸流动改性剂, 然后, 按照美国专利 6, 605, 681 的内容, 在 2 加仑自由基连续聚合反应器系统中制备。特定合成条件与特征参数汇集于下表 9。下文所用缩写定义如下: STY=苯乙烯, MMA=甲基丙烯酸甲酯, BA=丙烯酸丁酯, IPA=异丙醇, DTAP=过氧化二叔戊基, DTBP=过氧化二叔丁基, A-100=芳香剂 100 (Exxon)。

表 9. 流动改性剂的制备 III

	流动改性剂 J	流动改性剂 K
单体进料组合物(单体进料%)		
苯乙烯	---	50.7
甲基丙烯酸甲酯	---	49.3
丙烯酸丁酯	100	---
其它成分 (总混合物%)		
异丙醇	4.2	---
芳香剂-100	---	0.9
过氧化二叔戊基	1.5	---
过氧化二叔丁基	---	2.2
反应条件		
反应温度 (°C)	243	206
停留时间 (分钟)	12	12
流动改性剂特征		
Mn ^a	1,100	1,700
Mw ^a	1,700	4,000
PDI=Mw/Mn	1.54	2.35
Tg ^b	-66	52
RED# ^c	1.22	1.35

(a)基于 PS 标准的凝胶渗透色谱法 (GPC)。

(b)差示扫描量热法 (DSC) @10°C/分钟 (中点)。

(c)按照《Hansen 溶解度参数》-用户手册 2000 年第 1—13 页 (CM Hansen,CRC Press),计算出的流动改性剂与聚碳酸酯的相对能量差。

实施例 7. 聚酯注射模压成型应用的增强流动性配方

为了获得增强流动性配方,干燥搅拌 95-97 份聚(对苯二甲酸丁烯酯)(PBT)(来自 GEP 的 Valox325)与 3-5 份本发明流动改性剂 C、F 和 J、K,然后,在 230-250℃下混合。在注射压力 4.14MPa、区域 1 到喷嘴温度范围在 270-280℃、模型样品温度控制在 65℃的条件下,将上述配方注射模压成型为 ASTM 实验样品。与未经改性的塑料相比,所得产品表现了可塑特性、冲击强度、与维卡氏软化温度与机械特性的出色平衡。这些化合物可用于涉及高切变速率(薄壁部件或者大型部件)的注射模压成型应用,例如汽车零件,包括指示面板、视镜外壳,家用电器与电子设备的外壳,其中高切变速率需要可模压特性、抗冲击性与维卡氏软化温度、机械特性的优秀平衡。对比结果汇集在下表 10 中。

表 10. 评价 PBT 配方中的流动改性剂

	方法	单位	挤 压 出 的 V-325 对照	+流动 改 性 剂 J	+流动 改 性 剂 K	+流 动 改 性 剂 C	+流动 改 性 剂 F	+流动 改 性 剂 F
流动改性剂 含量 (混合物%)			0	5	5	5	3	5
熔体流动指 数 230 °C /2.16 千克	ASTM D1238	克/10 分 钟	6.5	7.5	12.9	7.5	10.8	11.6
熔体流动指 数增长量(% 对应对照)	ASTM D1238	%	---	15.4	98.5	15.4	66.2	78.5

维卡氏软化 温度 (50N)	ASTM D648	℃	170.3	167.8	162.7	172.1	174.2	170.6
切口冲击强 度 (3.2mm)	ASTM D256	J/m	32	43	27	27	32	27
抗 张 强 度 (生成量)	ASTM D638	MPa	56.8	52.0	53.5	57.5	57.9	57.9
伸长率 (生 成量)	ASTM D638	%	3.4	4.3	3.7	3.8	3.9	3.7
伸长率 (断 裂)	ASTM D638	%	10.7	19.5	9.1	8.4	11.1	10.6
杨氏模量	ASTM D638	MPa	2,524	2,441	2,662	2,931	2,745	2,786

实施例 8 玻璃纤维增强聚酯注射模压成型应用的增强流动性配方

为了获得增强流动性配方，在与实施例 7 相同的条件下，将 95-97 份玻璃纤维增强的聚（对苯二甲酸丁烯酯）（来自 GEP 的 Valox420）与 3-5 份本发明流动改性剂 C、F 和 J、K 干燥搅拌、混合，再模压成型。与未经改性的塑料相比，所得产品表现了可塑特性、冲击强度、维卡氏软化温度与机械特性的出色平衡。这些化合物可用于涉及高切变速率与复杂模型（大型部件）的注射模压成型应用，例如汽车零件，包括指示面板、视镜、指示灯的外壳，其中高切变速率与复杂模型需要极高的维卡氏软化温度以及可模压特性、抗冲击性、机械特性的优秀平衡。对比结果汇集在下表 11 中。

表 11. 评价玻璃纤维增强 PBT 配方中的流动改性剂

	方法	单位	挤 压 出 的 V-420 对照	+流动 改 性 剂 J	+流动 改 性 剂 K	+流动 改 性 剂 C	+流动 改 性 剂 F	+流动 改 性 剂 F
流动改性剂含量 (混合物%)			0	5	5	5	3	5
熔体流动指数 230 ℃/2.16 千克	ASTM D1238	克 /10 分钟	7.2	10.2	12.8	9.3	12.9	17.5
熔体流动指数增长 量 (%对应对照)	ASTM D1238	%	---	41.7	77.8	29.2	79.2	143.1
维卡氏软化温度 (50N)	ASTM D648	℃	207.3	202.7	203.9	203.9	205.7	200.3
切口冲击强度 (3.2mm)	ASTM D256	J/m	43	112	43	53	43	37
抗张强度(生成量)	ASTM D638	MPa	99.3	82.8	93.1	95.9	95.9	89.7
伸长率(生成量)	ASTM D638	%	3.0	3.3	2.8	2.9	2.9	2.4
伸长率(断裂)	ASTM D638	%	3.1	3.6	3.0	3.2	2.9	2.4
杨氏模量	ASTM D638	MPa	8,069	6,966	7,034	7,586	7,724	7,586

IV. 高流动性聚酰胺组合物

制备流动改性剂 IV:

为了提供注射模压成型应用的高流动性聚酰胺和聚酰胺基混合物配方, 评价本发明的流动改性剂 K, 并且设计下文标记为 FM L 和 M、N 的三种不同苯乙烯-丙烯酸流动改性剂, 然后, 按照美国专利 09, 354, 350 的内容, 在 2 加仑自由基连续聚合反应器系统中制备。特定合成条件与特征参数汇集于下表 12。下文所用缩写定义如下: STY=苯乙烯, AA=丙烯酸, BA=丙烯酸丁酯, 2-EHA=丙烯酸 2-乙基己酯, EA=丙烯酸乙酯, IPA=异丙醇, DTBP=过氧化二叔丁基, A-100=芳香剂 100 (Exxon)。

表 11. 流动改性剂的制备 IV

	流动改性 剂 L	流动改性 剂 M	流动改性 剂 N
单体进料组合物 (单体进料%)			
苯乙烯	91.47	---	---
丙烯酸	5.43	---	---
丙烯酸丁酯	---	25	10
丙烯酸 2-乙基己酯	---	75	---
丙烯酸乙酯	---	---	90
其它成分 (总混合物%)			
异丙醇	---	5	5
Xylene	---	4	4
芳香剂 100	0.9	---	---

过氧化二叔丁基	2.2	1	1
反应条件			
反应温度 (°C)	243	230	225
停留时间 (分钟)	12	12	12
流动改性剂特征			
Mn ^a	1,500	1,400	1,400
Mw ^a	2,900	2,600	3,000
PDI=Mw/Mn	1.93	1.91	2.11
Tg ^b	66	-69	-34
RED# ^c	2.16	1.86	1.64

(a)基于 PS 标准的凝胶渗透色谱法 (GPC)。

(b)差示扫描量热法 (DSC) @10°C/分钟 (中点)。

(c)按照《Hansen 溶解度参数》-用户手册 2000 年第 1—13 页 (CM Hansen,CRC Press),计算出的流动改性剂与聚碳酸酯的相对能量差。

实施例 9. 聚酰胺注射模压成型应用的增强流动性配方

为了得到增强的流动配方,使用 Brabender Plasticorder 混合辊筒,将 95 和 97 份聚酰胺 6 (Ultramide B3,Bayer Polymers) 与 3 和 5 份本发明流动增强剂 N 熔化混合。在保持 250-280°C 条件下,混合融化物 2-5 分钟。当与未经改性的聚酰胺 6 相比,所得的化合物表现了出色的流动性。对比结果汇集在下表 13 中。

表 13. 评价聚酰胺 6 中的流动改性剂

	单位	聚酰胺 6 对照	+流动改 性剂 N	+流动改 性剂 N
流动改性剂含量 (% 化合物)		0	3	3
熔体流动指数 270°C/1.2 千克	克/10 分钟	42.8	47.6	50.3
熔体流动指数增长量 (%对应对照)	%	---	11	17

实施例 10. 聚酰胺注射模压成型应用的增强流动性配方

为了得到增强的流动配方, 使用 Brabender Plasticorder 混合辊筒, 将 95 和 97 份聚酰胺 6, 6 (Zytel L101, Dupont) 与 3 和 5 份本发明流动增强剂 M 和 N 熔化混合。在保持 250-280°C 条件下, 混合融化物 2-5 分钟。与未经改性的聚酰胺 6, 6 相比, 所得的化合物表现了出色的流动性。对比结果汇集在下表 14 中。

表 14. 评价聚酰胺 6, 6 中的流动改性剂

	单位	聚酰胺 6, 6 对照	+流动改 性剂 M	+流动改 性剂 N	+流动改 性剂 N
流动改性剂含 量 (%化合物)		0	5	3	5
熔体流动指数 270°C/1.2 千克	克 /10 分钟	34.0	41.8	38.4	38.1
熔体流动指数 增长量 (%对应 对照)	%	---	23	13	12

实施例 11. 增强聚酰胺注射模压成型应用的增强流动性配方

为了获得增强流动性配方，干燥搅拌 82 份聚酰胺 6, 6 (PA6, 6) (Rhodia) 与 3 份本发明流动改性剂 K 和 L，随后加入 15 份玻璃纤维 (GF)，然后，在 270-290℃ 内混合。接着，在区域 1 到喷嘴温度 280-300℃ 的条件下，将上述配方注射模压成型为 ASTM 实验样品。与未经改性的塑料相比，所得产品表现了可塑特性、冲击强度、与机械特性的出色平衡。这些化合物可用于涉及复杂模型与高切变速率（大型部件）的注射模压成型应用，例如车盖下方的汽车零件，包括发动机盖和其它零件，其中复杂模型与高切变速率需要可模压特性、抗冲击性与机械特性的优秀平衡。对比结果汇集在下表 15 中。

表 15. 评价聚酰胺配方中的流动改性剂

	方法	单位	聚酰胺 6, 6+15% 玻 璃 纤维 (对照)	+流动改 性剂 K	+流动改 性剂 L
流动改性剂 含量 (%化合 物)			0	3	5
熔体流动指 数 300℃/1.2 千克	ASTM D1238	克/10 分 钟	25.8	34.5	29.3
熔体流动指 数增长量 (% 对应对照)	ASTM D1238	%	---	33.7	13.6
切口冲击强 度 (3.2mm)	ASTM D256	J/m	336	315	315

挠曲模量 (生成量)	ASTM D790	MPa	3,920	3,770	3,820
伸长率 (断裂)	ASTM D638	%	2.2	2.4	2.5

V.高流动性聚(亚苯基醚)混合聚合物

为了提供注射模压成型应用的增加流速聚(亚苯基醚)基混合物配方,评价本发明的流动改性剂 A 和 H,并且设计下文标记为 FM O 的另一种苯乙烯-丙烯酸流动改性剂,然后,按照美国专利 6,605,681 的内容,在 2 加仑自由基连续聚合反应器系统中制备。特定合成条件与特征参数汇集于下表 16 中。下文所用缩写定义如下: STY=苯乙烯, AMS= α -甲基苯乙烯, MAH=马来酸酐, DTBP=过氧化二叔丁基。

表 16.流动改性剂的制备 V

	流动改性剂 O
单体进料组合物 (单体进料%)	
苯乙烯	80
α -甲基苯乙烯	5
马来酸酐	15
其它成分 (总混合物%)	
丙酮	10
过氧化二叔丁基	1.9
反应条件	
反应温度 (°C)	240

停留时间 (分钟)	15
流动改性剂特征	
Mn ^a	1,600
Mw ^a	3,400
PDI=Mw/Mn	2.15
Tg ^b	87
RED# ^c	0.57

(a)基于 PS 标准的凝胶渗透色谱法 (GPC)。

(b)差示扫描量热法 (DSC) @10℃/分钟 (中点)。

(c)按照《Hansen 溶解度参数》-用户手册 2000 年第 1—13 页 (CM Hansen,CRC Press),计算出的流动改性剂与聚碳酸酯的相对能量差。

实施例 12.聚 (亚苯基醚) 基混合物注射模压成型应用的增强流动性配方

为了获得增强流动性配方,配置 98 和 96 份 PPE、苯乙烯混合物 (Noryl N190,GEP) 并干燥搅拌,然后,在 240-280℃的条件下,Brabender 15 毫米圆锥型双螺杆共同旋转挤压机内与 2 和 4 份本发明流动改性剂 A、H 和 O 混合。使用 Meiki 50 公吨注射模压成型机,在保持注射压力 0.82MPa、注射模型喷管与喷嘴温度范围在 230-250℃、模型样品温度控制在 40℃的条件下,将上述组合物注射模压成型为 ASTM 实验样品。与未经改性的 PPE 混合物相比,在未出现出汁与分层迹象同时,所得化合物表现了熔体流动指数、可塑特性、冲击强度、维卡氏软化温度与机械特性的出色平衡。这些化合物可用于需要增加流速的注射模压成型

应用，例如计算机设备与其它电子设备。对比结果汇集在下表 17 中。

表 17. 评价聚（亚苯基醚）混合配方中的流动改性剂

改性剂	含量 (% 混合 物)	熔体流 动指数	张应力 断裂	抗弯应 力断裂	悬臂梁 式冲击	维卡氏软 化温度
方法	---	ASTM D1238 280 °C /5 公斤	ASTM D638 50 毫米 /分钟	ASTM D790 1.3 毫米 /分钟	ASTM D256	ASTM D1525 速率 B: 5 公斤; 120 °C/小时
单位	---	克 /10 分钟	MPa	MPa	J/m	°C
挤出的 对照	0	35.1	48.4	80.5	208.6	116
+流动改 性剂 A	2	33.0	46.2	80.1	197.6	115
+流动改 性剂 A	4	39.5	46.4	78.2	183.8	124
+流动改 性剂 H	4	39.4	46.5	80.7	189.5	125
+流动改 性剂 O	4	38.6	46.9	79.7	188.8	115

V. 高流动性透明 ABS 组合物

制备流动改性剂 VI:

为了提供注射模压成型应用的高流动性透明 ABS 配方,设计下文标记为 FM J、P、Q、R 的四种不同苯乙烯-丙烯酸流动改性剂,然后,按照美国专利 6,605,681 的内容,在 2 加仑自由基连续聚合反应器系统中制备。特定合成条件与特征参数汇集于下表 18 中。下文所用缩写定义如下: STY=苯乙烯, MMA=甲基丙烯酸甲酯, 2-EHA=丙烯酸 2-乙基己酯, BA=丙烯酸丁酯, DTAP=过氧化二叔戊基, DTBP=过氧化二叔丁基, IPA=异丙醇, A-100=芳香剂 100 (Exxon)。

表 18. 制备流动改性剂 VI

	流动改 性剂 J	流动改 性剂 P	流动改 性剂 Q	流动改 性剂 R
单体进料组合物(单体进料%)				
苯乙烯	---	20	---	30
丙烯酸 2-乙基己酯	---	---	100	---
甲基丙烯酸甲酯	---	---	---	70
丙烯酸丁酯	100	80	---	---
其它成分(总混合物%)				
异丙醇	4.2	20	20	---
芳香剂 100	---	---	---	8
过氧化二叔戊基	1.5	---	---	---
过氧化二叔丁基	---	1	1	2

反应条件				
反应温度 (°C)	243	275	275	196
停留时间 (分钟)	12	12	12	12
流动改性剂特征				
Mn ^a	1,100	1,200	1,190	1,700
Mw ^a	1,700	2,050	2,020	3,800
PDI=Mw/Mn	1.55	1.71	1.70	2.24
Tg ^b	-66	-45	-65	51
RED# ^c	0.55	0.58	0.65	0.60
折射率 ^d	1.4650	1.4899	1.4650	1.5201

(a)基于 PS 标准的凝胶渗透色谱法 (GPC)。

(b)差示扫描量热法 (DSC) @10°C/分钟 (中点)。

(c)按照《Hansen 溶解度参数》-用户手册 2000 年第 1—13 页 (CM Hansen,CRC Press),计算出的流动改性剂与聚碳酸酯的相对能量差。

(d)透明 ABS 的折射率=1.515-1.520,注意上述流动改性剂具有不同的折射率。

实施例 13. 透明 ABS 注射模压成型应用的增强流动性配方

为了获得增强流动性配方, 配制 100 份透明 ABS (来自 Chemicals 的 Starex CT-0520), 与 3-9 份本发明的流动改性剂 J、P、Q 和 R 干燥搅拌, 然后, 在 180-200°C 的条件下, 在 30 毫米双螺杆挤压机内混合。使用配有 28 毫米螺杆的 DM Mekei 公司

M-50A 注射模压成型机 (50 公吨的合模力), 将上述配方注射模压成型为 ASTM 实验样品。从区域 1 到喷嘴温度控制在 200-190 °C。所得的化合物表现了出色的熔体流动指数增加量。与未经改性的塑料相比, 所得模压成型产品表现了可塑特性、热偏差温度、机械特性与透明度的出色平衡。尽管透明 ABS 与本发明流动改性剂的折射率不匹配, 但是最终模压产品获得了高透明度; 上述事实表明, 以低相对能量差值为原因、在这种塑料中流动改性剂具有高互溶性。这些混合物可以用于涉及需要透明度的高切变速率 (薄壁或者大部件) 的注射模压成型应用, 例如电子设备外壳。对比结果汇集于下表 19 和 20 中。

表 19. 评价透明 ABS 配方中的流动改性剂*

配方 100 份 透明 ABS (Starex CT-0520)	熔体流 动指数 (克 /10 分钟)	混浊度 (%)	混 浊 度 增量 (% 对 应 注 射对照)	色度 (Δ E)	切口却贝式 冲击强度 kgf-cm/cm
注射模压 成型的对 照	15.9	3.0	0.0	0.0	17.2
挤压 / 注射 的对照	18.6	3.6	0.6	1.5	16.9
流动改性 剂-J@3phr	28.6	3.3	0.3	0.9	14.6
流动改性 剂-J@5phr	37.3	4.0	1.0	0.8	13.6
流动改性 剂-J@7phr	46.1	3.5	0.5	1.8	12.0

流动改性剂-P@3phr	29.3	2.4	-0.6	1.2	15.5
流动改性剂-P@5phr	34.6	3.3	0.3	3.7	13.2
流动改性剂-P@7phr	41.7	4.0	1.0	5.6	14.0
流动改性剂-Q@3phr	30.2	3.0	0.0	2.3	15.6
流动改性剂-Q@5phr	38.5	2.9	-0.1	4.1	14.5
流动改性剂-Q@7phr	47.5	3.6	0.6	2.0	13.6
流动改性剂-R@5phr	29.6	3.8	0.8	1.0	13.7
流动改性剂-R@7phr	36.8	2.5	-0.5	1.9	10.8
流动改性剂-R@9phr	43.1	3.6	0.6	1.4	7.6

*与前述实施例中评价使用的 ASTM 实验方法相同

表 20. 评价透明 ABS 配方中的流动改性剂*

配方 100 份 透明 ABS (Starex CT-0520) +	抗张强度 Kgf/cm ²	伸长率 断裂 (5 毫米 / 分钟) (%)	挠曲 强度 (Kgf/ cm ²)	挠曲模量 (Kgf/cm ²)	维 卡 氏 软 化 温 度 (°C)	热偏 差温 度 (°C)
注射模压成 型的对照	380	15.2	564	17,624	96.4	77.0
挤压/注射的 对照	390	16.4	586	18,709	97.5	77.5
流动改性剂 -J@3phr	370	17.2	545	17,442	91.6	72.2
流动改性剂 -J@5phr	360	13.9	535	17,775	88.7	66.9
流动改性剂 -J@7phr	340	18.2	505	17,185	84.5	66.0
流动改性剂 -P@3phr	380	16.9	553	17,767	91.9	71.7
流动改性剂 -P@5phr	370	14.0	558	17,958	89.3	69.9
流动改性剂 -P@7phr	360	17.5	532	17,205	87.5	67.8
流动改性剂 -Q@3phr	370	9.5	537	17,735	93.2	71.3
流动改性剂 -Q@5phr	350	13.4	510	16,845	88.0	66.9

流动改性剂 -Q@7phr	340	12.9	491	16,487	86.5	66.6
流动改性剂 -R@5phr	390	15.3	562	18,055	95.6	75.2
流动改性剂 -R@7phr	400	12.7	571	18,225	93.7	74.1

*与前述实施例中评价使用的 ASTM 实验方法相同

实施例 14. 高温聚碳酸酯应用的增强流动性配方

为了制备薄壁模件具有出色抗热降解特性的增强流动性聚碳酸酯配方，将 98 份聚碳酸酯与 2 份本发明流动改性剂 F 干燥搅拌。按照上文推荐的步骤混合上述配方，并造粒。使用 TA 装置 AutoTGA2950，在 270-300℃ 恒温操作，并且以 5℃/分钟加热速度由室温动态加热到 500℃，测定所述化合物的热稳定性。此化合物具有出色的热稳定性。这些化合物可用于涉及高切变速度（薄壁或者大型部件）的注射模压成型应用，例如电子设备外壳，其中高切变速度需要抗高温特性。对比结果汇集在下表 21 中。

表 21. 评价聚碳酸酯配方中的流动改性剂

实验方法				
恒温条件	单位	10 分钟	20 分钟	30 分钟
270℃ 下重量损失	%	0.03	0.07	0.10
270℃ 下重量损失	%	0.30	0.46	0.57
动态条件		270℃	300℃	320℃
重量损失	%	0.06	0.16	0.32

基于任何目的或者全部目的，特别是根据所提供的书面说明，本领域的技术人员可以理解文中公开的所有范围、并且涵盖的任何与所有可能的子范围及其组合。可以很容易地认定，任何所列范围都经过详细的描述，并且可以将相同的范围拆分成相同的两份、三份、四份、五份、十份等。作为非限定实施例，文中公开的每个范围可以很容易地拆分为小于部分、等于部分、大于部分等。本领域技术人员还可以理解，全部语言例如“达到”、“至少”、“大于”“小于”等包括所提数值，并且指的是可以接着拆分为上述子范围的范围。

尽管已经描述并记录了优选具体实施方式，本领域技术人员理解，在更多方面不超出本发明范围的条件下，可以实现变化与修改。在下述权利要求中定义本发明的各种技术特征。