

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08K 5/101 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580006735.4

[43] 公开日 2007 年 7 月 4 日

[11] 公开号 CN 1993413A

[22] 申请日 2005.3.2

[21] 申请号 200580006735.4

[30] 优先权

[32] 2004. 3. 2 [33] GB [31] 0404620.7

[86] 国际申请 PCT/GB2005/000805 2005.3.2

[87] 国际公布 WO2005/085340 英 2005.9.15

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.1

[71] 申请人 克罗达国际公司

地址 英国北亨伯赛德郡

[72] 发明人 大卫·安德鲁·帕克 亚当·马特比
马丁·瑞得 菲利浦·麦考伊

[74] 专利代理机构 北京金之桥知识产权代理有限公司
代理人 梁朝玉

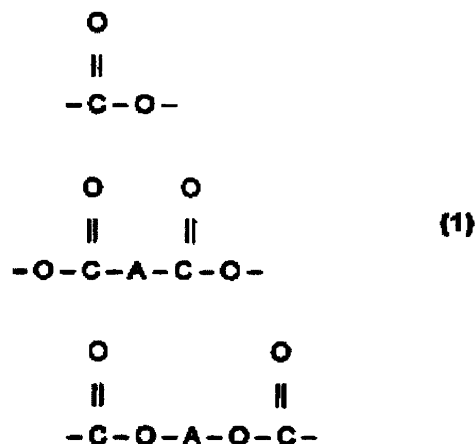
权利要求书 6 页 说明书 19 页 附图 1 页
按照条约第 19 条的修改 5 页

[54] 发明名称

聚酯聚合物中作为增滑剂的脂肪族酯类化合物

[57] 摘要

一种用于 PET 聚合物的增滑剂的具有通式(1)的化合物, 其中: R 和 R¹ 表示烃基基团, 每个烃基基团包含 6-24 个碳原子, 所述的 R 和/或 R¹ 可以是线性的, 支链的, 饱和的或包含一个或多个双键的; X 表示基团(a)中的一种, 其中 A 表示一个包含 2-36 个碳原子, 可以是线性的, 支链的, 饱和的或包含一个或多个双键的烃基基团。

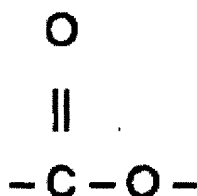


1. 使用一种具有通式 (1) 的化合物作为聚酯聚合物的增滑剂:



其中: R 和 R¹ 表示烃基基团, 每个基团包含 1-34 个碳原子, 可以是线性的, 支链的, 饱和的或包含一个或多个双键的; 其中

X 表示



2. 如权利要求 1 所述的使用一种具有通式 1 的化合物作为 PET 聚合物增滑剂, 其中 R、X 和 R¹ 的碳原子总数大于 16, 优选大于 22。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的使用一种具有通式 1 的混合物作为增滑剂, 其中 R、X 和 R¹ 的碳原子总数大于 35。

4. 如上述任一权利要求所述的使用一种具有通式 1 的混合物作为聚合物的增滑剂, 其中 R、X 和 R¹ 的碳原子总数在 36-44 之间。

5. 如上述任一权利要求所述的使用一种具有通式 1 的混合物作为 PET 聚合物的增滑剂, 其中通式 1 的混合物是选自硬脂酸硬脂酯、山嵛酸硬脂酯、山嵛酸山嵛酯、乙二醇双硬脂酸酯、乙酸山嵛酯、山嵛酸乙酯、肉豆蔻酸棕榈酯、棕榈酸棕榈酯或它们的混合物。这些化合物组合在检测浓度下提供了比未添加时大于 40% 的增滑效果。这些效果明显高效, 对目前使用的普通添加剂而言是一个重大的改进。

6. 如权利要求 6 所述的使用一种具有通式 1 的混合物作为聚酯聚合物的增滑剂, 其中 PET 聚合物选自:

聚(对苯二甲酸丁二醇酯)

聚(对苯二甲酸环己环二甲醇酯)

聚(间苯二甲酸乙醇酯)

聚(2,6-萘甲酸乙二酯)

聚(邻苯二甲酸乙二酯)

聚(对苯二甲酸乙二酯)

及它们的共聚物。

7. 如上述任一权利要求所述的使用一种具有通式 1 的混合物作为 PET 聚合物的增滑剂,其中所述的具有通式 1 的混合物在所述的 PET 聚合物中质量含量为 0.1%-1.0%。

8. 如权利要求 7 所述的使用一种具有通式 1 的混合物作为 PET 聚合物的增滑剂,其中所述的混合物在所述的 PET 聚合物中质量含量为 0.2%-0.75%。

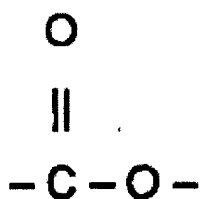
9. 使用一种具有通式 1 的混合物如这里所描述的主要地作为 PET 聚合物的增滑剂。

10. 一种混合有一种或多种具有通式 1 的增滑剂的聚酯化合物:



其中: R 和 R¹表示烃基基团,每个烃基基团包含 1-24 个碳原子,所述 R 和/或 R¹可以是线性的,支链的,饱和的或包含一个或多个双键的;其中

X 表示



11. 如权利要求 10 所述的一种混合有一种或多种具有通式 1 的增滑剂的聚合物, 其中 R、X 和 R¹ 的碳原子总数大于 16, 优选大于 22。
12. 如权利要求 10 或 11 所述的一种聚合物, 其中 R、X 和 R¹ 的碳原子总数大于 35。
13. 如权利要求 10、11 或 12 所述的一种聚合物, 其中 R、X 和 R¹ 的碳原子总数在 23-44 之间。
14. 如权利要求 10、11、12 或 13 所述的一种混合有一种或多种具有通式 1 的增滑剂的聚合物, 其中混合物是选自硬脂酸硬脂酯、山萆酸硬脂酯、山萆酸山萆酯、乙二醇双硬脂酸酯、乙酸山萆酯、山萆酸乙酯、肉豆蔻酸棕榈酯、棕榈酸棕榈酯或它们的混合物。
15. 如权利要求 10-14 中任意一个所述的一种聚合物, 其中所述的聚合物选自:
- 聚(对苯二甲酸丁二醇酯)
- 聚(对苯二甲酸环己环二甲醇酯)
- 聚(间苯二甲酸乙醇酯)
- 聚(2, 6-萘甲酸乙二酯)
- 聚(邻苯二甲酸乙二醇酯)
- 聚(对苯二甲酸乙二酯)
- 或它们的共聚物。
16. 如权利要求 10-15 中任意一个所述的一种混合有一种或多种具有通式 1 的增滑剂的聚合物, 其中所述的增滑剂中在所述的聚合物中的质量含量为 0.1%-1.0%。
17. 如权利要求 16 所述的一种聚合物, 其中所述的增滑剂中在所述的聚合物中

的质量含量为 0.2%-0.75 %。

18. 一种如这里所充分描述的一种混合有一种或多种具有通式 1 的增滑剂的聚合物。

19. 一种提高所述聚合物的滑动性的制取聚合物的方法，所述的方法包括将如权利要求 1-9 中任意一个所述的具有通式 1 的混合物混合到所述的聚合物中。

20. 如权利要求 19 所述的一种制备聚合物的方法，其中所述的聚合物选自：

聚（对苯二甲酸丁二醇酯）

聚（对苯二甲酸环己环二甲醇酯）

聚（间苯二甲酸乙醇酯）

聚（2, 6-萘甲酸乙二酯）

聚（邻苯二甲酸乙二醇酯）

聚（对苯二甲酸乙二酯）

及它们的共聚物。

21. 如权利要求 20 所述的一种方法，其中所述的具有通式 1 的混合物在所述的聚合物中的质量含量为 0.1%-1.0%。

22. 如权利要求 20 所述的一种方法，其中所述的具有通式 1 的混合物在所述的聚合物中的质量含量为 0.2%-0.75%。

23. 一种由权利要求 10-18 中任意一个所述的聚合物所制成的容器。

24. 如权利要求 23 所述的一种容器，其中制作所述容器的聚合物选自：

聚（对苯二甲酸丁二醇酯）

聚（对苯二甲酸环己环二甲醇酯）

聚（间苯二甲酸乙醇酯）

聚(2,6-萘甲酸乙二酯)

聚(邻苯二甲酸乙二醇酯)

聚(对苯二甲酸乙二酯)

或它们的共聚物。

25. 一种由权利要求 10-18 中任意一个所述的聚合物所制的薄膜。

26. 如权利要求 25 所述的一种薄膜, 其中制作所述薄膜的聚合物选自:

聚(聚对苯二甲酸丁二醇酯)

聚(对苯二甲酸环己环二甲醇酯)

聚(间苯二甲酸乙二醇酯)

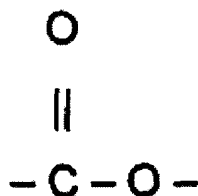
聚(聚 2,6-萘甲酸乙二酯)

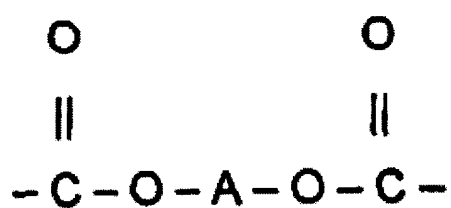
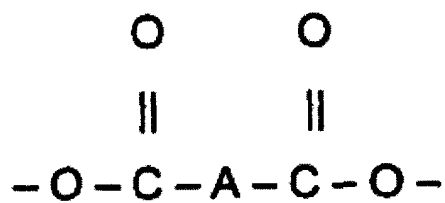
聚(邻苯二甲酸乙二醇酯)

聚(对苯二甲酸乙二酯)

或它们的共聚物。

27. 一种含有聚酯共聚物及具有通式 1 化合物的混合物, 其中: R 和 R' 表示烃基基团, 每个烃基基团包含 1-34 个碳原子, 所述的 R 和/或 R' 可以是线性的, 支链的, 饱和的或包含一个或多个双键的; X 表示基团 (a) 中的其中一个:





其中 A 表示一个烃基基团包含 2-36 个碳原子，可以是线性的，支链的，饱和的或包含一个或多个双键的。

聚酯聚合物中作为增滑剂的脂肪族酯类化合物

本发明涉及聚合物添加剂。它尤其应用于降低诸如 PET 等聚酯聚合物摩擦系数的添加剂。

聚（对苯二甲酸乙二酯）（PET）是一种重要塑料原料，广泛地用于模制的聚酯物及薄膜的制造。使用 PET 的关键优势在于：

- 高透明度
- 重量轻
- 可塑性好
- 对氧及二氧化碳的阻隔性能优异
- 抗撞击性能好
- 高强度——实质上是牢不可破
- 经济性好

主要由于具有以上特性，PET 均聚物和共聚物作为塑料最重要的应用是制造瓶子。

制造 PET 瓶主要是使用一种两步吹拉模制工序。第一步是通过注塑制造出一个粗加工的成品。在这个工序中铸造出一个具有颈部器壁相对较厚的制品。然后在再加热风机中将所述的粗加工的成品再次加热，该再加热风机用拉伸栓拉伸粗加工的成品，并吹入空气使它膨胀，进入模具使其成为事先设计的形状。这就提供了一种双轴取向的容器，它具有透明和阻隔气体等改良性能。这对于碳酸类饮料容器尤其重要。

PET 瓶也可以通过在一个机器中完成的注吹模制二步技术制造出来。注塑成

型的粗加工成品，当还处于高温状态时即移入吹风位置，在所述的吹风位置被吹制成设计的形状。这对于要求详细而精确的颈部细节的小型容器，以及完成和制造少于双轴朝向的容器是一种首选技术。

用 PET 制造物件的一个最主要困难是聚合物的相对高摩擦系数。在瓶子制造业，这个问题能够通过许多方式证实：

- 低于最佳包装密度的制成品被装箱后，随之而来的是较高的存储和运输费用。
- 运输设备中缺乏流动及因此减少的生产量。
- 表面缺点导致低抗拉性能。

因此 PET 需要有一种有效的添加剂系列，以减小聚合物的摩擦阻力以及克服以上不足。

有效地减小聚合物摩擦系数的添加剂在工业上是公知的，如滑爽添加剂。然而，为了适宜饮料容器，被制造的 PET 瓶必须呈现浅色和高透明度，以及无气、无味、无毒。这是除了减小摩擦的特性之外，对作为增滑剂的其它强制性的重要特性要求。

塑料工业中选择的传统增滑剂是脂肪族氨基化合物。这些添加剂被广泛地用于聚烯烃，例如聚乙烯，聚丙烯，及相关的共聚物。被用作爽滑添加剂的脂肪族氨基化合物主要是由含 16-22 个碳原子的脂肪酸制成的，通过多种结构形态表现其特征：

- 首选氨基化合物可以是单一不饱和（例如芥酸酰胺和油酸酰胺）或是饱和（例如硬脂酸酰胺和山嵛酰胺）氨基化合物。
- 次选氨基化合物如硬脂芥酸酰胺和油基棕榈酰胺。

● 双氨基化合物例如乙撑双硬脂酰胺。

由于在聚合物体系中的普遍使用，考虑将脂肪族氨基化合物作为如 PET 等聚合物的增滑剂是符合逻辑的。然而，尽管我们已经证实氨基化合物在 PET 中具有降低磨擦的特点，但磨擦系数的降低远低于其在聚烯烃中的幅度。而且，所有的氨基化合物在 PET 注塑中都会引起变色，这将会严格限制它们在这种聚合物中的应用。

那些熟悉技术的人将会意识到，单独的和不同级别的聚合物有着相差巨大的化学成分和不同的分子结构。因此，聚酯聚合物，例如 PET，不能和聚氯乙烯 (PVC)，聚酰胺如尼龙，或其它类别的聚合物相比较。它们不仅作为聚合物的表现不同，而且不同种类的聚合物对增滑剂的要求也不同。也就是说，即使在另一不同种类聚合物可以作为增滑剂，也不能推断或预测一种特定的化合物或化合物的混合物，作为某种试剂的增滑剂，将如何作用。

传统的增滑剂技术因此不能简易地被应用于 PET 中。在除了低摩擦系数，还对颜色、味道及气味有着严格要求的瓶子（粗加工的成品）制造业，这是一种特殊的情况。

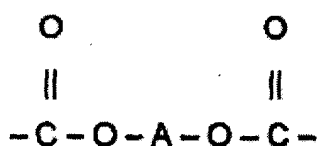
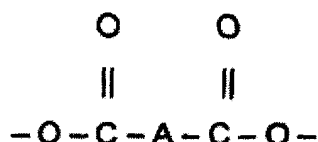
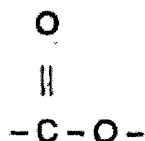
因此本发明的一个目的是提供了一种混合物，当它用于如 PET 等聚合物时具有改良的滑动和抗阻力的特性，并且聚合物中的其它特性不会受到反作用。

依照本发明的一个首要方面是提供了一种具有通式 1 的用作聚酯聚合物增滑剂的化合物：



其中：R 和 R¹ 表示烃基基团，每个烃基基团包含 1-34 个碳原子，所述 R 和/或 R¹ 可以是线性的，支链的，饱和的或包含一个或多个双键的；其中 X 表示下

述基团中的一种:

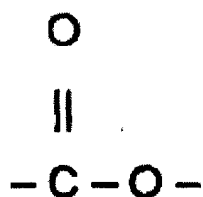


其中 A 表示一个包含 2-36 个碳原子, 所述 R 和/或 R¹ 可以是线性的, 支链的, 饱和的或包含一个或多个双键的烃基基团。

R、R¹ 和 X 的碳原子总数优选大于 16, 更优选大于 22。

在一个特定的优选实施例中, R、R¹ 和 X 的碳原子总数大于 35。

X 优选表示基团



并且 R、R¹ 和 X 的碳原子总数介于 23-44。

在一个特定的优选实施例中, 具有通式 1 的混合物是选自包含硬脂酸硬脂酯 (stearyl stearate)、山嵛酸硬脂酯 (stearyl behenate)、山嵛酸山嵛酯 (behenyl behenate)、乙二醇双硬脂酸酯 (ethylene glycol distearate)、乙酸山嵛酯 (ethyl behenate)、山嵛酸乙酯 (behenyl acetate)、肉豆蔻酸棕榈酯

(palmityl myristate)、棕榈酸棕榈酯(palmityl palmate)组合或是它们的混合物。

在一个特定的优选实施例中，聚脂聚合物是选自：

聚（对苯二甲酸丁二醇酯）

聚（对苯二甲酸环己环二甲醇酯）

聚（间苯二甲酸乙醇酯）

聚（2，6-萘甲酸乙二酯）

聚（邻苯二甲酸乙二醇酯）

聚（对苯二甲酸乙二酯）。

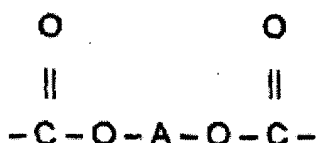
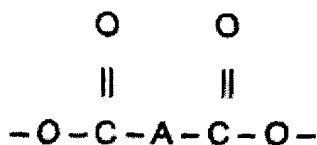
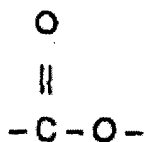
所述的具有通式 1 的混合物在所述的聚合物中的质量含量优选范围为 0.1%-1.0%。

在一个特定的优选实施例中，所述的混合物在所述的聚合物中的质量含量为 0.2%-0.75%。

依照本发明的第二个方面是提供了一种具有通式 1 含有一种或多种增滑剂的聚酯聚合物：



其中：R 和 R' 表示烃基基团，每个烃基基团包含 1-34 个碳原子，可以是线性的，支链的，饱和的或包含一个或多个双键的；其中 X 表示下述基团中的一种：

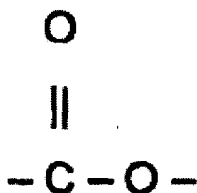


其中 A 表示一个烃基基团包含 2-36 个碳原子，可以是线性的，支链的，饱和的或包含一个或多个双键的。

R、R¹和 X 的碳原子总数优选大于 16，更优选大于 22。

在一个特定的优选实施例中，R、R¹和 X 的碳原子总数大于 35。

X 优选表示基团



并且 R、R¹和 X 的碳原子总数介于 23-44。

在一个特定的优选实施例中，具有通式 1 的增滑剂选自包含硬脂酸硬脂酯、山嵛酸硬脂酯、山嵛酸山嵛酯、乙二醇双硬脂酸酯、乙酸山嵛酯、山嵛酸乙酯、肉豆蔻酸棕榈酯、棕榈酸棕榈酯组合或是它们的混合物。

聚合物用在纤维制造时，增滑剂不适宜是一种硬脂酸酯，如硬脂酸硬脂酯或其它的在 GB2152061 (Snia Fibre SpA) 中有特别命名的添加剂。GB2152061 中

涉及的添加剂在挤压纤维背景中被描述，而不是增滑剂的背景中，或是本申请中提到的粗加工的成品或瓶子的背景中。

所述的聚合物优选含有下面的组分：

聚（对苯二甲酸丁二醇酯）

聚（对苯二甲酸环己环二甲醇酯）

聚（间苯二甲酸乙醇酯）

聚（2，6-萘甲酸乙二酯）

聚（邻苯二甲酸乙二酯）

聚（聚对苯二甲酸乙二酯）

及它们的共聚物。

所述的增滑剂在所述的聚酯聚合物中的质量含量优选范围 0.1%-1.0%。

在一个特定的优选实施例中，所述的增滑剂在所述的聚酯聚合物中的质量含量为 0.2%-0.75%。

依照本发明的第三个方面是提供了一种处理聚合物，增加前面已经定义的含有通式 1，以前述方法混合的聚合物滑动性的方法。

所述的聚合物优选含有下面的组分：

聚（对苯二甲酸丁二醇酯）

聚（对苯二甲酸环己环二甲醇酯）

聚（间苯二甲酸乙醇酯）

聚（2，6-萘甲酸乙二酯）

聚（邻苯二甲酸乙二酯）

聚（对苯二甲酸乙二酯）

及它们的共聚物。

所述的具有通式 1 的混合物在所述的聚合物中的质量含量优选范围为 0.1%-1.0%。

在一个特定的优选实施例中，所述的具有通式 1 的混合物在所述的聚合物中的质量含量优选 0.2%-0.75%。

依照本发明更多一个方面是提供了一种粗加工的成品和容器，由含有前述具有通式 1 组分的增滑剂聚合而成的聚合物制造。

形成所述的容器的聚合物优选下面的组分：

聚（对苯二甲酸丁二醇酯）

聚（对苯二甲酸环己环二甲醇酯）

聚（间苯二甲酸乙醇酯）

聚（2，6-萘甲酸乙二酯）

聚（邻苯二甲酸乙二醇酯）

聚（对苯二甲酸乙二酯）

及它们的共聚物。

依照本发明的再多一个方面是提供了一种薄膜，由含有前述具有通式 1 组分的增滑剂聚合而成的聚酯聚合物制造。

形成所述的薄膜的聚合物优选下面的组分：

聚（对苯二甲酸丁二醇酯）

聚（对苯二甲酸环己环二甲醇酯）

聚（间苯二甲酸乙醇酯）

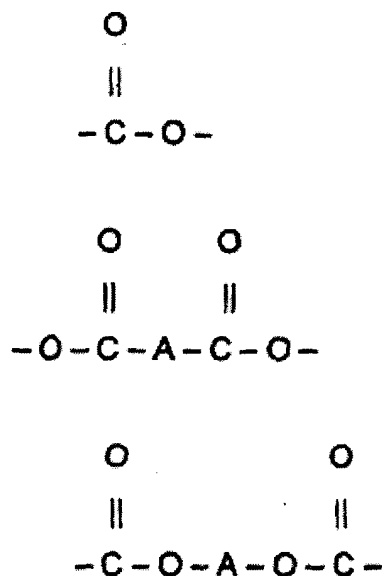
聚(2,6-萘甲酸乙二酯)

聚(邻苯二甲酸乙二醇酯)

聚(对苯二甲酸乙二酯)

及它们的共聚物。

本发明也可以延伸至包括一种混合物，它含有一种聚酯和一种具有通式 1 的化合物的一种共聚物，其中：R 和 R¹ 表示烃基基团，每个烃基基团包含 1-34 个碳原子，可以是线性的，支链的，饱和的或包含一个或多个双键的；X 表示下述基团中的一种：

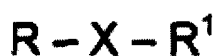


其中 A 表示一个包含 2-36 个碳原子，可以是线性的，支链的，饱和的或包含一个或多个双键的羟基。

因此本发明涉及一个新的如 PET 聚酯聚合物的增滑剂系列，它们既能高效地降低被制造物的摩擦系数，同时又保持了制造物的浅色和高透明度。更确切地说，符合本发明的添加剂大幅降低了长期存在于模具零部件间的摩擦系数。在 PET 粗加工的成品和 PET 瓶的制造中这点尤其重要。

本发明中所述的“PET”术语有着广泛的含义。它包括所有的聚（对苯二甲酸乙二酯）的聚合物及共聚物形式。本发明所述的化合物也是其它聚酯聚合物及其共聚物如聚丁烯和聚（萘二甲酸乙二酯）的高效增滑剂。因此 PET 术语应该被理解为，在这里，是一个基本术语包括所有来源于包括所有已发现或未发现的苯二甲酸酯及其衍生物在内的芳香二酸的所有聚合物。

本发明所述的添加剂符合如下通用结构：

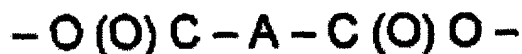


其中：R 和 R¹ 表示烃基基团，每个基团包含 1-34 个碳原子，可以是线性的，支链的，饱和的或包含一个或多个双键的。

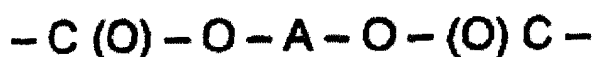
X 符合以下结构中的一种：



或



或



其中 A 表示一个包含 2-36 个碳原子，可以是线性的，支链的，饱和的或包含一个或多个双键的烃基基团。

在本发明的一个优选实施例的实施例中，R、R¹ 和 X 的碳原子总数大于 22，优选大于 35。

符合本发明的优选的添加剂的例子是硬脂酸硬脂酯、山萘酸硬脂酯、山萘酸山萘酯、乙二醇双硬脂酸酯、乙酸山萘酯、山萘酸乙酯、肉豆蔻酸棕榈酯、棕榈酸棕榈酯或它们的混合物。

为了达到 PET 所要求的滑动性能,本发明中的添加剂是按照 0.1%-1.0% 的质量含量被混合的,优选 0.2%-0.75%。

本发明的增滑剂可以通过本技术领域公知的技术被混合入聚合物的。例如,他们可以在挤出点通过定量溶解而被直接加入至树脂中,通过传统的单批添加或通过用液体颜色系统混合。

具体实施方式

为说明前述减少 PET 表面摩擦力添加剂的有益效果,拟采用以下方式。

一种 PET 共聚物 (IV 0.8) 通过注塑,吹塑或两者都使用,适合于瓶子和其它食品存贮容器制造业。PET 在 145℃ 下加热 8 个小时,当聚合物仍在高温状态下通过滚动混合将添加剂直接涂覆在聚合物的表面。

PET 在 35 吨密闭注塑机中,在下述条件下被模制成 100×50×2mm 的板:

温度: 所有区域均为 270℃

注射压力: 85 Bar

注射尺寸: 29.0mm

包裹: 20 Bar; 3 秒

持续: 75 Bar; 3 秒

冷却: 20 秒

设备温度: 10℃

所得的板立刻通过 Lloyd LRX 拉伸检测器及 10N 的测压元件在模制后的如下时间间隔-1 小时, 24 小时, 1 周及 2 周时分别进行摩擦(静摩擦及滚动摩擦)系数检测。摩擦方式根据 ASTM 1894 改写。滑板重量包括 1000g 的板及两个 50mm

× 50mm 板表面接触的区域 (如表)。测试为以 150mm/min 的速度通过 60mm 的距离。每次间隔都使用新板测试五次。测试仪所得数据如表 1。

PET 的摩擦性能是根据日复一日其加工过程和周围环境及它自身的吸湿性能决定的。无添加剂 PET 的磨擦系数录得值通常在 0.5-1.2 之间。为了能够对比在不同的日子连续进行的试验, 在 PET 添加一系列添加剂前后每天都进行了测试。表格中的百分率结果显示, 某种特定的添加剂, 在某天可以得到一个特别低的结果, 该天在表中录得一个低磨擦系数。

许多混酯混合物被检测, 标有分子式 1-6 的表 II 显示了它们中的代表物检测结果。

滑动添加剂的测试结果如下表:

表 1

		摩擦系数(空白的%)					
		静摩擦			滚动摩擦		
样品	含量%	最初	1 天	7 天	最初	1 天	
芥酸酰胺 (erucamide)	0.5	85	接近	76	78	接近	
山嵛酸酰胺 (behenamide)	0.5	62	接近	100	71	接近	
单硬脂酸甘油酯 90 (GMS 90)	0.5	0	接近	109	0	接近	
GMB	0.5	0	接近	124	0	接近	
二芥酸聚乙二酯 200 (PEG200 dierucate)	0.5	89	接近	140	72	接近	
二油酸聚乙二酯 200 (PEG200 dioleate)	0.5	接近	失效	接近	接近	失效	

季戊四醇二油酸酯 (Pentaerythritol dioleate)	0.5	接近	失效	失效	接近	失效
单油酸季戊四酯 (Pentaerythritol monooleate)	0.5	接近	失效	失效	接近	失效
单月桂酸聚乙二醇 400 (PEG400 monolaurate)	0.5	接近	失效	失效	接近	失效
单硬脂酸山梨酯 (sorbitan monostearate)	0.5	接近	失效	失效	接近	失效
硬脂酸钙 (Calcium stearate)	0.5	接近	接近	124	接近	接近
四硬脂酸季戊四酯 (pentaerythritol tetrastearate)	0.5	95	接近	86	107	接近
硬脂酸丁酯 (butyl stearate)	0.5	86	接近	87	70	接近
二(2-乙基己基)癸二酸酯 (EthylHexyl stearate)	0.5	80	接近	83	62	接近
棕榈酸月桂酯 (lauryl palmitate)	0.5	74	接近	85	63	接近
山嵛酸油酯 (oleyl behenate)	0.5	122	接近	173	80	接近
山嵛酸山嵛酯 (behenyl behenate)	0.5	98	接近	94	118	接近
山嵛酸月桂酯 (lauryl behenate)	0.5	55	接近	55	62	接近
山嵛酸月桂酯	0.2	60	接近	72	57	接近
芥酸油酯 (oleyl erucate)	0.5	123	接近	失效	114	失效
EGDS	0.5	92	90	68	86	95
邻苯二甲酸鲸蜡酯 (cetostearyl phthalate)	0.5	45	83	82	54	95
山嵛酸丁酯 (butyl behenate)	0.05	49	83	34	57	64
山嵛酸丁酯	0.1	33	65	33	52	62

山嵛酸丁酯	0.2	18	38	24	42	55
山嵛酸丁酯	0.5	15	30	16	27	33
具有通式 1 的酯	0.1	64	50	58	91	59
具有通式 1 的酯	0.2	38	38	36	45	38
具有通式 1 的酯	0.3	29	34	30	32	30
具有通式 2 的酯	0.2	69	51		80	62
具有通式 3 的酯	0.2	67	54		64	44
硬脂酸硬脂酯 (stearyl stearate)	0.1	100	92	77	131	92
硬脂酸硬脂酯	0.2	34	41	37	41	39
硬脂酸硬脂酯	0.3	33	40	33	32	36
山嵛酸硬脂酯 (stearyl behenate)	0.1	60	70	58	135	122
山嵛酸硬脂酯	0.2	33	41	91	43	44
山嵛酸硬脂酯	0.3	42	49	53	57	48
棕榈酸硬脂酯 (stearyl palmitate)	0.1	175	109	312	270	162
棕榈酸硬脂酯	0.2	62	49	89	69	54
棕榈酸硬脂酯	0.3	33	39	30	43	36
具有通式 4 的酯	0.2	48	46	48	56	48
具有通式 5 的酯	0.2	68	57	74	72	55

具有通式 6 的酯	0.2	58	46	72	85	63
山嵛酸乙酯 (Ethyl behenate)	0.2	42	49	59	33	42
醋酸山嵛酯 (Behenyl acetate)	0.2	34	42	54	31	34
琥珀酸二月桂酯 (Dilaury succinate)	0.2	74	69		68	59

表 2

通式 1 (Formulation 1)		醇 (alcohol)				
		月桂醇 (lauryl)	肉豆蔻醇 (myristyl)	棕榈醇 (palmityl)	硬脂醇 (stearyl)	花生醇 (arachidyl)
酸 (acid)	月桂酸 (laurate)	<1	<1	<1	<1	<1
	肉豆蔻酸 (myristate)	<1	14-17	8-12	4-6	<1
	棕榈酸 (palmitate)	<1	32-38	20-24	8-12	<1
	硬脂酸 (stearate)	<1	<1	<1	<1	<1

通式 2 (Formulation 2)		醇 (alcohol)				
		月桂醇 (lauryl)	肉豆蔻醇 (myristyl)	棕榈醇 (palmityl)	硬脂醇 (stearyl)	花生醇 (arachidyl)
酸 (acid)	月桂酸 (laurate)	<1	<1	<1	<1	<1
	肉豆蔻酸 (myristate)	<1	13-16	30-34	12-14	<1
	棕榈酸 (palmitate)	<1	8-10	18-22	7-10	<1
	硬脂酸 (stearate)	<1	<1	<1	<1	<1

通式 3 (Formulation 3)		醇 (alcohol)				
		月桂醇 (lauryl)	肉豆蔻醇 (myristyl)	棕榈醇 (palmityl)	硬脂醇 (stearyl)	花生醇 (arachidyl)
酸 (acid)	月桂酸 (laurate)	<1	<1	<1	<1	<1
	肉豆蔻酸 (myristate)	<1	<1	18-22	9-11	<1
	棕榈酸 (palmitate)	<1	0.5-1.5	41-45	20-24	<1
	硬脂酸 (stearate)	<1	<1	<1	<1	<1

通式 4 (Formulation 4)		醇 (alcohol)				
		月桂醇 (lauryl)	肉豆蔻醇 (myristyl)	棕榈醇 (palmityl)	硬脂醇 (stearyl)	花生醇 (arachidyl)
酸 (acid)	月桂酸 (laurate)	<1	<1	<1	<1	<1
	肉豆蔻酸 (myristate)	<1	7-9	4-6	2-4	<1
	棕榈酸 (palmitate)	<1	16-19	10-12	5-7	<1
	硬脂酸 (stearate)	<1	<1	2-4	40-45	<1

通式 5 (Formulation 5)		醇 (alcohol)				
		月桂醇 (lauryl)	肉豆蔻醇 (myristyl)	棕榈醇 (palmityl)	硬脂醇 (stearyl)	花生醇 (arachidyl)
酸 (acid)	月桂酸 (laurate)	<1	<1	<1	<1	<1
	肉豆蔻酸 (myristate)	<1	7-9	4-6	2-4	<1
	棕榈酸 (palmitate)	<1	16-19	10-12	4-6	<1
	硬脂酸 (stearate)	<1	<1	<1	<2	<1
	花生酸 (arachidate)	<1	<1	<1	1-3	<1
	山嵛酸 (behenate)	<1	<1	<1	40-45	<1

通式 6		醇 (alcohol)				
		月桂醇 (lauryl)	肉豆蔻醇 (myristyl)	棕榈醇 (palmityl)	硬脂醇 (stearyl)	花生醇 (arachidyl)
酸 (acid)	月桂酸 (laurate)	<1	<1	<1	<1	<1
	肉豆蔻酸 (myristate)	<1	7-9	4-6	2-4	<1
	棕榈酸 (palmitate)	<1	16-19	10-12	48-53	<1
	硬脂酸 (stearate)	<1	<1	<1	<1	<1

参考以上结果可以得出本发明中效果最好的添加剂。

传统的氨基增滑剂，如芥酸酰胺(4)，能够降低未添加时的摩擦系数 62-71%，但是结果聚合物会严重发黄。此外，有效时间非常短，7 天之后就会失效。

本发明所述的添加剂不仅能达到传统的氨基增滑剂减小摩擦系数的作用，还能使聚脂薄膜保持光亮透明。本发明的优选物如山嵛酸硬脂酯，棕榈酸硬脂酯和具有通式 4 的聚酯，添加 0.2-3%时能达到比未添加时降低摩擦系数 (30%-50%)。

值得注意的是是一些聚氯乙酯（非本发明所述的）如二芥酸聚乙二酯 200 (PEG 200 dierucate)最初能降低摩擦系数，但过了 14 天的测试期后，效果就会降低。这显示 PET 作为一个长期增滑剂是一种低价值的混合物。

可见，通式 1 的增滑剂混合物是能够应用于聚合物和共聚物，也可以应用于公知的增滑剂化合物。

因此可以清晰地看到，本发明所述的添加剂提供了一种高速长效减小 PET 摩擦系数，同时又能保持浅色及高透明度的独特化合物。

同时，也可以发现这里定义的具有通式 1 的某些化合物从来没有作为应用

于聚酯型聚合物，尤其是这里所定义的 PET 聚合物的抗滑剂。某些化合物的活性，包括但不限于，由硬脂酸硬脂酯、山嵛酸硬脂酯、山嵛酸山嵛酯、乙二醇双硬脂酸酯、乙酸山嵛酯、山嵛酸乙酯、肉豆蔻酸棕榈酯、棕榈酸棕榈酯或它们的混合物组成。所述的化合物组能在检测浓度提供比未添加时大于 40% 的增滑效果。这些效果如此明显高效，对目前使用的普通添加剂而言是一个重大的改进。

准备 1

材料

85/90% 山嵛酸， $AV=163.7 \text{ mg KOH/g}$ ，($\text{mw} 342.7 \text{ g/mol}$)， 200.0 g (0.584 mole)。n-丁醇(butan-1-ol) 99.4+% (Aldrich)，($\text{mw} 74.12 \text{ g/mol}$)， 400.0 g (5.397 mole)。硫酸 (98% min) 催化剂， 4.0 g ，或重量比为 1% 的丁醇。

过程

安装有搅拌器和垂直逆向冷却水冷凝器的长颈瓶，加入以上所有材料后在空气通入恒定的丁醇加压并加热到 $110-120^\circ\text{C}$ 保持 4.5 小时。所得的混合物经过一个分离的漏斗转移至盛有 1 升 n-庚烷，60 度加热，接入盛有 2 升饱和盐溶液瓶。整个混合物处于振动中，但各阶段允许分离进行。水蒸汽被蒸发掉，而庚烷成分被保留。庚烷组分然后被重复地在 1 升的钙瓶中在 60 度的蒸馏水冲洗，直到洗到溶液 PH 值变为 6。庚烷组分然后用无水硫酸钠烘干并过滤。滤液在一个旋转的蒸发器上，在 70 度和 700 毫米汞柱真空条件下，蒸发直至恒重；最后，用氮气吹容器顶部 15 分钟，以去除丁醇的味道。

产量 186 克 (理论最大产量为 232.9 克), 产率 80%。

最后的产物成分:

百分比游离脂肪酸值 (AV)	4.6 mg KOH/g
碱值 (OHV)	10.0 mg KOH/g
皂化值 (Sap value)	137.3 mg KOH/g
湿度 (moisture)	0.02 % wt
色泽 (colour)	156 Hazen

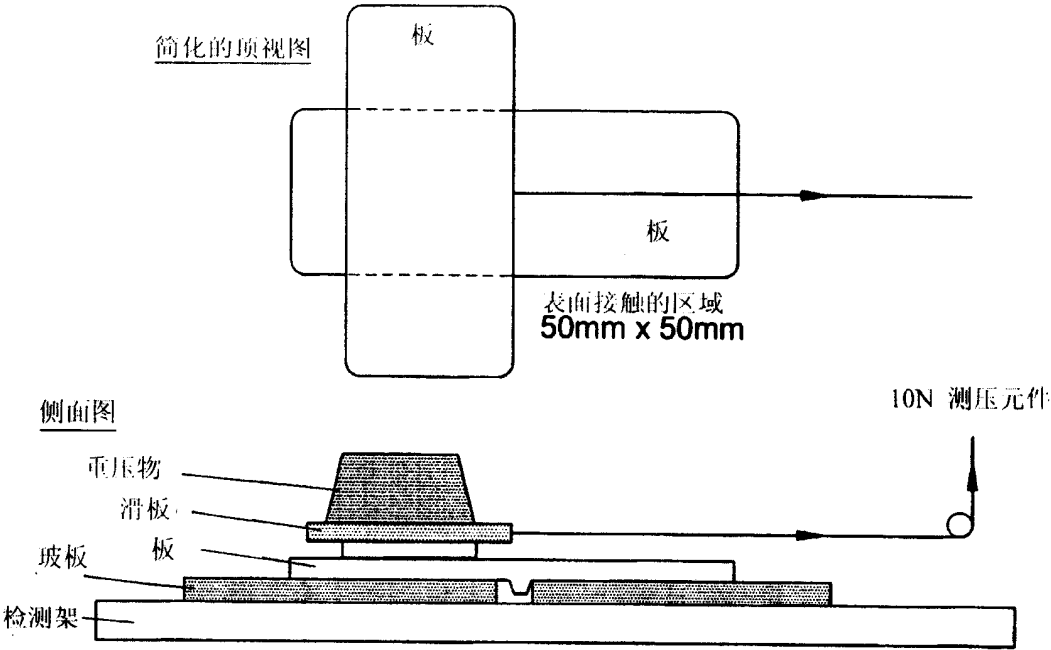


图. 1

1. 使用一种基本组成为脂肪族酯类的混合的混合物作为 PET 聚合物的增滑剂, 所述的混合物中含有质量百分含量为 <1%-17%的肉豆蔻酸肉豆蔻酯, 0.5%-38%的棕榈酸肉豆蔻酯, 4%-34%的肉豆蔻酸棕榈酯, 10%-45%的棕榈酸棕榈酯, 2%-14%的肉豆蔻酸硬脂酯, 4%-53%的棕榈酸硬脂酯, <1%-4%的硬脂酸棕榈酯, <1%-45%的硬脂酸硬脂酯, <1%-3%的花生酸硬脂酯, 和 <1%-45%的山嵛酸硬脂酯。
2. 使用一种如权利要求 1 所述的混合物, 其中的混合物中含有质量百分含量为 14%-17%的肉豆蔻酸肉豆蔻酯, 32%-38%的棕榈酸肉豆蔻酯, 8%-12%的肉豆蔻酸棕榈酯, 20%-24%的棕榈酸棕榈酯, 4%-6%的肉豆蔻酸硬脂酯和 8%-12%的棕榈酸硬脂酯。
3. 使用一种如权利要求 1 所述的混合物, 其中的混合物中含有质量百分含量为 13%-16%的肉豆蔻酸肉豆蔻酯, 8%-10%的棕榈酸肉豆蔻酯, 30%-34%的肉豆蔻酸棕榈酯, 18%-22%的棕榈酸棕榈酯, 12%-14%的肉豆蔻酸硬脂酯和 7%-10%的棕榈酸硬脂酯。
4. 使用一种如权利要求 1 所述的混合物, 其中的混合物中含有质量百分含量为 0.5%-1.5%的棕榈酸肉豆蔻酯, 18%-22%的肉豆蔻酸棕榈酯, 41%-45%的棕榈酸棕榈酯, 9%-11%的肉豆蔻酸硬脂酯和 20%-24%的棕榈酸硬脂酯。
5. 使用一种如权利要求所述的混合物, 其中的混合物含有质量百分含量为 7%-9%肉豆蔻酸肉豆蔻酯, 16%-19%的棕榈酸肉豆蔻酯, 4%-6%的肉豆蔻酸棕榈酯, 10%-12%的棕榈酸棕榈酯, 2%-4%的肉豆蔻酸硬脂酯, 5%-7%的硬棕榈酸硬脂酯和 40%-45%的硬脂酸硬脂酯。
6. 使用一种如权利要求所述的混合物, 其中的混合物包含质量百分含量为 7%-9%的肉豆蔻酸肉豆蔻酯, 16%-19%棕榈酸肉豆蔻酯, 4%-6%的肉豆蔻酸棕榈酯,

10%-12%的棕榈酸棕榈酯, 2%-4%的肉豆蔻酸硬脂酯, 4%-6%棕榈酸硬脂酯, <1%-2%的硬脂酸硬脂酯, 1%-3%的花生酸硬脂酯和 40%-45%的山嵛酸硬脂酯。

7. 使用一种如权利要求 1 所述的混合物, 其中的混合物包含质量百分含量为 7%-9%的肉豆蔻酸肉豆蔻酯, 16%-19%棕榈酸肉豆蔻酯, 4%-6%的肉豆蔻酸棕榈酯, 10%-12%的棕榈酸棕榈酯, 2%-4%的肉豆蔻酸硬脂酯和 48%-53%的棕榈酸硬脂酯。

8. 如以上任意一个权利要求所述的使用, 其中的聚酯聚合物是选自:

聚(对苯二甲酸丁二醇酯)

聚(对苯二甲酸环己环二甲醇酯)

聚(间苯二甲酸乙醇酯)

聚(2, 6-萘甲酸乙二酯)

聚(邻苯二甲酸乙二醇酯)

聚(对苯二甲酸乙二酯)

及它们的共聚物。

9. 如以上任意一个权利要求所述的使用, 其中所述的聚酯聚合物在所述的混合物中的质量含量为 0.1%-1.0%。

10. 如权利要求 8 所述的使用, 其中所述的聚酯聚合物在所述的混合物中的质量含量为 0.2%-0.75%。

11. 一种用于聚酯聚合物的增滑剂的混合物, 所述的混合物用于聚酯聚合物的增滑剂, 基本组成为脂肪族酯类的混合, 所述的混合物物中含有质量百分含量为 <1%-17%的肉豆蔻酸肉豆蔻酯, 0.5%-38%的棕榈酸肉豆蔻酯, 4%-34%的肉豆蔻酸棕榈酯, 10%-45%的棕榈酸棕榈酯, 2%-14%肉豆蔻酸硬脂酯, 4%-53%的棕榈酸硬脂酯, <1%-4%的硬脂酸棕榈酯, <1%-45%的硬脂酸硬脂酯, <1%-3%的花

生酸硬脂酯和<1%-45%的山嵛酸硬脂酯。

12. 一种如权利要求 11 所述的混合物, 其中的混合物含有质量百分含量为 14%-17%的肉豆蔻酸肉豆蔻酯, 32%-38%的棕榈酸肉豆蔻酯, 8%-12%的肉豆蔻酸棕榈酯, 20%-24%的棕榈酸棕榈酯, 4%-6%的肉豆蔻酸硬脂酯和 8%-12%的棕榈酸硬脂酯。

13. 一种如权利要求 11 所述的混合物, 其中的混合物含有质量百分含量为 13%-16%的肉豆蔻酸肉豆蔻酯, 8%-10%的棕榈酸肉豆蔻酯, 30%-34%的肉豆蔻酸棕榈酯, 18%-22%的棕榈酸棕榈酯, 12%-14%的肉豆蔻酸硬脂酯和 7%-10%的棕榈酸硬脂酯。

14. 一种如权利要求 11 所述的混合物, 其中的混合物含有质量百分含量为 0.5%-1.5%的棕榈酸肉豆蔻酯, 18%-22%的肉豆蔻酸棕榈酯, 41%-45%的棕榈酸棕榈酯, 9%-11%的肉豆蔻酸硬脂酯和 20%-24%的棕榈酸硬脂酯。

15. 一种如权利要求 11 所述的混合物, 其中的混合物含有质量百分含量为 7%-9%肉豆蔻酸肉豆蔻酯, 16%-19%的棕榈酸肉豆蔻酯, 4%-6%的肉豆蔻酸棕榈酯, 10%-12%的棕榈酸棕榈酯, 2%-4%的肉豆蔻酸硬脂酯, 5%-7%的硬棕榈酸硬脂酯和 40%-45%的硬脂酸硬脂酯。

16. 一种如权利要求 11 所述的混合物, 其中的混合物含有质量百分含量为 7%-9%的肉豆蔻酸肉豆蔻酯, 16%-19%棕榈酸肉豆蔻酯, 4%-6%的肉豆蔻酸棕榈酯, 10%-12%的棕榈酸棕榈酯, 2%-4%的肉豆蔻酸硬脂酯, 4%-6%棕榈酸硬脂酯, <1%-2%的硬脂酸硬脂酯, 1%-3%的花生酸硬脂酯和 40%-45%的山嵛酸硬脂酯。

17. 一种如权利要求 1 所述的混合物, 其中的混合物含有质量百分含量 7%-9%的肉豆蔻酸肉豆蔻酯, 16%-19%的棕榈酸肉豆蔻酯, 4%-6%的肉豆蔻酸棕榈酯,

10%-12%的棕榈酸棕榈酯, 2%-4%的肉豆蔻酸硬脂酯和 48%-53%的棕榈酸硬脂酯。

18. 一种如权利要求 11-17 中任意一个所述的混合物, 其中包括的聚酯聚合物是选自:

聚(对苯二甲酸丁二醇酯)

聚(对苯二甲酸环己环二甲醇酯)

聚(间苯二甲酸乙醇酯)

聚(2, 6-萘甲酸乙二酯)

聚(邻苯二甲酸乙二酯)

聚(对苯二甲酸乙二酯)

及它们的共聚物。

19. 一种如权利要求 11-18 中任意一个所述的混合物, 其中包括的所述的聚酯聚合物在所述的混合物中的质量含量为 0.1%-1.0%。

20. 一种如权利要求 19 所述的混合物, 其中所述的聚酯聚合物在所述的混合物中的质量含量为 0.2%-0.75%。

21. 一种含有如权利要求 11-20 中任意一个所述的混合物的聚酯聚合物。

22. 使用一种基本组成为脂肪族酯类的混合的混合物作为 PET 聚合物的增滑剂, 所述的混合物中如这里所描述的主要地含有质量百分含量为 <1%-17%的肉豆蔻酸肉豆蔻酯, 0.5%-38%的棕榈酸肉豆蔻酯, 4%-34%的肉豆蔻酸棕榈酯, 10%-45%的棕榈酸棕榈酯, 2%-14%的肉豆蔻酸硬脂酯, 4%-53%的棕榈酸硬脂酯, <1%-4%的硬脂酸棕榈酯, <1%-45%的硬脂酸硬脂酯, <1%-3%的花生酸硬脂酯和 <1%-45%的山嵛酸硬脂酯。

23. 一种用于聚酯聚合物的增滑剂的混合物, 所述的混合物用于聚酯聚合物的

增滑剂，基本组成为脂肪族酯类的混合，所述的混合物中如这里所描述的主要地含有质量百分含量为<1%-17%的肉豆蔻酸肉豆蔻酯，0.5%-38%的棕榈酸肉豆蔻酯，4%-34%的肉豆蔻酸棕榈酯，10%-45%的棕榈酸棕榈酯，2%-14%肉豆蔻酸硬脂酯，4%-53%的棕榈酸硬脂酯，<1%-4%的硬脂酸棕榈酯，<1%-45%的硬脂酸硬脂酯，<1%-3%的花生酸硬脂酯和<1%-45%的山嵛酸硬脂酯。

24. 一种混合有作为增滑剂的混合物的聚酯聚合物，所述的混合物如这里所描述的主要地基本组成为质量百分含量为<1%-17%的肉豆蔻酸肉豆蔻酯，0.5%-38%的棕榈酸肉豆蔻酯，4%-34%的肉豆蔻酸棕榈酯，10%-45%的棕榈酸棕榈酯，2%-14%肉豆蔻酸硬脂酯，4%-53%的棕榈酸硬脂酯，<1%-4%的硬脂酸棕榈酯，<1%-45%的硬脂酸硬脂酯，<1%-3%的花生酸硬脂酯和<1%-45%的山嵛酸硬脂酯。