



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102037068 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 27

(21) 申请号 200980118295. X

C08L 59/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 05. 19

(30) 优先权数据

61/128138 2008. 05. 19 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 11. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/044417 2009. 05. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02009/143087 EN 2009. 11. 26

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 E·A·弗莱西曼 R·拉特纳吉里

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 王伦伟 李连涛

(51) Int. Cl.

C08L 1/10 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

纤维素酯与聚缩醛的韧化共混物

(57) 摘要

本发明公开了一种热塑性组合物,所述热塑性组合物包含:(a)87重量%至30重量%的聚缩醛均聚物、聚缩醛共聚物、或它们的组合;(b)10重量%至60重量%的C1-C6烷基羧酸的一种或多种纤维素酯;以及(c)3重量%至15重量%的至少一种增韧剂。

1. 热塑性组合物,所述热塑性组合物包含:
 - a) 87 重量%至 30 重量%的聚缩醛均聚物或聚缩醛共聚物、或它们的组合;
 - b) 10 重量%至 60 重量%的 C1-C6 烷基羧酸的一种或多种纤维素酯;和
 - c) 3 重量%至 15 重量%的至少一种增韧剂,其中每个重量百分比均是按所述热塑性组合物的总重量计的。
2. 权利要求 1 的组合物,其中所述增韧剂选自:
 - i) 热塑性弹性体,所述热塑性弹性体选自热塑性聚氨酯、共聚醚酰胺和共聚醚酯并且具有低于 -20°C 的软链段玻璃化转变温度;
 - ii) 式 E/X 的乙烯共聚物,
其中 E 构成所述乙烯共聚物的 60 重量%至 90 重量%,并且 X 构成所述乙烯共聚物的 10 重量%至 40 重量%;
 - iii) 式 E/X/Y 的乙烯共聚物,
其中 E 构成所述乙烯共聚物的 40 重量%至 89.5 重量%, X 构成所述乙烯共聚物的 10 重量%至 40 重量%,并且 Y 构成所述乙烯共聚物的 0.5 重量%至 20 重量%,
以及上述物质的组合,
其中
E 为由乙烯形成的基团,
X 为由 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{R}^1) - \text{C}(\text{O}) - \text{OR}^2$ 形成的一种或多种基团,
其中 R^1 为 H、 CH_3 或 C_2H_5 (优选为 H 或 CH_3 , 并且最优选为 H), R^2 为具有 1 至 8 个碳原子的烷基;乙酸乙烯酯;或它们的组合,并且
Y 为由选自 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{R}^1) - \text{C}(\text{O}) - \text{OR}^3$ 的单体形成的基团,
其中 R^3 为缩水甘油基,并且 R^1 为 H、 CH_3 或 C_2H_5 ;丙烯腈;异丁烯腈;苯乙烯;以及一氧化碳。
3. 权利要求 1 的组合物,其中所述一种或多种纤维素酯选自乙酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素、以及它们的组合。
4. 权利要求 1 的组合物,其中所述一种或多种纤维素酯具有介于 100°C 和 225°C 之间的玻璃化转变温度。
5. 权利要求 1 的组合物,其中所述聚缩醛为均聚物。
6. 权利要求 1 的组合物,其中所述聚缩醛具有 20,000 至 100,000 的数均分子量。
7. 权利要求 1 的组合物,其中所述聚缩醛具有 0.1 至 10.0 克/10 分钟的熔体流动速率。
8. 权利要求 1 的组合物,其中所述聚缩醛为源自共聚单体的共聚作用的共聚物,所述共聚单体选自具有 2 至 12 个碳原子的环氧烷。
9. 由权利要求 1 的组合物制成的制品。
10. 权利要求 9 的制品,所述制品包括壳体或链轮齿。

纤维素酯与聚缩醛的韧化共混物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求提交于 2008 年 5 月 19 日并且目前待审的美国临时申请 61128138 的优先权。

发明领域

[0003] 权利要求中描述的本发明涉及具有高热变形温度的韧化聚甲醛热塑性组合物。

[0004] 发明背景

[0005] 聚缩醛在本领域中也称为聚甲醛。聚缩醛已知具有优异的摩擦学性能和良好的物理特性,例如热变形温度(HDT),该特性对在高温下保持部件的功能至关重要。因此,使用可与聚缩醛混溶的材料可获得具有改善(即更高)的热变形温度的共混物并推动了得益于高 HDT 的用途和环境。

[0006] 美国专利 3,406,130 公开了此类共混物的实例,具体为包含胶态分散体中的聚甲醛和纤维素酯的纤维素共混聚合物。这些共混物均可模塑。

[0007] 还需要不使用液体就可注塑或吹塑的组合物,这些组合物所具备的 HDT 特性应优于聚甲醛的 HDT 特性。

发明内容

[0008] 本文所公开的是热塑性组合物和由这些组合物制成的制品,该组合物包含:

[0009] (a) 约 87 重量%至约 30 重量%的聚缩醛均聚物、共聚物或它们的组合;

[0010] (b) 约 10 重量%至约 60 重量%的 C1 至 C6 烷基羧酸的一种或多种纤维素酯;和

[0011] (c) 约 3 重量%至约 15 重量%的至少一种增韧剂,

[0012] 其中 (a)、(b) 和 (c) 均是按所述热塑性组合物的总重量计的。

[0013] 发明详述

[0014] 本文所述的热塑性组合物包含:

[0015] (a) 约 87 重量%至约 30 重量%的聚缩醛均聚物、共聚物或它们的组合;(b) 约 10 重量%至约 60 重量%的 C1-C6 烷基羧酸的一种或多种纤维素酯;和 (c) 约 3 重量%至约 15 重量%的至少一种增韧剂,其中 (a)、(b) 和 (c) 均按是所述热塑性组合物的总重量计的。

[0016] 定义

[0017] 权利要求和本文中所述的本发明应使用以下定义进行解释:

[0018] 如本文所用,术语“重量%”是重量百分比的缩写。

[0019] 如本文所用,术语“聚甲醛”是指

[0020] (i) 甲醛的均聚物或甲醛环状低聚物的均聚物,其末端基团通过酯化作用或醚化作用封端;和

[0021] (ii) 甲醛的共聚物或甲醛环状低聚物的共聚物,其具有氧化烯基,同时该氧化烯基在主链中具有至少两个相邻的碳原子。共聚物的末端基团可为羟基封端,或通过酯化作用或醚化作用封端。

[0022] 如本文所用,术语“长链酯单元”适用于聚合物链中的单元并且是指长链二醇与二羧酸的反应产物。如本文所用,术语“二羧酸”是指??

[0023] 此类“长链酯单元”是共聚酯中的重复单元,其对应于上述式(I)。长链二醇为具有末端(或尽可能接近末端位置)羟基的聚合二醇,其分子量大于约400,优选为约400至4000。用于制备共聚酯的长链二醇为本文所公开的聚(环氧烷)二醇。

[0024] 如本文所用,术语“短链酯单元”用于聚合物链中的单元并且是指分子量小于约550的聚合物链单元。通过使低分子量二醇(小于约250)与二羧酸反应形成以上述式(II)表示的酯单元可制备“短链酯单元”。

[0025] 上述聚甲醛聚合物可为支链的或直链的。可通过多种方式对在本文所述组合物中使用的聚甲醛聚合物的适用性进行表征,例如通过其数均分子量,数均分子量的范围是20,000至100,000,优选25,000至90,000,更优选30,000至70,000,并最优选35,000至40,000。使用具有60和1000埃标称孔径的DuPont PSM双峰色谱柱套件于160℃下在间甲酚中,通过凝胶渗透色谱法可方便地测量聚甲醛的分子量。

[0026] 如果聚甲醛聚合物的分子量过大,将很难使其与增韧剂和纤维素酯共混。如果聚甲醛的分子量过小,其熔融粘度将会低,此时要将增韧剂和纤维素酯充分混合就变得非常困难,使得增韧剂以离散颗粒的形式分散在整个组合物中。分散体的这种性质至关重要,这是因为????

[0027] 除用数均分子量表征适用性外,还可通过聚甲醛的熔体流动速率来表征其适用性。根据ISO 1133,在190℃和2.16Kg的负荷下,测得适用于本文所述组合物的聚甲醛的熔体流动速率为0.1至30克/10分钟。本文所使用的聚甲醛的熔体流动速率优选在0.1克/10分钟至10克/10分钟的范围内。

[0028] 聚甲醛共聚物

[0029] 如上文所述,聚甲醛可为均聚物、共聚物以及这些物质的组合。如果聚甲醛包含共聚物,则优选甲醛和环氧乙烷的共聚物,其中环氧乙烷的量为约2重量%。

[0030] 本文所述的共聚物可包括一种或多种共聚单体,这些共聚单体通常用于制备聚甲醛组合物。作为组分的共聚单体的量不高于20重量%,优选不高于15重量%,最优选为约2重量%。更为常用的共聚单体包括具有2至12个碳原子的环氧烷。最优选的共聚单体为环氧乙烷。

[0031] 聚甲醛均聚物

[0032] 一般来讲,聚甲醛均聚物优于共聚物,这是因为前者的刚度更大。用于本文所述组合物中的均聚物最优选为具有约38,000的数均分子量的那些均聚物以及具有末端羟基的那些均聚物,其中末端羟基通过化学反应进行封端,分别形成酯基或醚基,优选为乙酸酯基团或甲氧基。

[0033] 增韧剂

[0034] 用于本文所述组合物中的增韧剂为热塑性弹性体和乙烯共聚物,该热塑性弹性体具有低于-20℃的软链段玻璃化转变温度,而乙烯共聚物可包含三种或更多种单体。优选的热塑性弹性体选自热塑性聚氨酯、共聚醚酰胺和共聚醚酯。

[0035] 适用的热塑性聚氨酯弹性体可由商购获得,或通过本领域已知的方法制备。参见例如由Maurice Morton编辑的“Rubber Technology”(1973)第2版第17章“Urethane

Elastomers” (D. A. Meyer), 尤其是第 453 页至 456 页。

[0036] 热塑性聚氨酯弹性体得自聚酯二醇或聚醚二醇与二异氰酸酯的反应, 并还可任选地得自此类组分与扩链试剂(例如低分子量多元醇, 优选二醇)的进一步反应、或与二胺的进一步反应, 以生成脲键。热塑性聚氨酯弹性体通常由软链段例如聚醚多元醇或聚酯多元醇和硬链段组成, 其中硬链段通常由低分子量二醇和二异氰酸酯的反应生成。尽管可使用不含硬链段的热塑性聚氨酯弹性体来制备本文的组合物, 但最为有用的此类弹性体应同时具有软链段和硬链段。

[0037] 在制备本文中适用的热塑性聚氨酯弹性体的过程中, 使聚合软链段材料与有机二异氰酸酯按比例反应。尽管可得到一些支链聚氨酯聚合物, 但反应产物基本上为直链聚氨酯聚合物; 其中二羟基聚酯或聚(环氧烷)二醇之类的聚合软链段材料, 每一分子具有至少两个羟基, 其分子量至少为约 200, 优选地为约 550 至约 5,000, 最优选为约 1,000 至约 2,500。还可加入分子量小于约 250 的二醇增链剂。聚合物中异氰酸酯与羟基的摩尔比优选为约 0.95 至 1.08, 更优选为 0.95 至 1.05, 最优选为 0.95 至 1.02。此外, 可使用单官能异氰酸酯或醇类控制聚氨酯的分子量。

[0038] 如上文所指出, 热塑性聚氨酯弹性体由聚酯二醇或聚醚二醇与二异氰酸酯的反应生成。就所述第一聚氨酯组分而言, 适用的聚酯多元醇包括一种或多种二羟基醇和一种或多种二羧酸的聚酯化反应产物。其他适用的聚酯多元醇得自二羟基醇和单酸醇的结合, 例如己酸和己内酯。适用的二羧酸包括己二酸、琥珀酸、癸二酸、辛二酸、甲基己二酸、戊二酸、庚二酸、壬二酸、硫代二丙酸和柠康酸, 以及它们的组合, 并包括少量芳族二羧酸。适用的二羟基醇包括乙二醇、1,3-丙二醇或 1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,5-戊二醇、二甘醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,12-十二烷二醇, 以及它们的组合。除此之外, 在制备聚酯的过程中还可使用羟基羧酸、内酯和环状碳酸酯, 例如 ϵ -己内酯和 3-羟基丁酸。

[0039] 优选的聚酯包括聚(乙烯己二酸酯)、聚(1,4-丁烯己二酸酯)、这些己二酸酯的混合物, 以及聚 ϵ -己内酯。适用的聚(环氧烷)二醇包括一种或多种环氧烷与少量的一种或多种化合物(具有含活性氢的基团)的缩合产物, 例如水、乙二醇、1,2-丙二醇或 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和 1,5-戊二醇, 以及它们的混合物。适用的环氧烷缩合物包括环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、环氧丁烷以及它们的组合的缩合物。适用的聚(环氧烷)二醇还可由四氢呋喃制备。此外, 适用的聚醚多元醇可包含共聚单体(尤其是无规共聚单体或嵌段共聚单体), 以及得自环氧乙烷、环氧丙烷和/或四氢呋喃(THF)的醚乙二醇。或者, 还可使用具有微量 3-甲基 THF 的 THF 聚醚共聚物。

[0040] 优选的聚(环氧烷)二醇包括聚(四亚甲基醚)二醇(PTMEG)、聚(1,2-环氧丙烷)二醇、聚(1,3-环氧丙烷)二醇、环氧丙烷与环氧乙烷的共聚物、以及四氢呋喃与环氧乙烷的共聚物。其他适用的聚合二醇包括那些在性质上主要为烃的物质, 例如聚丁二烯二醇。通过凝胶渗透色谱法测得聚(环氧烷)二醇的数均分子量优选为 200 至 6,000, 更优选为 250 至 4,000。

[0041] 就所述第二聚氨酯组分而言, 适用的有机二异氰酸酯包括 1,4-丁烯二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、亚环戊基-1,3-二异氰酸酯、4,4''-二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚环己基-1,4-二异氰酸酯、2,4-甲苯基二异氰酸酯、2,6-甲苯基二异氰酸酯、2,4-甲苯基二异氰酸酯和 2,6-甲苯基二异氰酸酯的同分异构混合物、4,4''-亚

甲基双(苯基异氰酸酯)、2,2-二苯基丙烷-4,4''-二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、间亚苯基二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、1,4-亚萘基二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、4,4''-二苯基二异氰酸酯、偶氮苯-4,4''-二异氰酸酯、间四甲基二甲苯二异氰酸酯或对四甲基二甲苯二异氰酸酯,以及1-氯苯-2,4-二异氰酸酯。优选的是4,4''-亚甲基双(苯基异氰酸酯)、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、4,4''-二环己基甲烷二异氰酸酯和2,4-甲苯基二异氰酸酯。

[0042] 本文所用的热塑性聚氨酯弹性体中还可存在仲酰胺键和仲尿烷键,其中仲酰胺键包括来源于己二酰氯和哌嗪的那些键,而仲尿烷键包括来源于PTMEG的双氯甲酸酯和/或丁二醇的那些键。

[0043] 在制备本文中所使用的热塑性聚氨酯弹性体的过程中,适合作为扩链剂的二羟基醇包括含有插入或未插入氧键或硫键的碳链的那些二羟基醇,其包括1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、异丙基-a-甘油醚、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、1,4-丁二醇、2,5-己二醇、1,5-戊二醇、二羟基环戊烷、1,6-己二醇、1,4-环己二醇、4,4''-环己烷二亚甲醇、硫二甘醇、二甘醇、双丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-乙基-1,3-丙二醇、对苯二酚的二羟乙基醚、氢化双酚A、对苯二甲酸二羟乙基酯、二羟甲基苯、以及它们的组合。还可使用对苯二甲酸1,4-丁二醇酯的羟基封端低聚物,从而生成聚酯-尿烷-聚酯重复结构。还可将二胺用作扩链剂以生成脲键。优选的是1,4-丁二醇、1,2-乙二醇和1,6-己二醇。

[0044] 对聚氨酯的选择标准除以上公开的相关内容外,本文所使用的热塑性聚氨酯弹性体的最重要特性为其软链段玻璃化转变温度,缩写为T_g。

[0045] 如本文中报道的那样,采用ISO方法11357-1/-2/-3通过差示扫描量热法("DSC")测量T_g。已发现,在其他所有参数(包括粒度和粘附性)保持不变的情况下,热塑性聚氨酯中软链段的玻璃化转变温度越低,其抗冲击性就越强。

[0046] 要使本文所述的热塑性组合物具备良好的抗冲击性,优选采用软链段玻璃化转变温度低于-20℃的热塑性聚氨酯制备该组合物。优选地,聚氨酯的软链段玻璃化转变温度低于-30℃,甚至低于-60℃。热塑性聚氨酯的组合物或混合物也可用于本发明的组合物中。

[0047] 在制备本文所述热塑性聚氨酯的过程中,异氰酸酯与羟基的比率应接近于一,反应可为一步反应或两步反应。可使用受阻有机胺之类的催化剂,例如1,5-二氮杂二环[4,3,0]壬-5-烯(DBN)、1,4-二氮杂二环[2,2,2]辛烷(DABCO™)和1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU);反应可不使用溶剂,或可在溶剂中进行。可用于本文所述组合物中的若干热塑性聚氨酯的合成方法出现在美国专利5,286,807中,该专利全文以引用方式并入本文中。

[0048] 表1列出若干具体的热塑性聚氨酯,它们可用作本文所述组合物中的增韧剂。表1并未对这些组合物中所使用的增韧剂进行限制。热塑性聚氨酯增韧剂还可商购获得。

[0049] 表1

[0050] 用作增韧剂的热塑性聚氨酯(TPU)组合物

[0051]

TPU	组成 (重量%)	T _g (°C)
A	37ADIP、39BDO、24MDI	-35
B	60PTMEG、7BDO、33MDI	-28
C	56PTMEG、8BDO、37MDI	-26
D	46ADIP、30BDO、24MDI	-20
E	35ADIP、35BDO、30MDI	-33

[0052] ADIP = 己二酸, BDO = 1,4-丁二醇, MDI = 4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)。

[0053] 本文所述的组合物中所使用的共聚醚酰胺弹性体是由聚合硬链段(X)和聚合软链段(Y)组成的弹性体,(X)组分的比例为10重量%至95重量%,优选为20重量%至90重量%;其中聚合硬链段(X)为具有6个或更多个碳原子的聚(氨基羧酸)或聚(内酰胺),或尼龙m,n聚合物(其中m+n等于12或更大的数),而聚合软链段(Y)为多元醇,具体为聚(环氧烷)二醇。

[0054] 聚合硬链段(X)包括聚(氨基羧酸),例如 ω -氨基己酸、 ω -氨基庚酸、 ω -氨基辛酸、 ω -氨基壬酸、 ω -氨基癸酸、11-氨基十一烷酸和12-氨基十二烷酸等;内酰胺包括例如己内酰胺和十二内酰胺等;尼龙包括例如尼龙6,6、尼龙6,10、尼龙6,12、尼龙11,6、尼龙11,10、尼龙12,6、尼龙11,12、尼龙12,10和尼龙12,12等。

[0055] 链段(Y)为一种或多种如上所述的聚(环氧烷)二醇,其包括聚(环氧乙烷)二醇、聚(1,2-或1,3-环氧丙烷)二醇、聚(四氢呋喃)二醇、聚(环氧己烷)二醇、环氧乙烷-环氧丙烷嵌段或无规共聚物、环氧乙烷-四氢呋喃嵌段或无规共聚物等。在这些聚(环氧烷)二醇(Y)中,尤其优选的是聚(环氧乙烷)二醇,因为该物质可与聚甲醛相容。聚(环氧烷)二醇(Y)的数均分子量优选为200至6,000,更优选为250至4,000。

[0056] 在本文所述的组合物中,可以对聚(环氧烷)二醇(Y)的末端进行胺化或羧化。(X)组分和(Y)组分间可能存在酯键或酰胺键,具体为何种键取决于聚酰胺弹性体的末端基团。在将(X)组分键合到(Y)组分时,可使用第三组分(Z),例如二羧酸、二胺等。

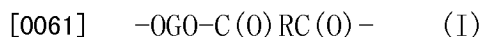
[0057] 此类二羧酸具有4至20个碳原子,包括例如芳族二羧酸,诸如对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸、萘-2,7-二羧酸、二苯基-4,4'-二羧酸、二苯氧基乙烷二羧酸和3-磺基间苯二甲酸钠等;脂环族二羧酸,诸如1,4-环己烷二甲酸、1,2-环己烷二甲酸和二环己基-4,4'-二羧酸等;脂族二羧酸,诸如琥珀酸、草酸、己二酸、癸二酸和十二烷二羧酸等;以及它们的混合物。从可聚合性、着色性和物理特性方面考虑,在这些物质中,尤其优选的是对苯二甲酸、间苯二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、癸二酸、己二酸和十二烷二羧酸。

[0058] 二胺包括芳族二胺、脂环族二胺和脂族二胺。脂族二胺的一个实例为六亚甲基二胺。

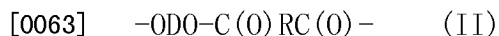
[0059] 可用作本文所述组合物中的增韧剂的共聚醚酯弹性体为US 3,766,146、US 4,014,624和US 4,725,481中所公开的那些物质。这些专利公开的嵌段式热塑性共聚醚酯

弹性体含有重复出现的聚合长链酯单元和聚合短链酯单元,其中聚合长链酯单元源自羧酸和长链二醇,聚合短链酯单元源自二羧酸和低分子量二醇。长链酯单元形成共聚酯弹性体的软链段,而短链酯单元形成共聚酯弹性体的硬链段。

[0060] 更具体地讲,此类共聚酯弹性体可包含多种重复出现的链内长链酯单元和短链酯单元,这些单元通过酯、头尾相连,所述长链酯单元以下式表示:



[0062] 并且所述短链酯单元以下式表示:



[0064] 其中:

[0065] G为从上文所公开的聚(环氧烷)二醇中去除末端羟基后余下的二价基团,其具有约2.0至4.3的碳氧比,大于约400的分子量和低于约60℃的熔点;

[0066] R为从二羧酸中去除羧基后余下的二价基团,其具有小于约300的分子量;并且

[0067] D为从低分子量二醇中去除羟基后余下的二价基团,其具有小于约250的分子量。

[0068] 优选的是,短链酯单元按共聚酯的重量计为约15重量%至95重量%,并且至少约50%的短链酯单元是相同的。

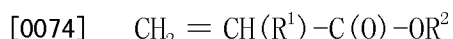
[0069] 用于反应形成短链酯单元的低分子量二醇包括无环二羟基化合物、脂环族二羟基化合物和芳族二羟基化合物,其中一个实例为1,4-丁二醇。用于与前述长链二醇和低分子量二醇反应以制备本发明的共聚酯的二羧酸为低分子量(即具有小于约300的分子量)的脂族、脂环族或芳族二羧酸,其中一个实例为对苯二甲酸。

[0070] 可用于本发明中的具体共聚酯弹性体的实例包括但不限于 Hytrel®弹性体,该弹性体得自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE)。

[0071] 关于可用于本文所述组合物的增韧剂,术语“乙烯共聚物”包括含有由乙烯与一种或多种其他烯键式不饱和单体聚合所得的基团的聚合物,这些烯键式不饱和单体如以下(ii)和(iii)中所公开的那些。可用作增韧剂的乙烯共聚物选自下列物质:

[0072] (i) 式E/X的乙烯共聚物,其中E为由乙烯形成的基团,它构成乙烯共聚物的60重量%至90重量%;

[0073] X为由以下物质形成的一种或多种基团



[0075] 其中R¹为H、CH₃或C₂H₅,优选为H或CH₃,最优选为H;

[0076] R²为具有1至8个碳原子的烷基;乙酸乙烯酯;或它们的混合物;并且其中X构成乙烯共聚物的10重量%至40重量%;以及

[0077] (ii) 式E/X/Y的乙烯共聚物,其中E为由乙烯形成的基团,X如上所述,Y为由选自CH₂ = CH(R¹) - C(O) - OR³的单体形成的基团

[0078] 其中R³为缩水甘油基,R¹为H、CH₃或C₂H₅;丙烯腈;异丁烯腈;苯乙烯和一氧化碳;

[0079] 其中E构成乙烯共聚物的40重量%至89.5重量%,X构成10重量%至40重量%,而Y构成0.5重量%至20重量%。

[0080] 优选的是Y由甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯和一氧化碳形成。优选的是X构成乙烯共聚物的15重量%至35重量%,最优选构成20重量%至35重量%;Y构成乙烯共聚物的0.5重量%至20重量%,优选构成2.0重量%至12重量%,最优选构成3

重量%至 8 重量%。

[0081] 增韧剂可为 E/X, 其中 X 为乙酸乙烯酯, 按 E/X 聚合物的总重量计 X 的量为 40 重量%。E/X 聚合物可商购获得。例如, Elvax® 乙烯-乙酸乙烯酯聚合物可适用于本发明, 该聚合物可得自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE)。

[0082] 用于本文所述组合物中的乙烯共聚物为无规共聚物, 该无规共聚物可通过在高温和高压下并存在自由基聚合引发剂时直接聚合前述单体制成, 其中高温是指约 100℃ 至约 270℃, 或约 130℃ 至约 230℃; 高压是指至少约 70MPa, 或约 140MPa 至约 350MPa。还可使用管式法工艺、高压釜或它们的组合以及其他适用的工艺制备乙烯共聚物。在整个聚合物链中, 乙烯共聚物的重复单元组成可能不完全均匀, 这是因为在聚合过程中混合不充分, 或者在聚合反应期间单体浓度发生变化。乙烯共聚物未接枝, 或换句话说讲在聚合后不进行改性。

[0083] 用于本发明组合物中的纤维素酯具有介于 100℃ 和 225℃ 之间的玻璃化转变温度, 该温度优选为 125℃ 至 200℃, 最优选为 150℃ 至 200℃; 该温度是采用差示扫描量热法在玻璃化转变的中点处测得的, 在测量过程中扫描速率为 10℃ / 分钟。优选的纤维素酯为非晶物质, 即采用 DSC 观察时, 该物质不具有结晶熔融吸热现象。一般来讲, 纤维素酯平均每 3 个可用羟基中至少约 0.5 个应不被酯化。纤维素酯可来源于纤维素和有机酸的酯化反应。优选的酸组分包含 2 至 6 个碳原子, 并优选不超过 4 个碳原子。酯化度优选不大于 2.5, 不大于 2.4 则更理想。优选的纤维素酯选自乙酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素, 以及它们的混合物。在一个实施方案中, 纤维素酯具有按乙酸纤维素的总重量计介于 30 重量% 和 40 重量% 之间的乙酰基。

[0084] 可用于本发明的纤维素酯的具体实例包括 Tenite® CAB 381-20 和 Tenite® CAB 171-15, 丁酸纤维素酯; Tenite® CAP 482-20, 丙酸纤维素酯; Tenite® CA 398-30、Tenite® CA 398-10 和 Tenite® CA 398-3, 乙酸纤维素树脂; 这些物质均得自 Eastman Chemical Co. (Kingsport, TN)。

[0085] 优选地, 组合物中包含按组合物的总重量计约 87 重量% 至约 40 重量% 的聚缩醛均聚物、共聚物、或它们的组合; 约 10 重量% 至约 60 重量% 的纤维素酯; 和约 3 重量% 至约 15 重量% 的增韧剂。本领域的技术人员应当理解, 本文所述的组合物包括下述组合物: 含有聚甲醛、纤维素酯和增韧剂的组合物, 这三种物质的比例如上所述; 以及含有其他成分、调节剂和 / 或添加剂、抗氧化剂、颜料、着色剂、炭黑、增强剂和填料的组合物, 其中添加剂包括聚酰胺稳定剂, 例如美国专利 3,960,984 和 4,098,843 中所公开的那些稳定剂; 前提条件是聚甲醛、纤维素酯和增韧剂的上述相对比例保持不变。热塑性组合物可大致由下述物质组成: 70 重量% 至 30 重量% 的聚缩醛均聚物、共聚物或它们的混合物; 40 重量% 至 60 重量% 的纤维素酯; 以及 10 重量% 至 15 重量% 的增韧剂, 上述重量百分比均是按热塑性组合物的总重量计的。

[0086] 可使用能够在高于成分熔点的温度下提供高剪切的任何强力混炼设备将聚氨酯分散在聚甲醛中。此类设备的实例包括橡胶磨、密炼机 (例如班伯里密炼机和希拉本德混合器)、具有可通过外部加热或摩擦生热的腔体的单刃或多刃密炼机、“复合运动捏合机”、多管式混炼机 (例如“法雷尔连续混炼机”)、注塑机和挤出机, 其中挤出机可为单螺杆挤出机和双螺杆挤出机, 双螺杆挤出机包括同向旋转式和异向旋转式。这些设备可以单独使用, 或与静态搅拌器、混料头和 / 或为增加内部压力和 / 或强度而设计的多种设备配合使用, 这

些设备包括阀门、闸门或螺杆。优选连续式设备。尤其优选的是双螺杆挤出机,特别是配备了高强度混合段(例如反螺距元件和捏合元件)的挤出机。

[0087] 本文所述的组合物可用作高耐热性的注模材料和吹模材料。使用上述组合物制备的具体制品包括在高于室温的温度下工作的壳体、齿轮链齿和其他机械制品。

[0088] 材料

[0089] 所有材料的熔点(T_m)和玻璃化转变温度(T_g)均采用 ISO 测试方法 11357-1/-2/-3、使用 DSC 以 10°C/min 的速率测量;

[0090] 除非另外指明,否则所有材料的熔融指数均采用 ISO 方法 1133、在 190°C 和 2.16Kg 负荷下测量;热变形温度(HDT)均采用 ISO 方法 75-1/-2、在 1.80MPa 的应力下测量。

[0091] 树脂 A是指 Delrin®100P,它是一种聚甲醛,具有 178°C 的 T_m 、2.5 克/10 分钟的熔融指数,以及 93°C 的 HDT。

[0092] 树脂 B是指将 Delrin®10 和 Delrin®1700P 以 60/40 的重量比手工混合而得的共混物。Delrin®10 为一种聚甲醛,其具有约 0.2 克/10 分钟或更小的熔融指数。Delrin®1700P 为一种聚甲醛,其具有 178°C 的 T_m (采用 ISO 测试方法 1346C,使用 DSC 以 10°C/min 的速率测量)、37 克/10 分钟的熔融指数,以及 105°C 的 HDT。

[0093] 树脂 C是指 Delrin®500P,它是一种聚甲醛,具有 178°C 的 T_m 、15 克/10 分钟的熔融指数,以及 94°C 的 HDT。

[0094] 树脂 D是指 Delrin®460,它是一种聚甲醛,具有 168°C 的 T_m 、9 克/10 分钟的熔融指数,以及 92°C 的 HDT。

[0095] Delrin®树脂得自 E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE)。

[0096] EBAGMA-12为乙烯/正丁基丙烯酸酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物,其源自 66 重量%的乙烯,22 重量%的正丁基丙烯酸酯和 12 重量%的甲基丙烯酸缩水甘油酯。采用 ASTM 方法 D1238,测得该三元共聚物具有 8 克/10 分钟的熔融指数。

[0097] Elvax® 40W为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,重量比为 60/40,该共聚物得自 E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE)。

[0098] Hytrel®3078 为聚醚聚酯弹性体(采用 ISO 11357-1/-2/-3、以 10°C/min 的速率测得其 T_m 为 177°C、 T_g 为 -60°C),得自 E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE)。

[0099] Elvaloy® EP4015为乙烯/丙烯酸丁酯/一氧化碳三元共聚物,重量比为 60/30/10,该三元共聚物具有 12 克/10 分钟的熔融指数(采用 ISO 方法 1133、在 190°C 和 2.16Kg 的负荷下测量),得自 E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE)。

[0100] PEBAX®1657 为共聚醚酰胺,其中的聚醚组分为聚乙二醇,聚酰胺链段为尼龙 6,聚乙二醇和尼龙 6 的重量比为约 1:1,该物质得自 Atochem Co.。

[0101] CA是指 Tenite®CA 398-3 醋酸纤维素,其含有 39.8 重量%的乙酰基,具有 230°C 至 250°C 的熔点,以及 180°C 的 T_g ;该物质得自 Eastman Chemical Co. (Kingsport TN)。

[0102] Texin® 285为芳族聚酯型聚氨酯,具有 -44 °F (-42°C) 的 T_g (使用动态力学分析法测量),得自 Bayer Material Science(Pittsburgh, PA)。

[0103] Irganox®1010 抗氧化剂购自 Ciba Specialty Chemicals(Tarrytown, NY, USA)。

[0104] Superflex® 200 为沉淀碳酸钙, 得自 Pfizer Inc。

[0105] 方法

[0106] 混合

[0107] 实施例 1 至 6

[0108] 除非另外指明, 否则所有实施例中使用的混合设备均为 9 筒 30mm 的 Werner & Phleider 同向旋转式双螺杆挤出机 (Werner & Phleider co-rotating twin screw extruder), 其配备的螺杆包括三组捏合块和随后的反向元件, 对该筒进行加热, 其中第 2 个筒的温度设置为 210°C, 其余筒的温度设置为 225°C。真空口设置在靠近模具的第 8 个筒处。挤出机的运行速率为 200rpm, 其采样率为 30 磅 (13.6 千克)/小时。将纤维素酯通过一个加料器加入挤出机, 并将聚缩醛和橡胶粒料的组合物通过另一个加料器加入挤出机。将 0.2 重量%的 Irganox® 1010 抗氧化剂加入每份配方中作为稳定剂, 其重量百分比是按组合物的总重量计的。在进料区域后部始终保持氮气环境。将样品置于真空炉中, 在 90°C 下干燥一整夜, 并伴随低氮吹扫。

[0109] 实施例 7 至 12

[0110] 如实施例 1 至 6 那样对筒进行加热, 并使其以 150rpm 的速率运行。其中, 实施例 7 和 9 的采样率为 20 磅 (9.09 千克)/小时; 其他实施例的采样率为 30 磅 (13.6 千克)/小时。

[0111] 实施例 13 至 17

[0112] 将所有的筒都加热至 210°C。实施例 13 至 15 的采样率为 40 磅 (18.2 千克)/小时, 而实施例 16 和 17 的采样率为 30 磅 (13.6 千克)/小时。在实施例 17 中, 挤出机的运行速率为 150rpm, 而非标准运行速率 200rpm。

[0113] 模制

[0114] 使用型号为 221K 的阿博格往复式螺杆模塑机 (Arburg reciprocating screw molding machine) 进行注模操作, 该机器具有 38 吨的合模压力和 1.5 盎司的射出量 (聚苯乙烯)。使用两个腔体模具, 其具有 1/8" 的 ASTM 弹性杆和 1/8" 的 ASTM 张力杆。机器后部的温度设置在 180°C、中部的温度设置在 190°C, 而前部和喷嘴处的温度设置在 200°C。

[0115] 在实施例 1 至 6 中, 模塑温度为 102°C, 并采用 35 秒注射时间和 15 秒冷却时间的循环。

[0116] 在实施例 7 至 12 中, 机器后部的温度设置在 190°C, 中部的温度设置在 195°C, 而前部和喷嘴处的温度设置在 205°C; 模塑温度为 100°C, 并采用 35 秒注射时间和 15 秒冷却时间的循环。

[0117] 在实施例 13 至 15 中, 模塑温度为 90°C, 并采用 35 秒注射时间和 10 秒冷却时间的循环。

[0118] 在实施例 16 至 17 中, 模塑温度为 92°C, 并采用 35 秒注射时间和 13 秒冷却时间的循环。

[0119] 测试

[0120] 表中的热变形温度 (HDT) 采用 ASTM D-648 中示出的过程进行测量。表 2 中列出的结果表明, 与比较实施例 A 相比, 当 POM 与纤维素酯和多种增韧剂结合后, 其 HDT 得以改善。

[0121] 表 2

[0122] 含醋酸纤维素 (CA) 的 POM 组合物^a 的 HDT

[0123]

材料	实施例						
	比较实施例 A	1	2	3	4	5	6
树脂 A	100	70	70	70	70	70	70
Texin [®] 285		10					
EBAGMA-12			10				
EP 4015				10			
Elvax [®] 40W					10		
Hytrel [®] 3078						10	
PEBAX [®] 1657							10
CA		20	20	20	20	20	20
HDT ^b (°C)	94	117	120	119	120	117	118

[0124] ^a 重量份 ; 将额外 0.2 重量%的 Irganox[®] 1010 稳定剂加入到所有配方中[0125] ^bASTM D-648, 264psi。

[0126] 表 3 中列出的结果表明, POM 与纤维素酯结合后所得的共混物具有更高的 HDT, 并且随着混合条件的不同, 结果有一定程度的变化。实施例 12 显示, 一些添加剂 (例如碳酸钙) 可能会对 HDT 造成负面影响。表 3 中列出的结果表明, 更高含量的纤维素酯将使 HDT 显著升高。

[0127] 表 3

[0128] 含醋酸纤维素 (CA) 的 POM 组合物^a 的 HDT

[0129]

材料	实施例						
	比较实施例 B	7	8	9	10	11	12
树脂 B	100	70	70-SF ^c	70	70-SF	70	55
Texin [®] 285	-	10	10	10-SF	10-SF	7	10
EBAGMA-12	-	-	-	-	-	3	5
Superflex 200	-	-	-	-	-	-	10
CA	-	20	20	20	20	20	20
HDT ^b (°C)	109	112	117	118	116	117	92

[0130] ^a 重量份 ; 将额外 0.2 重量%的 Irganox[®] 1010 稳定剂加入到所有配方中[0131] ^bASTM D-648, 264psi[0132] ^cSF 是指从侧面送入挤出机。

[0133] 表 4

[0134] 含醋酸纤维素 (CA) 的 POM 组合物^a 的 HDT

[0135]

	比较实施例 C	比较实施例 D	13	14	15	16	17
树脂 C	100	-	76	76	-	-	-
树脂 D	-	100	-	-	-	57	57
Texin [®] 285	-	-	-	-	4	-	-
EP 4015	-	-	4	-	-	3	3
EBAGMA-12	-	-	-	4	-	-	-
CA	-	-	20	20	20	40-SF	40-SF
HDT ^b (°C)	106	107	116	122	113	132	137

[0136] ^a 重量份 ;将额外 0.2 重量%的 Irganox[®] 1010 稳定剂加入到所有配方中

[0137] ^bASTM D-648, 264psi

[0138] ^cSF 是指从侧面送入挤出机。