

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 33/08

C08L 23/08 C08L 77/00

C08L 67/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99118162.X

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1142977C

[22] 申请日 1999.8.27 [21] 申请号 99118162.X

[30] 优先权

[32] 1998.8.27 [33] FR [31] 98/10895

[71] 专利权人 埃勒夫阿托化学有限公司

地址 法国普托

[72] 发明人 A·布尤 L·泰泽

审查员 李茂家

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴玉和 罗才希

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 包括交联相的热塑性塑料组合物

[57] 摘要

本发明涉及包括热塑性聚合物的热塑性组合物，其中聚合物中引入了从下列物质的反应产生的交联相：包括不饱和环氧化合物的产物(A)；包括不饱和羧酸酐的产物(B)；包括不饱和羧酸的产物(C)或 α, ω -氨基羧酸。

ISSN 1008-4274

1、包括热塑性聚合物的热塑性组合物，其中聚合物中引入了从下列物质的反应产生的交联相：

- 包括不饱和环氧化合物的产物(A)
- 5 - 包括不饱和羧酸酐的产物(B)
- 包括不饱和羧酸的产物(C)或 α, ω -氨基羧酸

所说的热塑性聚合物选自聚酰胺，交联相的含量是该组合物的 10 wt%-80 wt%。

10 2、根据权利要求1的组合物，其中产物(A)是乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/(甲基)丙烯酸缩水甘油酯共聚物。

3、根据权利要求1或2的组合物，其中产物(B)是乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酸酐共聚物。

4、根据权利要求1的组合物，其中(C)是乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/(甲基)丙烯酸共聚物。

15

包括交联相的热塑性塑料组合物

本发明涉及包括交联相的热塑性塑料组合物。

- 5 热塑性聚合物如聚酰胺或饱和聚酯(PET 和 PBT)为了承受冲击,尤其在低温下或为了改进其挠曲模量而必须加以改性。这一改进在于在该热塑性塑料中引入聚烯烃或橡胶。当聚烯烃被引入这些热塑性塑料中时,这些聚烯烃进行交联是有用的。这一交联有利于获得聚烯烃相的高粘度,所以,例如,促进这些聚烯烃在热塑性塑料基质中的分散。这一交联作用对于例如聚烯烃相是有用的,有利于提高聚酰胺的冲击强度但不损害聚酰胺的温度行为和/或热老化性能。

- 10 US5 208 292 公开了由官能化聚烯烃(它们相互反应)的混合物改性的 PET 和 PBT。它涉及乙烯/丙烯酸烷基酯/甲基丙烯酸缩水甘油基酯共聚物与乙烯/丙烯酸烷基酯/马来酸酐共聚物的反应。还添加催化剂来促进这一反应。该催化剂例如是叔胺或膦。

EP400 890 公开了包括乙烯/丙烯酸烷基酯/甲基丙烯酸缩水甘油基酯共聚物的 PET 和 PBT,该共聚物通过以下组分交联:

- 二胺,
- 或包括马来酸酐的共聚物
- 20 - 或具有 OH 官能团的共聚物
- 或二酸或乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物
- 或氨基酸。

EP382 539 公开了包括由二胺或具有两个 OH 官能团的产物实施交联的乙烯/丙烯酸烷基酯/马来酸酐共聚物的聚酰胺。

- 25 这些交联有时候是不够的或不可再现。

申请人公司现已发现,如果包括至少一种不饱和羧酸的产物(C)被加入到包括不饱和环氧化合物的产物(A)和包括不饱和羧酸酐的产物(B)的混合物中,则整个混合物被引入到热塑性聚合物中,从而非常容易地获得包括交联相的热塑性共聚物。

- 30 本发明涉及包括热塑性聚合物的热塑性组合物,其中聚合物中引入了从下列物质的反应产生的交联相:

- 包括不饱和环氧化合物的产物(A)

- 包括不饱和羧酸酐的产物(B)
- 包括不饱和羧酸的产物(C)或 α, ω -氨基羧酸。

作为热塑性聚合物的例子可提及饱和聚酯, 聚酰胺或饱和聚酯与聚碳酸酯的合金。

- 5 术语“聚酯”表示二醇和二羧酸或它们的衍生物的饱和缩合产物。它们优选包括具有 8-14 个碳原子的芳族二羧酸和从新戊基二醇、环己烷二甲醇和具有结构式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 的脂族二醇(其中 n 是 2 - 10 中的整数)中选择的至少一种二醇的缩合产物。至多 50mol% 的芳族二羧酸可被至少一种具有 8-14 个碳原子的其它芳族二羧酸替换和
- 10 /或至多 20mol% 能够被具有 2-12 个碳原子的脂族二羧酸替代。

- 优选的聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), 聚(对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯)(PBT), 聚(对苯二甲酸/间苯二甲酸 1,4-亚环己基二甲醇酯)和其它从芳族二羧酸如间苯二甲酸、联苯二甲酸、萘二羧酸、4,4'-二亚苯基二羧酸、双(p-羧基苯基)甲烷、亚乙基双(p-苯甲酸)、1,4-
- 15 四亚甲基双(p-羟基苯甲酸)、亚乙基双(对-羟基苯甲酸)或 1,3-三亚甲基双(p-羟基苯甲酸)和二醇如乙二醇、1,3-三亚甲基二醇、1,4-四亚甲基二醇、1,6-六亚甲基二醇、1,3-丙二醇、1,8-八亚甲基二醇或 1,10-十亚甲基二醇形成的酯类。在 250℃ 和 2.16kg 下测得的这些聚酯的 MFI 可在 2-100 范围内和理想地在 10-80 范围内变化。

- 20 术语“聚酰胺”被理解为指下述物质的缩合产物:

- 一种或多种氨基酸, 如氨基己酸, 7-氨基庚酸, 11-氨基十一烷酸和 12-氨基十二烷酸, 或一种或多种内酰胺, 如己内酰胺、庚内酰胺和月桂内酰胺;

- 二胺如六亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、间二甲苯二胺、双(p-氨基环己基)甲烷和三甲基六亚甲基二胺与二酸如间苯二甲酸、对苯二甲酸、己二酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸和十二烷二羧酸的一种或多种盐或混合物;
- 25

- 这些单体中一些的混合物, 它们得到共聚酰胺, 例如由己内酰胺和月桂内酰胺的缩合反应得到 PA-6/12。

- 30 能够使用聚酰胺混合物。

作为产物(A)的例子可提及包括乙烯和不饱和环氧化合物的那些产物。

根据本发明的第一种形式，(A)是乙烯和不饱和环氧化合物的共聚物或被不饱和环氧化合物接枝的聚烯烃。

对于被不饱和环氧化合物接枝的聚烯烃，术语“聚烯烃”被理解为指包括烯烃单元的聚合物，例如乙烯，丙烯，1-丁烯或任何其它 α -烯烃单元。作为例子可提及：

- 聚乙烯，如 LDPE，HDPE，LLDPE 或 VLDPE，聚丙烯，乙烯/丙烯共聚物，EPR(乙烯/丙烯/橡胶)或 PE 金属茂(由单一位催化剂获得的共聚物)，

- 苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯(SEBS)嵌段共聚物，苯乙烯/丁二烯/苯乙烯(SBS)嵌段共聚物，苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)嵌段共聚物，苯乙烯/乙烯-丙烯/苯乙烯嵌段共聚物或乙烯/丙烯/二烯烃(EPDM)；

- 乙烯与选自不饱和羧酸的盐或酯或饱和羧酸的乙烯基酯的至少一种产物的共聚物。

聚烯理想地选自 LLDPE，VLDPE，聚丙烯，乙烯/乙酸乙烯酯共聚物或乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物。相对密度理想地在 0.86-0.965 之间和熔体流动指数(MFI)能够在 0.3 和 40 之间(190°C/2.16kg, g/10min)。

对于乙烯和不饱和环氧化合物的共聚物，例如可提及乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯和不饱和环氧化合物的共聚物或乙烯、饱和羧酸乙烯基酯和不饱和环氧化合物的共聚物。环氧化合物的量能够是共聚物的至多 15wt%和乙烯的量能够是至少 50wt%。

(A) 理想地是乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯和不饱和环氧化合物的共聚物。

若烷基具有 2-10 个碳原子，则(甲基)丙烯酸烷基酯是优选的。

(A) 的 MFI(熔体流动指数)可以是，例如，0.1 至 50(190°C/2.16kg, g/10min) 之间。

可使用的丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯的实例尤其是甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸正丁酯，丙烯酸异丁酯或丙烯酸 2-乙基己基酯。可使用的不饱和环氧化合物的实例尤其是：

- 脂族缩水甘油酯和醚，如烯丙基缩水甘油基醚，乙烯基缩水甘油基醚，马来酸缩水甘油酯和衣康酸缩水甘油酯，或丙烯酸缩水甘油

酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯, 和

- 脂环族缩水甘油酯和醚, 如 2-环己烯-1-基缩水甘油基醚, 环己烯-4, 5-二羧酸二缩水甘油酯, 环己烯-4-羧酸缩水甘油基酯, 2-甲基-5-降冰片烯-2-羧酸缩水甘油酯和内型-顺式-双环[2. 2. 1]庚-5-烯-2, 3-二羧酸二缩水甘油酯。

根据本发明的另一种形式, 产物(A)是具有两个环氧官能团的产物, 例如, 双酚 A 二缩水甘油基醚(BADGE)。

作为产物(B)的例子可提及包括乙烯和不饱和羧酸酐的那些。

- (B) 是乙烯和不饱和羧酸酐的共聚物或被不饱和羧酸酐接枝的聚烯烃。

聚烯烃选自以上提及的聚烯烃, 它还需用不饱和环氧化合物接枝。

能够用作(B)的组分的不饱和二羧酸酐的实例尤其是马来酸酐, 衣康酸酐, 柠康酸酐或四氢邻苯二甲酸酐。

- 作为例子可提及乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯和不饱和羧酸酐的共聚物以及乙烯、饱和羧酸乙烯基酯和不饱和羧酸酐的共聚物。

不饱和羧酸酐的量能够是共聚物的至多 15wt%和乙烯的量能够是至少 50wt%。

- (B)理想地是乙烯, (甲基)丙烯酸烷基酯和不饱和羧酸酐的共聚物。(甲基)丙烯酸烷基酯在其烷基具有 2-10 个碳原子时是优选的。

(甲基)丙烯酸烷基酯能够选自以上所述的那些。

(B)的 MFI 例如可在 0.1-50(g/10min)之间, 在 190℃和 2.16kg 下测得。

- 对于包括不饱和羧酸的产物(C), 作为例子可提及完全或部分水解的产物(B)。(C)例如是乙烯和不饱和羧酸的共聚物和理想地是乙烯和(甲基)丙烯酸的共聚物。

还可以提及乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯和丙烯酸的共聚物。

- 这些共聚物 MFI 在 0.1-50(g/10min)范围内, 在 190℃和 2.16kg 下测得。

酸的量能够是至多 10wt%和优选 0.5-5%。(甲基)丙烯酸酯的量是 5-40wt%。

(C)也能够选自 α, ω -氨基羧酸, 如 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$, $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ 和 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$ 和优选氨基十一烷酸。

为形成交联相所需要的(A)与(B)的比例能够根据现有技术的常用规则由(A)和(B)中所存在的反应活性官能团的数目来确定。

5 例如, 在包括了选自 α, ω -氨基羧酸的(C)的交联相中, 如果(A)是乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯和不饱和环氧化合物的共聚物和(B)是乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯和不饱和羧酸酐的共聚物, 该比例应使得酸酐官能团与环氧基官能团的比率是在1左右。

10 α, ω -氨基羧酸的量则是(A)和(B)的0.1-3%范围内和优选0.5-1.5%范围内。

对于包括不饱和羧酸的(C), 也就是说(C)例如选自乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/丙烯酸共聚物的情况, (C)和(B)的量经选择后应使得酸官能团的数目和酸酐官能团的数目至少等于环氧官能团的数目, 理想地在(C)相当于(B)的20-80wt%和优选20-50%时使用产物(B)和
15 (C)。

不脱离本发明范围的是, 除(C)以外还添加催化剂。

这些催化剂一般用于环氧化物和酸酐之间的反应。

在能够促进(A)中所存在环氧官能团和(B)中所存在酸酐或酸官能团之间的反应的化合物当中, 尤其可提及:

20 - 叔胺类, 如二甲基月桂基胺, 二甲基硬脂基胺, N-丁基吗啉, N,N-二甲基环己基胺, 苄基二甲基胺, 吡啶, 4-(二甲基氨基)吡啶, 1-甲基咪唑, 四甲基乙基胍, N,N-二甲基哌嗪, N,N,N',N'-四甲基-1,6-己烷二胺, 或具有16-18个碳原子的、已知为二甲基妥尔胺的叔胺类的混合物

25 - 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)

- 叔膦, 如三苯基膦

- 烷基二硫代氨基甲酸锌。

这些催化剂的量理想地是(A) + (B) + (C)的0.1-3%和优选0.5-1%。

30 在热塑性聚合物中存在的交联相的量将取决于组合物所期望的性能。交联相能够是组合物(也就是说合并的热塑性聚合物和交联相)的几个wt%至最多80wt%。

本发明的组合物是根据热塑性塑料常用的技术在挤出机或捏合机中以熔化状态制备的。它们能够以粒料形式获得。随后例如在挤出机中充分熔化这些粒料，该挤出机进料给挤塑-吹塑装置。本发明的组合物也能够通过向进料给挤塑-吹塑装置的挤出机中直接添加各种组分来制备。

在后一种情况下，挤出机必须适合于将交联相的前体进行混合和反应的条件。

很显然，本发明的组合物是热塑性组合物。

本发明的组合物还包括填料，阻燃剂、脱模剂或防结块剂、抗氧化剂和UV抑制剂。

对于聚酰胺，理想的组合物应满足以下条件：

- 热塑性聚合物选自聚酰胺-6(PA-6)，聚酰胺-12(PA-12)，聚酰胺-6, 6, 6/12共聚酰胺和聚酰胺11。

- 聚合物(A)是乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/(甲基)丙烯酸缩水甘油酯共聚物，它包括5-40wt%的(甲基)丙烯酸酯和0.1-10wt%的环氧化物并具有0.1-20(g/10min, 在190℃和2.16kg下测得)的MFI,

- 聚合物(B)是乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酸酐共聚物，它包括5-40wt%的(甲基)丙烯酸酯和0.1-10wt%的酸酐和具有0.1-20(g/10min, 在190℃和2.16kg下测得)的MFI,

- 聚合物(C)是乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/(甲基)丙烯酸共聚物，它包括5-40wt%的(甲基)丙烯酸酯和0.1-10wt%的酸并具有0.1-20(g/10min, 在190℃和2.16kg下测得)的MFI。

交联相(A)+(B)+(C)的量能够是(按重量)10-60%/每90-40%的聚酰胺和优选是30-45%/每70-55%的聚酰胺。

本发明的组合物的优选是在挤出机的宽操作条件下获得交联相的必然性以及它们容易形成粒料。

通过挤塑本发明的组合物所获得的管材的外观是优异的。

实施例：

所使用的产物按下述方式引证：

Amino 11 = 氨基十一烷酸

PA1 = 聚酰胺-6, MFI在17-20之间(235℃/2.16kg)。

Lotader 2: 乙烯/丙烯酸乙酯/马来酸酐共聚物，重量组成为

70.9/27.6/1.5 和 MFI 为 7(在 190℃/2.16kg 下测得)。

Lotader 3: 乙烯/丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物, 重量组成为 64.2/28/7.8 和 MFI 为 7(在 190℃/2.16kg 下测得)。

Anti 51 指购自 Ciba 的 Irganox 1098。

5 Anti 82 指购自 Hoechst 的 Hostanox PAR 24。

XX1275 指以一种在 Lotader 2 中的母料 MB 形式的二甲基妥尔胺 (DMT) 型的交联促进剂。

Lucalene 3110: 乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯酸共聚物, 重量组成为 88/8/4(BASF)。MFI 为 6-8(190℃/2.16kg)。

10 XX1325: DABCO, 为在 Lotader 2 中的母料形式(80/20)。

本发明组合物的各种组分以干混形式或经过独立的计量加料装置加入到具有 40mm 直径、L/D = 40(9 个筒段+4 个隔板, 即 10 个筒段的总长度)的 Werner-Pfleiderer 顺旋转双螺杆挤出机的料斗中。挤出机的总产量选择在 50、65 和 85kg/hr。

15 结果记录在表 1 中。组成按重量百分比计。

表1

实施例	H	A	B	C	D	E	F	G
PA1	54,6	54,6	54,6	54,6	54,6	54,6	54,6	54,6
Lotader 2	33,53	33,9	34,42	34,29	34,07	22,36	22,36	0
Lotader 3	9,83	10,13	10,06	10,03	10,18	9,83	11,17	10,7
xx1275 (MM 有 DMS)	1,34					1,34		
xx1325 (MM 有 DABCO)		0,67						
Amino 11			0,22	0,11	0,45			
Lucalene 3110						11,17	11,17	34
Anti 51	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Anti 82	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	1,34 % DMS	0,67 % dabco	0,22 % a11	0,11 % a 11	0,45 % a11	50 % lucalène 有催化剂(cata)	50 % lucalène 没有催化剂(cata)	100 % lucalène 没有催化剂(cata)
MFI 235°C 5 kg 未烘烤								
50 kg/h	产物不能形成							
65	颗粒, 无法测量	0,25	3,21	1,63	3,84	2,55	2,6	0,89
80		0,11			3,74	2,56	2,6	
		0,16			0,6	2,63	2,65	
% 水		0,2	0,22	0,25	0,2	0,28	0,28	0,202
管外观	良好外观		优异	良好外观	优异	优异	优异	优异
MFI 235°C 5 kg 干燥								
50 kg/h	无法测量	0,29	2,4	1,6	3,5	2,2	2,4	0,79
65		0,13	1,5		2,4	2,2	2,3	
80		0,18	0,83		0,57	2,3	2,4	
% H ₂ O		0,06	0,035	0,04	0,05	0,05	0,05	0,055