



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102959003 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 09

(21) 申请号 201180031170. 0

(22) 申请日 2011. 06. 27

(30) 优先权数据

61/358, 866 2010. 06. 25 US

61/358, 862 2010. 06. 25 US

61/358, 861 2010. 06. 25 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 12. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/041963 2011. 06. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/163657 EN 2011. 12. 29

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 R. 拉特纳吉里 H. K. 舍诺

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08L 61/02(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6323270 A, 1992. 09. 01, 说明书第 1 栏第 63-68 行, 第 6 栏第 62-68 行, 第 7 栏第 29-34 行, 第 1 栏第 66 行至第 2 栏第 25 行, 第 3 栏第 64 行至第 4 栏第 6 行, 第 4 栏第 19-29 行以及 64-66 行.

US 6323270 A, 1992. 09. 01, 说明书第 1 栏第 63-68 行, 第 6 栏第 62-68 行, 第 7 栏第 29-34 行, 第 1 栏第 66 行至第 2 栏第 25 行, 第 3 栏第 64 行至第 4 栏第 6 行, 第 4 栏第 19-29 行以及 64-66 行.

审查员 祖胜臻

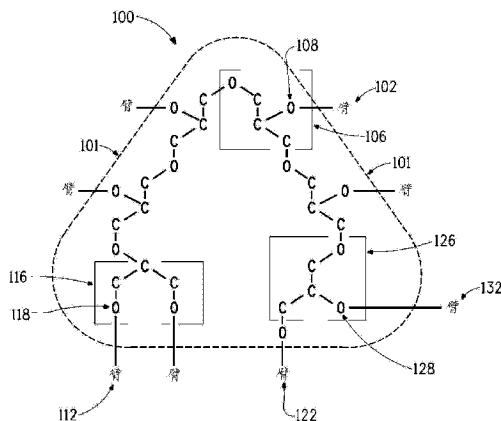
权利要求书2页 说明书34页 附图12页

(54) 发明名称

具有支化的聚合物的聚甲醛组合物

(57) 摘要

本发明公开了具有聚甲醛聚合物、具有芯-连接-臂结构的聚合物/多元醇添加剂的聚甲醛组合物。在模塑时,相对于缺乏此类芯-连接-臂结构添加剂的聚甲醛组合物,这些组合物表现出稳定的熔融粘度、同时改善的悬臂梁缺口冲击强度、和/或降低的相对表观毛细管熔融粘度、和/或增加的断裂伸长率。



1. 聚甲醛组合物,包含:

(a) 50 至 99.5 重量%的选自均聚物、共聚物以及这些的混合物的至少一种聚甲醛聚合物;

(b) 0.5 至 10 重量%的至少一种聚合物;

(c) 0 至 30 重量%的一种或多种填料;以及

(d) 0 至 10 重量%的添加剂,

其中:(a)、(b)、(c) 和 (d) 的总重量百分比为 100%,

其中:

(b) 的所述至少一种聚合物选自:

(I) 具有芯-连接-臂结构的一种或多种聚合物,使得:所述芯包含一个或多个碳原子,其中没有一个碳原子是碳酸酯碳并且连接到至少三个包含二价重复单元的臂;

(II) 具有芯-连接-臂结构的一种或多种聚合物,使得:每个臂包含二价重复单元,所述芯具有大于 45 的分子量,不包含所述臂的重复单元,并且连接到多于两个臂;并且在所述芯-连接-臂结构中,所述臂与芯的质量比大于 3;以及

(III) 具有芯-连接-臂结构的一种或多种多元醇,使得:

所述芯具有 118 至 1000 的分子量;

每个连接选自键、 $\cdot O \cdot$ 、 $\cdot CH_2O \cdot$ 、以及这些的任何组合;以及

(IV) (I)、(II) 和 (III) 的任何组合,并且

其中:

在所述至少一种聚合物 b) 的芯-连接-臂结构中,每个臂的数均分子量范围为 500 至 10,000。

2. 根据权利要求 1 所述的聚甲醛组合物,所述聚甲醛组合物具有如在 190/2.16 条件下通过 ASTM D1238-04c 测量的范围为 0.1 至 50 克/10 分钟的聚合物熔体质量流速。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚甲醛组合物,其中所述至少一种聚合物 (b) 的芯包含 4 至 40 个碳原子。

4. 根据权利要求 3 所述的聚甲醛组合物,其中 (I) 或 (II) 的所述至少一种聚合物 (b) 的芯具有 118 至 1000 的分子量。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚甲醛组合物,其中所述至少一种聚合物 (b) 的芯包含选自下列的一个或多个单元: $\cdot CH_2C(CH_2O \cdot)_3$ 、 $\cdot CH_2C(CH_2CH_3)(CH_2O \cdot)_2$ 、 $\cdot OCH_2CH(O \cdot)CH_2 \cdot$ 、 $\cdot CH(O \cdot)CH(O \cdot) \cdot$ 和 $\cdot CH(O \cdot)CH(O \cdot)CH(O \cdot) \cdot$ 。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚甲醛组合物,其中所述至少一种聚合物 (b) 的芯不含选自下列的一个或多个单元: $\cdot OC(=O)O \cdot$ 、 $\cdot C(=O)O \cdot$ 、 $\cdot CH_2CH_2O \cdot$ 、 $\cdot CH_2CH_2OCH_2CH_2O \cdot$ 和 $\cdot CH_2OCH_2OCH_2O \cdot$ 。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚甲醛组合物,其中 (I) 或 (II) 的所述至少一种聚合物 (b) 的连接选自键、 $\cdot O \cdot$ 、 $\cdot CH_2O \cdot$ 、以及这些的任何组合。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚甲醛组合物,其中连接到所述至少一种聚合物 (b) 的芯的至少一个臂具有端基,所述端基选自 $\cdot H$ 、 $\cdot OH$ 、 $\cdot R$ 、 $\cdot C(=O)OR$ 、 $\cdot C(=O)NR_2$ 、 $\cdot C(=O)NHR$ 、 $\cdot C(=O)NH_2$ 、 $\cdot OC(=O)R$ 、 $\cdot C(=O)R$ 、 $\cdot OR$ 和 $\cdot X$,

其中 R 包括具有 1 至 12 个碳的任选地取代的烷基、环状基团、环烷基、或芳基,并且

X 选自氟、氯、溴、碘、以及这些的任何组合。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚甲醛组合物,其中所述至少一种聚合物 (b) 的臂的数目范围为 4 至 8。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚甲醛组合物,其中连接到所述至少一种聚合物 (b) 的芯的每个臂的数均分子量范围为 800 至 6000。

11. 根据权利要求 10 所述的聚甲醛组合物,其中每个臂的数均分子量范围为 1800 至 5000。

12. 根据权利要求 10 所述的聚甲醛组合物,其中连接到所述至少一种聚合物 (b) 的芯的每个臂为聚醚。

13. 根据权利要求 10 所述的聚甲醛组合物,其中连接到所述至少一种聚合物 (b) 的芯的每个臂为聚环氧乙烷。

14. 制备聚甲醛组合物的方法,包括:

(a) 提供:

(i) 50 至 99.5 重量%的至少一种选自均聚物、共聚物以及这些的混合物的聚甲醛聚合物;

(ii) 0.5 至 10 重量%的至少一种聚合物;

(iii) 0 至 30 重量%的一种或多种填料;以及

(iv) 0 至 10 重量%的添加剂,

(b) 将 (i)、(ii)、(iii) 和 (iv) 混合,

其中 (i)、(ii)、(iii) 和 (iv) 的总重量百分比为 100%,

其中 (ii) 的至少一种聚合物选自:

(I) 具有芯-连接-臂结构的一种或多种聚合物,使得:

所述芯包含一个或多个碳原子,其中没有一个碳原子是碳酸酯碳并且连接到至少三个包含二价重复单元的臂;

(II) 具有芯-连接-臂结构的一种或多种聚合物,使得:

每个臂包含二价重复单元,

所述芯具有大于 45 的分子量,不包含所述臂的重复单元,并且连接到多于两个臂;并且在所述芯-连接-臂结构中,所述臂与芯的质量比大于 3;以及

(III) 具有芯-连接-臂结构的一种或多种多元醇,使得:

所述芯具有 118 至 1000 的分子量;

每个连接选自键、 $\cdot O \cdot$ 、 $\cdot CH_2O \cdot$ 、以及这些连接的任何组合;以及

(IV) (I)、(II) 和 (III) 的任何组合,并且

其中:

在所述至少一种聚合物 b) 的芯-连接-臂结构中,每个臂的数均分子量范围为 500 至 10,000。

15. 包含权利要求 1 或 2 的聚甲醛组合物的制品。

16. 通过权利要求 14 的方法制备的制品。

具有支化的聚合物的聚甲醛组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求当前未决的美国临时申请 61/358861、61/358862 和 61/358866 的优先权,所述专利申请中的每个均提交于 2010 年 6 月 25 日并且全文以引用的方式并入本文。

发明领域

[0003] 本文一般描述的是自由流组合物,所述组合物包含聚甲醛聚合物和支化的聚合物、支化的共聚物、嵌段共聚物和 / 或多元醇。这些组合物表现出稳定的熔融粘度,同时具有增加的悬臂梁缺口冲击强度、和 / 或降低的相对表观毛细管熔融粘度、和 / 或增加的流动长度和 / 或改善的断裂伸长率。

[0004] 发明概述

[0005] 很多情况下,努力提供改善聚甲醛 [POM] 组合物的方法,所述方法旨在降低生产成本和简化加工以及旨在使所制备的制品具有改善的物理特性。具体地,此类努力包括向 POM 组合物中添加一种或多种新成分以增强所得制品的拉伸强度、剪切强度、抗冲击性、热稳定性、耐溶剂性、着色灵活性等。已知改善聚甲醛组合物的熔体流动的添加剂包括硅油、胺、邻苯二甲酸盐、环氧化合物、脂肪酸酯和磺酸盐;然而,这些添加剂具有公认的局限性。

[0006] 尤其重要的性能改进包括改善或保持熔体操作性。改善熔体操作性可通过根据温度和剪切来降低 POM 组合物的熔融粘度而实现。这促使组合物更容易地模塑成复杂的制品形状,例如具有狭窄部分的那些。降低熔融粘度与改善熔体流动特性或流动性相关。

[0007] 在较长的一段时间内保持熔体的操作性通过保持熔融粘度稳定性来实现。这促进在相同的加工条件下使用大的 POM 组合物熔池,这继而促进易于将 POM 组合物加工成制品。

[0008] 美国专利申请公布 2008/0045668 公开了某些如具有优良流动性特征的热塑性聚甲醛模塑组合物。然而,该参考根本没有致力于熔体流动的稳定性,即改善的 POM 组合物的可加工性。

[0009] 优选地改善 POM 组合物的物理特性的性能而其它物理特性的性能也同时得到改善或至少不显著地恶化。虽然众所周知向包含 POM 聚合物的组合物添加低粘度直链的聚合物可使得组合物在不同的温度和剪切速率下具有有用的更低粘度,但是添加此类低粘度直链的聚合物可对拉伸强度和 / 或抗冲击性产生负面影响。因此,此类低粘度直链的聚合物不满足改善 POM 组合物的可加工性并同时保持或改善拉伸强度的组合需要。

[0010] 在模塑期间,需要稳定熔融粘度,即保持初始 POM 分子量,并需要改善 POM 组合物的流动性,尤其是在表观毛细管熔融粘度和流动长度方面,而同时保持或改善用 POM 组合物制得的制品的特性,例如悬臂梁缺口冲击强度和断裂伸长率。

[0011] 本文提供的技术方案已向聚甲醛聚合物中添加至多 10 重量%的量的聚合物和 / 或多元醇,所述聚合物和 / 或多元醇具有某一芯 - 连接 - 臂结构,被称为芯 - 连接 - 臂聚合物。这些芯 - 连接 - 臂聚合物改善 POM 组合物的熔融特性。将这些芯 - 连接 - 臂聚合物添加到 POM 组合物以获得令人惊讶的所述熔融特性迄今为止尚不知晓。

[0012] 附图简述

[0013] 图 1 示出了对于低聚甘油基芯,尤其是如本文所示对于 8 臂聚合物,在标识所述芯-连接-臂结构方面的一些变化。

[0014] 图 2 显示了如何辨识芯-连接-臂聚合物 200 的芯、连接和臂结构的不同认识。

[0015] 图 3 示出了具有芯-连接-臂结构的聚合物,其为具有 6 个臂的星型聚合物。

[0016] 图 4A 和 B 示出了示例性组合物的熔融粘度稳定性。

[0017] 图 5A 和 B 示出了示例性组合物在 55s^{-1} 剪切速率下相对表观毛细管熔融粘度的改善。

[0018] 图 6 示出了示例性组合物在带缺口悬臂梁式冲击摆锤抗冲击性 [简称为“带缺口悬臂梁式冲击”] 方面的改善。

[0019] 图 7 示出了示例性组合物的断裂伸长率值。

[0020] 发明详述

[0021] 定义使用下列定义来解释在说明书中论述的以及在权利要求中叙述的术语的含义。

[0022] 如本文所用,冠词“一个”是指一个以及一个以上的,并且不必限制其所指名词为单数。

[0023] 如本文所用,术语“约”和“为或约为”是指所述量或数值可为指定值或与指定值近似或接近的某个其它值。该术语旨在表达,相似的值引发与权利要求中陈述的等同结果或效应。

[0024] 如本文所用,术语“包含”、“含有”、“包括”、“涵盖”、“具有”、“具备”或它们的任何其它变型均是指非排他性的包括。例如,包括要素列表的过程、方法、制品或设备不仅限于所列要素,而是可包括未明确列出或固有的其它要素。此外,除非明确指明相反,“或”是指包含性的或,而不是指排他性的或。例如,以下任何一种均表示满足条件 A 或 B :A 为真实 (或存在) 的且 B 为虚假 (或不存在的),A 为虚假 (或不存在的) 的且 B 为真实 (或存在) 的,并且 A 和 B 均为真实 (或存在) 的。如本文所用,术语“包含”“包括”、“具有”、“基本上由 组成”和“由 组成”或这些任何的其它变型可涉及非排他性的包括或涉及排他性的包括。当这些术语是指包括要素列表的非排他性的包括、工艺、方法、制品或设备时不限于所列要素,而是可包括未明确列出的或可为固有的其它要素。此外,除非明确指明相反,“或”是指包含性的或,而不是指排他性的或。例如,以下任何一种均表示满足条件 A 或 B :A 是真的 (或存在的) 且 B 是假的 (或不存在的),A 是假的 (或不存在的) 且 B 是真的 (或存在的)、以及 A 和 B 都是真的 (或存在的)。

[0025] 当这些术语是指更具排他性的包括时,这些术语将权利要求的范围限制于如下材料或步骤所引用的那些,所述材料或步骤实质地影响本发明所引用的新型要素。

[0026] 当这些术语是指完全排他性的包括时,这些术语不包括权利要求中未明确引用的任何要素、步骤或组件。

[0027] 如本文所用,术语“制品”是指未完成的或完成的物品 (item)、物件 (thing)、物体 (object) 或未完成的或完成的物品、物件或物体的元件或部件。如本文所用,当制品未完成时,术语“制品”可指将被包括在完成的制品中和 / 或将经历进一步的加工以便变成完成的制品的任何物品、物件、物体、元件、装置等。如本文所用,当制品完成时,术语“制品”是指

已经历过完整加工从而适用于特定用途 / 目的物品、物件、物体、元件、装置等。

[0028] 制品可包括一个或多个元件或子组件,所述元件或子组件为部分地被完成的并且有待于进一步加工或与其它元件 / 子组件组装在一起而构成成品。此外,如本文所用,术语“制品”还可指制品的系统或构型。

[0029] 如本文所用,描述分子或聚合物的术语符合 2009 年 9 月 7 日的在 IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2.15 版(国际纯粹与应用化学联合会)中的术语。

[0030] 如本文所用,术语“添加剂”是指添加到本文所述的聚甲醛组合物中的附加组分,其不同于所述至少一种聚合物和 / 或多元醇并且具有权利要求中所述的芯 - 连接 - 臂结构。

[0031] 如本文所用,术语“重均分子量”缩写为 M_w 或 M_w 。

[0032] 如本文所用,术语“数均分子量”缩写为 M_n 或 M_n 。

[0033] 如本文所用,术语“流动性”当应用于聚合物时是指液体或松散的微粒固体通过流动而移动的能力。测量流动性通过测量下列特性等来进行:熔流指数、流动长度、蛇形流动和表观毛细管熔融粘度。

[0034] 如本文所用,术语“聚合物熔体质量流速”、“熔体流动速率”或“熔流指数”,缩写为“MFR”或“MFI”,是指测量包括聚合物组合物熔体在内的热塑性聚合物熔体的易流动性。其被定义为在可供选择的温度下,通过经由规定的可供选择的重量砝码施加的压力,在 10 分钟内流动通过特定直径和长度的毛细管的以克计的聚合物的质量。所述方法描述于标准 ASTM D1238-04c 中。除非另外指明,所述聚合物熔体质量流速以克 / 每 10 分钟为单位报告,并在 190°C / 2.16kg 的条件下进行。

[0035] 熔体流动速率是分子量的间接量度,其中高熔体流动速率对应于低分子量。同时,熔体流动速率是熔融的材料在压力下流动的能力的量度。在测试条件下,熔体流动速率与熔体粘度成反比,尽管应记住的是,任何此类材料的粘度取决于所施加的力。一种材料在不同重量砝码下的两个熔体流动速率值的比率通常被用作分子量分布的宽度的量度。

[0036] 如本文所用,术语“流动长度”是指熔融的组合物在特定的模具内所经过的距离并在本文所述的“流动长度测试条件”的测试条件下确定。

[0037] 如本文所用,术语“流动长度测试条件”是指将熔融聚合物引入具有入口和模具腔体的模具中。模具腔体具有螺线型体积和末端排气。所述螺线型体积为平坦的,旨在产生 2.5mm 高、12mm 宽和至多 112cm 长的形状,并且具有最多 4 个 20mm 的内半径和 32mm 外半径的弯曲。

[0038] 模具被保持在 90°C,并且欲被注入模具中的聚合物熔体的池被保持在 220°C。聚合物熔体以 10mm/s 的恒定螺杆速度通过入口而被注入螺线型体积中。聚合物熔体以恒定的速度前进通过螺线型模具。然而,随着熔体固化,保持恒定速度所需的压力增加。当保持该恒定速度所需的压力达到 90MPa 时,停止流动长度测试。使熔体在螺线型体积中凝固,从模具中弹出,并且测量并记录其长度作为流动长度。

[0039] 实际上,组合物的流动长度的增加表明其流动性的改善。

[0040] 如本文所用,术语“表观毛细管熔融粘度”是指使用 ASTM D3835-08 方法,以所示的剪切值和温度获得的实验值。

[0041] 如本文所用,“熔融粘度稳定性”是指 ASTM D3835-08 的段落 X1.4 的 S,在 220°C

和 100s^{-1} 剪切速率下所测量,以帕斯卡 [$\text{Pa}'\text{s}$] 计的粘度和在温度下以分钟计的的时间的半对数标度的最小二次方拟合获得。熔融粘度稳定性是在熔融的聚甲醛组合物的剪切下,在所述一组条件例如温度和剪切速率下,对流动的抵抗性随时间的变化率的量度。实际上,保持组合物的熔融粘度稳定性确保所述组合物的流动性的任何改善不是所述组合物的聚合体降解的结果。

[0042] 如本文所用,术语“悬臂梁冲击强度值”、“带缺口悬臂梁式冲击”、“悬臂梁冲击强度”、“悬臂梁摆锤抗冲击性”、“悬臂梁缺口冲击强度”等是指根据 ASTM D 256-06A 通过方法 A 测量的结果。

[0043] 如本文所用,拉伸特性,包括“断裂伸长率”、“拉伸模量”和“拉伸强度”,通过 ASTM 方法 D638-08 来确定。测试条件包括以测试速度来使用某一样品。本文的测试条件依据如由 ASTM 方法 D638-08 所定义的“类型 I 样品”和在室温下 50mm(2 英寸) 每分钟的测试速度。

[0044] 如本文所用,术语“聚合物”是指高分子或仅在重复单元的数目上不同的高分子的集合,包括低聚物、均聚物或共聚物。

[0045] 如本文所用,术语“碳酸酯碳”是指下列结构中的碳原子: $(\text{OC}(=\text{O})\text{O})$,

[0046] 如本文所用,术语“重复单元”是指聚合物链的最简单的结构实体。这就是通过它的重复而组成聚合物分子的基本结构。在聚合物分子中可具有多于一种类型的重复单元。重复单元包括组成重复单元和结构重复单元。

[0047] 如本文所用,术语“芯单元”或“芯的单元”是指在芯中出现至少一次的化学结构,并且不必一定是指重复单元。

[0048] 如本文所用,术语“连接单元”或“连接的单元”是指在连接中出现至少一次的化学结构,并且不必一定是指重复单元。

[0049] 如本文所用,术语“聚甲醛”(缩写为 POM)、“聚甲醛聚合物”和“聚缩醛聚合物”是指具有 $\cdot\text{CH}_2\text{O}\cdot$ 重复单元的一种或多种的均聚物、共聚物以及这些的混合物。这些聚合物的端基衍生于引发基团、封端基团或链转移基团,例如水或醇,或通过化学反应,例如导致酯或醚基团的,包括乙酸盐、乙酰基、甲基和甲氧基。

[0050] 如本文所用,术语“基团”(通常被称为自由基)是指在开壳层构型上具有未配对电子的原子、分子或离子。

[0051] 如本文所用,术语“芯-连接-臂结构”是指聚合物的结构(嵌段共聚物或支化的高分子),其中两种或更多种被称为臂的线型聚合物的一价基团连接到芯,所述芯为分子或两种或更多种基团的大分子多价基团。具有芯-连接-臂结构的聚合物为芯-连接-臂聚合物。

[0052] 如本文所用,术语“芯-连接-臂聚合物”不包括树状的聚合物、树枝状的聚合物、树形分子、超支化聚合物或直链的均聚物,例如聚乙二醇 [PEG]。

[0053] 如本文所用,术语“连接的”是指臂通过下列方式连接到芯的动作:

[0054] (1) 与芯的一个基团结合的化学键,或

[0055] (2) 形成为二价基团的一个基团的化学键,然而二价基团的其它基团连接到芯。臂的至少一个或芯可为低聚的或聚合的。所述芯可为单种物质、低聚物或聚合物。

[0056] 如本文所用,术语“连接”是指通过将所述芯的基团与臂的一价基团结合而形成的

键,或与所述芯的基团形成一个键且与臂的一价基团形成一个键的二价基团。在任何情况下,臂的一价基团都不连接到那个臂的重复单元。

[0057] 如本文所用,术语“梳型聚合物”是指由具有由其伸出大量的并通常可变数量的直链聚合侧链的线性主链的大分子组成的,从而类似梳子形状的芯-连接-臂聚合物。其中分枝的位置为已知的梳型聚合物是确切的梳型聚合物。梳型聚合物可被认为是具有高密度侧链的接枝共聚物。当分枝点被几个原子,例如四个、三个、两个或一个原子隔开时,所述梳型聚合物可被称为刷状聚合物。

[0058] 如本文所用,术语“星型聚合物”是指具有三个或更多个基本上直链的聚合臂从中心分枝点或芯分散的芯-连接-臂聚合物。所述中心支化的点或芯可为具有约 24 至约 1,000 分子量的单个原子或化学基团。所述芯可包括重复的芯单元。星型聚合物的芯自身在结构上可为低聚的或聚合的。基本上直链的、聚合的臂可具有包含 1 至约 20 个重原子(非氢)的分枝,但这些分枝当形成聚合的由中心分枝点或芯分散的臂时,不是通过相同的聚合方法形成或伸长的。用这种方法,星型聚合物不同于超支化的和树枝状的聚合物。

[0059] 星型聚合物的臂的总分子量与芯的总分子量的比率为至少 3 : 1 或更大。

[0060] 具有 n 个线性链的星型聚合物被称为 n 臂星。星型聚合物可具有一个分子种类作为芯,其中所述臂上的重复单元的数目是可变的,或所述臂上具有不同的重复单元。

[0061] 如本文所用,术语“多元醇”是指具有多个可用于有机反应的羟基官能团的化合物。具有两个羟基的分子为二醇,具有三个羟基的分子为三醇,具有四个羟基的分子为四醇,以此类推。

[0062] 如本文所用,“星型多元醇”是指星型聚合物,其中基本上线性的、聚合的臂一起具有总计三个或更多个羟基。

[0063] 如本文所用,术语“树枝状的聚合物”、“树形分子”、“树状的聚合物”是指包含一个或多个具有规则的、单个非重复单元分散的瀑布状支化构造的子链(树枝)的聚合物。树枝为唯一地具有三个或更高连接性的重复单元的有规律支化的链。当该术语被用于本文时,此类聚合物不是芯-连接-臂聚合物。

[0064] 如本文所用,术语“超支化聚合物”是指高度支化的、无规支化的高分子聚合物,其中任何线性的子链可以任何方向通向至少两个其它子链。还参见 P. J. Flory 的 J. AM. CHEM. “SOC. ”, 1952, 74, 2718 和 H. Frey 等人的 CHEM. EUR. J. 2000, 6, 第 14 期, 2499, 关于树状和超支化聚合物的定义。

[0065] 如本文所用,术语“超支化多元醇”是指超支化聚合物,其中所述聚合物为多元醇。超支化高分子的实例分别包括 Boltorn[®] H20、Boltorn[®] H30 和 Boltorn[®] H40, 购自 Perstorspecialty Chemicals AB (Sweden)。

[0066] 如在授予 Eibeck 等人的美国专利申请公布 2008/0045668 中所用的“超支化”是指支化度,即树枝状的连接的平均数加上每个分子端基的平均数为 10 至 99.9%, 优选 20 至 99%, 最优选 20 至 95%。对于 Eibeck 等人,“树状”意思是支化度为 99.9 至 100%。参见 H. Frey 等人的 (1997) ACTAPOLYM. 48 :30, 关于“支化度”的定义。

[0067] 此外,同前的 Eibeck 等人使用术语“超支化聚碳酸酯”来指为具有碳酸酯和羟基的非交联的高分子,具有结构和分子两者非均一性的聚合物。Eibeck 等人声称这些高分子的结构可基于如树形分子那样同样的方式的中心分子,但所述分枝可具有非均匀的链长

度。其次,这些高分子还可具有带有官能侧基的线性的结构,或可组合这两种极端,具有线性和支化的分子部分。

[0068] Eibeck 的定义未必相当于本文所用的那些。

[0069] 范围

[0070] 除非另外指明,本文所述的任何范围均明确地包括其端值。在阐述某个量时,作为范围的浓度或其它值或参数具体地讲公开了由任何一对任何范围上限和任何范围下限所形成的所有范围,而无论此类限值对是否是本文所单独公开的。本文所述的方法和制品不限于在说明书中限定范围时所公开的具体值。

[0071] 优选的变体

[0072] 本文在材料、方法、步骤、值和 / 或范围等方面所公开的方法、组合物和制品的任何变体,不论是否被识别为优选的变体,具体地旨在公开任何方法和制品,包括此类材料、方法、步骤、值、范围等的任何组合。为了给权利要求提供图形和足够的支持,任何此类公开的组合具体地均旨在作为本文所述方法、组合物和制品的优选变体。

[0073] 一般情况

[0074] 本文描述了聚甲醛组合物,包含:

[0075] (a) 50 至 99.5 重量%的至少一种选自均聚物、共聚物以及这些的混合物的聚甲醛聚合物;

[0076] (b) 0.5 至 10 重量%的至少一种聚合物;

[0077] (c) 0 至 30 重量%的一种或多种填料;以及

[0078] (d) 0 至 10 重量%的添加剂,

[0079] 其中 (a)、(b)、(c) 和 (d) 的总重量百分比为 100%,

[0080] 其中 (b) 的所述至少一种聚合物选自:

[0081] (I) 具有芯 - 连接 - 臂结构的一种或多种聚合物,使得:

[0082] 所述芯包含一个或多个碳原子,其中没有一个碳原子是碳酸酯碳并且连接到至少三个臂;

[0083] (II) 具有芯 - 连接 - 臂结构的一种或多种聚合物,使得:每个臂包含重复单元,

[0084] 所述芯具有大于 45 的分子量,不包含臂的重复单元,并且连接到多于一个臂;并且

[0085] 在芯 - 连接 - 臂结构中,所述臂与芯的质量比大于 3;以及

[0086] (III) 具有芯 - 连接 - 臂结构的一种或多种多元醇,使得:

[0087] 所述芯具有 118 至 1000 的分子量;

[0088] 每个连接选自键、 $\cdot O \cdot$ 、 $\cdot CH_2O \cdot$ 、以及这些连接的任何组合;以及

[0089] (IV) (I)、(II) 和 (III) 的任何组合,并且

[0090] 其中在所述至少一种聚合物 b) 的芯 - 连接 - 臂结构中,每个臂的数均分子量范围为 500 至 10000,并且优选 1800 至 10000。

[0091] 本文还描述了制备本文所述的聚甲醛组合物方法,包括:

[0092] (a) 提供:

[0093] (i) 50 至 99.5 重量%的至少一种选自均聚物、共聚物以及这些的混合物的聚甲醛聚合物;

- [0094] (ii) 0.5 至 10 重量%的至少一种聚合物；
- [0095] (iii) 0 至 30 重量%的一种或多种填料；和
- [0096] (iv) 0 至 10 重量%的添加剂，以及
- [0097] (b) 将 (i)、(ii)、(iii) 和 (iv) 混合，
- [0098] 其中 (i)、(ii)、(iii) 和 (iv) 的总重量百分比为 100%，
- [0099] 其中：
- [0100] (ii) 的至少一种聚合物选自：
- [0101] (I) 具有芯 - 连接 - 臂结构的一种或多种聚合物，使得：
- [0102] 所述芯包含一个或多个碳原子，其中没有一个碳原子是碳酸酯碳并且连接到至少三个臂；
- [0103] (II) 具有芯 - 连接 - 臂结构的一种或多种聚合物，使得：每个臂包含重复单元，
- [0104] 所述芯具有大于 45 的分子量，不包含臂的重复单元，并且连接到多于一个臂；并且
- [0105] 在芯 - 连接 - 臂结构中，所述臂与芯的质量比大于 3；以及
- [0106] (III) 具有芯 - 连接 - 臂结构的一种或多种多元醇，使得：
- [0107] 所述芯具有 118 至 1000 的分子量；
- [0108] 每个连接选自键、 $\cdot O \cdot$ 、 $\cdot CH_2O \cdot$ 、以及这些连接的任何组合；以及
- [0109] (IV) (I)、(II) 和 (III) 的任何组合，并且
- [0110] 其中在所述至少一种聚合物 (ii) 的芯 - 连接 - 臂结构中每个臂的数均分子量范围为 500 至 10000，并且优选 1800 至 10000。
- [0111] 本文还描述了制备包含本文所述的聚甲醛组合物的制品的方法，包括：
- [0112] 模塑聚甲醛组合物以获得制品，
- [0113] 所述聚甲醛组合物包含：
- [0114] (a) 50 至 99.5 重量%的至少一种选自均聚物、共聚物以及这些的混合物的聚甲醛聚合物；
- [0115] (b) 0.5 至 10 重量%的至少一种聚合物；
- [0116] (c) 0 至 30 重量%的一种或多种填料；以及
- [0117] (d) 0 至 10 重量%的添加剂，
- [0118] 其中 (a)、(b)、(c) 和 (d) 的总重量百分比为 100%，
- [0119] 其中 (b) 的所述至少一种聚合物选自：
- [0120] (I) 具有芯 - 连接 - 臂结构的一种或多种聚合物，使得：
- [0121] 所述芯包含一个或多个碳原子，其中没有一个碳原子是碳酸酯碳并且连接到至少三个臂；
- [0122] (II) 具有芯 - 连接 - 臂结构的一种或多种聚合物，使得：
- [0123] 每个臂包含重复单元，
- [0124] 所述芯具有大于 45 的分子量，不包含臂的重复单元，并且连接到多于一个臂；并且
- [0125] 在芯 - 连接 - 臂结构中，所述臂与芯的质量比大于 3；以及
- [0126] (III) 具有芯 - 连接 - 臂结构的一种或多种多元醇，使得：

- [0127] 所述芯具有 118 至 1000 的分子量；
- [0128] 每个连接选自键、 $\cdot O \cdot$ 、 $\cdot CH_2O \cdot$ 、以及这些连接的任何组合；以及
- [0129] (IV) (I)、(II) 和 (III) 的任何组合，并且
- [0130] 其中在所述至少一种聚合物 (b) 的芯 - 连接 - 臂结构中，每个臂的数均分子量范围为 500 至 10,000，并且
- [0131] 其中模塑的聚甲醛组合物表现出选自下列的至少一种特性：
- [0132] (A) 如在 220°C 和 $100s^{-1}$ 剪切速率下通过 ASTM D3835 测量的大于 -0.005 的熔融粘度稳定性，和如通过 ASTM D 256-06a 测量的，与由相同的聚甲醛聚合物和相同的添加剂以及填料组成的组合物在相同的条件下测量的悬臂梁缺口冲击强度比较时，至少 10% 的悬臂梁缺口冲击强度的同时增加；
- [0133] (B) 如在 220°C 和 $55s^{-1}$ 剪切速率下通过 ASTM D-3835 测量的，与由相同的聚甲醛聚合物和相同的添加剂以及填料组成的组合物在相同的条件下测量的相对表观毛细管熔融粘度比较时，至少 40% 的相对表观毛细管熔融粘度降低；以及
- [0134] (C) 在被模塑成类型 I 样品时，如在 50mm/ 分钟测试速度下通过 ASTM D638-08 测量的，与由相同的聚甲醛聚合物和相同的添加剂以及填料组成的组合物在相同的条件下测量的断裂伸长率比较时，至少 4% 的断裂伸长率增加。
- [0135] 本文还描述了由这些方法制成的制品，以及包含本文所述的聚甲醛组合物的制品。
- [0136] 本文还描述了以下方法：获得熔融粘度稳定性的同时，增加悬臂梁缺口冲击强度，降低相对表观毛细管熔融粘度，并增加断裂伸长率。这些方法中的每一种包括以下步骤：模塑本文所述的聚甲醛组合物；
- [0137] 其中模塑的聚甲醛组合物表现出选自下列的至少一种特性：
- [0138] - 如在 220°C 和 $100s^{-1}$ 剪切速率下通过 ASTM D3835 测量的大于 -0.005 的熔融粘度稳定性，和如通过 ASTM D 256-06a 测量的，与由相同的聚甲醛聚合物和相同的添加剂以及填料组成的组合物在相同的条件下测量的悬臂梁缺口冲击强度比较时，至少 10% 的悬臂梁缺口冲击强度的同时增加；
- [0139] - 如在 220°C 和 $55s^{-1}$ 剪切速率下通过 ASTM D-3835 测量的，与由相同的聚甲醛聚合物和相同的添加剂以及填料组成的组合物在相同的条件下测量的相对表观毛细管熔融粘度比较时，至少 40% 的相对表观毛细管熔融粘度降低；以及
- [0140] - 在被模塑成类型 I 样品时，如在 50mm/ 分钟测试速度下通过 ASTM D638-08 测量的，与由相同的聚甲醛聚合物和相同的添加剂以及填料组成的组合物在相同的条件下测量的断裂伸长率比较时，至少 4% 的断裂伸长率增加。
- [0141] 与由相同的聚甲醛聚合物和相同的添加剂以及填料组成的模塑组合物的悬臂梁缺口冲击强度比较时，本文所述的方法还包括增加如通过 ASTM D256-06a 测量的本文所述的模塑 POM 组合物的悬臂梁缺口冲击强度至少 10%。
- [0142] 当熔融时，本文所述的 POM 组合物，如在 190°C /2.16kg 的条件下通过 ASTM D1238-04 所测量，可具有范围为 0.1 至 50 克 /10 分钟的聚合物熔融质量流速。
- [0143] 此外，本文所述的 POM 组合物在模塑及在本文所定义的流动长度测试条件下被检测时，与由相同的聚甲醛聚合物和相同的添加剂以及填料组成的模塑组合物在相同的条件

下测量的流动长度比较时,表现出在流动长度上至少 5% 的增加。

[0144] 在本文所述的组合物、方法和制品中,芯-连接-臂结构可在芯的排列方式、连接和臂彼此相对的排列方式上变化,即可在其聚合构造上变化。该变型包括下列排列方式:

[0145] (A) 所述芯包含一个或多个碳原子,其中没有一个碳原子是碳酸酯碳 ($\text{OC}(=\text{O})\text{O}$), 连接到至少三个臂。此外,芯碳可任选地不是羰基酯碳 (黑体: $\text{OC}(=\text{O})\text{C}$)。并且,在该变型中,每个连接可为键;或者

[0146] (B) 每个臂包含重复单元。所述芯具有大于 45 的分子量,不包含臂的重复单元,并且连接到多于一个臂。在芯-连接-臂结构中,所述臂与芯的质量比大于 3;或者

[0147] (C) 聚合物为多元醇,其中芯-连接-臂结构为使得每个芯具有 118 至 1000 的分子量。

[0148] 每个连接均连接到臂,并且每个连接选自键、 $\cdot\text{O}\cdot$ 、 $\cdot\text{CH}_2\text{O}\cdot$ 、以及这些的组合。在任何这些变型中,每个臂的数均分子量范围为 500 至 10000,并且优选范围为 1800 至 10000。

[0149] 而且,在本文所述的组合物、方法和制品中,在任何芯-连接-臂结构中的芯可包含 1 至 500 的任何整数的碳原子,和/或具有任何 12 至 10000 的小数值的分子量,并通过对应的连接数连接到 2 至 24 的任何整数数目的臂。连接可选自键、 $\cdot\text{O}\cdot$ 、 $\cdot\text{S}\cdot$ 、 $\cdot\text{CH}_2\text{O}\cdot$ 、 $\cdot\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{O}\cdot$ 、 $\cdot\text{O}(\text{C}=\text{O})\cdot$ 等、以及这些的组合。当二价基团包含两个不同的自由基时,任一一个基团可与芯基团结合,并且另一个基团相应地与臂的一价基团结合。

[0150] 在本文所述的任何芯-连接-臂结构中,连接到芯的至少一个臂可具有选自下列自由基的端基: $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{R}$ 、 $\cdot\text{C}(=\text{O})\text{OR}$ 、 $\cdot\text{C}(=\text{O})\text{NR}_2$ 、 $\cdot\text{C}(=\text{O})\text{NHR}$ 、 $\cdot\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ 、 $\cdot\text{OC}(=\text{O})\text{R}$ 、 $\cdot\text{C}(=\text{O})\text{R}$ 、 $\cdot\text{OR}$ 和 $\cdot\text{X}$, 其中 R 包括具有任选取代的 1 至 12 个碳的烷基、环状基团、环烷基、或芳基,并且 X 选自氟、氯、溴、碘或这些的组合。所述连接优选不是过氧化物,即包含氧-氧单键或过氧化物阴离子 ($[\text{O}-\text{O}]^{2-}$) 的化合物。

[0151] 臂的数目可为 2 至 24 的任何整数。每个臂的分子量范围可为 100, 至多 20000 的任何值。优选地,每个臂的分子量为 1800 至 10000,更优选 2000 至 10000,还更优选 2500 至 5000。每个臂可包含聚醚,并且优选地包含聚环氧乙烷。

[0152] 本文所述的组合物

[0153] (a) 聚甲醛 [POM]

[0154] 在本文所述的组合物、方法和制品中使用的聚甲醛聚合物包括均聚物、共聚物以及这些的混合物。聚甲醛均聚物包括甲醛的均聚物或甲醛的环状低聚物,例如三氧杂环己烷和四氧杂环庚烷。

[0155] 聚甲醛共聚物包括甲醛或甲醛的环状低聚物与产生氧化烯基团并在聚合物链上具有至少两个邻近碳原子的单体的共聚物。还包括其它产生氧化烯基团并在聚合物链上具有至少两个邻近碳原子的单体。

[0156] 共聚单体可提供直链的、支化的或交联的 POM, 参见例如授予 Kawaguchi 等人的美国专利申请公布 2005/0182200 和 Eibeck 等人 (出处同前)。在制备 POM 共聚物中通常使用的共聚单体包括不具有环氧烷的那些和具有 2-12 个碳原子的环氧烷的那些,以及它们与甲醛的环状加成产物。共聚单体的量一般不超过约 20 重量%, 优选不超过约 15 重量%, 并且最优选约 2 重量% 的 POM 聚合物的总重量。

[0157] 本文所述的以及在本文所述的方法和制品中使用的熔融 POM 组合物如在

190/2.16 条件下通过 ASTM D1238-04c 所测量,其特征在于聚合物熔体质量流速可在任何 0.1,至多且包括范围为 50 克 /10 分钟的小数值。

[0158] 在这些 POM 组合物中一种或多种 POM 聚合物的量范围为任何 50 重量%,至多且包括 99.99 重量%的总 POM 组合物的小数值,所述 POM 组合物包括组分 a)、b)、c) 和 d) 的总计。

[0159] (b) 芯 - 连接 - 臂 [CLA] 聚合物

[0160] 可用于本文所述的组合物、方法和制品中的聚合物具有芯 - 连接 - 臂结构。这些聚合物在本文中也被称为“芯 - 连接 - 臂聚合物”,缩写为 CLA 聚合物。这些聚合物可为氧亚甲基的低聚物或聚合物。即,它们可具有两个或更多个 $\cdot\text{CH}_2\text{O}\cdot$ 重复单元的实例,或作为另外一种选择,可不含氧亚甲基(即 $\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}\cdot$ 、 $\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}\cdot$ 或 $\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}\cdot$) 二聚体、三聚体或四聚体的所有实例。即,任何这些聚合物的芯、臂或连接可包括或不包括以任何可能排列的氧亚甲基低聚物或聚合物。

[0161] CLA 聚合物可为:ABA 或 ABC 型嵌段共聚物,其中 B 作为芯,并直接键合到臂 A,或键合到臂 A 和 C;或具有支化的芯,两个或更多个臂和连接的支化的高分子;和 / 或这些的组合。

[0162] CLA 聚合物的实例包括具有精确臂数目的星型聚合物,例如:

[0163] 2,2-双(羟甲基)-1,3-丙二醇与环氧乙烷的反应产物以形成四臂星,CAS 登录号为 [30599-15-6];

[0164] 三甘油与环氧乙烷的反应产物以形成五臂星,CAS 登录号为 [185069-79-8];

[0165] 木糖醇与环氧乙烷的反应产物以形成五臂星,CAS 登录号为 [82860-15-9];

[0166] 阿拉伯糖醇与环氧乙烷的反应产物以形成五臂星,CAS 登录号为 [185225-73-4];

[0167] 葡萄糖与环氧乙烷的反应产物以形成五臂星,CAS 登录号为 [61931-73-5];

[0168] 半乳糖与环氧乙烷的反应产物以形成五臂星,CAS 登录号为 [879220-91-4];

[0169] 果糖与环氧乙烷的反应产物以形成五臂星,CAS 登录号为 [185036-03-7];

[0170] 二季戊四醇与环氧乙烷的反应产物以形成六臂星型聚合物,CAS 登录号为 [50977-32-7];

[0171] 甘露糖醇与环氧乙烷的反应产物以形成六臂星型聚合物,CAS 登录号为 [57639-81-3];

[0172] 麦芽糖醇与环氧乙烷的反应产物以形成九臂星型聚合物,CAS 登录号为 [503446-79-5];

[0173] 山梨醇与环氧乙烷的反应产物以形成六臂星型聚合物,CAS 登录号为 [53694-15-8],和

[0174] 六甘油与环氧乙烷的反应产物以形成八臂星,CAS 登录号为 [91372-14-4]。

[0175] 类似的芯 - 连接 - 臂聚合物(星型聚合物)可用环氧丙烷、氧杂环丁烷、四氢呋喃或其它链状增量剂形成具有带有聚环氧丙烷、聚三亚甲基氧化物或聚丁烯氧化物聚合物的臂。

[0176] 类似的具有至少三个臂的芯 - 连接 - 臂结构或星型结构可由化合物与具有三个或更多个羟基的物质形成,如:甘油、双甘油、三甘油、四甘油、五甘油、六甘油、七甘油、八甘油、九甘油、十甘油、十一甘油、十二甘油、聚甘油、双(三羟甲基丙烷)、三羟甲基甲烷、三

羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,2,4-丁三醇、三(羟甲基)胺、三(羟乙基)胺、三(羟丙基)胺、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、聚季戊四醇、三(羟甲基)异氰脲酸酯、三(羟乙基)异氰脲酸酯、间苯三酚、三羟基甲苯、三羟基二甲基苯、五羟基联苯、六羟基苯、1,3,5-苯三甲醇、1,1,1-三(4'-羟基苯基)甲烷、1,1,1-三(4'-羟基苯基)乙烷、核糖醇、木糖醇、阿拉伯糖醇、甘露糖醇、甘露糖、甲基乳糖苷、甲基纤维二糖糖苷、甲基麦芽糖苷、没食子酸吡喃葡萄糖、麦芽糖醇、乳糖醇、甘油基麦芽糖苷、甘油基纤维二糖糖苷、甘油基乳糖苷、甲基棉子糖苷、甲基麦芽三糖苷、甲基纤维三糖苷、棉子糖、麦芽三糖、纤维三糖、甘油基麦芽三糖苷等等,或糖,如葡萄糖等等,或基于三羟基或更高官能度醇,经由与环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷等反应的更高官能度的聚醚醇,以及它们的混合物。

[0177] 本文所述的组合物、方法和制品可包含任何 0.1,至多且包括 10 重量%的小数的任何本文所述单一或芯-连接-臂聚合物的组合,包括 0.1 重量%、0.2 重量%、0.3 重量%、0.4 重量%、0.5 重量%、0.6 重量%、0.7 重量%、0.8 重量%、0.9 重量%、1.0 重量%、2.0 重量%、3.0 重量%、4.0 重量%和 5.0 重量%。

[0178] 芯

[0179] 在本文所述的 CLA 聚合物中的芯包含两种或更多种基团的多价基团,优选三个或更多个基团,所述基团中的每个均连接到臂。所述芯由可为二价基团、三价基团等的芯单元形成,其可单个地出现或重复地出现。芯单元可重复任何介于 2 和至多 100 的整数数目的次数,优选 2 至 20 次。

[0180] 可重复的芯单元选自:

[0181] $\cdot \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O}\cdot)_3$ 、 $\cdot \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O}\cdot)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O}\cdot)_3$ 、 $\cdot \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{O}\cdot)_2$ 、 $\cdot \text{OCH}_2\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_2\cdot$ 、 $\cdot \text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}(\text{O}\cdot)\cdot$ 、 $\cdot \text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}(\text{O}\cdot)\cdot$ 、 $\cdot \text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}(\text{O}\cdot)\cdot$ 、 $\cdot \text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}(\text{O}\cdot)\cdot$ 、 $\cdot \text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}(\text{O}\cdot)\cdot$ 、以及这些的任何组合。在一些情况下,优选的是某些单元从所述芯中排除,以便提供芯-连接-臂聚合物、聚甲醛聚合物或其它添加剂在组合物中的更大稳定性。排除的单元可选自 $\cdot \text{OC}(=\text{O})\text{O}\cdot$ 、 $\cdot \text{C}(=\text{O})\text{O}\cdot$ 、 $\cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$ 、 $\cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$ 、 $\cdot \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}\cdot$ 、 $\cdot \text{NH}_2$ 、 $\cdot \text{NRH}$ 、 $\cdot \text{CO}_2\text{H}$ 、以及这些的任何组合。

[0182] 芯-连接-臂聚合物芯的分布可为完全单分散性的,即为一种结构,并因此为一个分子式和分子量,或作为另一种选择,具有可变数目的重复单元。

[0183] 所述芯可包含碳,其可具有连接到连接或直接连接到臂的单键、自由基、或任何单键、自由基或多键的组合。对碳的多键可包括或不包括对其它碳、氧或氮原子的那些。芳族结构可被包括在芯中或不被包括在芯中。

[0184] 除了具有碳以外,所述芯还可包括或不包括氧、氮、氢、硫、氟、氯、这些的组合以及其它原子。介于芯原子之间的键可为任何本领域已知的键。环,例如三个环原子、四个环原子、五个环原子、六个环原子和大于六个环原子但是小于 40 个环原子的那些,可存在于或不存在于芯中。

[0185] 芯可为具有任何两个,至多且包括 24 个整数数目的基团的多价基团。因此芯可连接到任何两个,至多且包括 24 个整数数目的臂。芯碳原子的数目范围可为任何 1,至多且包括 500 的整数值。

[0186] ABA 和 ABC 嵌段共聚物为芯-连接-臂聚合物的实例,其中 B 嵌段为二价基团芯,

意味着芯具有分别连接到两个臂的两个基团。聚合物的 B 单元为芯,并且聚合物分别包含相同的 (“A”) 或不同的重复单元 (“A”和“C”)。使用嵌段共聚物有利于形成不具有均聚物或无规共聚物的芯-连接-臂结构。为了清楚起见,均聚物和无规共聚物不可为芯-连接-臂聚合物。

[0187] 当 CLA 聚合物包含三个或更多个臂时,芯以本领域公认的任何方式支化,例如星型支化、梳型支化、树枝状支化、以及超支化。支化的原子可为碳或氮或其它原子。当芯为单分散性时,在样品中单独的 CLA 聚合物拥有与在该样品中任何其它芯相同长度的芯。

[0188] 当芯为低聚的且非单分散性时,有两种方法来描述样品或 CLA 聚合物分布。由于芯的多分散度,在样品中单独 CLA 聚合物可实际上拥有与在该样品中任何其它芯相同或不同长度的芯。

[0189] 例如,八臂 CLA 聚合物由八甘油产生。然而,来源于一组低聚甘油的八臂 CLA 聚合物的实例包括具有小于或大于八臂的 CLA 聚合物。由低聚甘油产生的 CLA 聚合物已可具有比纯的六甘油更大或更小的芯。因此,有多种方法来描述包含 20% 的具有七臂的 CLA 聚合物、20% 的具有九臂以及剩余的 60% 的具有八臂的八臂 CLA 聚合物的样品。

[0190] (1) 作为具有平均八臂的 CLA 聚合物 ;或者

[0191] (2) 作为具有平均八臂的 CLA 聚合物的分布 ;或者

[0192] (3) 作为不同 CLA 聚合物的混合物 :20% 的七臂 CLA 聚合物、20% 的九臂 CLA 聚合物和 60% 的八臂 CLA 聚合物。优选的描述在 (1) 中给出。

[0193] 同样地,当芯为低聚的时,所述芯可以多种结构异构体中的任何一种存在。例如,六甘油可为直链的、支化的或环状的,并且连接甘油部分的键可涉及来源于甘油的伯羟基或仲羟基的氧原子。

[0194] 芯的分子量范围可为 12,至多且包括 10,000 的任何值。在 CLA 聚合物中的芯可为相同或不同的分子量。芯的重均分子量与数均分子量的比率(也称为多分散度)可为任何 1,至多且包括 5 的小数数值。

[0195] 连接

[0196] 在 CLA 聚合物中的连接将芯连接到臂。其可为单键或被居间原子分开的双键。当单键时,连接通过将芯基团与臂基团组合形成。当双键被居间原子或官能团分开时,连接构成二价基团,其中第一基团键合到芯基团,并且第二基团键合到臂一价基团。此类连接的实例为下列的黑体:(臂 $\cdot\cdot\text{O}\cdot$)_n芯(醚连接),(臂 $\cdot\cdot\text{S}\cdot$)_n芯(硫醚连接)、(臂 $\cdot\cdot\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{O}\cdot$)_n芯(碳酸酯连接)、(臂 $\cdot\cdot\text{O}(\text{C}=\text{O})\cdot$)_n芯(氧羰基连接)、(臂 $\cdot\cdot(\text{C}=\text{O})\text{O}\cdot$)_n芯(羧基连接)、(臂 $\cdot\cdot\text{CH}_2\text{O}\cdot$)_n芯(亚甲基氧连接)、(臂 $\cdot\cdot\text{OCH}_2\cdot$)_n芯(氧亚甲基连接)等,或这些的任何组合。在芯-连接-臂聚合物中的各种连接可为相同或不同的或这些的组合,其中 n 为臂的数目。在芯-连接-臂聚合物中的连接可与在所述聚合物中任何其它的连接相同或不同。优选地,所述连接不导致在臂和芯之间形成 O-O 或 S-S 键。

[0197] 臂

[0198] 在本文所述的 CLA 聚合物中的每个臂包含线型聚合物一价基团,其具有端基并可具有重复单元,即单体单元。所述臂的端基可直接连接到芯或不直接连接到芯。当臂具有重复单元时,端基连接到芯远侧的重复单元。因此,本文所述的 CLA 聚合物中的每个臂可为

基本上直链的。当本文所述的 CLA 聚合物包含完全直链的臂时,端基的数目等于臂的数目。

[0199] 连接到单个芯的不同的臂可具有相同或不同的重复单元数目,以及与任何其它连接的臂相同或不同的端基。端基可包括或不包括下列基团: $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{R}$ 、 $\cdot\text{C}(=\text{O})\text{OR}$ 、 $\cdot\text{C}(=\text{O})\text{NR}_2$ 、 $\cdot\text{C}(=\text{O})\text{NHR}$ 、 $\cdot\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ 、 $\cdot\text{OC}(=\text{O})\text{R}$ 、 $\cdot\text{C}(=\text{O})\text{R}$ 、 $\cdot\text{OR}$ 和 $\cdot\text{X}$, 其中 R 包括具有任选取代的 1 至 12 个碳的烷基、环状基团、环烷基、或芳基, 并且 X 选自氟、氯、溴、碘或这些的组合。臂的重复单元可根据下列条件选择:

[0200] (1) 臂的连接或端基具有尽可能少的原子,这实际上最大化臂的重复单元数目;或者

[0201] (2) 端基一价基团直接键合到芯,这意味着臂具有零个重复单元;或者

[0202] (3) 已选择如具有介于最大的 (1) 和最小的 (2) 之间的一些重复单元数目的臂。

[0203] 臂的重复单元可为任何种类的二价基团,例如得自环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或其它缩合的或自由基聚合的单元,如得自己内酰胺、己内酯、甲基丙烯酸酯等。在芯-连接-臂聚合物中,臂的重复单元可与任何其它臂相同或不用,和/或与芯单元或连接单元相同或不用。

[0204] 取决于芯结构、在芯上支化原子的数目以及臂生长和连接到所述芯的方式,可能有仅有两个臂,并且多达 24 个臂连接到芯。

[0205] 连接到相同芯的臂可具有相同或不同的分子量。多分散度,即重均分子量与数均分子量的比率,可为 1,至多且包括 5 的任何小数值。在芯-连接-臂聚合物上的任何臂的分子量可为 100,至多且包括 20000 的任何值。优选地,每个臂的分子量范围为 1800 至 10000,更优选 2000 至 10000,还更优选 2500 至 10000,还更优选 2000 至 5000。

[0206] 臂与芯的质量比

[0207] 在这些 CLA 聚合物中控制臂与芯的质量比改变 CLA 聚合物添加到其中的 POM 组合物的流动性。

[0208] 如本文所用,术语“臂与芯的质量比”是指下式:

[0209]

$$\frac{\text{(CLA 结构的分子质量-芯的分子质量)}}{\text{连接的分子质量}}$$

芯的分子质量

[0210] 当 CLA 结构中的连接仅为键时,所述连接的分子质量等于零。对于任何 CLA 聚合物,臂与芯的质量比可为任何正的小数值。臂与芯的优选质量比为 1,至多且包括 200,尤其是 3,至多且包括 100,更具体地 5,至多且包括 80 的小数值。

[0211] 制备具有芯-连接-臂结构的聚合物

[0212] 可使用至少三种方法来制备芯-连接-臂聚合物:1) 将芯共价连接到已经形成的臂;2) 使臂从芯中生长出;和 3) 由臂形成芯。此类技术在 Grzegorz Lapienis (2009) 具有 PEO 臂的星-型聚合物, PROGRESS IN POLYMER SCIENCE 34:852-892 中讨论。更具体地,这些方法包括:由预先形成的芯通过链延伸形成臂;通过连接多个预先形成的臂的反应形成芯。同时形成芯和臂并在单个步骤中连接它们;并且重要地,将预先形成的芯与预先形成的臂通过缩合或取代反应进行组合。

[0213] 臂通过任何各种反应例如通过缩合反应可共价连接到芯,如碳上的羧酸和羟基组

合以形成酯和水,或通过取代反应,如亲核取代,如碳上的溴基团被羧酸酯取代以形成酯和溴离子。

[0214] 臂可从芯通过将单体聚合到的连接到芯的反应性基团上生长。例如,包含连接到 $\cdot\text{OH}$ 基团的 $\text{C}(\text{CH}_2\cdot)_4$ 的芯的季戊四醇可具有通过与环氧乙烷反应延伸以提供聚环氧乙烷臂的链。授予 Huff 等人的美国专利 6,147,048 和授予 Zhao 等人的美国专利 7,589,157 公开了以该方式制备芯-连接-臂聚合物的方法。

[0215] 如果它们包含能够彼此二聚或低聚的官能团,则臂能够反应以形成芯。例如,末端具有烯烃和二烯基团的臂可以 Diels-Alder 反应或通过低聚反应组合。

[0216] 芯-连接-臂聚合物的可变性

[0217] 如图 1 至 3 以及它们附图描述所示出,即使 CLA 聚合物的总体化学结构保持相同,取决于人们关于所述连接和 / 或所述臂如何来识别所述芯,在 CLA 聚合物中芯-连接-臂结构可不同地描述。在图 1-3 中,不是所有的氢 [“H”] 被显示,并且在这些图中任何所述的臂可与任何其它臂相同或不同。

[0218] 图 1 示出了聚合物 100、150 和 170,每个具有 8 个臂和仅为键的连接。每个聚合物具有星型构造。每个聚合物具有不同的芯结构并因此不同的臂的区域选择性。

[0219] 图 1 示出了在由普通的可获得低聚甘油混合物制成的芯-连接-臂结构中一些可能的可变性。当此类混合物被用作臂由此生长的芯时,它们产生 8 臂聚合物。具体地,图 1A 展示了在末端连接性方面的可变性。图 1B 示出了在支化方面的可变性;且图 1C 示出了所述芯可为环状的。此外,图 1A 和 1B 所述的芯描述了彼此的结构异构体。

[0220] 图 1A 显示了被破折号围绕的具有芯 101 的聚合物 100。芯 101 包括 6 个甘油三价基团、5 个重复的 $\cdot\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_2\cdot$ 芯单元(例如 106、126)和 1 个 $\cdot\text{OCH}_2\text{CH}(\cdot)\text{CH}_2\text{O}\cdot$ 芯单元(116)的直链。它们的化学式为未示出的臂 102、112、122 和 132 分别连接到甘油三价基团 106、116 和 126。(臂 132 和臂 122 各自连接到三价基团 126)。其它的臂被示出,但未被编号。具体地,臂 102 以内部氧 108 连接到内部甘油三价基团 106。臂 112 以末端氧 118 连接到末端甘油三价基团 116。臂 132 以内部氧 128 连接到末端甘油三价基团 126。三个臂连接到 $\text{CHCH}_2\text{O}\cdot$ 基团,例如臂 112 至三价基团 116,和臂 122 至三价基团 126。五个臂连接到 $(\text{CH}_2)_2\text{CHO}\cdot$ 基团,例如臂 102 在三价基团 106,并且臂 132 在三价基团 126。

[0221] 图 1B 显示被破折号围绕的具有芯 151 的聚合物 150。芯 151 为支化的并具有六个甘油三价基团 $\cdot\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_2\cdot$,仅其中一个被编号为 156,和两个内部支化点 160。臂 152 以末端氧 158 连接到末端甘油三价基团。臂 162 以内部氧 168 连接到末端甘油基团。

[0222] 图 1C 显示被破折号围绕的具有芯 171 的聚合物 170。芯 171 为 8 个对称设置的甘油三价基团的循环, $\cdot\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_2\cdot$,仅其中一个被编号为 176。每个臂 181-188 以内部氧 198 连接到内部甘油三价基团,仅其中一个被编号。

[0223] 总而言之,图 1 示出了对于低聚甘油基的芯,在限定芯-连接-臂结构方面的一些变化,尤其是如这里所示对于 8 臂聚合物。图 1 总的来讲展示了在芯的末端连接性、支化和环化方面的可变性。

[0224] 图 2 示出了具有芯-连接-臂结构的聚合物 200,其中聚合物结构为具有 4 个臂的星型。在图 2A 和 2B 两者中,并非所有的氢 [“H”] 被示出。

[0225] 在图 2A 中,聚合物 200 具有芯 210,其对应于 $\text{C}(\text{CH}_2\text{O}\cdot)_4$ 。连接 212 不包含原子但

相当于介于 O(242) 和 C(240) 之间的键 :O • + • C。仅一个 242 和一个 240 被编号。连接 212 不表示自身反应,相反地为结构实体。即,连接可为通过将所述芯的基团末端与聚合物臂的基团末端组合形成的键。仅四个臂中的一个被编号为 226。四个臂中的每个包含相同的二价基团重复单元,在本文中编号为 214、216、218、220,和相同的末端一价基团 222,仅其中的一个被编号。然而,如图所示,四个臂中的每个可包含不同数目的重复单元,分别以 n、o、p 和 q 识别。为了清楚起见,n、o、p 和 q 可相同或不同,并因此四个臂中的每个可具有相同数目或不同数目的重复单元。因此,在聚合物 200 中,每个臂可具有与聚合物任何其它的臂不同或相同的长度。末端一价基团 222 对应于氢自由基, • H。

[0226] 现在参见图 2B,聚合物 200 拥有与图 2A 相同的化学元素。尽管如此,芯、连接以及臂各自没有以与图 2A 相同的方式被识别。因此,虽然在图 2A 和 2B 中芯-连接-臂聚合物的化学结构是相同的,但图 2A 和 2B 的芯-连接-臂结构是不同的。

[0227] 具体地,芯 260 对应于 $C(CH_2 \cdot)_4$ 。聚合物 200 被识别为具有臂 276,仅其中一个被编号。在图 2A 中臂 276 由于具有多一个的氧被识别为不同于臂 226。臂 276 的二价基团重复单元 266 对应于 $\cdot CH_2CH_2O \cdot$,尽管与图 2A 的 216 的重复单元相同,但其在取向上不同。四个臂中的每个包含相同的二价基团重复单元,在本文中编号为 264、266、268、270,和相同的末端一价基团 272,仅其中的一个被编号。二价基团重复单元不同于在图 2A 中的取向,并且末端一价基团 272 为 $\cdot OH$ 。所述臂通过连接 262 连接到芯 260。此外,四个臂中的每个可包含相同或不同数目的重复单元,分别以 n、o、p 和 q 识别。

[0228] 连接 262 在臂的端基将芯碳键合到氧基团上,所述端基与图 2A 中所定义的不同。为了清楚起见,连接 262 作为键不是与连接 212 相同的键。

[0229] 图 2A 与图 2B 的比较显示识别聚合物 200 的芯-连接-臂结构不同的方式,并示出了对于任何一个芯-连接-臂聚合物,存在识别芯、连接和臂的不同方式。

[0230] 图 3 示出了具有芯-连接-臂结构的聚合物,其为具有 6 个臂的星型。介于图 3A 和图 3B 之间的差异指出由不同的方法来识别芯相对于连接。

[0231] 现在参见图 3A,聚合物 300 具有芯 310,其为黑体并为 $\cdot OCH_2CH(O \cdot)CH(O \cdot)CH(O \cdot)CH(O \cdot)CH_2O \cdot$ 。连接 312 不包含原子,但实际上为通过将芯的基团与臂的一价基团组合形成的键。六个臂中的每个,仅其中一个被编号为 326,包含二价基团重复单元和末端一价基团。六个臂中的每个包含相同的二价基团重复单元,在本文中被编号为 314、320、322、330、332 和 334,和相同的末端一价基团 318 仅其中一个被编号,并且其对应于氢自由基, • H。重复单元的数目分别为 n、o、p、q、r 和 s,其可为相同或不同的,并因此六个臂中的每个可具有相同或不同的重复单元数目。因此,在聚合物 300 中,每个臂可具有与聚合物任何其它的臂不同或相同的长度。

[0232] 现在参见图 3B,聚合物 300 拥有与图 3A 中所述的聚合物相同的化学元素。尽管如此,所述芯和连接没有以与图 3A 中相同的方式被识别。臂以及它们的重复单元以与图 3A 中相同的方式被识别。

[0233] 聚合物 300 的芯 360 为黑体并为 $\cdot CH(\cdot)CH(\cdot)CH(\cdot)CH(\cdot) \cdot$ 。芯 360 与图 3A 的芯 310 相比较,已被识别为较小的,这继而已改变了在图 3B 中的连接。两个连接 362 包含二价基团 $\cdot CH_2O \cdot$,其中 $\cdot CH_2$ 连接到芯 360,并且 $O \cdot$ 基连接到臂。其它四个连接包含二价基团 $\cdot O \cdot$ 364,仅其中一个被标识。

[0234] 图 3A 与图 3B 的比较显示识别聚合物 300 的芯-连接-臂结构不同的方式。具体地,在图 3A 中,聚合物 300 的芯 310 包括六个 0• 的实例。作为另外一种选择,在图 3B 中,聚合物 300 的芯 360 不包括任何 0•,并且具有两种连接;一个为 362,并且另一个为 364。因此,图 3 清楚地显示连接可被识别以便包含不同的数目的原子。

[0235] 概括地说,图 1 至 3 示出了芯-连接-臂聚合物的芯、连接和臂可以不同的方式被识别以获得不同的芯-连接-臂结构,即以不同的构造,尽管它们的化学结构是相同的。

[0236] 除了在识别芯-连接-臂结构的方法方面的差异以外,形成聚合物的方法也可在芯如何连接到臂以及在 CLA 聚合物上臂确切的数目方面引入可变性。

[0237] 如果预成形的芯为臂由其生长的基础,并且如果使用了芯的每个可能的臂生长点,那么 CLA 聚合物的臂的数目被精确地确定。如果不是所有可能的臂生长点被使用,那么 CLA 聚合物的臂的数目将平均比期望的要低。如上所论述,预成形的芯还可为低聚的且非单分散性的。由从此类芯生长的臂产生的 CLA 聚合物的总体将包含一些具有比臂的平均数更少的聚合物分子,和一些具有比臂的平均数更多的聚合物分子。

[0238] 当预成形的臂组合以形成芯时,所得的芯-连接-臂聚合物的总体可在臂的数目上为单分散性的,或其可在臂的数目上为多分散性的。

[0239] 当聚合物通过从芯生长臂以及由于形成的臂形成芯两者产生时,所得的 CLA 聚合物的芯可在臂的数目上为多分散性的,显示臂的数目的范围。

[0240] 简单地讲,如果 8 臂的 CLA 聚合物通过臂生长或芯生长方法制备,所得的样品可表现出具有比 8 臂更少、恰好 8 臂、或比 8 臂更多的单独聚合物的分布。即,“8 臂聚合物”的样品实际上包含 4 臂聚合物、6 臂聚合物、8 臂聚合物、12 臂聚合物等。

[0241] (c) 和 (d) 填料和添加剂

[0242] 除了本文所述的组合物、方法和制品以外,还可包括填料。如本文所用,术语“填料”是指当被添加到组合物中时,以及在将组合物加工成制品期间,一般保持它们初始的、通常小粒度的添加剂。填料包括但不限于:玻璃,例如纤维;碳酸钙;氧化物,例如氧化铝、二氧化硅和二氧化钛;硫酸盐,例如硫酸钡;钛酸盐;高岭土以及其它硅酸盐;氢氧化镁;滑石;钙硅石;矿物;增强剂;无机颜料和有机颜料;石墨;碳纤维;以及炭黑。

[0243] 当与填料相对照,如本文所用的术语“添加剂”是指当与组合物的其它组分混合或加工时,例如通过溶解、增溶、乳化或破裂,通常改变它们的初始尺寸或形状的那些附加的组分。不包含填料的添加剂包括但不限于:聚合物;树脂;稳定剂,例如热塑性聚氨酯;改性剂;辅助稳定剂;加工稳定剂;热稳定剂;气候(耐光照)稳定剂;抗氧化剂;着色剂;UV 稳定剂;增韧剂;成核剂;润滑剂;模具隔离剂;增塑剂;抗静电剂;和表面活性剂。参见美国专利 3,960,984、4,098,843、4,766,168、4,814,397、5,011,890、5,063,263、和 5,318,813。

[0244] 本文所公开或本领域已知的填料和添加剂可单独地或以任何组合物包含 0,至多 40 重量%的任何小数的量 POM 组合物,即至多 30 重量%的填料和至多 10 重量%的添加剂。

[0245] 添加剂、填料和 CLA 聚合物能够使 POM 组合物熔融粘度不稳定的一种方法是通过使一个或多个它们的化学基团与 POM 反应。这可导致 POM 分子量下降,从而导致所述熔体粘度降低,并通常降低由本文所述的具有改变了的聚甲醛聚合物的 POM 组合物模塑制品的物理特性的值。因此,可保持熔体稳定性的添加剂在这些 POM 组合物中是优选的。

[0246] 制备本文所述的 POM 组合物以及由其制得的制品

[0247] 本文所述的 POM 组合物为熔融混合的共混物,其中所有聚合物组分均匀分散于彼此中,并且所有非聚合成分都均匀分散在聚合物基质中并且由聚合物基质粘合,使得共混物形成统一的整体。它们通过以任何顺序或组合,以任何当一些组分将为流体时的便利的温度,例如环境温度或 170°C 至 240°C,并且优选约 190° 至 220°C 下共混所述组分制得。

[0248] 可使用任何熔融混合方法来混合聚合组分和非聚合组分。例如,可将聚合物组分与非聚合组分加入熔融混合器中,例如单螺杆或双螺杆挤出机;搅拌机;单螺杆或双螺杆捏合机、或班伯里密炼机。可以通过单步加料一次性完成,也可以分步进行,然后进行熔融混合。以分步的方式加入聚合物组分和非聚合物成分时,首先加入部分聚合物组分和/或非聚合物成分并进行熔融混合,随后再加入剩余的聚合物组分和非聚合物成分,进一步进行熔融混合,直至获得充分混合的组合物。当在组合物中使用长的填料,例如长玻璃纤维时,可使用拉挤成型以制备增强的组合物。可制成这些组合物的粒料。

[0249] 采用本领域技术人员已知的方法,例如注塑、吹塑、注坯吹塑、挤出、热成型、熔融浇铸、真空模塑、旋转模塑、压光模塑、凝塑成型、长丝挤出以及纤维纺纱,可使本文所述的 POM 组合物成型为制品。此类制品可包括膜、纤维和长丝;线材和电缆涂层;光电电缆涂层、光学纤维涂层、管材和管道;由纤维和长丝制成的织物、无纺布或纺织品,如用于衣服或地毯中的;膜和薄膜,例如在屋顶材料和建筑/构造中能够透气的薄膜;由发动机的运输工具的零件,例如车身面板、仪表盘;用于家用电器的组件,例如清洗装置、烘干机、冷藏机和加热-通风-空调装置;电器应用/电子应用中的连接器;用于电子器件,例如计算机的组件;用于办公室、室内和室外家具的部件;齿轮;传送带部件;轴承;用于燃料的容器;用于机动车安全约束系统的部件;药物分配器;医学注射装置;夹具;卡环;束带(binding);以及用于打火机的部件。

[0250] 本文所述的 POM 组合物可用于由具有至少一个需要熔融聚合物具有大于 2.5 的熔体流动速率的槽(channel)的模具制备制品。具有该有效性是因为这些 POM 组合物具有稳定的熔融粘度,同时它们表现出增加的悬臂梁缺口冲击强度,其超过不具有本文所述的 CLA 聚合物的聚甲醛组合物。

[0251] 本文所述的方法

[0252] 本文所述方法为:获得熔融粘度稳定性的同时增加悬臂梁缺口冲击强度、降低相对表观毛细管熔融粘度,并增加断裂伸长率,其中的每个包括以下步骤:模塑本文所述的聚甲醛组合物;

[0253] 其中模塑聚甲醛组合物表现出选自下列的至少一种特性:

[0254] - 如在 220°C 和 100s^{-1} 剪切速率下通过 ASTM D3835 测量的大于 -0.005 的熔融粘度稳定性,和如通过 ASTM D 256-06a 测量的,与由相同的聚甲醛聚合物和相同的添加剂以及填料组成的组合物在相同的条件下测量的悬臂梁缺口冲击强度比较时,至少 10% 的悬臂梁缺口冲击强度的同时增加;

[0255] - 如在 220°C 和 55s^{-1} 剪切速率下通过 ASTM D-3835 测量的,与由相同的聚甲醛聚合物和相同的添加剂以及填料组成的组合物在相同的条件下测量的相对表观毛细管熔融粘度比较时,至少 40% 的相对表观毛细管熔融粘度降低;以及

[0256] - 在被模塑成类型 I 样品时,如在 50mm/分钟测试速度下通过 ASTM D638-08 测量的,与由相同的聚甲醛聚合物和相同的添加剂以及填料组成的组合物在相同的条件下测量

的断裂伸长率比较时,至少 4%的断裂伸长率增加。

[0257] 稳定熔融粘度的同时改善带缺口悬臂梁式冲击

[0258] 熔融粘度稳定性为在熔融的聚甲醛组合物的剪切下,在所述一组条件例如温度和剪切速率下,对流动的抵抗性随时间的变化率的量度。

[0259] POM 组合物熔融粘度的稳定性对于模塑是重要的。该性能有利于不间断的、持续的熔融组合物的模塑方法,而不需要改变操作条件,例如模制压力、熔融池温度、模具温度等。当 POM 组合物在模塑期间表现出熔融粘度稳定性时,总体模塑操作的效率可被最优化。

[0260] 如在 ASTM D3835 附录 X1 中阐明,熔融粘度稳定性 [“S”] 通过在半对数的纸材上并在给定的温度和剪切速率下绘制四个或更多个熔融粘度值 (Pa·s) 作为时间函数 (分钟) 来确定;因此, S 由实验得出。

[0261] 关于 S 的不同值的意义:当 S 为 0 时,以实验方法确定的熔融组合物的熔融粘度在整个测试期间保持基本上恒定。当 S 大于零时,组合物的粘度趋于随时间而增加。当 S 为负时,组合物的粘度趋于随时间而降低。

[0262] 大的 S 值表明聚合物组合物的不稳定性,这一般来讲是不可取的。具体地,大的负值,例如小于 -0.01,可表明聚合物例如 POM 聚合物的分子量的降低。大的正值,例如大于 0.005,可表明交联或支化反应,所述交联或支化反应增加所述组合物组分的分子量。

[0263] 由于使 POM 组合物的熔融粘度保持稳定有利于最大化制品模具的使用,因此绝对值相对接近于零的 S- 值对于 POM 组合物是期望的。本文所述的方法包括模塑本文所述的 POM 组合物的步骤。此类模塑的组合物表现出如在 220°C 和 100s⁻¹剪切速率下通过 ASTM D3835 测量的大于 -0.005 的熔融粘度稳定性,和与由相同的聚甲醛聚合物和相同的添加剂以及填料组成的组合物在相同的条件下测量的悬臂梁缺口冲击强度比较时,至少 10% 悬臂梁缺口冲击强度同时增加。这些 POM 组合物的熔融粘度稳定性范围可为 -0.005 至 +0.005。

[0264] 使用本文所述的 POM 组合物可增强总体模塑操作的效率和可加工性,并同时使制品的悬臂梁缺口冲击强度增加。

[0265] 改善相对表观毛细管熔融粘度和流动长度

[0266] 一般来讲,熔融粘度是在熔融的 POM 组合物的剪切下在所述一组条件例如温度和剪切速率下对流动的抵抗性的量度。可通过 ASTM D3835,“Standard Test Method for Determination of Properties of Polymeric Materials by Means of a Capillary Rheometer”来测量熔融粘度。测量被称为表观毛细管熔融粘度 [ACMV],因为对于出入口压力损失没有进行校正,并且剪切速率没有对于聚合物熔体的非牛顿流动校正。

[0267] 一般来讲,相对于组合物 2 的表观毛细管熔融粘度,组合物 1 的表观毛细管熔融粘度的下降通过下式计算:

[0268]

$$\frac{ACMV_{\text{组合物 1}} - ACMV_{\text{组合物 2}}}{ACMV_{\text{组合物 2}}} \times 100\%$$

[0269] 为了确认 ACMV 值的可比较性,相比较的 POM 组合物应仅在对影响表观毛细管熔融粘度负责的那个要素上不同。实质上,当组合物 2 为不包含预期影响 ACMV 值的添加剂的比较示例性组合物时,进行“相对”表观毛细管熔融粘度的确定。为了清楚起见,对于本文所

述的组合物、方法和制品，“相对”表观熔融粘度通过用示例性的模塑组合物的 ACMV 减去有关的比较实施例的 ACMV，并用那个结果除以有关的模塑比较实施例的 ACMV 来计算。

[0270] 相对于表观毛细管熔融粘度，流动长度是在特定的条件下以经验为主地观察测量。测量流动长度涉及将热的组合物泵送至目前的模具中并使组合物在模具内自由流动直至其固化。在模具内流动的最大距离为在观测的温度、注射速度和峰值压力下组合物的流动长度。尽管介于表观毛细管熔融粘度和流动长度之间的精确数学关系式不能够确定，但在特定的独特的模具中观察的流动长度，以及表观毛细管熔融粘度（在毛细管中测量）两者反映了组合物的流动性。

[0271] 本文所述的方法通过以下来获得改善的相对表观毛细管熔融粘度和流动长度：提供具有本文所述的芯-连接-臂聚合物的 POM 组合物以及由这些组合物模塑的制品。改善的相对表观毛细管熔融粘度可有利于在模塑加工期间熔融组合物的流动，促进逐渐增加的复杂制品的模塑，并最终提供优异的、更佳设计的制品。此外，这些方法还可同时获得物理特性值例如带缺口悬臂梁式冲击和断裂伸长率的改善。

[0272] 本文所述的模塑 POM 组合物表现出与由相同的聚甲醛聚合物和相同的添加剂组成的组合物在相同的条件下测量的相对表观毛细管熔融粘度比较时，如在 220℃ 和 55 秒⁻¹ 剪切速率下通过 ASTM D-3835 测量的至少 40% 的相对表观毛细管熔融粘度降低。相对表观毛细管熔融粘度的降低产生较不粘稠的模塑组合物，并因此测量为负数。具体地，图 5 显示了对于各种模塑的 POM 组合物的相对表观毛细管熔融粘度值。

[0273] 相对表观毛细管熔融粘度的降低使得具有更错综复杂的凹面或凸面的更薄制品能够被模塑，同时保持冲击强度。本文所述的用于降低相对表观毛细管熔融粘度和用于增加流动长度的方法在相同的首要性能的不同方面做了报告，即这些 POM 组合物的流动性。

[0274] 改善断裂伸长率

[0275] 断裂伸长率是制品在重大损伤即断裂之前经历的变形的量度。断裂伸长率以大约 1% 应变 / 秒的变形速率下测量测试样品的总变形。具有更高断裂伸长率值的热塑性材料能够在动态载荷条件以及同样在蠕变载荷下更好地抵抗重大损伤。例如，用改善的断裂伸长率的材料模塑的齿轮具有更长的失效寿命。

[0276] 本文所述的方法通过以下来实现改善的断裂伸长率：其中当模塑成类型 1 样品时，如根据 ASTM D638-08，在 50mm/ 分钟的测试速度下所测量，与由相同的聚甲醛聚合物和相同的添加剂以及填料组成的模塑组合物在相同的条件下测量的断裂伸长率比较时，本文所述的模塑的 POM 组合物表现出至少 4% 的断裂伸长率增加。

[0277] 改善断裂伸长率有利于设计塑料制品和能够经受更大断裂应变的制品。具体地，改善断裂伸长率能够提供它的齿在断裂之前经历更大的应变的齿轮。

[0278] 本文所述的方法通过本文所述的模塑 POM 组合物还实现悬臂梁缺口冲击强度的增加，如通过 ASTM D 256-06a 所测量，与由相同的聚甲醛聚合物和相同的添加剂以及填料组成的模塑组合物在相同的条件下测量的悬臂梁缺口冲击强度比较时，其中模塑 POM 组合物表现出至少 10% 的悬臂梁缺口冲击强度增加。

[0279] 在本文所述的任何这些方法中，POM 组合物，当熔融时，如在 190℃ / 2.16kg 条件下通过 ASTM D1238-04c 所测量，可具有范围为 0.1 至 50 克 / 10 分钟的聚合物熔体质量流动长度。

- [0280] 此外,在这些方法中提供的 POM 组合物可包含上文所述的所有变型,包括:
- [0281] 芯包含 4 至 40 个碳原子;
- [0282] 聚合物结构 (A) 或 (B) 的芯具有 118 至 1000 的分子量;芯包含一个或多个选自下列的单元:
- [0283] $\cdot \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O} \cdot)_3$ 、 $\cdot \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{O} \cdot)_2$ 、 $\cdot \text{OCH}_2\text{CH}(\text{O} \cdot)\text{CH}_2 \cdot$ 、 $\cdot \text{CH}(\text{O} \cdot)\text{CH}(\text{O} \cdot) \cdot$ 和 $\cdot \text{CH}(\text{O} \cdot)\text{CH}(\text{O} \cdot)\text{CH}(\text{O} \cdot) \cdot$;
- [0284] 芯不含选自下列的一个或多个单元: $\cdot \text{OC}(=\text{O})\text{O} \cdot$ 、 $\cdot \text{C}(=\text{O})\text{O} \cdot$ 、 $\cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \cdot$ 、 $\cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \cdot$ 和 $\cdot \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O} \cdot$;连接选自键、 $\cdot \text{O} \cdot$ 、 $\cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot$ 以及这些的组合;
- [0285] 连接到芯-连接-臂结构的芯的至少一个臂具有选自 $\cdot \text{H}$ 、 $\cdot \text{OH}$ 、 $\cdot \text{R}$ 、 $\cdot \text{C}(=\text{O})\text{OR}$ 、 $\cdot \text{C}(=\text{O})\text{NR}_2$ 、 $\cdot \text{C}(=\text{O})\text{NHR}$ 、 $\cdot \text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ 、 $\cdot \text{OC}(=\text{O})\text{R}$ 、 $\cdot \text{C}(=\text{O})\text{R}$ 、 $\cdot \text{OR}$ 和 $\cdot \text{X}$ 的端基,
- [0286] 其中 R 包括具有任选取代的 1 至 12 个碳的烷基、环状基团、环烷基、或芳基,并且 X 选自氟、氯、溴、碘、或这些的组合;
- [0287] 臂的数目范围为 4 至 24;
- [0288] 连接到芯-连接-臂结构的芯的每个臂的数均分子量范围为 800 至 6000;或者
- [0289] 连接到芯-连接-臂结构的芯的每个臂为聚醚,并且优选为聚环氧乙烷。

实施例

- [0290] 下列实施例进一步示出了本文所述的组合物、制品和方法。
- [0291] 材料
- [0292] 聚甲醛 [“POM”] 聚合物
- [0293] 这些实施例中使用的 POM 聚合物购自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc. (Delaware); Polyplastics, Co., LTD. (Japan); 和 BASF, SE (Germany)。
- [0294] POM-B 为 POM 均聚物,购自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc. (Delaware)。POM-B 具有乙酸酯端基;当使用 ASTM D1238-04C 测量并在 190°C /2.16kg 条件下执行时,聚合物熔体质量-流速为 2.3 克/(10 分钟),并且当使用 ASTM D 256-06a“用于确定塑料悬臂梁摆锤抗冲击性标准测试方法”测量时,在 23°C 下冲击强度为 120J/m。
- [0295] POM-GC 为比 POM-B 更低分子量的聚甲醛共聚物,购自 Ticona (Germany)。当使用 ASTM D1238-04C 测量并在 190°C /2.16kg 条件下执行时,聚合物熔体质量-流速为 9 克/10 分钟。
- [0296] POM-C 为比 POM-B 更高分子量的聚甲醛均聚物,购自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Delaware)。POM-C 具有乙酸酯端基;以及当使用 ASTM D1238-04C 测量并在 190/2.16 条件下执行时,聚合物熔体质量-流速为 0.4g/10 分钟。
- [0297] POM-D 为有核的 POM 均聚物,具有非常低的分子量,以 **Delrin**[®] 511P 购自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Delaware)。POM-D 具有乙酸酯端基;以及当使用 ASTM D1238-04C 测量并在 190/2.16 条件下执行时,聚合物熔体质量-流速为 15g/10 分钟。
- [0298] 芯-连接-臂聚合物
- [0299] 在实施例中使用的芯-连接-臂聚合物具有带有 $\cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \cdot$ 单一重复单元和带有 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 端基(例如, $\cdot \text{OH}$ 或 $\cdot \text{H}$ 端基)的聚环氧乙烷臂。

[0300] SP8-02K 命名为八臂芯-连接-臂聚合物, CAS 登录号为 [91372-14-4] 和约 2000 的分子量, 部分地通过图 1 的结构表示, 购自 NOF America Corporation (NY)。类似地, SP8-10K 为八臂芯-连接-臂聚合物, 具有与 SP8-02K 相同的结构, 但具有约 10,000 的分子量。SP8-40K 为八臂芯-连接-臂聚合物, 具有与 SP8-02K 相同的结构, 但具有约 40,000 的分子量。

[0301] SP6-10K 命名为六臂芯-连接-臂聚合物, CAS 登录号为 [53694-15-8] 和约 10000 分子量, 类似于图 3 的结构, 购自 SunBioUSA, Inc. (CA)。

[0302] SP4-02K 命名为四臂芯-连接-臂聚合物, CAS 登录号为 [30599-15-6] 和约 2000 分子量, 类似于图 2 的结构, 购自 NOF America Corporation (NY)。类似地, SP4-10K 具有与 SP4-02K 相同的结构, 但具有约 10,000 分子量。

[0303] SP6-15K 命名为六臂芯-连接-臂聚合物, CAS 登录号为 [53694-15-8] 和约 15,000 分子量, 购自 SunBioUSA Inc. (CA)。

[0304] SP6-20K 命名为六臂芯-连接-臂聚合物, CAS 登录号为 [53694-15-8] 和约 20,000 分子量, 购自 SunBioUSA Inc. (CA)。

[0305] SP8-15K 命名为八臂芯-连接-臂聚合物, CAS 登录号为 [91372-14-4] 和约 15,000 分子量, 部分地通过图 1 的结构表示。

[0306] 下表概述了一些芯-连接-臂聚合物的特性。

[0307] 表 1. 芯-连接-臂 [CLA] 聚合物的特性。

[0308]

CLA 聚合物	多价基团芯中的基团数目	芯结构	臂的重复单元	臂的端基	芯质量	平均值臂的分子量	臂与芯的质量比
SP4-02K	4	PE	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$	$\cdot\text{H}$	132	467	14.2
SP4-10K	4	PE	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$	$\cdot\text{H}$	132	2467	74.8
SP6-10K	6	SO	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$	$\cdot\text{H}$	176	1637	55.8
SP6-15K	6	SO	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$	$\cdot\text{H}$	176	2471	84.2
SP6-20K	6	SO	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$	$\cdot\text{H}$	176	3304	112.6
SP8-02K	8 (平均值)	HG	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$	$\cdot\text{H}$	454 (平均值)	193	3.4
SP8-10K	8 (平均值)	HG	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$	$\cdot\text{H}$	454 (平均值)	1193	21.0
SPS-15K	8 (平均值)	HG	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$	$\cdot\text{H}$	454 (平均值)	1818	32.0
SP8-40K	8 (平均值)	HG	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$	$\cdot\text{H}$	454 (平均值)	4943	87.1

[0309] $\text{PE} = \cdot\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O}\cdot)_3$

[0310] $\text{SO} = \cdot\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_2\text{O}\cdot$

[0311] HG = 六甘油样 (认为是每个芯平均 8 个基团的多价基团的芯的混合物; 每个芯包含如图 1 的重复单元)

[0312] 不含臂的超支化聚合物

[0313] B-H40 命名为支化的高分子, 通常被称为树枝状的, 仅具有基于烷基多元醇与 2, 2-二羟甲基丙酸缩合聚合的芯, 不存在线型聚合物臂。购自 Perstorp AB (Sweden), B-H40 的特征在于具有约 7300 的分子量和大约 64 个末端羟基。B-H40 通过将其几乎完全溶解于溶剂中, 然后通过中性的氧化铝过滤所述混合物, 并在非溶剂中沉淀所述溶液进一步纯化

以提供 B-H40fp。

[0314] 线性聚环氧乙烷

[0315] 下列线性聚乙二醇 (PEG) 被用于实施例中：

[0316] PEG-550 = 典型的 Mn 550 的聚乙二醇单甲醚，购自 Sigma-Aldrich Inc. (Atlanta, Georgia)；

[0317] PEG-1000 = 聚乙二醇单甲醚 1000，产品目录号 17738，购自 Sigma-Aldrich Inc. 的 Fluka 部门；

[0318] PEG-2000 = 平均分子量 1,900-2,200 的聚乙二醇，购自 Sigma-Aldrich Inc.；

[0319] PEG-4600 = 平均分子量 4,400-4,800 的聚乙二醇，购自 Sigma-Aldrich Inc.；

[0320] PEG-6000 = 平均分子量 5,000-7,000 的聚乙二醇，购自 Sigma-Aldrich Inc.；

[0321] PEG-8000 = 平均分子量 8000 的聚乙二醇，购自 Sigma-Aldrich Inc.；

[0322] PEG-8700 = 分子量约 6000 的聚乙二醇，购自 Kaospecialties Americas LLC. (High Point, NC)。

[0323] 填料和添加剂

[0324] Nypol-6B[25191-96-6]，聚酰胺热稳定剂，为聚酰胺 6-6/6-10/6 的三元共聚物，具有 160C 的熔点，购自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc. (Delaware)。

[0325] MAP-1070 为 80% 的聚丙烯酰胺，CAS 登录号为 [9003-05-8]，涂覆有 20% 聚乙二醇。

[0326] 组合物

[0327] 组合物任选地包括作为添加剂的 1 重量%的 Nypol-6B，1 重量%的 MAP-1070，如本文所述的芯-连接-臂聚合物以及剩余重量%的本文所述的聚甲醛聚合物。此类成分的干混物以 180 至 200°C 被喂送通过双螺杆挤出机以产生粒料。粒料被用来制造用于测试的制品。组合物被命名为例如 E1 (例如，第一示例性组合物) 并示于具有测试结果的表 2 和表 3 中。

[0328] 设备

[0329] 这些实施例中使用的挤出机为 Prism 16mm 双螺杆挤出机，由 Welding Engineers, Inc. (USA) 制造。还用于这些实施例的是毛细管流变仪：Kayeness Galaxy V，购自 Dynisco Instruments (MA, USA)。

[0330] 方法

[0331] 模塑样品如下制得：粒料由 1 重量%的每个聚酰胺和聚丙烯酰胺稳定剂 (添加剂) 和剩余重量%至 100% 的聚甲醛聚合物的干燥混合物制成，并且添加的聚合物的量示于表 2 中。

[0332] 干燥混合物被喂送至配备有 0.125" 模头的双螺杆挤出机中；三个温度区域被保持在 180-200°C。选择螺杆的设计以具有分开的熔融和混合区域，并且共混物的粒料以 75rpm 被挤出。所得的粒料在模塑之前在 80°C 真空下干燥 4 小时。

[0333] 所述粒料在具有 200-210°C 圆筒温度和 90°C 模具温度的注射成型设备中被迅速模塑成 ASTM D638 类型 I 样品。

[0334] 组合物的流变使用毛细管流变仪在 220C 下使用 0.762mm 直径、15.24mm 长的模头，在两个不同的模式下操作测量。在一种模式下，在测量期间，改变推动流体通过毛细管的活

塞的速度以根据剪切速率产生表观毛细管熔融粘度。在另一种模式下,进行恒定的活塞速度(并且因此恒定的剪切速率)测量,根据在流变仪圆筒中的停留时间以确定随时间变化的熔融粘度稳定性。

[0335] 测试

[0336] 熔融粘度稳定性使用最小二乘法拟合在指示的剪切速率和指示的时间下,根据 ASTM D3835-08 测量的四数据点计算。表观毛细管熔融粘度根据 ASTM D3835-08 方法测量。流动长度根据本文所述的流动长度测试条件测量。拉伸强度、断裂伸长率和拉伸模量根据 ASTM D638 以 50mm/ 分钟的测试速度测量。悬臂梁缺口冲击强度根据 ASTM D256-D6a, 方法 A 测量。

[0337]

表 2a

命名	E1	E2	E3	E4	E5	E6	C1	C2
聚甲醛聚合物	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-GC
添加的聚合物	SP4-02K	SP4-10K	SP6-10K	SP8-02K	SP8-10K	SP8-40K		
总计添加的重量%	2	2	2	2	2	2		
总计添加剂的重量%	2	2	2	2	2	2	2	2
在 220°C 下, 表现 毛细管熔融粘度 (ACMV) [Pa·s] 的改善 [55s ⁻¹]	[55s ⁻¹]	777	646	2054	701	1204	2196	686
	[110s ⁻¹]	1651	761	599	1478	654	1717	617
	[495s ⁻¹]	723	526	471	701	509	518	371
	[990s ⁻¹]	470	396	354	466	394	360	262
	[5003s ⁻¹]	146	131	131	144	131	134	92
相对表现毛细管熔融粘度 ^b (ACMV) [55s ⁻¹]	0.969	0.354	0.294	0.936	0.319	0.549	1.000	1.000
在 220°C 下, 表现 毛细管熔融粘度 (ACMV) & 100s ⁻¹ (Pa·s) 的改善 [55s ⁻¹] 以 % 降低	3	65	71	6	68	45		
	[5.9min]	1564	872	590	1452	668	1015	613
	[9.0min]	1545	892	553	1508	639	1002	616
	[12.2min]	1569	921	508	1526	667	1008	598
	[15.4min]	1603	943	509	1512	695	1030	604
[18.6min]	1644	968	514	1633	671	1050	1739	595
熔融粘度稳定性 ^a (x1000)	1.86	3.61	-4.87	3.23	1.28	1.31	1.71	-1.06
标准误差%	31%	3%	35%	32%	100%	42%	11%	38%

a. 熔融粘度稳定性得自 $[\log(\text{Pa}\cdot\text{s})/\text{min}](\times 1000)$ 曲线图 (如 $1.86 \Rightarrow 1.86 \times 10^3$ 斜率)

b. 相对表现毛细管熔融粘度=在 55s^{-1} 下实施例的表现毛细管熔融粘度[ACMV]除以在 55s^{-1} 下相关的比较实施例的 ACMV

[0338]

表 2b

命名	C1	C2	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
聚甲醛聚合物	POM-B	POM-GC	POM-B	POM-B	POM-GC	POM-GC	POM-B	POM-GC	POM-GC
添加的聚合物			B-H40fp	B-H40fp	B-H40fp	B-H40fp	B-H40	B-H40	B-H40
总计添加的重量%			0.5	2	0.5	2	2	0.5	2
总计添加剂的重量%	2	2	2	2	2	2	2	2	2
在 220°C 下, 表现 熔体粘度 (ACMV) [Pa·s] 的改善 (在 55s ⁻¹ 下)	[55s ⁻¹]	686	1990	523	457	413	11	975	8
	[110s ⁻¹]	1717	617	1617	250	401	125	909	82
	[495s ⁻¹]	754	371	768	158	280	19	531	31
	[990s ⁻¹]	490	262	485	138	213	11	368	15
	[5003s ⁻¹]	150	92	146	64	83	3	118	2
相对 ACMV ^b [55s ⁻¹]	1.000	1.000	0.907	0.238	0.666	0.603	0.016	1.422	0.012
相对 ACMV 改善 [55s ⁻¹] 降低%			9	76	33	40	98	(42)增加	99
在 220°C 下, 表现 熔体粘度 (ACMV) & 100s ⁻¹ (Pa·s) 的改善 (在 55s ⁻¹ 下)	[5.9min]	1657	613	1607		605		1123	
	[9.0min]	1677	616	1564		558		768	
	[12.2min]	1711	598	1497		471		595	
	[15.4min]	1726	604	1441		369		448	
	[18.6min]	1739	595	1387		267		381	
熔体粘度稳定性 ^a	1.71	-1.06	-5.14		0.66	-28.05		-36.82	
标准误差%	11%	38%	3%		99%	13%		8%	

a. 熔体粘度稳定性得自 $[\log(\text{Pa}\cdot\text{s})/\text{min}](\times 1000)$ 曲线图 (如 $1.86 \Rightarrow 1.86 \times 10^3$ 斜率)

b. 相对 ACMV = 在 55s⁻¹ 下, “B” 组合物的 ACMV 除以在 55s⁻¹ 下相关的比较实施例的 ACMV

[0339]

表 2c

命名	C1	C2	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	
聚甲醛聚合物	POM-B	POM-GC	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	
添加的聚合物			PEG-550	PEG-1000	PEG-2000	PEG-4600	PEG-6000	PEG-8000	PEG-8700	
总计添加的重量%	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
总计添加剂重量%										
在 220°C 下, 外观 毛织物粘附度 (ACMV) [剪切速率] (Pas)	[55ss ⁻¹]	686	2096	2031	1721	1891	1754	1407	1580	
	[110ss ⁻¹]	1717	617	1598	1536	1355	1429	1371	1322	
	[495ss ⁻¹]	754	371	701	684	624	666	655	647	
	[990ss ⁻¹]	490	262	461	450	417	438	431	430	458
	[5003ss ⁻¹]	150	92	148	142	137	137	142	137	144
相对 ACMV ^b [55ss ⁻¹]	1.000	1.000	0.955	0.925	0.784	0.861	0.799	0.641	0.720	
相对 ACMV 改善[55ss ⁻¹]作为降低%			4	7	22	14	20	36	28	
在 220°C 下, 外观 毛织物粘附度 (ACMV) & 100s ⁻¹ (Pas)	[5.9min]	1657	613	1551	1531	1430	1434	1371	1135	1119
	[9.0min]	1677	616	1521	1540	1450	1454	1394	1194	1138
	[12.2min]	1711	598	1615	1545	1443	1465	1400	1335	1174
	[15.4min]	1726	604	1622	1560	1445	1471	1405	1328	1129
	[18.6min]	1739	595	1668	1535	1402	1485	1422	1260	1175
熔融粘度稳定性 ^a	1.71	-1.06	2.86	0.24	-0.60	1.10	1.11	4.27	1.21	
标准误差%	11%	38%	29%	140%	96%	11%	16%	57%	72%	

a. 熔融粘度稳定性得自 [log(Pas)/min](x1000)曲线图 (如 1.86 => 1.86 × 10³ 斜率)

b. 相对 ACMV = 在 55ss⁻¹ 下, “L” 组合物的 ACMV 除以在 55ss⁻¹ 下相关的比较实施例的 ACMV

[0340]

表 2d

命名	C1	E7	E8	E9
POM 聚合物	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B
添加的聚合物		SP6-15K	SP6-20K	SP8-15K
总计添加的重量%	0	2	2	2
总计添加剂重量%	2	2	2	2
外观毛织度 (ACMV) 220°C [剪切速率] (Pas)	[55s ⁻¹]	798.3	816	1127
	[110s ⁻¹]	728.45	840	958.6
	[495s ⁻¹]	440.5	443	633.05
	[990s ⁻¹]	322.8	330	437.15
	[5003s ⁻¹]	129.5	133	130.85
相对 ACMV ^b [55s ⁻¹]	1.000	0.364	0.372	0.513
相对 ACMV 改善 [55s ⁻¹] 作为降低%		64	63	49
熔融粘度稳定性 ^a (ACMV) 220°C 110s ⁻¹ (Pas)	[5.9min]	633.8		839.2
	[9.0min]	637		933.2
	[12.2min]	613.1		949.1
	[15.4min]	621.1		936.4
熔融粘度稳定性 ^a	1739	621.1	621.1	925.2
标准误差%	1.71	-0.90		2.69
	11%			

a. 熔融粘度稳定性得自 [log(Pa·s)/min](x1000) 曲线图 (如 1.86 => 1.86 × 10³ 斜率)

b. 相对表现毛细管熔融粘度 = 在 55s⁻¹ 下示例性组合物的 ACMV 除以 55s⁻¹ 下相关的比较实施例的 ACMV

[0341]

表 2e

命名	C1	E10	E11	E12	E13	E14
POM 聚合物	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B
添加的聚合物		SP6-15K	SP6-15K	SP6-15K	SP6-15K	SP6-15K
总计添加的重量%		0.5	1	2	5	10
总计添加剂重量%	2	2	2	2	2	2
熔体粘度 在 220°C (ACMV) [55s ⁻¹] 剪切速率 (Pa·s) [110s ⁻¹]	2196	1146	1101	805	386	243
	1717	1056	1059	730	347	204
	754	655	677	443	189	87
	490	425	451	322	150	56
	150	136	143	127	56	33
相对 ACMV ^a [55s ⁻¹]	1.000	0.522	0.502	0.366	0.176	0.111
相对 ACMV 改善 [55s ⁻¹]作为降低%		48	50	63	82	89
熔体粘度 在 220°C (ACMV) [110s ⁻¹] 剪切速率 (Pa·s) [5.9min]	1657	900	956	658	298	215
	1677	944	914	655	307	194
	1711	906	922	607	284	186
	1726	959	954	605	271	177
	1739	1013	1073	596	268	162
熔融粘度稳定性 ^a	1.71	3.4	3.8	-3.8	-4.7	-8.9
标准误差%	11%	39%	62%	24%	27%	9%

a. 熔融粘度稳定性得自 [log(Pa·s)/min](x1000) 曲线图 (如 1.86 => 1.86 × 10⁻³ 斜率)

b. 相对 ACMV = 在 55s⁻¹ 下, 示例性组合物的 ACMV 除以在 55s⁻¹ 下相关的比较实施例的 ACMV

[0342]

表 2f

命名	E15	C3	E16	C4
POM 聚合物	POM-C	POM-C	POM-D	POM-D
添加的聚合物	SP6-10K		SP6-15K	
总计添加的重量%	2	0	2	0
总计添加剂重量%	2	2	0	0
表观毛细管 (ACMV) 220°C [剪切速率] (Pa·s)	[55s ⁻¹]	3587	222	461
	[110s ⁻¹]	1854	211	425
	[495s ⁻¹]	947	138	287
	[990s ⁻¹]	565	116	211
	[5003s ⁻¹]	145	53	84
相对 ACMV ^b [55s ⁻¹]	0.616	1.000	0.481	1.000
相对 ACMV 改善 [55s ⁻¹] 作为降低%	38		52	
表观毛细管 (ACMV) 220°C 和 110s ⁻¹ (Pa·s)	[5.9min]	2282	192	420
	[9.0min]	1566	192	428
	[12.2min]	1710	173	428
	[15.4min]	1797	180	430
	[18.6min]	1820	182	433
熔融粘度稳定性 ^a	11	5	-2.2	0.9
标准误差%	24%	4%	81%	27%

a. 熔融粘度稳定性得自 $[\log(\text{Pa}\cdot\text{s})/\text{min}](\times 1000)$ 曲线图 (如 $1.86 \Rightarrow 1.86 \times 10^{-3}$ 斜率)

b. 相对 ACMV = 在 55s⁻¹ 下, 示例性组合物的 ACMV 除以在 55s⁻¹ 下相关的比较实施例的 ACMV

[0343]

表 3

命名	E2	E3	E5	E6	C1	L2	L4	L7	E16	C4
聚甲醛聚合物	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-D	POM-D
添加的聚合物	SP4-10K	SP6-10K	SP8-10K	SP8-40K		PEG-1000	PEG-4600	PEG-8700	SP6-15K	
总计添加的重量%	2	2	2	2		2	2	2	2	0
总计添加剂的重量%	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
流动长度 (mm @ 90Mpa)	171	183	180	185	157	177	174	176	370	330
流动长度比率。	1.09	1.17	1.15	1.18	1.00	1.13	1.11	1.12	1.12	1.00
拉伸强度(MPa)	68	68	68	67	71	68	68	67	68	76
拉伸强度比率。	0.96	0.95	0.95	0.94	1.00	0.96	0.95	0.94	0.89	1.00
断裂伸长率 (%)	54.2	45.2	44.5	48.2	42.4	38.7	39.1	40.6	32	20
断裂伸长率比率。	1.28	1.07	1.051	1.14	1.00	0.91	0.92	0.96	1.6	1.0
拉伸模量(MPa)	3129	3102	2767	2907	3261	2819	2986	2899	3220	3450
拉伸模量比率。	0.96	0.95	0.85	0.89	1.00	0.86	0.92	0.89	0.93	1.00
缺口冲击强度 (J/m)	100	65	96	100	81	95	87	81	6.8	6.6
悬臂梁强度比率。	1.24	0.81	1.19	1.24	1.00	1.17	1.07	1.00	1.03	1.00

c. 该比率通过用对于包含芯-连接-臂聚合物的 POM 组合物的相关值除以由相同的 POM 聚合物和相同的添加剂以及填料组成的组合物的在相同条件下测量的相关值确定。

[0344]

结果讨论：图 4 至 7

[0345]

在表和图 4 至 7 中，“C”、“L”和“B”表示不同的比较实施例：“C”表示具有缺乏本

文所述的 CLA 聚合物的 POM 的实施例;“L”表示具有直链的聚乙二醇的实施例;并且“B”表示使用 Boltorn[®]支化的或树枝状的聚合物的实施例。

[0346] 图 4 和 6

[0347] 图 4(A 和 B) 和 6 共同地支持所述的方法:获得熔融粘度稳定性,同时通过向 POM 聚合物添加本文所述的芯-连接-臂聚合物来增加带缺口悬臂梁式冲击。具体地,图 4A 和 B 显示了在表 2 中报告的某些聚甲醛组合物的熔融粘度稳定性的直方图。示例性 POM 组合物的报告于表 2a、2d、2e 和 2f;POM 组合物的比较实施例报告于表 2a 至 f 中;其它的 POM 组合物的报告于表 2b 和 c 中。

[0348] 熔融粘度稳定性使用 ASTM D3835-08, X1.4 方法,在 220°C 和 100s⁻¹剪切速率下,已经以引用的间歇由粘度测量确定。不具有芯-连接-臂聚合物的比较实施例 C1 具有小的 S 正值,表示可接受的稳定性。一般来讲,当 S 为 0 或非常接近 0 时,熔融组合物的熔融粘度(以实验方法确定)在测试期间内保持相对恒定。当 S 大于零时,粘度趋于随时间的推移而增加。当 S 为负时,粘度趋于随时间的推移而降低。大的负 S 表明熔融粘度不稳定性,这一般是不可取的,因为那是聚合物尤其是 POM 的分子量降低的信号。相应地,大的正 S 值是交联或支化反应的信号,所述交联或支化反应增加所述组合物组分的分子量。因此,S 值接近于 0 表示稳定的熔融粘度且无需改变模塑条件。

[0349] 图 6 描述了表 3 的 POM 组合物的带缺口悬臂梁式冲击的增加。悬臂梁缺口冲击强度已通过 ASTM D256-D6a 方法确定。一般来讲,图 6 表达模塑成类型 I 样品(其表现出悬臂梁缺口冲击强度增加)的 POM 组合物将转变成具有增加的带缺口悬臂梁式冲击的更坚韧的制品。具体地,当本文所述的 POM 组合物表现出在悬臂梁缺口冲击强度上超过缺乏芯-连接-臂聚合物的聚甲醛组合物的至少 10% 的悬臂梁缺口冲击强度增加,意味着这些 POM 组合物导致比缺乏 CLA 聚合物的 POM 组合物更强的制品。

[0350] 现在参见图 4A 和 B,获得对于实施例 E1 至 E7、E9、E10 至 E16 的熔融粘度稳定性 [“S”] 值,并报告于表 2a、d、e 和 f 中。对于 E1、E2、E4 至 E6 和 E9 至 E12 的熔融粘度稳定性 [“S”] 值在权利要求中所述的 S 值的范围内,即 -0.005 和 +0.005,并且是正的。对于 E3、E7、E12、E13 和 E16 的 S 值同样在所述的范围内,但是为负的。因此,E1 至 E7 和 E9 至 E13 和 E16 表现出 S 值在所述的范围内并拥有稳定的熔融粘度。

[0351] 没有获得对于 E8 的 S 值。关于 E14 和 E15,对于 E14 和 E15 的 S 值超出所述的 -0.005 和 +0.005 范围。因此,E8、E14 和 E15 没有表现出稳定的如通过所述范围限定的熔融粘度,并且不支持所述的获得熔融粘度稳定性并同时增加带缺口悬臂梁式冲击的方法。

[0352] 现在参见图 6,对于实施例 E2、E3、E5、E6 和 E16 确定在悬臂梁缺口冲击强度方面的改善。在悬臂梁缺口冲击强度方面的改善超过缺乏 CLA 聚合物的相同 POM 组合物,即对于 E2、E5 和 E6C1,大于 10%。具体地,对于 E2 在带缺口悬臂梁式冲击方面的改善为 23.8%;对于 E5,18.5%;并且对于 E6,23.5%。

[0353] E3 和 E16 不支持所述的获得熔融粘度稳定性并同时增加带缺口悬臂梁式冲击的方法。E3 表现出超过 C 的 19.2% 悬臂梁缺口冲击强度的下降;E16 表现出在带缺口悬臂梁式冲击方面的改善,超过其相关的比较实施例 C4 的 3.0%。因此,E3 和 E16 未表现出所述的带缺口悬臂梁式冲击增加。

[0354] 值得注意的是,对于 E16,其包含 POM-D,非常低分子量的聚甲醛,即具有高熔体-质量流速,并且具有 15000 的臂的总分子量的六臂 CLA 聚合物,每个臂具有 2500 分子量。当需要高的冲击强度时,虽然通常不使用低分子量的 POM,例如 POM-D,但是 E16 的悬臂梁缺口冲击强度相比于仅包含 POM-D 且不含 CLA 聚合物的 C4 略微增加。虽然不支持所述的获得熔融粘度稳定性并且同时增加带缺口悬臂梁式冲击的方法,E16 确实表现出添加本文所述的 CLA 聚合物甚至改善低分子量 POM 的带缺口悬臂梁式冲击。

[0355] 对于包含线性聚环氧乙烷 [PEG] 聚合物的组合物,L1 至 L7,图 4 显示它们的 S 值是小,通常为正的,并可与组合物 E1、E2、E4 至 E6 和 E9 至 E12 相比较。图 6 显示了在悬臂梁缺口冲击强度方面的改善仅对于 L2、L4 和 L7 确定。与缺乏 CLA 聚合物的聚甲醛在悬臂梁缺口冲击强度方面的改善相比,悬臂梁缺口冲击强度的改善对于 L4 为 7.3%,并且对于 L7 为零。

[0356] 尽管 L2 组合物显示出介于 -0.005 和 +0.005 之间的 S 值,并且与缺乏 CLA 聚合物和线性 PEG 聚合物的聚甲醛相比,17.2%的悬臂梁缺口冲击强度增加 ;L2 没有预计或排除所述的获得熔融粘度稳定性并且同时改善带缺口悬臂梁式冲击的方法,因为它不包含所述的 CLA 聚合物。

[0357] 对于包含 Boltorn[®] B-H40 聚合物的组合物,对于其大的负值,对于组合物 B6 的 S 值是明显的。为了测试是否该熔融粘度不稳定性归因于 B-H40 中的杂质,纯化 B-H40 并配制成组合物 B3 和 B4。然而,在至少 B4 中,熔融粘度不稳定性持续,如通过 B4 大的负 S 值所示。发明人假设熔体的不稳定性归因于残余的甲苯磺酸 (TsOH),所述残余的甲苯磺酸用来催化二羧甲基丙酸的缩聚。一些 TsOH 是游离的,并因此易于通过中性的氧化铝过滤移除,但一些通过磺酸酯共价连接到 B-H40 聚合物。这些酯在 POM 组合物高的熔融温度下裂解,释放 TsOH 或对应的亚磺酸,并因此使 POM 组合物的熔融粘度不稳定。

[0358] 概括地说,图 4 和 6 显示出 E2、E5 和 E6 一致支持获得稳定熔融粘度并且同时并令人惊讶地增加的悬臂梁缺口冲击强度的方法。为了清楚起见,E2、E5 和 E6 对于所述的方法提供范围广泛的支持。在 E2 中的 CLA 聚合物为 4 臂聚合物,具有 10000 的总的臂分子量,每个臂具有 2500 的分子量。在 E5 中的 CLA 聚合物为八臂聚合物,具有 10000 的总的臂分子量,每个臂具有 1250 的分子量。在 E6 中的 CLA 聚合物为八臂聚合物,具有 40000 的总的臂分子量,每个臂具有 5000 的分子量。

[0359] 图 5

[0360] 图 5 支持所述方法 :在与缺乏本文所述的 CLA 聚合物的相关 POM 比较时,降低相对表观毛细管熔融粘度至少 40%。图 5(A 和 B) 描述了在实施例和其它组合物的相对表观毛细管熔融粘度上变化的%。图 5 下面的数据在表 2a 至 f 中,识别为相对表观毛细管熔融粘度和相对表观毛细管熔融粘度改善作为降低%。

[0361] 在相对表观毛细管熔融粘度上百分比变化通过以下来确定 :计算相对表观毛细管熔融粘度 ;然后用 100%减去那个值。对于表 2a 至 f 中相对表观毛细管熔融粘度的值 t 通过如下来确定 :

[0362]

相对表观熔体毛细管粘度=

[0363]

在 55 秒⁻¹下所关注的组合物的表观毛细管熔融粘度[ACMV]

在 55 秒⁻¹下相关的比较实施例的 ACMV

[0364] 如表 2a 至 f 所示,对于每个比较实施例 C1、C2、C3 和 C4 的相对 ACMV 被设定成 1.000。C1 为 POM-B ;C2 为 POM-GC ;C3 为 POM-C ;并且 C4 为 POM-D。

[0365] 实质上,相对 ACMV 为表观熔体毛细管粘度对不具有 CLA 聚合物的相对 POM 的归一化。现在参见表 2a 以阐明如何计算相对 ACMV,表 2a 显示对于组合物 E1 至 E6 在 55 秒⁻¹下,相对 ACMV 的值,分别为 0.969、0.354、0.294、0.936、0.319 和 0.549,并且通过如下来获得:用 E1 至 E6 的 ACMV,2128、777、646、2054、701 和 1204,除以 C1, POM-B 组合物的 ACMV,2196。在 55 秒⁻¹下,对于所有其它在表 2b 至 f 中列出的组合物的相对 ACMV 的值如刚刚描述的相同的方法获得。

[0366] 因此,表 2b 和 c 显示了包含 POM-B 的 B1、B2、B5、L1 至 L7 的 ACMV 值,对 C1 (POM-B) ACMV 值的归一化以获得相对表观毛细管熔体粘度。表 2b 同样显示了包含 POM-GC,比 POM-B 较低分子量聚甲醛的 B3、B4、B6 和 B7 的 ACMV 值,对 C2 (POM-GC) 归一化。在表 2d 至 2f 中相对 ACMV 的值类似地计算,即通过对相关的比较实施例归一化 ACMV。

[0367] 现在参见 5A,每个 E1 至 E6 包含 POM-B 和 2 重量%的其单独的 CLA 聚合物。相比于相关的比较实施例 C1 (POM-B,不具有 CLA 聚合物),E2、E3、E5 和 E6 支持所述的相对表观毛细管熔融粘度至少 40%的改善。具体改善如下:E2,65%在与相关的对照物比较时;E3,71%;和 E5,45%。这些改善是令人惊讶且意料不到的。

[0368] 在图 5A 中,E1 和 E4 没有表现出所述的相对表观毛细管熔融粘度的改善,并且不支持所述的方法。E1 (4 臂) 的每个臂的平均分子量为 500,而 E4 (8 臂) 的每个臂的平均分子量为 250。这些结果可表明具有单个臂分子量低于约 500 的 CLA 聚合物可能不在降低 POM 组合物的相对表观毛细管熔融粘度上同样地有效。当然,此类观察必须通过事实进行调节:当使用具有比 POM-B 更高或更低分子量的 POM 时,具体的 E1 和 E4 的 CLA 聚合物可不同地执行。

[0369] 现在参见图 5B,每个 E7 至 E16 在添加相关的 CLA 聚合物时,显示出在相对表观毛细管熔融粘度方面的至少一些改善。具体地,E7 至 E14 和 E16,但是没有 E15,支持所述的方法,因为在与相关的比较实施例比较时,每个这些实施例表现出在相对表观毛细管熔融粘度上大于 40%的改善。包含 POM-B 的 E7 至 E14;包含 POM-C,非常高分子量的 POM 的 E15;和包含 POM-D,非常低分子量的 POM 的 E16。

[0370] 此外,支持的实施例显示改变添加的 CLA 聚合物的量在改善相对表观毛细管熔融粘度方面的效果。E7 至 E9 和 E12 例证了本文所述的具有 2.0 重量%的 CLA 聚合物的 POM 组合物;E10 具有 0.5 重量%的 CLA 聚合物;E11 具有 1.0 重量%的 CLA 聚合物;E13 具有 5.0 重量%的 CLA 聚合物;E14 具有 10.0 重量%的 CLA 聚合物。图 5B 一般显示在本文所述的 POM 组合物中增加 CLA 聚合物的浓度涉及在相对表观毛细管熔融粘度方面的更大改善。

[0371] 然而,E14 可预示在 CLA 聚合物有效量方面的限制,因为 E14 具有 10.0 重量%的 CLA,并显示出在相对表观毛细管熔融粘度上高的改善,但 S 值为 -0.0089,大于所述的 +0.005 至 -0.005 的范围,这在所述的如熔融粘度稳定所限定的范围之外。E14 意味着具有更高 CLA 聚合物浓度的 POM 组合物,等于或超过 10.0 重量%,可表现出以放弃熔融粘度稳定性为代价的改善的相对表观毛细管熔融粘度。因此,E14 可指出在本文所述的 POM 组合

物中优选的 CLA 聚合物的浓度在 2.0 重量%和 5.0 重量%之间,实现所述的熔融粘度稳定性和所述的在相对表观毛细管熔融粘度方面的改善两者。

[0372] 尽管 E15 不支持所述的在相对表观毛细管熔融粘度上至少 40%的改善,它的确实实现 38%的改善。两个因素可能具有一些关系:POM-C 为非常高的分子量的 POM;并且在 CLA 聚合物中每个臂的分子量为约 1667,这低于可能优选的最小的臂分子量 2000。尽管如此,E15 在相对表观毛细管熔融粘度上 38%的改善仍然大于任何 L 组合物的改善,如图 5A 所示。

[0373] 图 5 一般来讲显示了支持所述的 40%相对表观毛细管熔融粘度改善的实施例,E2、E3、E5 至 E14 和 E16,关于所用的聚甲醛、CLA 聚合物的臂的数目和臂的分子量而变化。具体地,支持实施例的 POM 包括 POM-B 和 POM-D;此外,E15 显示了使用 POM-C(极高分子量的 POM)几乎所述的改善。此外,E2 中的 CLA 聚合物具有四个臂;在 E3、E7、E8、E10 至 E14 和 E16 中具有六个臂;且在 E5、E6 和 E9 中具有 8 个臂。在支持的实施例中的 CLA 聚合物具有在 1667 至 5000 范围的单独的臂分子量。因此,图 5 中的支持实施例确认所述的获得所述的在使用本文所述的 POM 组合物的相对表观毛细管熔融粘度上 40%的改善的方法具有宽的范围。

[0374] 现在再次参见图 5A,包含 B-H40 或 B-H40fp 聚合物添加剂(“所述 B-添加剂”)的“B”样品(B1 至 B7)显示出不稳定的结果。包含 0.5 重量%的 B-添加剂的“B”样品,B1(POM-B+B-H40fp)、B3(POM-B+B-H40)和 B6,显示出小于所述的在相对表观毛细管熔融粘度上至少 40%的改善。实际上,B6 显示出在相对表观熔融粘度上超过相关的比较实施例至少 40%的增加。包含 2.0 重量%的 B-添加剂的“B”样品,B2(POM-B+B-H40fp)、B5(POM-B+B-H40)和 B7(POM-GC+B-H40)显示出在相对表观毛细管熔融粘度上至少 40%的改善。因此,0.5 重量%的 B-添加剂不足以有利于在 POM 组合物上所述的改善。

[0375] 对于作为基团包括多种分子量的直链的聚乙二醇 L1 至 L7,图 5A 显示出这些中没有获得所述的改善。

[0376] 图 7

[0377] 图 7 显示了断裂伸长率的改善,所述断裂伸长率作为相关的比较实施例 C1 或者 C4(分别为 POM-B 或 POM-D,不具有 CLA 聚合物)的拉伸断裂伸长率的百分比。所述测试通过 ASTM D-638 方法以 50mm/min 的测试速度执行。

[0378] 现在参见图 7,计算对于下列的断裂伸长率:E2、E3、E5、E6、C1、L2、L4、L7、E16 和 C4。E2、E3、E5 和 E6 支持所述的至少 4%的断裂伸长率改善。具体地,E2 表现出几乎 28%的增加;E3;约 7%的增加;E5,约 5%的增加;和 E6,约 13%的增加。

[0379] 没有一个测试的直链聚乙二醇 L2、L4 和 L7,表现出断裂伸长率的增加。由于 POM 组合物的不稳定性,因此模塑 POM 组合物的拉力试棒样品 Boltorn[®]聚合物添加剂以确定它们的断裂伸长率是不可能的。

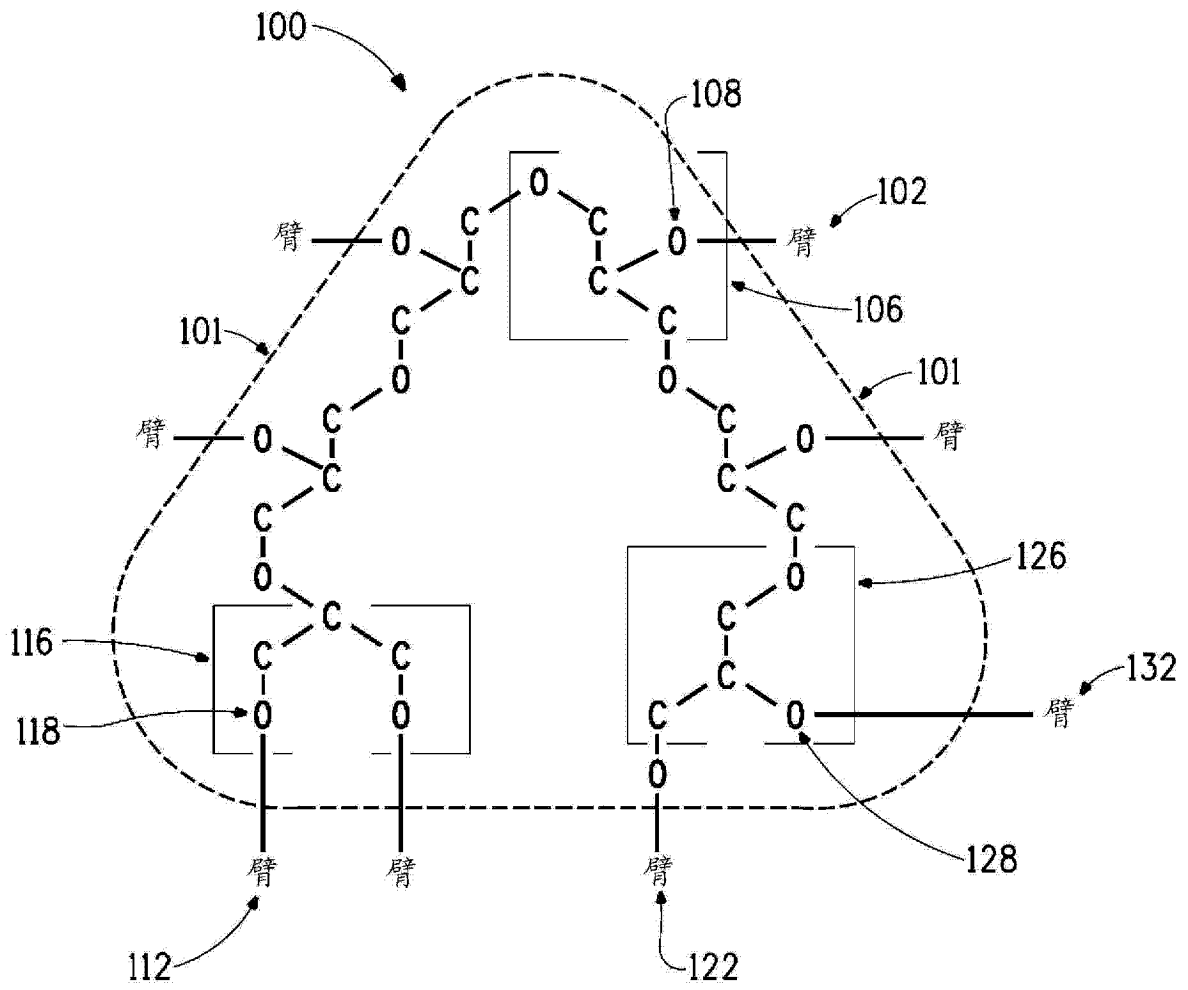


图 1A

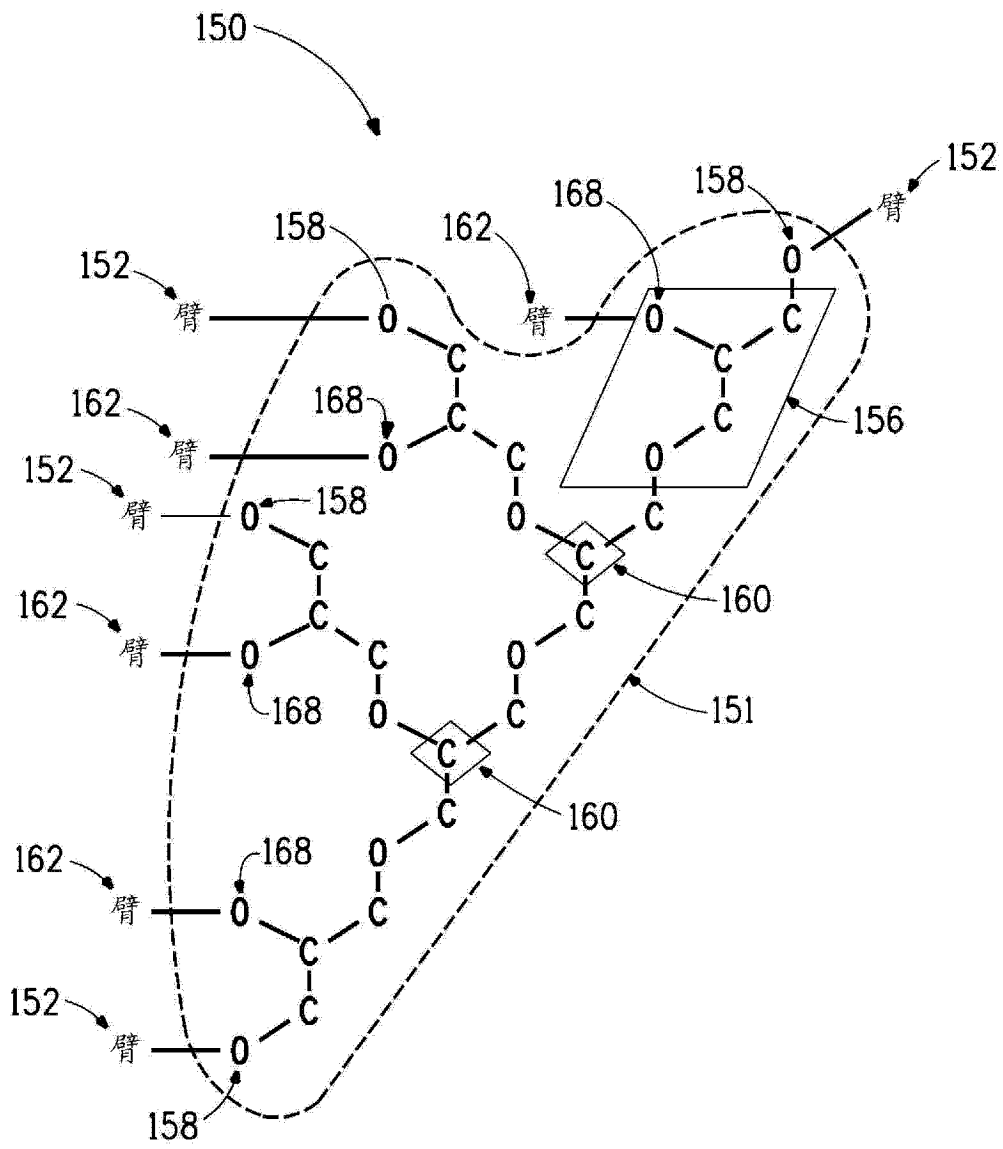


图 1B

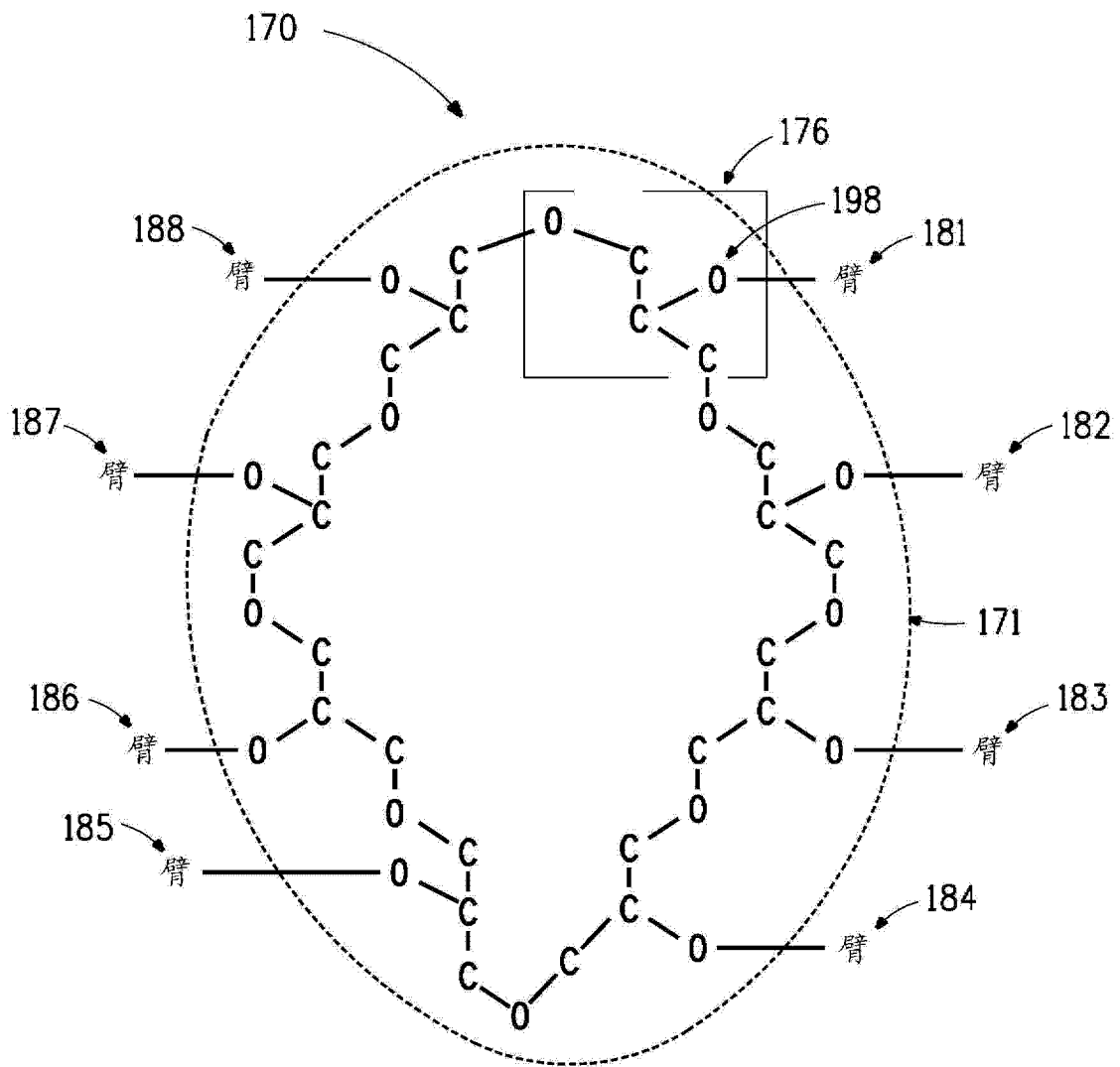


图 1C

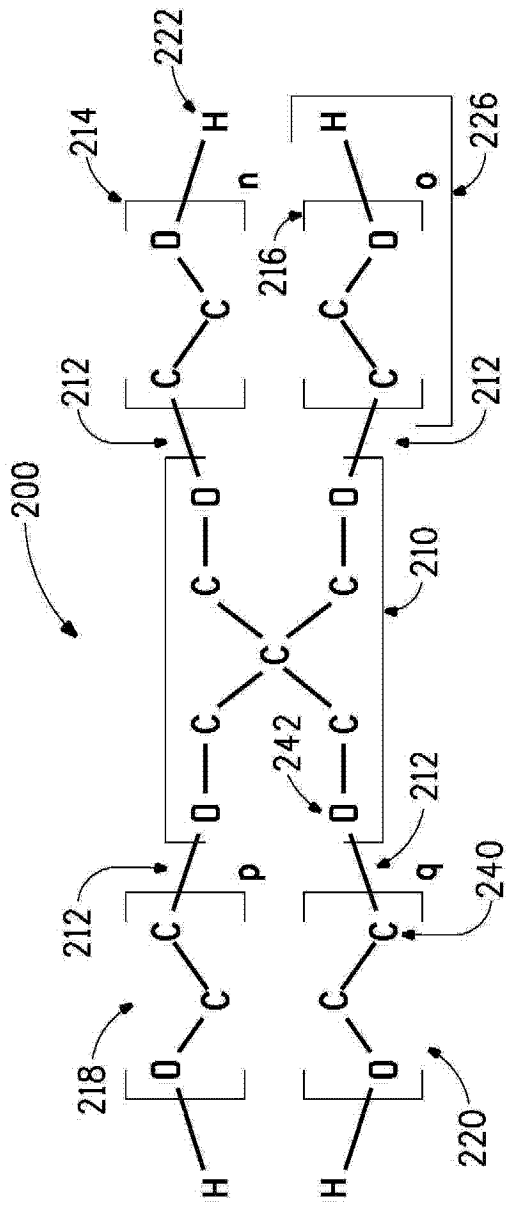


图 2A

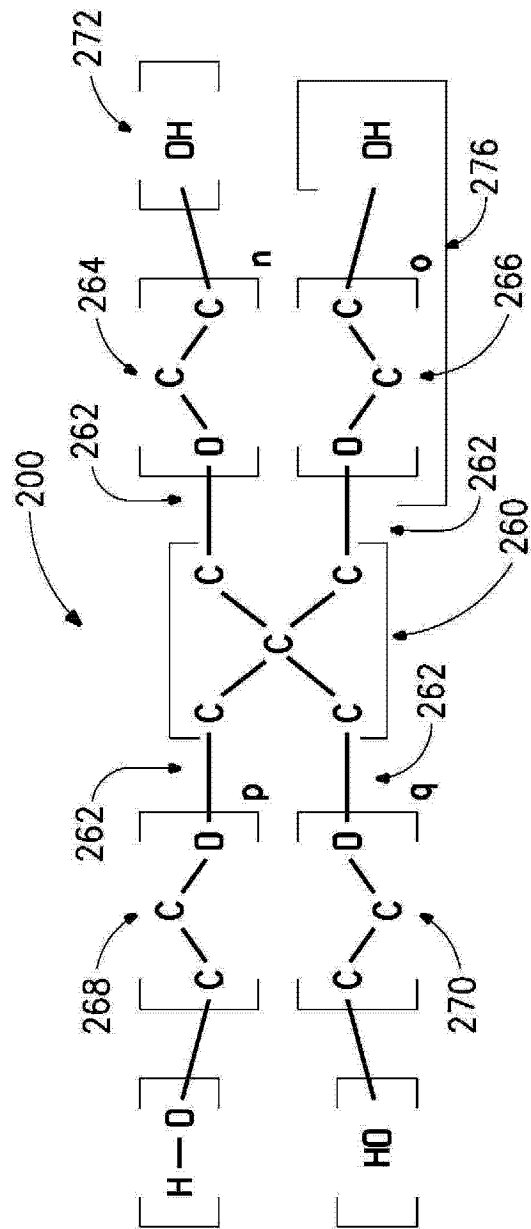


图 2B

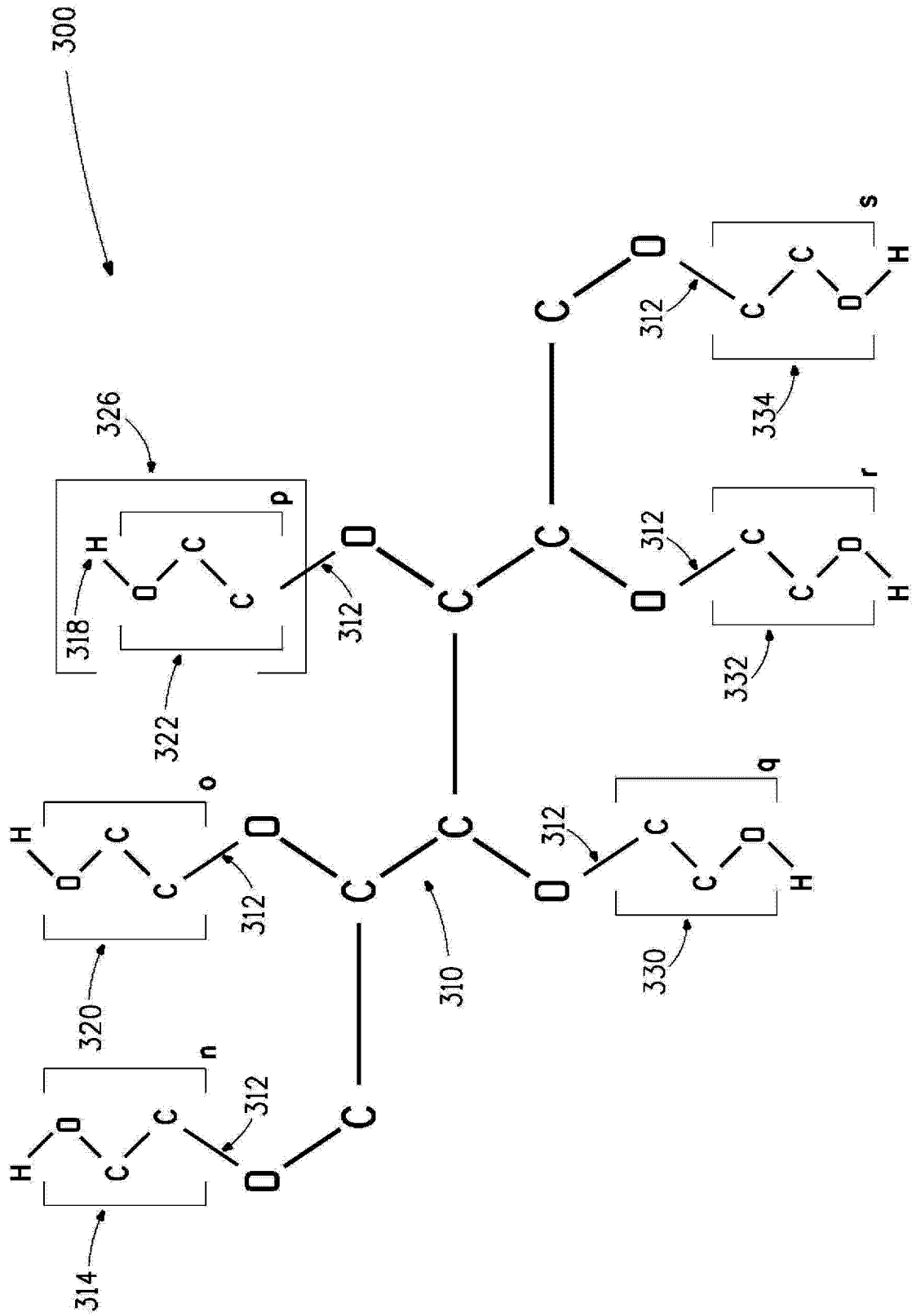


图 3A

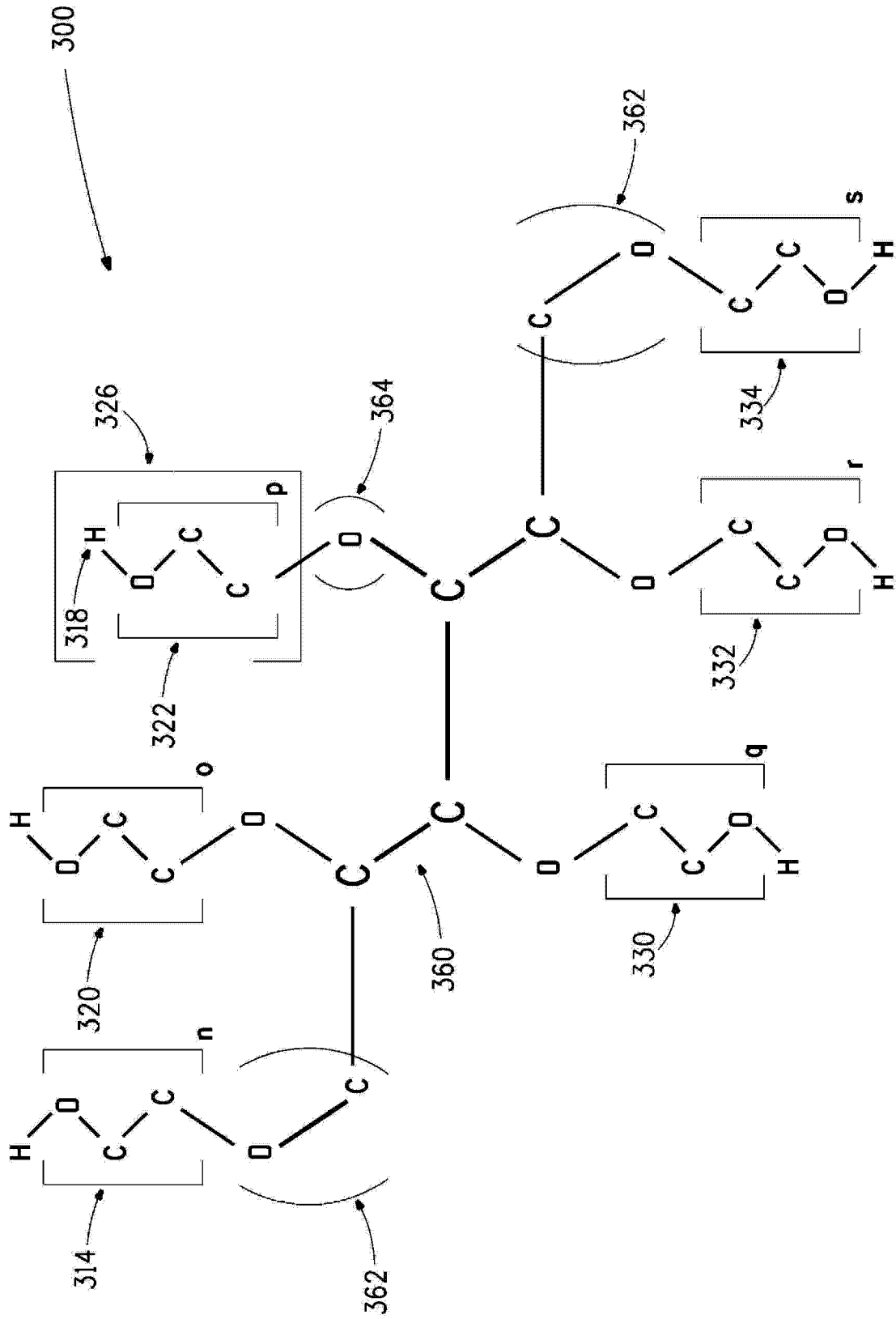


图 3B

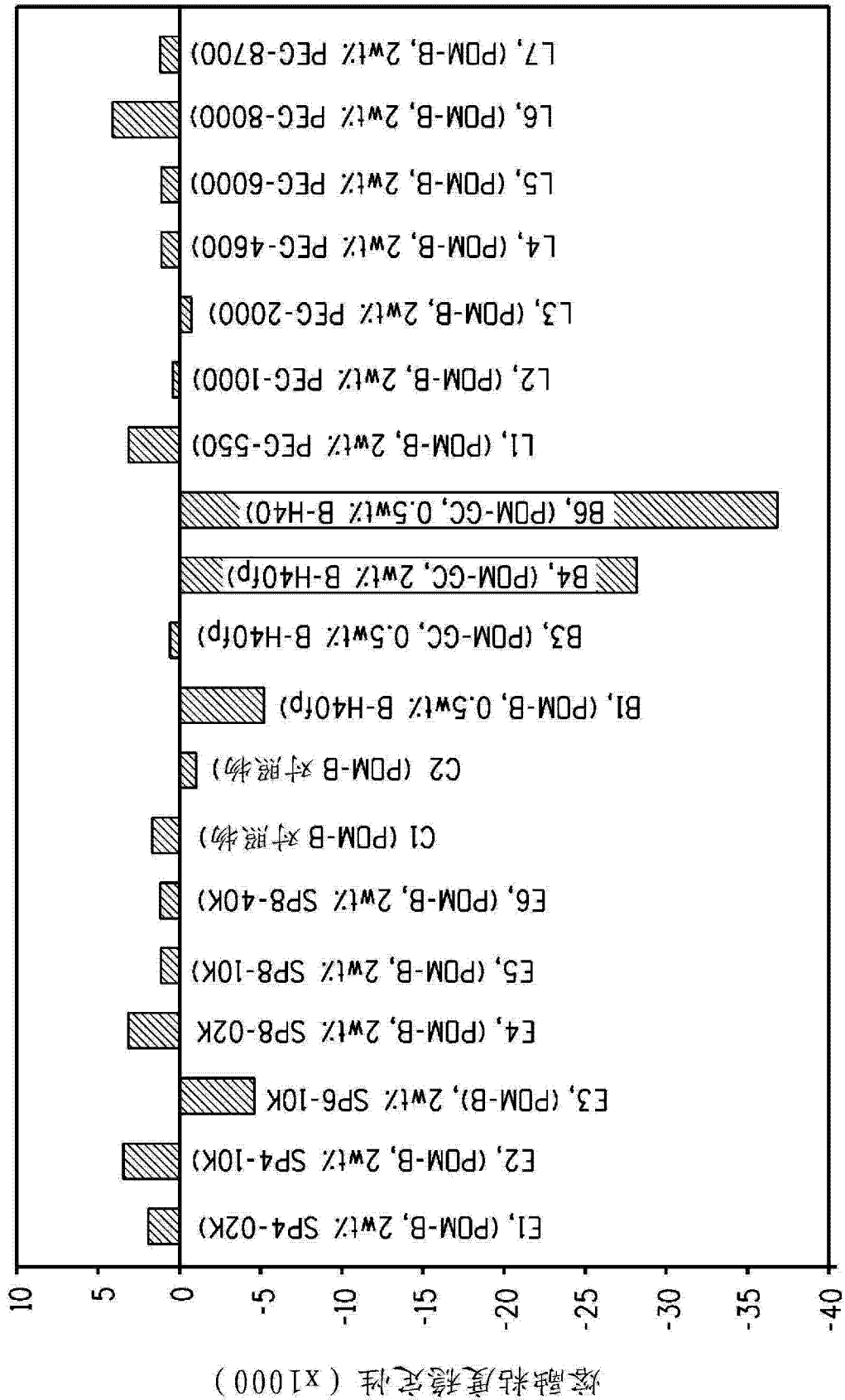


图 4A

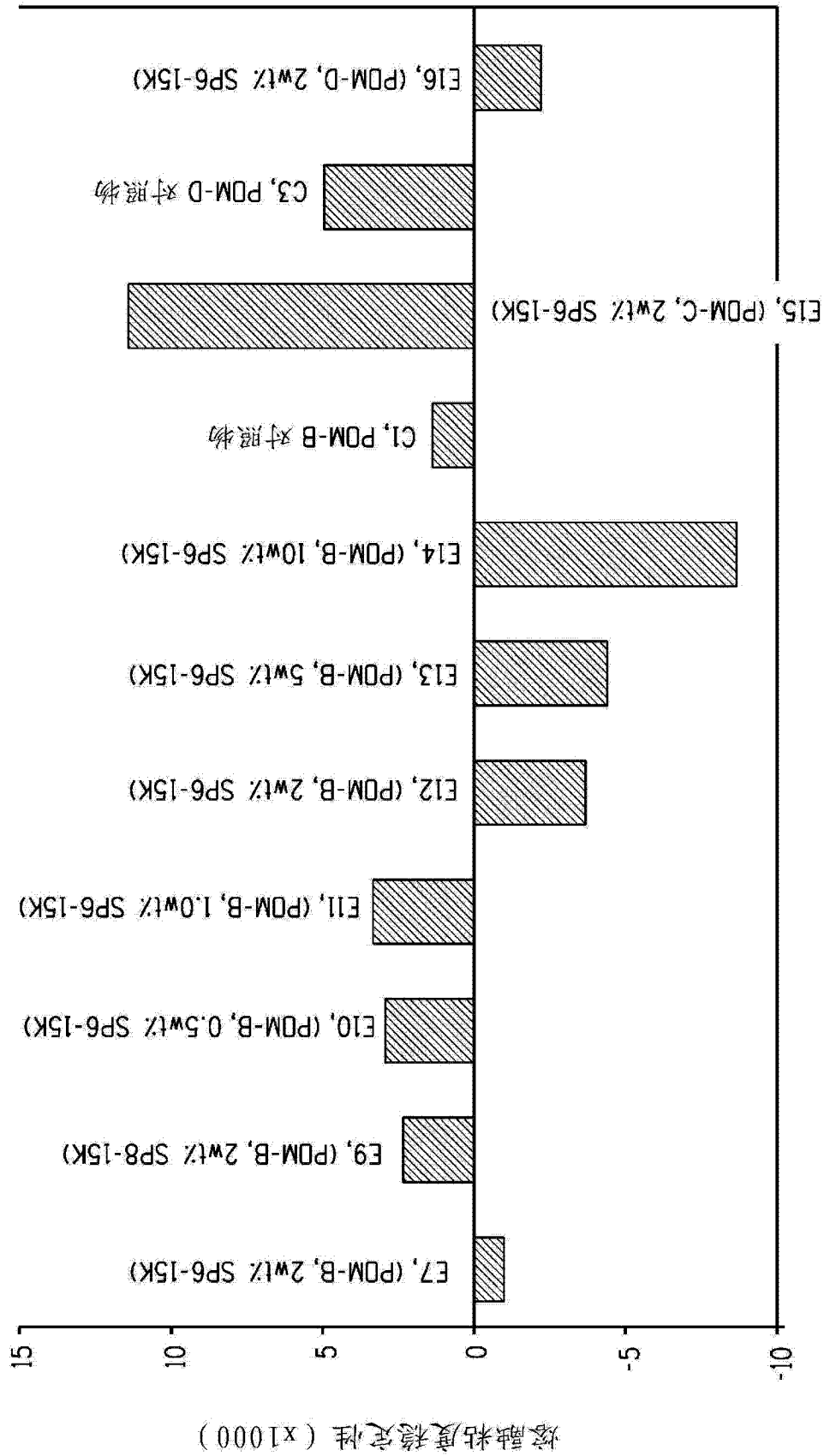


图 4B

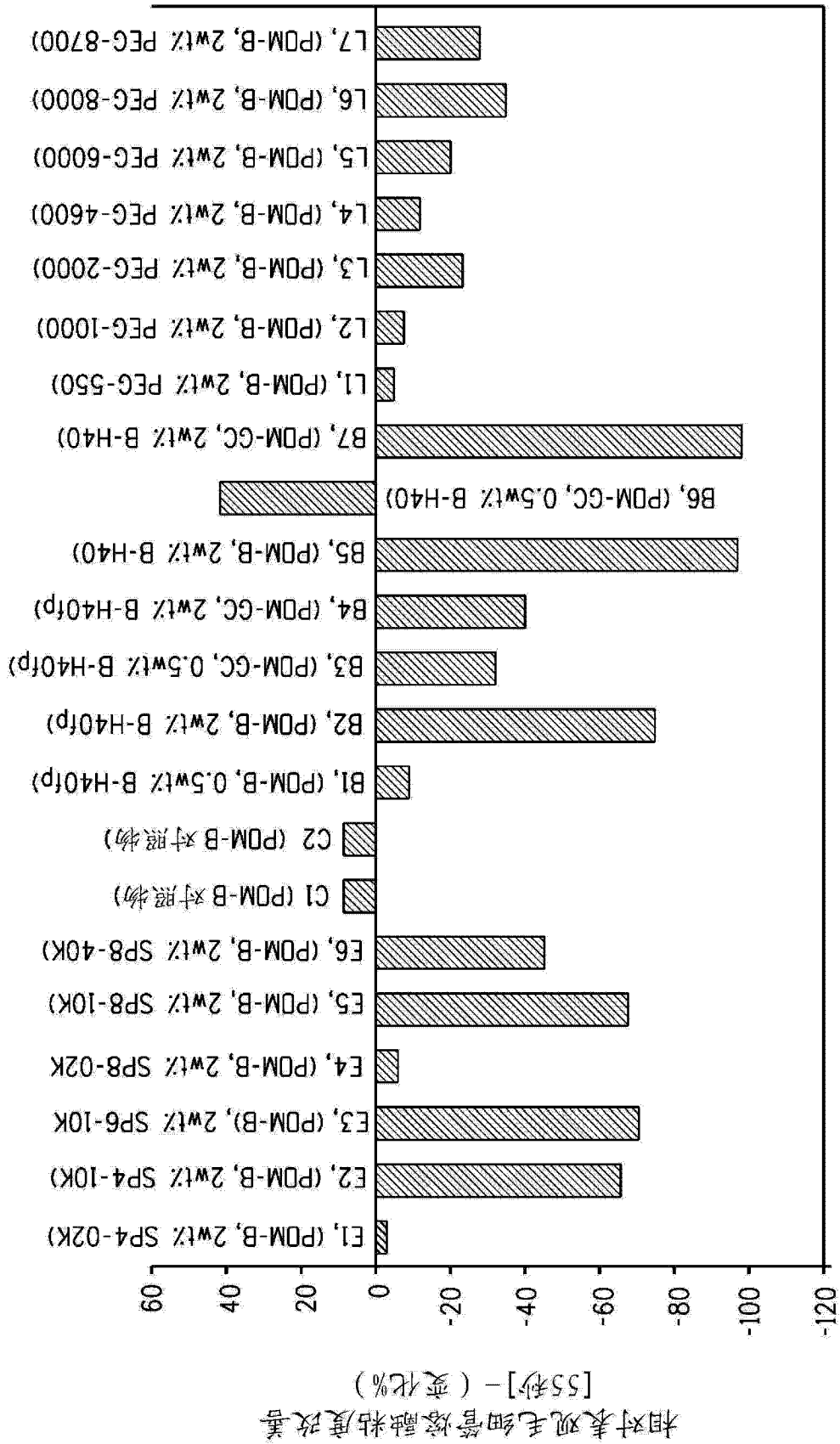


图 5A

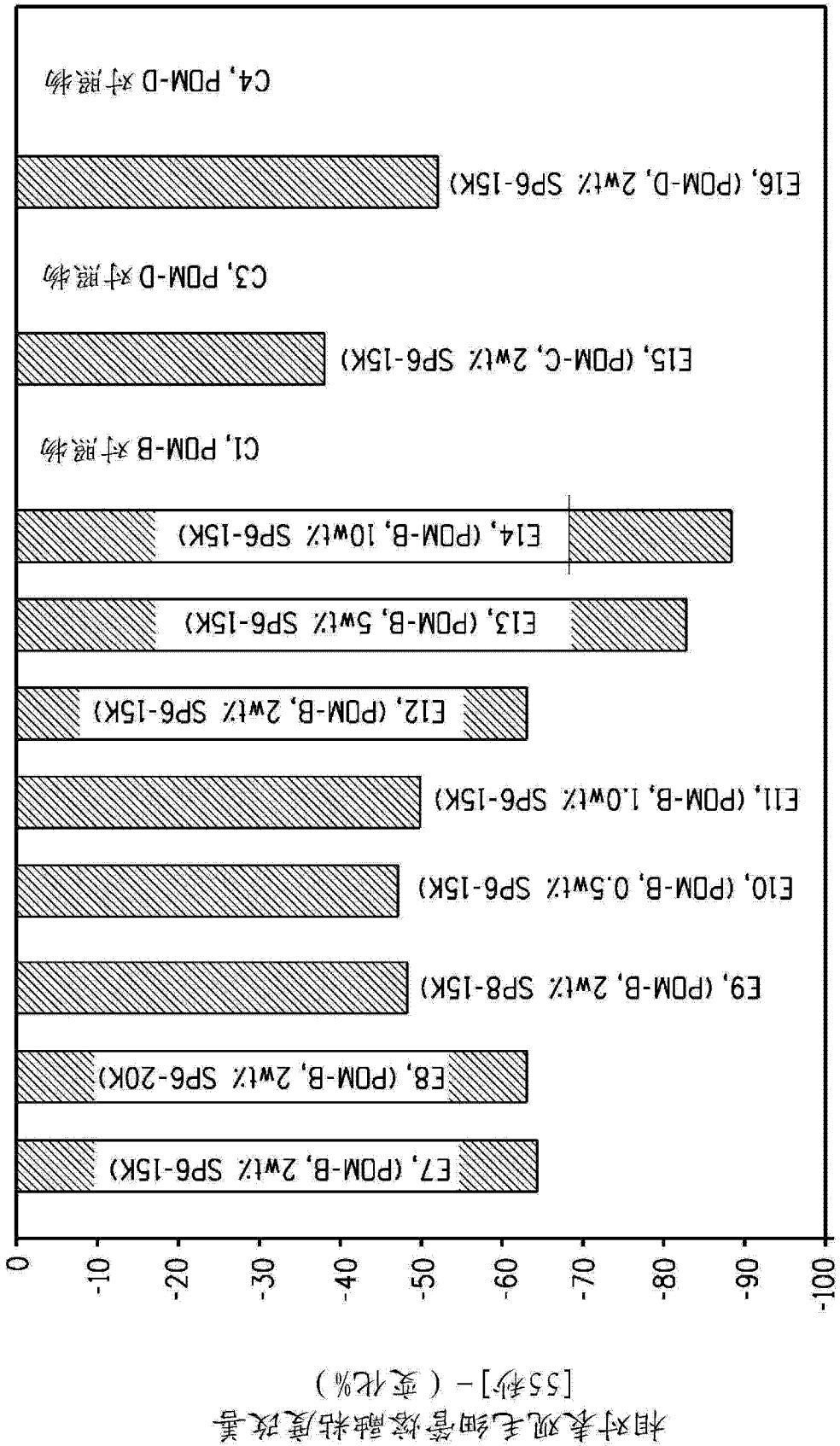


图 5B

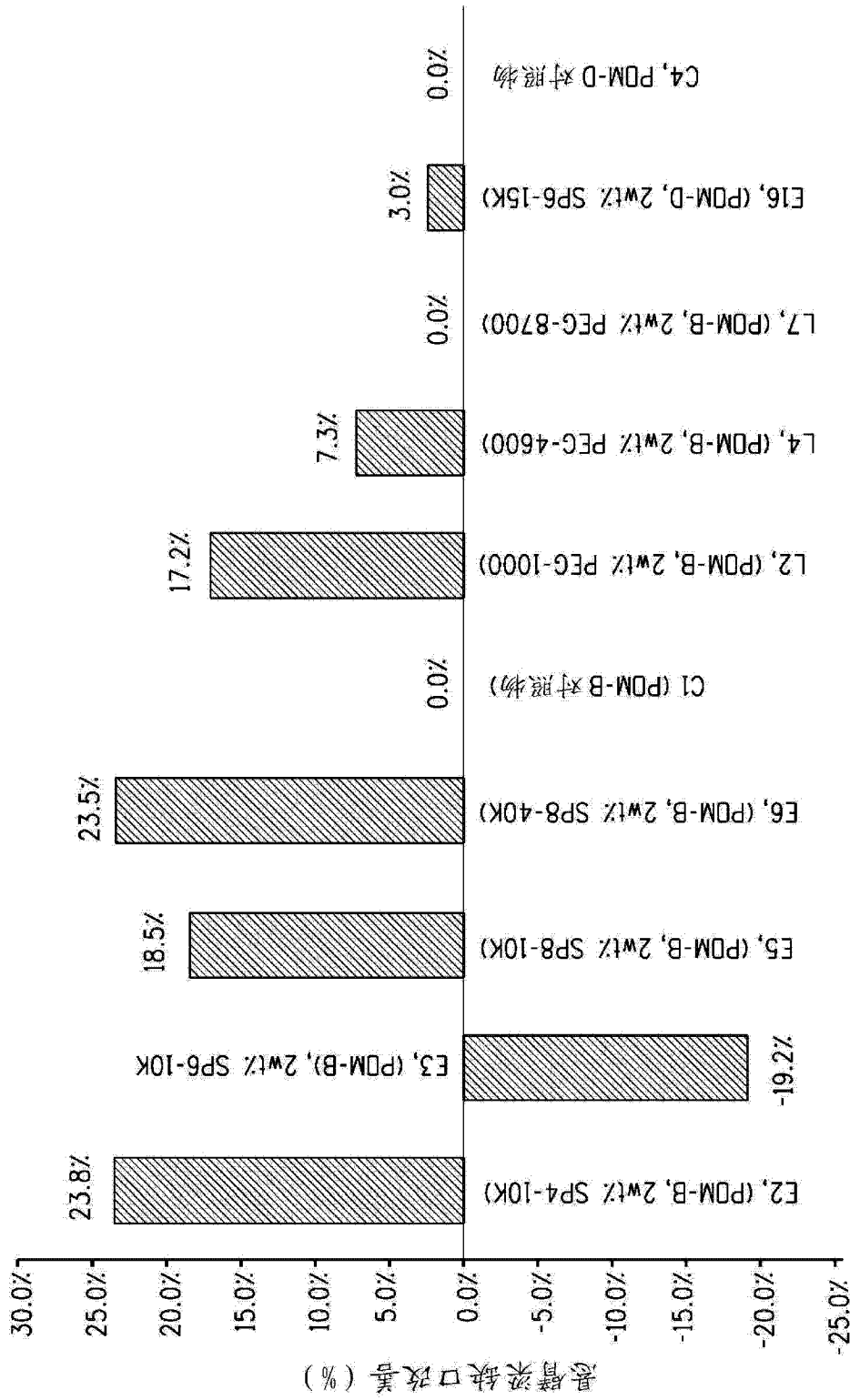


图 9

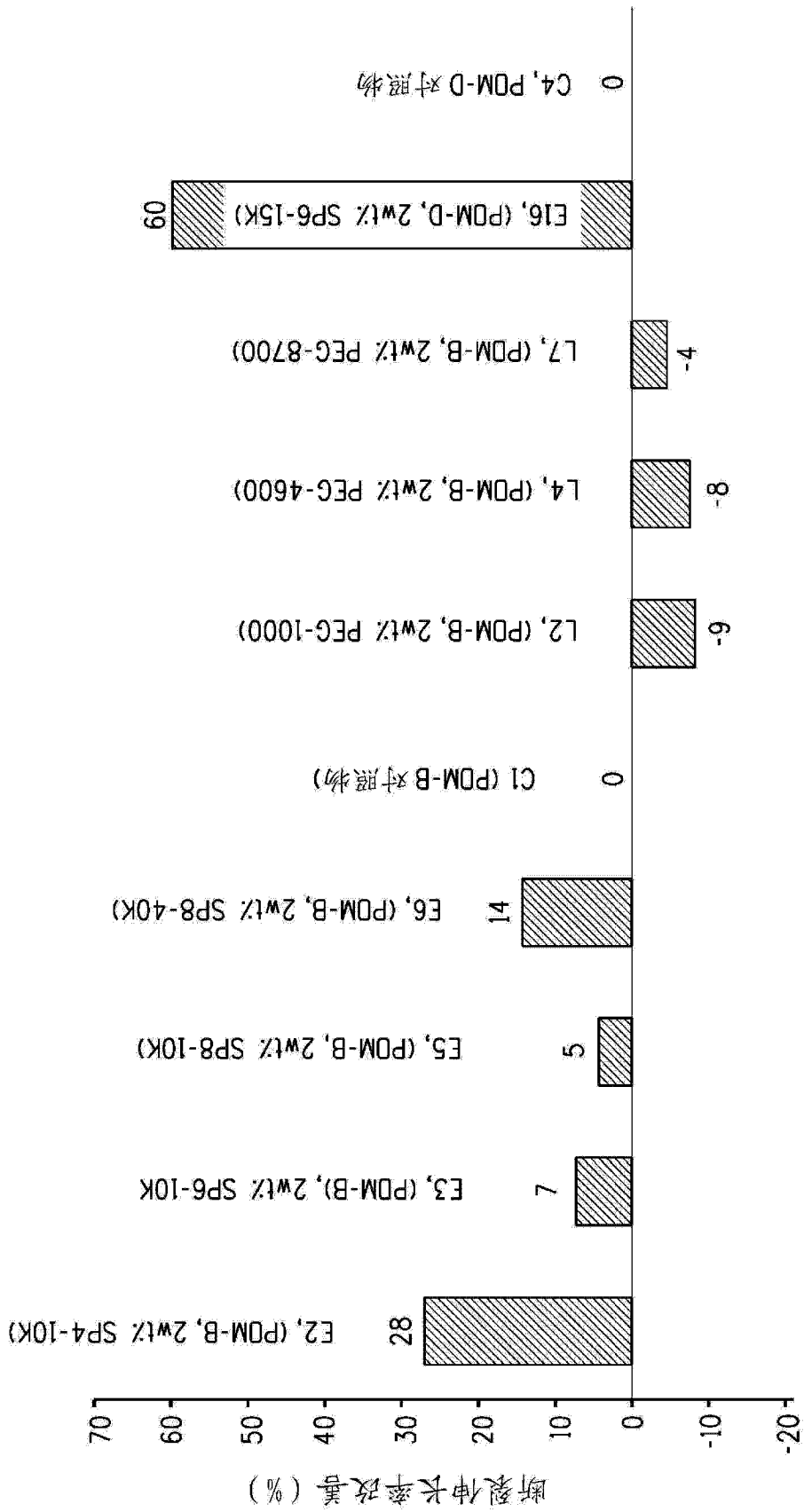


图 7