1038112A

(19)中华人民共和国专利局

[11]公开号 CN ~~1038902A~~

(12)发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89103159.6

[51] Int.Cl⁴
C08L 61/02

(43) 公开日 1989年12月20日

[22]申请日 89.5.11

[30]优先权

[32]88.5.11 [33]US [31]192.633

[71]申请人 赫希斯特人造丝公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 埃德温娜·因

康拉德·G·海斯

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 陈季壮

C08K 7/10

说明书页数: 11 附图页数:

[54]发明名称 低光泽聚缩醛树脂

[57]摘要

一种用于生产低光泽模塑件的聚缩醛树脂组合物，它含有聚缩醛和一种硅铝酸盐纤维。

<21>

权　利　要　求　书

1．一种聚缩醛树脂组合物，它含有一种聚缩醛和一种硅铝酸盐纤维。

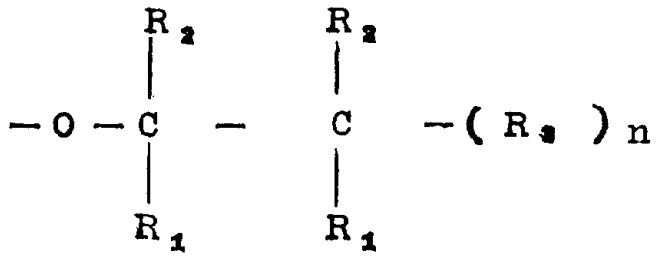
2．权利要求1的聚缩醛树脂，其中所述硅铝酸盐纤维的含量约为该组合物重量的1～25%。

3．权利要求2的聚缩醛组合物，其中所述硅铝酸盐纤维的含量约为该组合物重量的1～10%。

4．权利要求3的聚缩醛树脂组合物，其中所述硅铝酸盐纤维的含量约为该组合物重量的1～5%。

5．权利要求1的聚缩醛组合物，其中所述聚缩醛是含有至少大约50%－CH_2O－重复单元的甲醛聚合物。

6．权利要求1的聚缩醛树脂组合物，其中所述聚缩醛含有一种甲醛共聚物，所述甲醛共聚含有与如下通式表示的基团交替的、至少50%为重复单元的－OCH_2－基，



其中各R_1和R_2选自氢、低级烷基和卤素取代的低级烷基，各R_3选自亚甲基、氧亚甲基、低级烷基和卤烷基取代的亚甲基，以及低级烷基和卤烷基取代的甲醛基，而n为0～3（包括0，3）的一个整数。

7．权利要求6的聚缩醛树脂组合物，其中所述－OCH_2－基

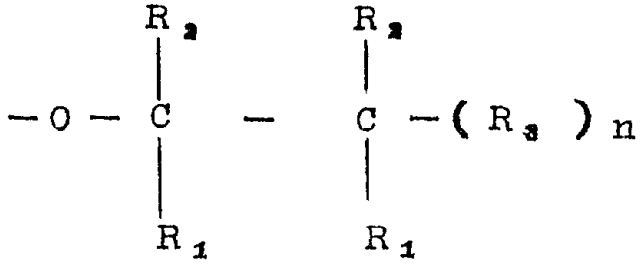
由大约60～99.6%所述共聚物的重复单元构成。

8。权利要求5的聚缩醛组合物，其中聚缩醛树脂的熔体指数大约为5.0～30.0克／10分。

9。权利要求1的聚缩醛组合物，其中所述硅铝酸盐纤维的长径比至少大约1000。

10。由权利要求1的组合物制成的模塑件。

11．一种含有甲醛共聚物的聚缩醛的聚缩醛树脂组合物，所述甲醛共聚物的聚缩醛含有与如下通式表示的基团交迭的，至少50%为重复单元的$-OCH_2-$基：



其中各R_1和R_2选自氢，低级烷基和卤素取代的低级烷基，各R_3选自亚甲基，氧亚甲基，低级烷基和卤烷基取代的亚甲基，以及低级烷基和卤烷基取代的甲醛基，而n是0～3（包括0，3）的一个整数，所述甲醛共聚物的聚缩醛大约为整个硅铝酸盐纤维组合物重量的1～25%。

12．权利要求11的聚缩醛组合物，其中所述硅铝酸盐纤维的含量大约为组合物重量的1～10%。

13。权利要求12的聚缩醛树脂聚合物，其中所述硅铝酸盐纤维的含量大约为该组合物重量的1～5%。

14．权利要求11的聚缩醛组合物，其中聚缩醛树脂的熔体指

数大约为5．0～30．0克／10分。

15．权利要求11的聚缩醛树脂组合物，其中所述－OCH₂－基由60～99．6%所述共聚物的重复单元构成。

16．一种由权利要求11的组合物形成的模塑件。

说　　明　　书

低光泽聚缩醛树脂

本发明与甲醛聚合物组合物有关，更具体地讲，它与表面光泽度降低的、填充的甲醛聚合物组合物有关。

这里所使用的术语“甲醛聚合物”意指包括氧亚甲基均聚物类、二醚类和二酯类。甲醛共聚物类也包括在内，这类共聚物包括具有至少50%的氧亚甲基重复单元和至少一种从可与氧亚甲基单元料源共聚的单体衍生的 其它单元的甲醛聚合物类。

人们知道具有重复的$-CH_2O-$单元的甲醛聚合物类已经多年。例如，它们可通过聚合无水甲醛或聚合三噁烷来制备（三噁烷为甲醛的环化三聚物），而且物理性质（例如热稳定性、分子量、模塑特性、颜色等）将会变化，这种变化部分地取决于其所采用的催化聚合技术的制备方法，部分取决于可加入该聚合物中的共聚用单体的不同类型。

聚缩醛树脂的机械和物理性能是优良的，因而它们可广泛用于各领域，尤其是用作模塑树脂。人们知道，为了改善模塑树脂的某些物理性能，可在聚甲醛中加入添加剂，并以此获得模塑制品。这些添加剂扩充了这些聚合物组合物的可能使用范围。这样，为了改善刚性强度、硬度、摩擦阻力和耐磨性，在甲醛聚合物中加入了填料，以便达到提高热变形温度、赋予阻燃性、通过减少收缩增强模塑制品的尺寸精度、改善导电率和抗静电性能的目的，并且利用廉价填料提高了经

济效益。美国专利4，506，053 列举了许多无机和有机填料，它们是可包括甲醛聚合物组合物中的粉状、鳞片状和纤维状的填料。该专利所披露的大量物质中包括金属硅酸盐类，例如滑石、陶土、云母、石棉、硅酸钙、蒙脱土和膨润土，这些物质与将进一步讨论的本发明中所使用的低光泽添加剂类似。

重要的是应搞清楚使用某特定的添加剂可赋予甲醛聚合物组合物所希望的性能，但加入填料也会使某些其它性能降低。所以，重要的是，如果一种具体的填料可被工业所接受而使用的话，那么使用这种填料既要达到改善所希望的聚缩醛树脂的物理性能，又不降低其良好的机械性能。

一种已提出的聚缩醛树脂的用途是作为汽车内部的模塑部件。汽车内部任何模塑制品的一个必须具有的性质是该模塑件的表面光泽要低，以便使内饰层（例如座垫等）从审美的角度谐调起来。如前所述，重要的是使用一种可降低聚缩醛树脂的光泽度而又不明显改变其它性能的填料。这样，本发明的首要目的是提供一种可保持其机械性能的低光泽聚缩醛聚合物组合物。

现已发现，在聚缩醛树脂中加入一种硅铝酸盐纤维，可降低聚缩醛树脂制成的模塑件的表面光泽。含硅铝酸盐纤维的聚缩醛树脂保持了其机械性能，并通过这种纤维的增强作用得以强化，而为模塑件提供一种均匀的精饰表面和明显降低的表面光泽。

用于本发明组合物的甲醛聚合物为本技术领域众所周知。该聚合物的特征在于具有重复的甲醛基或单元，即 $-CH_2O-$。这里所用的术语甲醛聚合物旨在包括具有 $-CH_2O-$ 基（含有至少50%重复单元）的任何一种甲醛聚合物，例如均聚物、共聚物、三元共聚

物等。

典型地说，均聚物是通过无水甲醛的聚合反应或三噁烷（甲醛的环化三聚物）的聚合反应制备的。例如，在某些氟化物催化剂（例如氟化锑）存在的条件下，使三噁烷聚合可以制备高分子量的聚甲醛，也可以使用含有与有机化合物配位的氟化硼络化物的催化剂，以高产率和快速反应制备。

通过封端或在其中加入如美国专利3，113，896（Dolce 和 Berardinelli）所描述的稳定剂化合物能使这些均聚物通常稳定地抑制热降解。

特别适用于本发明组合物的甲醛聚合物是甲醛共聚物，它们可按美国专利3，027，352（walling 等人）所描述的方法，通过共聚反应，例如三噁烷与具有至少两个相邻碳原子的各种环醚中的任一种（例如环氧乙烷、二氧戊环等）共聚制备而成。

特别适用于本发明组合物的甲醛共聚物通常具有相当高的聚合物结晶度，即大约70～80%。这些优选的甲醛共聚物具有重复的单元，这些单元主要由（a）$-OCH_2-$基与通式为

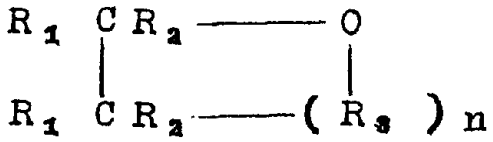
$$-O-\underset{\displaystyle R_1}{\overset{\displaystyle R_2}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle R_1}{\overset{\displaystyle R_2}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-(R_3)_n$$

的（b）基交替而成，（b）基中各R_1和R_2选自氢、低级烷基和卤代低级烷基，各R_3选自亚甲基、氧亚甲基、低级烷基和卤烷基取代的亚甲基，以及低级烷基和卤烷基取代的甲醛基，而n为从0～3（包括0，3）的一个整数。

各低级烷基最好具有1～2（包括2）个碳原子。（a）的$-OCH_2-$单元由大约60～99.6%的重复单元构成。在通过具有相邻碳原子的环醚的开环（即使氧—碳键断开）制备共聚物的共聚反应步骤中可以将单元(b) 加入共聚物中。

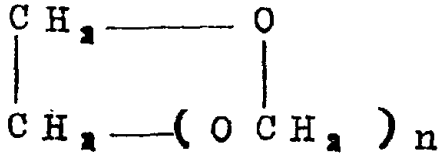
具有所希望结构的共聚物可以通过使三噁烷与大约0.4～40mol%的。具有至少两个相邻碳原子的环醚共聚而制备，且制备最好在催化剂，例如Lewis酸（例如BF_3、PF_5等）或其它酸（例如$HClO_4$、1%H_2SO_4等）存在的条件下进行。

通常，制备优选的甲醛共聚物所使用的环醚可用下面通式表示：



其中各R_1和R_2选自氢、低级烷基和卤代低级烷基，各R_3选自亚甲基、氧亚甲基、低级烷基和卤烷基取代的亚甲基，以及低级烷基和卤烷基取代的甲醛基，而n为0～3（包括0，3）的一个整数。各低级烷基最好具有1～2（包括2）个碳原子。

制备优选的甲醛共聚物中使用的优选的环醚为环氧乙烷和1，3—二氧戊环，可用如下通式表示，



其中n代表0～2（包括0，2）的一个整数。可使用的其它环醚有1，3—二噁烷、氧杂环丁烷，1，2—环氧丙烷，1，2—环氧丁烷，1，3—环氧丁烷和2，2—二—（氧甲基）—1，3—环氧丙

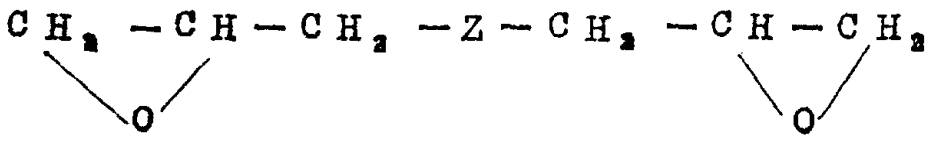
烷。

制备所希望的甲醛共聚物所使用的优选催化剂如前面所提到的三氟化硼（如前面标明Walling 等人专利所述）。涉及聚合条件。所使用的催化剂的量等进一步情况参考该专利。

最好存在于本发明组合物中的甲醛共聚物为熔点至少为150℃，通常在大约180～200℃时可轧或可加工的热塑性材料。它们的数均分子量至少为10，000，优选的甲醛聚合物的比浓对数粘度至少为1。0（60℃下在0．1wt%的含有2wt%α－蒎烯的对氯酚溶液中测定）。

本发明组合物的甲醛共聚物组分最好为一种预先稳定到相当程度的甲醛共聚物。这种稳定技术可采取通过使该聚合物链的分子端降解到各端存在有相当稳定的碳－碳键的这一点的稳定形式。例如，或通过溶液水解（下文称“SH”）或通过熔融水解（下文称“MH”）除掉不稳定基团来进行这种降解。这些方法使该共聚物链中的半缩醛端基降解。这两种方法为熟悉本技术领域的人员所共知，而且已投入工业实践。美国专利 3，179，948 中披露了一种很有用的溶液水解方法，而美国专利3，318，848 中披露了一种很有用的熔融水解方法。如果希望的话，可采用熟悉本技术领域人员所知的技术，对甲醛共聚物进行封端。优选的封端技术是通过在乙酸钠催化剂存在的条件下用乙酸酐进行乙酰化来完成的。优选的甲醛共聚物可从Hoechst Celanese 公司购到，牌号CELCON®乙缩醛共聚物。当按照ASTM D1238－82 试验时，推荐使用熔体指数大约为5。0～30。0克／10分的乙缩醛共聚物。

就甲醛三元共聚物来讲，也可例如通过使三噁烷和环醚和／或环乙缩醛（例如在甲醛共聚物的制备时）与第三种单体反应加以制备，所述第三种单体为一种双官能化合物，例如下式的二环氧甘油，



其中Z代表碳－碳键，氧原子，1～8个碳原子（最好为2～4个碳原子）的氧基烷氧基，它可以是一个4－8个碳原子的氧基环烷氧基，或氧基一多（低级烷氧基），最好是各带1～2个碳原子的2～4个重复基团。例如亚乙基二环氧甘油、二环氧甘油醚。2摩尔缩水甘油和1摩尔甲醛的二醚类、二噁烷或三噁烷，或2摩尔缩水甘油和1摩尔脂族二醇（带2～8个碳原子、最好为2～4个碳原子）或带有4～8个碳原子的环脂族二醇的二醚类。

适宜的双官能化合物的例子包括1，2－亚乙基二醇、1，4－丁二醇，1，3－丁二醇，环丁烷－1，3－二醇，1，2－丙二醇。环已烷－1，4－二醇和2－二甲基－4－二甲基－环丁烷－1，3－二醇的二环氧甘油醚类，其中丁二醇二环氧甘油醚最理想。

通常，在三噁烷、环醚和／或环乙缩醛和至少一种双官能二环氧甘油化合物的三元共聚物的制备中，最好三噁烷为99。89～89。0wt%，环醚和／或环乙缩醛为0。1～10wt%，而双官能化合物为0。01～1wt%，这些百分数以用于形成三元共聚物的单体的总重量计。这样获得的三元共聚物的特征在于基本上是白色的，并且具有特别好的可挤出性。

三元共聚物的聚合反应可按照已知方法，即物质，溶液或悬浮聚合采用上面提到的三种单体的定量比例来进行。至于溶剂，可优先选用惰性脂族烃类或芳族烃类，卤化烃类或醚类。

优选的三元共聚物具有如下定量比例，三噁烷９９．８５～８９．５ｗｔ%，环醚或环乙缩醛０．１～１０ｗｔ%，以及二环氧甘油醚０．０５～０．５ｗｔ%，这些百分比均以制备三元共聚物所使用的单体混合物的总重量计。

如果需要的话，甲醛聚合物可以包含有稳定剂（包括甲醛清洗剂、防老化剂，光稳定剂等）以及其它常用添加剂（如增塑剂、着色剂和颜料）。适宜的甲醛清洗剂包括氰基胍，蜜胺类，聚酰胺类，胺取代的三嗪类，脒类，尿素类，钙、镁等的羟基盐类，羧酸类的盐类，以及金属氧化物和金属氢氧化物。适宜的脱模润滑剂包括烯化双硬脂酰胺，长链酰胺，石蜡、石油，以及聚醚缩水甘油。优选的脱模润滑剂为烯化双硬脂酰胺，可从Ｇｌｙｃｏ化学公司购得，牌号Ａｃｒａｗａｘ　Ｃ。优选的防老化剂为受阻双酚类。特别优选的是１，６—六亚甲基—双—（３，５—二—叔丁基—４—羟基氢氰酸酯），可从Ｃｉｂａ—Ｇｅｉｇｙ　公司购得，牌号Ｉｒｇａｎｏｘ２５９。

本发明所使用的硅铝酸盐纤维典型地为白到浅灰色的纤维。由于无论树脂是否用染料或颜料着色都不能改变树脂的颜色，因此纤维的颜色很重要。本发明的硅铝酸盐纤维的平均直径为０．５～２．０ｕｍ，平均长度为１～５ｍｍ。这样，在混合成为模塑组合物前，纤维的长径比的数量约至少约１０００。通常，硅铝酸盐纤维的添加量以组合物的总重量计大约为１～２５ｗｔ%。硅铝酸盐纤维的

量为组合物总重量的约1～10wt%较好，若为约1～5wt%更好。硅铝酸盐纤维的添加量低于1wt%时，对于该树脂不会产生足够的增强作用，而且也不足以减弱模塑件的光泽，而当添加量超过10wt%时，就会明显地改变其物理性能，而且对光泽度的降低也不明显。但是，添加量大于10wt%时，发现抗拉强度明显提高，这样，在某些应用条件下，添加大量的硅铝酸盐纤维可能是有用的。据信，在聚缩醛类中添加硅铝酸盐纤维也会改善由此制备的模塑制品的摩擦阻力和耐磨性能，因此，进一步增加了本发明聚缩醛组合物的用量。

优选的硅铝酸盐纤维可从市场购得，牌号Fiberfrax HSA纤维，Sohio Carborundnm 公司生产。表1列举了Fiberfrax HSA 纤维的典型物理性能和化学分析结果。

表 1

Fiberfrax HSA纤维® 的性能

典型的物理性能

颜 色	白色～浅灰色
熔 点	1790℃(3260°F)
纤维直径	1。2um(平均)
纤维长度	3mm(C 1／8")
比 重	2。7g／cm³
比热〔1093℃ (2000°F)下〕	1130J／kg℃ (0·27Btu／Lb°F)

纤维表面积	2.5 m^2/g
典型的化学分析结果	
Al_2O_3	43.4%
SiO_2	53.9%
Fe_2O_3	0.8%
TiO_2	1.6%
K_2O	0.1%
Na_2O	0.1%
可浸出氯化物	10 PPm

根据本发明的组合物可用各种方法生产。例如，含有树脂成分和硅铝酸盐纤维的预混物在挤出机中挤出获得的颗粒可在模塑机中成形。可依据其用途将已知的添加剂，例如各种有机高分子材料或无机填料添加到本发明的聚缩醛树脂组合物中。有机高分子材料包括聚氨基甲酸酯类、乙烯化合物类和它们的共聚物类，例如乙烯／乙烯基乙酸酯共聚物、乙烯／丙烯酸烷基酯共聚物，苯乙烯／丁二烯／丙烯腈共聚物和苯乙烯／丙烯腈共聚物，含聚丙烯酸酯树脂的多相接枝共聚物类，以及嵌段热塑性共聚物类。无机填料包括玻璃纤维、碳纤维、玻璃片、云母片、滑石、碳酸钙等，只要这些填料不使所希望的模塑件的物理性能降低即可。具体讲，不降低模塑件的表面特性（包括表面光泽、光滑度、颜色的均匀性、色变、翘曲、磨损性能等）。此外，抗静电剂，即电导率改善剂（例如导电碳黑）、着色剂（包括染料和颜料）、脱模剂、形核剂、稳定剂等都可以添加到该组合物中，

以便赋于必要的性能。当硅铝酸盐纤维与聚缩醛混合时，这些添加剂可在之前或之后混合，或以它们与硅铝酸盐纤维的混合物的形式加到树脂中。

根据本发明的该组合物不仅展现了明显降低表面光泽，而且也显示了高抗拉强度。因此，本发明的聚缩醛组合物可用在汽车内部构件的生产中，例如，需谐调内部装璜色调的仪表盘和内部塑料构件。其它的低光泽、高强度用途包括家俱、来福枪架等。现参照实施例和对照实施例就本发明的效果作更详细的描述。

实施例1～8

按照表2（样品7和8）所示的比例，制成含有聚缩醛树脂（Celcon M.90－04，一种熔体指数为9.0克／10分的稳定的甲醛共聚物）、颜料浓缩物和硅铝酸盐纤维的共混物，以便与包括着色的聚缩醛对照和含有玻璃球和硅石的着色聚缩醛组合物分别进行比较。所有百分比均以重量计。所有共混物均由挤出机挤出，然后在注塑机中成形，制备出用于机械性能和表面性能（包括表面光泽和颜色）试验的试片。几种含玻璃和含二氧化硅的组合物分别在对照和纤维试验中成形。所有试验均使用200°F为模塑温度，以便能够使模塑试样的表面特性具有统一的比较标准。表2中表明了对照配方和含有本发明的硅铝酸盐纤维配方的试验结果。

从这些结果明显看出，与聚缩醛对照相比根据本发明的组合物不仅展现了类似和改善的机械性能，而且大大降低了模塑件的表面光泽。还有，含硅铝酸盐纤维的组合物的颜色与对照基本相同，颜色几乎没变化。

表 2

配 方	1	2	3*	4	5	6*	7	8
Celcon M90-04	95	90	92	94	94	92	94	92
兰色浓缩物	5	5	5	5	5	5	5	5
玻璃球	-	5	3	1	-	-	-	-
硅 石	-	-	-	-	1	3		
硅铝酸盐纤维	-	-	-	-	-	-	1	3
物理性能								
抗拉强度极限，psi	8.67	a	8.52	-	-	8.67	8.54	8.65
模量，ksi	379	a	309	-	-	412	401	401
延伸率，%	37	a	31	-	-	41	39	49
挠曲强度，5%应变，psi	12.8	a	12.0	-	-	-	12.7	12.8
模量，ksi	369	-	366	-	-	377	-	387
V型缺口，ft－lb／in	1.04	a	0.93	-	-	0.89	0.93	0.95
表面性能								
享特色度b	-4.18	-	-3.54	-	-	-3.55	-	-4.34
镜光泽45° ASTM D-523	48	32	43	47	47	42	30	22

a 由于表面状态不合格，未测物理性能。

* 物理性能是根据实施例7和8各试验得到的数据作对照调整的。