



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102549066 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 04

(21) 申请号 201080045075. 1

C08G 2/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 08. 03

C08L 23/26 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08J 5/00 (2006. 01)

61/230789 2009. 08. 03 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 04. 05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/044294 2010. 08. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02011/017357 EN 2011. 02. 10

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 J·R·劳森

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08L 59/04 (2006. 01)

C08K 3/00 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

可再生聚甲醛组合物和由其制备的制品

(57) 摘要

本发明公开了具有聚甲醛聚合物的聚甲醛组合物,所述聚甲醛聚合物具有用 ASTM-D6866 方法测定的至少 20% 的平均生物基含量。制备所述组合物的方法以及由所述组合物制备的制品。

1. 聚甲醛组合物,其包含

a) 聚甲醛聚合物,其选自聚甲醛均聚物、聚甲醛共聚物、聚甲醛三元共聚物、以及这些的混合物;

b) 0-20 重量%的一种或多种有机添加剂,其选自润滑剂、流动改性剂、增塑剂、热稳定剂、抗氧化剂、染料、颜料、抗冲改性剂、成核剂和紫外光稳定剂;

c) 基于所述组合物的总重量 0-50 重量%的一种或多种填料;

其中:

所述重量%基于所述组合物的总重量;并且所述聚甲醛聚合物具有用 ASTM-D6866 方法测定的至少 20%的平均生物基含量。

2. 权利要求 1 的组合物,其中所述聚甲醛聚合物的平均生物基含量为 50%或更多。

3. 权利要求 1 的组合物,其中所述聚甲醛聚合物的平均生物基含量为 90%或更多。

4. 权利要求 1 的组合物,其中所述聚甲醛聚合物的平均生物基含量为 98%或更多。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述聚甲醛共聚物基于所述聚甲醛共聚物的重量包含至多 2 摩尔%的重复单元,所述重复单元衍生自共聚单体的共聚作用,所述共聚单体选自 1,3- 二氧杂环戊烷、1,3- 二氧杂环己烷、氧杂环丁烷、二氧杂环庚烷、环氧乙烷、和环氧丁烷。

6. 权利要求 1 至 5 的组合物,其中:

所述一种或多种填料的重量%为所述组合物总重量的 0.1-50,并且

所述一种或多种填料选自矿物、玻璃、碳、二氧化钛、芳族聚酰胺粉末、金属粉末、以及这些的组合,所述矿物选自粘土、海泡石、滑石、钙硅石、云母和碳酸钙;所述玻璃选自玻璃纤维、研磨的玻璃、实心玻璃球体和中空玻璃球体;所述碳选自炭黑和碳纤维。

7. 权利要求 6 的组合物,其中所述一种或多种填料为玻璃纤维。

8. 权利要求 1 至 6 的组合物,基于所述聚甲醛组合物的总重量还包含 0.05-2 重量%的一种或多种热稳定剂,所述热稳定剂选自乙烯与缩水甘油酯的共聚物、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸酰胺、聚酰胺、多糖、聚乙烯/ 乙烯醇共聚物、以及这些的混合物,所述多糖选自来自玉米的支链淀粉和来自可溶性淀粉的支链淀粉。

9. 权利要求 1 至 8 的组合物,还包含一种或多种附加聚合物,所述附加聚合物选自聚乙烯、聚乙烯与甲基丙烯酸烷基酯的共聚物、聚乙烯与丙烯酸烷基酯的共聚物、苯乙烯共聚物、聚乙烯与乙烯基苯酚的共聚物、纤维素酯、聚乳酸、乙烯与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的共聚物、乙烯与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的共聚物和一种或多种(甲基)丙烯酸酯的混合物、以及这些的混合物。

10. 制品,其包含权利要求 1 至 9 的组合物。

11. 权利要求 10 的制品,其为下列形式:齿轮、打火机主体、钢笔主体、医疗注射装置、汽车安全限制外壳、传送带部件、滑雪靴部件、滑雪捆绑部件、玩具、玩具部件、乐器部件。

12. 制备聚甲醛组合物方法,包括:

提供甲醛或甲醛等同物;以及

使所述甲醛或甲醛等同物聚合以形成聚甲醛聚合物,所述聚甲醛聚合物选自聚甲醛均聚物、聚甲醛共聚物和聚甲醛三元共聚物,

其中所述聚甲醛聚合物具有用 ASTM-D6866 方法测定的至少 20%的平均生物基含量。

13. 权利要求 12 的方法,其中所述甲醛具有用 ASTM-D6866 方法测定的至少 20%的平

均生物基含量。

14. 权利要求 12 的方法,其中提供甲醛包括:

提供合成气;

使用催化剂将合成气转化成甲醇;以及

使用催化剂将甲醇氧化以制备甲醛,并且

还包括:将所述聚甲醛组合物与基于所述聚甲醛组合物的总重量 0.1-50 重量%的一种或多种填料共混,所述填料选自矿物、玻璃、碳、二氧化钛、芳族聚酰胺粉末、金属粉末、以及这些的组合,所述矿物选自粘土、海泡石、滑石、钙硅石、云母和碳酸钙;所述玻璃选自玻璃纤维、研磨的玻璃、实心玻璃球体和中空玻璃球体;所述碳选自炭黑和碳纤维。

15. 权利要求 12 的方法,其中所述合成气、所述甲醇、所述甲醛、或这些的任何组合具有用 ASTM-D6866 方法测定的至少 20%的平均生物基含量。

可再生聚甲醛组合物和由其制备的制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求根据 35U. S. C. 119(e), 要求 2009 年 8 月 03 日提交的并且当前未决的美国专利申请 61/230789 的优先权。

[0003] 领域

[0004] 本发明涉及具有一部分放射性碳的聚甲醛聚合物组合物, 即 ^{14}C 表明, 聚甲醛部分或完全衍生自非化石碳源。

[0005] 发明背景

[0006] 聚氧化甲烯 (POM) 还被称为聚缩醛或聚甲醛, 具有优异的润滑性、硬度、刚度、中等韧性、低摩擦系数、良好的耐溶剂性和快速结晶能力。来自 POM 聚合物和 POM 组合物的制品在苛刻环境中具有优异的性能, 如承受载荷的移动部件, 浸没于燃料中的部件等, 尤其是自从所述制品能够便利地由模塑工艺制备之后。

[0007] 消费者发现, 使用由环境可持续性材料即“绿色”或可再生材料制备的制品是适当的, 并且当构成的聚合物衍生自能验证的绿色源时, 消费者尤其会选择购买此类制品。

[0008] 需要在苛刻环境中具有优异性能的聚甲醛组合物, 并且由于消费者对由“绿色”材料制备的制品的需求, 需要部分或完全衍生自环境可持续资源即非化石燃料源的聚甲醛组合物, 并且需要制备这些组合物的方法。

[0009] 发明概述

[0010] 本文所述的聚甲醛组合物包含:

[0011] a) 聚甲醛聚合物, 其选自聚甲醛均聚物、聚甲醛共聚物和聚甲醛三元共聚物;

[0012] b) 0-20 重量%的一种或多种添加剂, 其选自润滑剂、流动改性剂、增塑剂、成核剂、热稳定剂、抗氧化剂、染料、颜料和紫外光稳定剂;

[0013] c) 0-50 重量%的一种或多种填料;

[0014] 其中:

[0015] 重量%基于所述组合物的总重量; 并且

[0016] 由 ASTM-D6866 方法测定, 聚甲醛聚合物具有至少 20% 的平均生物基含量。

[0017] 本文还描述了制备这些组合物的方法以及由它们制备的制品。

[0018] 发明详述

[0019] 定义

[0020] 权利要求中陈述以及说明书中描述的要素的含义参照下文和本文定义来理解。

[0021] 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。

[0022] 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, 相似的值引发权利要求中陈述的等同结果或效应。

[0023] 如本文所用, 术语“包含”、“含有”、“包括”、“涵盖”、“具有”、“具备”或这些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,除非明确相反说明,“或”是指包含性的或,而不是指排他性的或。例如,以下任何一种情况均满足条件 A 或 B :A 是真实的 (或存在的) 且 B 是虚假的 (或不存在的),A 是虚假的 (或不存在的) 且 B 是真实的 (或存在的),以及 A 和 B 都是真实的 (或存在的)。

[0024] 如本文所用,术语“环境可持续性聚甲醛”、“可再生聚甲醛”、“生物基聚甲醛”、“绿色聚甲醛”是指具有可检出量的生物基碳的聚甲醛聚合物,其衍生自下文定义的“生物源给料”或“可再生给料”。

[0025] 如本文所用,“化石碳”是指包含非常少的放射性碳 (还被称为 ^{14}C 同位素或 ^{14}C) 的碳,因为其年代远远大于 ^{14}C 的 5730 年半衰期。化石碳一般来源于化石燃料,所述化石燃料是埋入地下的死亡生物体通过厌氧分解形成的燃料,并且其年代通常为数百万年。化石燃料包括煤、石油和天然气,并且范围为具有较低的碳与氢比率的挥发性物质如甲烷,至液体石油至由几乎纯碳组成的非挥发性材料如无烟煤。存在于化石燃料中的痕量碳-14 的来源不确定,但是尽管如此,浓度远远低于现存生物材料中的那些。

[0026] 如本文所用,术语“非化石碳”是指包含放射性碳即 ^{14}C 的碳。非化石碳包括生物基有机碳化合物和 / 或来自大气二氧化碳的碳。 ^{14}C 可以是核试验的结果,其将提高的 ^{14}C 含量引入到大气中,或是自然过程的结果,如由于高空大气中的宇宙光引发的辐射而由氮产生的。

[0027] 如本文所用,术语“生物源给料”、“可再生给料”和“生物源材料”是指碳的可再生生物源,并且包括植物物质,包括谷物、植物油、纤维素、木质素、脂肪酸 ; 和动物物质,包括脂肪、牛油、油如鲸油、鱼油、动物粪便如粪肥等,或由这些生物源给料制备的任何中间体化合物。“生物源碳”或“生物基碳”是指来源于可再生现代碳源如植物物质或动物物质的碳。

[0028] 如本文所用,术语“可再生甲醇”、“环境可持续性甲醇”、“生物甲醇”、“绿色甲醇”是指部分或完全来源于生物基碳源的甲醇 (CH_3OH)。此类源来源于包含足量放射性碳以可对放射性碳年代测定法做出响应的植物和 / 或动物源。

[0029] 如本文所用,术语“可再生甲醛”、“环境可持续性甲醛”、“生物甲醛”、“绿色甲醛”是指部分或完全来源于非化石燃料源的碳源的甲醛 (CH_2O),例如由可再生甲醇制备。

[0030] 如本文所用,术语“放射性碳年代测定法”或“碳年代测定法”是指使用天然存在的 ^{14}C 放射性同位元素测定至多约 58,000 至 62,000 年的含碳材料年代的方法。原始 (即未校正) 的放射性碳年代通常以“距今”放射性碳年代来报导,“现今”定义为公元 1950 年。该原始年代可经校正以获得历法日期。

[0031] 如本文所用,术语“现代碳”是指 0.95 乘以 SRM 4990b 的放射性比度 (原生草酸放射性碳标准)。归一化至 $\delta^{13}\text{C} = -19\%$ 。

[0032] 如本文所用,术语“ f_M ”是指相对于现代碳的 ^{14}C 活性。换句话说,如果活性超出现代碳的 10%,则 $f_M = 1.10$ (或按百分比计为 110%)。反映公元 1955 年之后大气中 ^{14}C 上升的结果以现代碳值比率形式报导。

[0033] 如本文所用,术语“平均生物基含量”是指材料中的生物基碳含量,作为材料中所有有机碳的重量 (质量) 百分比。生物基碳来源于如上文定义的“生物源给料”或“可再生给料”。

[0034] 如本文所用,术语“ f_C ”是指现存碳的份数。如本文所用,术语“ f_M ”是指现代碳的

份数。 f_c 由 f_m 计算出来, f_m 是由近几十年获得的观测值, 并且包括下列的组合: 大气 ^{14}C 的化石稀释效应 (较小) 和由于公元二十世纪五十年代后期至核实验禁止公约期间的核实验造成的大气 ^{14}C 增加效应 (较大)。

[0035] f_c 和 f_m 之间的关系是时间的函数。例如, 在 1985 年, 因核实验造成的大气 ^{14}C 增加因素已经降低至约 1.20 (与预计的大气 ^{14}C 含量相比)。这意味着, 在 1985 年, 所有现存生物圈碳源将具有 $f_c = 1.00$ (该值由清晰度设定, 因为碳源产生于 1985 年)。1985 年的 f_m 为 1.20。

[0036] 如上文定义, 术语“平均生物基含量”还被称为现存碳的份数, 如 L. A. Currie 等人 (1989) 在“RADIOCARBON”第 31 (3): 448-463 所述。

[0037] 术语“平均生物基含量”、“现存碳的份数”和“以材料中所有有机碳重量百分比表示的材料中生物基碳含量”均表示来源于现存生物源的材料中碳的量度, 与来源于化石/石油来源的材料中的碳相区分。

[0038] 如本文所用, 术语“聚酰胺”是指具有酰胺重复单元的缩聚物, 如聚酰胺 6,6。

[0039] 如本文所用, 术语“甲醛等同物”是指以下事实: 室温下为气体的甲醛易于转化成衍生物, 所述衍生物行为类似于气态甲醛并且用于工业中。此类衍生物被称为甲醛等同物并且本领域的那些技术人员如此认识, 并且包括但不限于环状化合物三氧杂环己烷、福尔马林 (甲醛溶液) —它是甲醛的水溶液、多聚甲醛、1,3-三氧杂环己烷、与醇如甲醇的可逆配合物、以及这些的混合物。本领域的技术人员易于识别其它甲醛等同物。

[0040] 一般条件

[0041] 本文描述了包含可再生聚甲醛 [“POM”] 聚合物的聚甲醛组合物。可再生 POM 聚合物可通过纯化甲醇并且将所述甲醇转化成甲醛或甲醛等同物如 1,3-三氧杂环己烷来制备, 所述甲醇包含来自生物源如当天的植物和动物材料的碳。使甲醛或甲醛等同物聚合提供 POM 聚合物, 其因生物碳源而可被称为可再生。

[0042] 聚甲醛组合物

[0043] 本文具体描述了聚甲醛组合物, 所述组合物包含聚甲醛聚合物, 其中由 ASTM-D6866 方法测定, 所述聚甲醛聚合物具有至少 20% 的平均生物基含量。

[0044] 聚甲醛聚合物

[0045] 聚甲醛聚合物可为均聚物、共聚物、三元共聚物、或这些的混合物。聚甲醛均聚物通过聚合甲醛或甲醛等同物如环状甲醛低聚物来制备。优选的均聚物具有端基, 所述端基在聚合反应中封端, 或经由后聚合化学反应形成酯或醚基团。优选的均聚物端基是乙酸酯和烷氧基 (尤其是甲氧基), 并且优选的共聚物端基是羟基、乙酸酯和烷氧基 (尤其是甲氧基)。

[0046] 聚甲醛共聚物可包含一种或多种共聚单体, 所述共聚单体通常用于制备聚甲醛组合物。优选的共聚物未完全封端, 但是具有来自共聚单体单元的一些自由羟基端基, 或用醚基封端。

[0047] 常用的共聚单体包括乙缩醛和环醚, 这些共聚单体可以合并成为具有 2-12 个连续碳原子的醚单元的聚合物链。优选的共聚单体是 1,3-二氧杂环戊烷、二氧杂环庚烷、环氧乙烷和环氧丁烷, 其中更优选 1,3-二氧杂环戊烷。如果选择聚甲醛共聚物, 则共聚单体的量将不超过所述共聚物的 5mol%, 优选不超过 2mol%, 并且最优选为约 1mol% 或更少。

可使用共聚单体如聚乙二醇来制备例如嵌段共聚物,其非甲醛嵌段含量为至多 50 重量%。共聚单体如异氰酸酯、缩水甘油基醚或多元醇可用于制备例如支化的共聚物。如本领域技术人员清楚的,如果具有适宜反应性基团的其它共聚单体在甲醛或甲醛等同物的聚合反应中反应,则可使用它们。

[0048] 本文所述的聚甲醛聚合物可以是支链的或直链的,并且一般具有至少 10,000,优选 10,000–250,000,并且更优选 10,000–90,000 的数均分子量。所述分子量可便利地经由凝胶渗透色谱法,在 35°C 下使用 Shodex GPC HFIP-806M™ 苯乙烯-二乙烯基苯柱,在六氟异丙醇中测定,或通过使用 ASTM D1238 或 ISO 1133 测定熔体流动来测定。就注塑目的而言,熔体流动将在 0.1–100g/min,优选 0.5–60g/min,或更优选 0.8–40g/min 的范围内。其它结构或方法如薄膜、纤维和吹塑法可优选其它熔融粘度范围。

[0049] 测定平均生物基含量

[0050] 采用基于测定本文所述组合中放射性碳年代测定同位素 ^{14}C (半衰期为 5730 年) 含量的方法,可辨识这些组合中的碳来源于生物源—来自现代植物或动物—还是来源于化石源,或是这些的混合物。来自化石源的碳一般具有非常接近零的 ^{14}C 量。测定聚甲醛 [POM] 聚合物自身、POM 中间体或包含 POM 聚合物的制品中 ^{14}C 同位素的量,可证实材料或制品来源于碳的生物源,并且量化生物源碳的百分比。

[0051] 与放射性碳年代测定法相似,ASTM D6866 方法 A–C 可经由 ^{14}C 同位素测定,用于测定平均生物基含量。经由这些方法测定 ^{14}C 含量,提供所测材料的平均生物基含量量度,即所测材料的生物基碳含量,表示为其所有有机碳的重量(质量)百分比。由于最精确,因此方法 B 可为优选的。

[0052] ASTM D6866 方法的结果还可以现代碳百分比 [“pMC”] 形式报导。pMC 是所测材料的放射性碳 (^{14}C) 含量相对于放射性碳年代测定法参比标准的放射性碳 (^{14}C) 含量的比率,所述参比标准是已知放射性碳含量与公元 1950 年含量等同的美国国家标准技术研究所 (National Institute of Standards and Technology-USA (NIST-USA)) 标准。选择公元 1950 年,部分因为它代表热核武器定期实验前的阶段,热核武器定期实验导致大气中的过多放射性碳大量增加。就使用放射性碳定年的那些而言,公元 1950 年等同于“零岁”。它还代表 100pMC。

[0053] 因核武器实验造成的大气中过多的放射性碳(称为“爆炸”碳)在 1963 年已经达到放射性碳正常含量的几乎两倍。由于核实验禁止公约,大气中的放射性碳含量以及由此的土壤中生物源材料的放射性碳含量已经降低,并且在 ASTM D6866 中报导,2004 年、2008 年为约 107.5pMC,即比 AD1950 中的放射性碳标准高约 7.5%。这意味着,在公元 2004 年、2008 年,预计由玉米制备的现存生物质材料、由植物制备的油等、以及由此衍生的材料具有为 107.5 的 pMC。因此,当计算 pMC 时,ASTM D6866 采用 0.93 的校正系数。通过考虑到大气中“爆炸”碳-14 增加和随后的下降,该校正系数对来源于现存碳源的样本中的生物基含量提供更精确的计算。参见 ASTM D6866 第 9、13、17 段。

[0054] 假定 107.5pMC 等同于当前碳的生物源,并且 0pMC 代表碳的化石源,则可计算包含来自化石源和当前来源的碳的材料中的 pMC 或生物基含量。例如,如果材料完全来源于当前,使生物源以 1 : 1 的比率与完全来源于碳化石源的材料混合—因此 50% 的现代碳与 50% 的化石衍生的碳混合—预计就该混合物而言,ASTM D6866 方法获得 54pMC。这意味着,

经由 ASTM D6866 测定 pMC 将告知材料中两种碳源的比例。

[0055] 就本文所述组合物具体而言,通过将碳生物源和碳化石源混合,可控制甲醛前体的 ^{14}C 同位素含量。然后该混合物可用于制备 POM 中间体、POM 自身以及由其制备的制品,它们各自具有与所述甲醛前体相同的 ^{14}C 同位素适宜特定百分比。扼要地讲,合成气碳源可以是碳生物源和碳化石源的共混物,如来自城市废气的共混物。此外,只要来源于合成气的生物甲醇没有被其它未知碳源污染或稀释,生物甲醇的 ^{14}C 含量测量将是评定每种中间体、POM 的 ^{14}C 含量以及 POM 对由其制备的制品的贡献的精确并且有效的方法。

[0056] 换句话说,这是可用于计算材料平均生物基含量的 pMC。例如,通过指定 100% 等于 107.5pMC,并且指定 0% 等于 0pMC,推导出平均生物基含量值。在这个概念下,具有 100pMC 的材料将具有 93% 的等价平均生物基含量结果。平均生物基含量假定所分析材料中的所有组分不是来自于当代生物便是来自于原生化石。

[0057] 由 ASTM D6866 方法 B 提供的结果包括 6% 的平均生物基含量绝对范围(加減 3%),以说明末端组分放射性碳标记的变化。假设所有材料均来自于当代生物或化石。结果为材料中存在的生物基组分,而不是用于制备过程中的生物基材料量。

[0058] 在实施 ASTM D6866 方法中,可经由最适宜的任何方法,分离无机填料和其它添加剂(如果存在的话),以提供代表性的 POM 聚合物样品。

[0059] 若干商业分析实验室具有实施 ASTM-D6866 方法测定现代碳百分比(pMC)的能力。本文的分析由 Arizona Accelerator Mass Spectrometry Laboratory(University of Arizona, USA) 实施。

[0060] 在本文所述组合物和方法中,由 ASTM-D6866 方法测定,来自合成气的生物甲醇、由其获得的甲醛和 POM 聚合物各自具有至少 20% 的平均生物基含量。作为另外一种选择,由 ASTM-D6866 方法测定,生物甲醇、由其制备的甲醛和 POM 聚合物各自分别具有至少 30%、40%、50%、60%、70%、80%、90% 和 98% 的平均生物基含量。

[0061] 添加剂

[0062] 本文所述聚甲醛组合物可任选包含 0-20 重量%的一种或多种有机添加剂,所述有机添加剂选自润滑剂、抗冲改性剂、流动改性剂、热稳定剂、增塑剂、抗氧化剂、染料、颜料和紫外光稳定剂、成核剂等。

[0063] 适宜抗冲改性剂的实例包括热塑性聚氨酯、聚酯聚醚弹性体、以及乙烯/丙烯酸烷基酯和乙烯/甲基丙烯酸烷基酯共聚物。润滑剂的实例包括硅氧烷润滑剂如二甲基聚硅氧烷以及它们的衍生物;油酸酰胺;烷基酸酰胺;二脂肪酸酰胺如 N,N'-亚乙基二硬脂酰胺;非离子表面活性剂润滑剂;烃蜡;氯代烃;含氟聚合物;含氧脂肪酸;酯如脂肪酸的低级醇酯;多价醇如聚乙二醇和聚甘油;以及脂肪酸如月桂酸和硬脂酸的金属盐。优选的抗氧化剂是受阻酚抗氧化剂如购自 Ciba 的 Irganox®245 和 1090 抗氧化剂。紫外光稳定剂的实例包括苯并三唑和二苯甲酮。

[0064] 这些组合物可包含 0.05-2 重量%的一种或多种聚合物热稳定剂,其选自乙烯与缩水甘油酯的共聚物;聚丙烯酰胺;聚甲基丙烯酸酰胺;聚酰胺;多糖,其选自来自玉米和可溶性淀粉的支链淀粉;聚乙烯/乙烯醇共聚物;以及这些的混合物。乙烯与缩水甘油酯的共聚物具有式 E/X/Y,其中

[0065] E 占所述乙烯共聚物的 40-90 重量%,并且是由乙烯形成的基团;并且

[0066] X 占所述乙烯共聚物的 10-40 重量%，并且是由选自以下的单体形成的基团，所述单体选自 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{C}(\text{O}) - \text{OR}^2$

[0067] 其中 R^1 为 H 、 CH_3 或 C_2H_5 ， R^2 为具有 1-8 个碳原子的烷基；乙酸乙烯酯；或这些的混合物；并且

[0068] Y 占所述乙烯共聚物的 0.5-20 重量%，并且是由选自以下的单体形成的基团，所述单体选自

[0069] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{C}(\text{O}) - \text{OR}^3$

[0070] 其中 R^3 为缩水甘油基，并且 R^1 为 H 、 CH_3 或 C_2H_5 。

[0071] 填料

[0072] 这些组合物可包含一种或多种填料，其可包含按所述组合物的总重量计 0-50 重量%的一种或多种填料。所述填料可为通常原样使用的任何材料，例如增强剂和其它填料。所述填料在其上可具有或不具有涂层，例如胶料和 / 或包衣，以改善填料对组合物中聚合物的粘附性。所述填料可以有机的或无机的。可用的填料包括粘土、海泡石、滑石、钙硅石、云母和碳酸钙；多种形式的玻璃，如纤维、研磨的玻璃、实心玻璃球体或中空玻璃球体；碳如炭黑或碳纤维；二氧化钛；以粉末形式的芳族聚酰胺；金属粉末以及这些的组合。

[0073] 其它聚合物

[0074] 这些组合物还可包含一种或多种附加聚合物，包括聚乙烯、聚乙烯与甲基丙烯酸烷基酯的共聚物、聚乙烯与丙烯酸烷基酯的共聚物、聚乙烯与甲基丙烯酸烷基酯和丙烯酸烷基酯的共聚物、苯乙烯共聚物、聚乙烯与乙烯基苯酚的共聚物、纤维素酯（例如乙酸纤维素酯、丙酸纤维素酯和丁酸纤维素酯）、聚乳酸、乙烯与（甲基）丙烯酸缩水甘油酯的共聚物、乙烯与（甲基）丙烯酸缩水甘油酯的共聚物和一种或多种（甲基）丙烯酸酯的混合物、以及这些的混合物。美国专利 No. 7, 268, 190 公开了聚甲醛与聚乳酸的共混物。优选地，一种或多种附加聚合物占所述组合物总重量的小于 20 重量%。虽然填料、附加聚合物以及其它聚合物自身可来源于（或实际上包含）现存生物碳，但是这些与如下所述的聚甲醛分开，并且不包括它们对碳-14 同位素含量的贡献。

[0075] 制备具有平均生物基含量的聚甲醛聚合物

[0076] 聚甲醛 [POM] 实际上是聚甲醛或多聚甲醛。POM 便利地通过甲醛聚合反应制备。制备包含平均生物基含量大于 20% 的 POM 聚合物的组合物，是指 POM 聚合物的甲醛中间体至少部分来自如本文定义的碳的生物源或可再生来源。

[0077] 在制备聚甲醛聚合物的过程中，中间前体甲醛可由甲醇制备，所述甲醇由合成气制备。这三种 POM 前体中的每一种可至少部分由如本文定义的碳的生物源或可再生来源制备。

[0078] 一般来讲，甲醛在工业上通过催化将甲醇氧化制备。甲醛在商业上可根据式 (1)，通过在氧化铁-氧化钼催化剂上将甲醇氧化来制备。

[0079] $\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (1)

[0080] 将甲醇蒸发到包含 < 10 摩尔%氧气的气体流中，并且加入到包含催化剂粒料的管束反应器中。反应通常在大气压和 300-400°C 下，于数秒内发生，反应热经由管束外部的冷却被移除。然后将产物气体冷却，并且通过吸收到水中来移出甲醛。由甲醇合成甲醛的详情公开于“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”第 12:113, 114 中。将

甲醇转化成甲醛的具体方法公开于美国专利 No. 1, 383, 059 中, 由此将所述文献以引用方式并入本文。美国专利 No. 3, 198, 753 公开了用于将甲醇转化成甲醛的经改善的催化剂, 由此将所述文献以引用方式并入本文。另一种同样可接受的方法使用银催化剂以实现相同的转化。其中甲醇在没有空气的存在下脱氢的方法也是已知的, 获得甲醛和氢气作为主要产物。

[0081] 甲醛合成还可包括由合成气 [还被称为合成气体] 制备甲醇的步骤, 所述合成气是氢气、一氧化碳、二氧化碳和水的混合物, 并且是本领域熟知的。当合成气由来自生物源的预干燥粉末化材料部分氧化而产生时, 它被称为生物源合成气, 所述材料如本文定义那些, 并且包括饲用牧草、树木、动物质、作物残余、植物油、动物脂、以及这些的组合。来自生物源的材料的部分氧化在有限量氧气和水的存在下, 在高温如约 1000℃ 或以上的温度下实施, 如 “Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology” 第 5 版第 16 卷 :302 中公开的。

[0082] 由此获得的合成气可在催化条件下被还原以获得甲醇, 继而所述甲醇被称为生物甲醇。美国专利 No. 6, 991, 769 公开, 由熔炉中气化生物质制备的合成气来合成甲醇。由于合成气来源是生物源材料, 因此由所述方法制备的生物甲醇可具有与所述生物源材料相同的高 ^{14}C 含量。

[0083] 制备本文所述的聚甲醛组合物包括提供甲醛并且使其聚合形成聚甲醛聚合物的步骤, 用 ASTM-D6866 方法测定, 所述聚甲醛聚合物具有至少 20% 的平均生物基含量。制备的聚甲醛聚合物可以是均聚物或共聚物, 并且可具有 50% 或更多, 或 90% 或更多, 或 98% 或更多的平均生物基含量。

[0084] 此外, 用 ASTM-D6866 方法测定, 待聚合的甲醛也可具有至少 20% 的平均生物基含量。提供甲醛的步骤可包括提供合成气的子步骤, 所述合成气可通过在熔炉中气化生物质获得, 使用催化剂将所述合成气还原成甲醇, 并且通过使用催化剂将甲醇氧化以制备甲醛。为清楚起见, 用 ASTM-D6866 方法测定, 合成气、甲醇、甲醛、或这些的任何组合也可具有 20% 或更多, 或 50% 或更多, 或 90% 或更多, 或 98% 或更多的平均生物基含量。此外, 当已测定一种 POM 中间体或 POM 自身具有具体的平均生物基含量, 则预计其它 POM 中间体或 POM 也将具有相同或基本上类似的具体平均生物基含量。

[0085] 本文所述方法还可包括与如本文所述的聚甲醛组合物填料、热稳定剂、附加聚合物、其它添加剂以及这些的组合共混的步骤。这些方法还可包括从聚甲醛组合物中分离出其它成分以提供聚甲醛聚合物的步骤。

[0086] 这些方法还可包括通过由 ASTM-D6866 测定在随后的降解中析出的甲醛的平均生物基含量, 证实为碳的现代生物源而不是碳的化石源的步骤。将聚甲醛组合物样品研磨至约 100 微米, 并且在含水酸的存在下经历水解。持续蒸馏来自水解混合物的挥发性降解产物, 以收集甲醛水溶液, 采用 ASTM-D6866 分析所述甲醛水溶液以测定现代碳百分比。作为另外一种选择, 甲醛水溶液可经由蒸馏或其它方法纯化, 以移除有机杂质, 然后分析测定现代碳百分比。

[0087] 本文所述聚甲醛组合物可通过采用任何已知方法熔融共混上文所述成分来制备。可使用熔融混合器如单或双螺杆挤出机、共混机、捏合机、班伯里密炼机等将组分材料混合均匀以提供组合物; 或可在熔融混合器中混合部分材料, 然后加入余下材料, 并且进一步熔

融混合直至均匀。

[0088] 使用本文所述的聚甲醛组合物

[0089] 采用本领域技术人员已知的方法,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,可使本文所述组合物成型为制品。此类制品可包括薄膜、纤维和长丝;线材和电缆涂料;光电电缆涂料、光纤涂料、管材和管道;机动车部件如车身面板、仪表板;家用电器如垫圈、烘干机、冷藏机和暖通空调电器的组件;电气/电子电器中的连接器;电子器件如电脑的组件;办公室、室内和室外家具的组件;齿轮;玩具;旋钮;传送装置或传送带的部件;轴承;燃料箱;汽车安全限制系统;药物分配器;医疗注射装置;雪板固定装置;打火机主体;钢笔主体;以及安全带限制系统。

[0090] 除了使用本文所述聚甲醛组合物以形成由其制备的制品以外,这些聚甲醛组合物还可用于制备共混物、复合材料或层压体。

实施例

[0091] 方法

[0092] 使聚甲醛与添加剂和填料分离

[0093] 为测定聚甲醛聚合物中的现代碳含量百分比,使用下列方法使聚甲醛聚合物与添加剂和填料分离。

[0094] 由研磨过的聚甲醛组合物(20g,100微米平均粒度)和二甲基甲酰胺(300mL)制备悬浮液,在室温(RT)下用氮气吹扫30分钟。将所述悬浮液快速加热至回流(153℃)并且快速搅拌,直至所述聚合物完全溶解;并且在该温度下再保持5分钟。在热的多孔玻璃过滤器中将热溶液快速过滤以移除不溶解的填料。使热的滤液冷却至60℃以下以沉淀聚甲醛聚合物。将沉淀过滤,通过在甲醇中浸泡(每次15分钟)3次来洗涤,并且用甲醇索氏提取至少12小时。将固体聚甲醛干燥,并且用三氯甲烷索氏提取6小时。通过用丙酮浸泡(每次15分钟)3次来洗涤固体;并且在70-90℃下真空干燥至少12小时。

[0095] 测定现代碳百分比

[0096] 表1示出了四种甲醇样品(聚甲醛聚合物制备中的中间体)的平均生物基含量。依照ASTM-D6866方法B测定现代碳百分比(pMC)。通过指定100%等于107.5pMC,并且指定0%等于0pMC,推导出平均生物基含量。

[0097] 实施例E1为Nagasaki Institute of Applied Science(Japan)提供的100%生物基甲醇。实施例E2为Biomethanol Chemie Nederland(BioMCN)(Netherlands)由合成气制备的部分生物基甲醇,并且据称为约40%的生物基和60%的化石基。比较实施例C1为来自Methanex Corporation的商业甲醇,其来源于他们的Trinidad和Tobago的基于天然气的设备,据称是完全的化石基,无生物基碳。比较实施例C2为来自EMD Chemical Company(USA)的商业甲醇,被认为包含仅来源于化石源的碳。

[0098] 表1. 用ASTM-D6866方法B测定的生物基碳含量

[0099]	实施例	E1	E2	C1	C2
	平均生物基碳含量（百分比）[%]	100%	38.1%	0.3%	0.4%
	化石基含量 （百分比[%]）	0%	61.9%	99.7%	99.6%

[0100] 如表 1 中所列, 由 E1 代表的甲醇具有 100% 的生物基碳, 并且可转化成具有相同生物基含量的相应甲醛样品, 只要合成中没有使用其它碳流 (例如化石碳衍生的甲醇)。如表 1 中所列, 所述甲醛样品可接着转化成具有基本上相似生物基含量的聚甲醛, 只要用于合成中的其它碳流 (例如加工溶剂、催化剂) 最小程度 (< 0.1 -2 重量%) 地掺入到聚甲醛中。链转移剂 (水、甲醇、甲缩醛和其它反应性杂质、以及乙酸酐) 可成为聚合物端基; 然而它们对聚合物含量的贡献较小, 通常 < 0.1 重量%。因此, 可提供聚甲醛聚合物, 其具有比衍生自化石源的常规聚甲醛显著更高的生物基碳。