



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 102596895 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 17

(21) 申请号 201080028119. X

(22) 申请日 2010. 06. 18

(30) 优先权数据

0910781. 4 2009. 06. 23 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 12. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2010/001197 2010. 06. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/149952 EN 2010. 12. 29

(73) 专利权人 禾大国际股份公开有限公司

地址 英国东约克郡

(72) 发明人 J · D · 汤恩德 J · 拉图斯

P · J · 麦科伊 A · J · 莫尔特比

D · A · 帕克

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王健

(51) Int. Cl.

C07C 231/02 (2006. 01)

C07C 233/05 (2006. 01)

(续)

(56) 对比文件

JP 昭 48-13935, 1973. 05. 01, 权利要求 1.

US 2005/0283011 A1, 2005. 12. 22, 第 17、26 段.

US 2005/0232956 A1, 2005. 10. 20, 全文.

US 2013108, 1935. 09. 03, 权利要求 1-10.

WO 99/02485 A1, 1999. 01. 21, 全文.

CN 1418239 A, 2003. 05. 14, 全文.

JAMES CASON et al. BRANCHED-CHAIN FATTY ACIDS. XIII. PREPARATION OF BRANCHED AND

NORMAL ACIDS FOR USE IN THE STUDY OF MELTING POINTS OF BINARY MIXTURES. COMPLETION OF THE METHYLOCTADECANOIC ACID SERIES. 《The Journal of Organic Chemistry》. 1950, 第 15 卷 (第 1 期), 第 139-147 页.

JAMES CASON et al. BRANCHED-CHAIN FATTY ACIDS. XII. SYNTHESIS IN THE METHYLOCTADECANOIC ACID SERIES. 《The Journal of Organic Chemistry》. 1950, 第 15 卷 (第 1 期), 第 135-138 页.

JAMES CASON et al. BRANCHED-CHAIN FATTY ACIDS. IX. SYNTHESIS OF ACIDS WITH SYMMETRICAL END-GROUPS. 《The Journal of Organic Chemistry》. 1949, 第 14 卷 (第 1 期), 第 137-146 页.

A. K. SCHNEIDER. THE SYNTHESIS OF SOME METAMATED FATTY ACIDS. 《J. Biol. Chem.》. 1942, 第 142 卷第 345-354.

DANIEL SWERN et al. Application of Urea Complexes in the Purification of Fatty Acids, Esters, and Alcohols II. Oleic Acid and Methyl Oleate From Olive Oil. 《Journal of The American Oil Chemists' Society》. 1952, 第 29 卷 (第 12 期), 第 614-615 页.

JAMES CASON et al. BRANCHED-CHAIN FATTY ACIDS. XI. LOCATION OF BRANCHING METHYL GROUPS NEAR CARBOXYL BY RATE STUDIES OF AMIDE HYDROLYSIS. 《The Journal of Organic Chemistry》. 1949, 第 14 卷 (第 1 期), 第 155-162 页. (续)

审查员 赵永江

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

滑爽剂和抗粘连剂

(57) 摘要

公开了一种新的支化饱和伯脂肪酸酰胺。应用领域是滑爽和 / 或抗粘连剂或脱膜剂。所述支化饱和伯脂肪酸酰胺具有式 R-CO-NH₂, 其中 R 是具有 11 到 23 个碳原子的饱和支化烃链, 其中至少 60% 重量的 R-CO-NH₂ 分子具有单烷基分支且少于 25% 重量的 R-CO-NH₂ 分子具有多烷基分支。

[转续页]

[接上页]

(51) Int. Cl.

C08K 5/205 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

(56) 对比文件

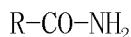
JAMES CASON et al. BRANCHED-CHAIN FATTY ACIDS. X. SYNTHESIS OF ACIDS WITH BRANCHING METHYL GROUPS NEAR THE CARBOXYL. 《The Journal of Organic Chemistry》. 1949, 第 14 卷 (第 1 期), 第 147-154 页.

JAMES CASON et al. BRANCHED - CHAIN FATTY ACIDS. XIV. LOCATION OF BRANCHING

METHYL GROUPS BY STUDY OF THE MELTING POINTS OF BINARY MIXTURES OF BRANCHED AND NORMAL ACIDS OR AMIDES. 《The Journal of Organic Chemistry》. 1950, 第 15 卷 (第 1 期), 第 148-158 页.

FRANKLIN S. PROUT et al. BRANCHED-CHAIN FATTY ACIDS. VIII. SYNTHESIS OF TWO ACIDS CONTAINING A 3-PENTYL SYMMETRICAL END-GROUPING. 《The Journal of Organic Chemistry》. 1949, 第 14 卷 (第 1 期), 第 132-136 页.

1. 式 I 所示的支化伯脂肪酸酰胺：



其中 R 是具有 11 到 23 个碳原子的饱和、支化烃链，其中至少 60% 重量的 R-CO-NH₂ 分子具有单烷基分支且少于 25% 重量的 R-CO-NH₂ 分子具有多烷基分支，其中单烷基分支包括甲基分支和乙基分支。

2. 根据权利要求 1 所述的支化伯脂肪酸酰胺，其中至少 70% 重量的 R-CO-NH₂ 分子具有单烷基分支。

3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的支化伯脂肪酸酰胺，其中少于 20% 重量的 R-CO-NH₂ 分子具有多烷基分支。

4. 根据上述任意权利要求所述的支化伯脂肪酸酰胺，其中 R 具有 13 到 23 个碳原子。

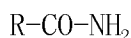
5. 根据上述任意权利要求所述的支化伯脂肪酸酰胺，其中所述单烷基分支包括丙基分支。

6. 根据上述任意权利要求所述的支化伯脂肪酸酰胺，其中所述单烷基分支是至少 80% 甲基。

7. 根据上述任意权利要求所述的支化伯脂肪酸酰胺，其中单烷基分支位于烃链 R 的中段。

8. 根据上述任意权利要求所述的支化伯脂肪酸酰胺，其具有不超过 2.8g 碘 / 100g 的碘值。

9. 式 I 所示的支化伯脂肪酸酰胺的制备方法：



其中 R 是具有 11 到 23 个碳原子的饱和、支化烃链，其中至少 60% 重量的 R-CO-NH₂ 分子具有单烷基分支且少于 25% 重量的 R-CO-NH₂ 分子具有多烷基分支，所述方法包括：

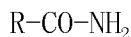
a) 精制式 R²COOH 所示饱和支化脂肪酸形成 RCOOH，其中 R² 具有 11 到 23 个碳原子；然后

b) 在催化剂的存在下 RCOOH 与氨进行酰胺化；然后

c) 纯化得到的式 I 所示的支化伯脂肪酸酰胺。

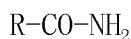
10. 根据权利要求 9 所述的方法，所述精制方法是利用尿素和低级醇的笼合作用。

11. 式 I 所示的支化伯脂肪酸酰胺的用途：



其中 R 是具有 11 到 23 个碳原子的饱和、支化烃链，其中至少 60% 重量的 R-CO-NH₂ 分子具有单烷基分支且少于 25% 重量的 R-CO-NH₂ 分子具有多烷基分支，在聚合物中作为滑爽和 / 或抗粘连剂。

12. 式 I 所示的支化伯脂肪酸酰胺的用途：



其中 R 是具有 11 到 23 个碳原子的饱和、支化烃链，其中至少 60% 重量的 R-CO-NH₂ 分子具有单烷基分支且少于 25% 重量的 R-CO-NH₂ 分子具有多烷基分支，在聚合物中作为脱膜剂。

13. 增加单层以及共挤出的聚烯烃薄膜滑爽以及减少粘连的方法，所述方法包括由聚合物组合物制造所述薄膜和片材，所述聚合物组合物包括式 I 所示的支化、伯脂肪酸酰胺：

$R-CO-NH_2$

其中 R 是具有 11 到 23 个碳原子的饱和、支化烃链,其中至少 60% 重量的 $R-CO-NH_2$ 分子具有单烷基分支且少于 25% 重量的 $R-CO-NH_2$ 分子具有多烷基分支。

14. 聚合物组合物,包括:

(A) 50 到 99.98% 重量的聚烯烃聚合物

(B) 0.02 到 3% 重量的式 I 所示的支化、伯脂肪酸酰胺:

$R-CO-NH_2$

其中 R 是具有 11 到 23 个碳原子的饱和、支化烃链,其中至少 60% 重量的 $R-CO-NH_2$ 分子具有单烷基分支且少于 25% 重量的 $R-CO-NH_2$ 分子具有多烷基分支。

15. 聚合物组合物,包括:

(A) 50 到 99.9% 重量的聚苯乙烯聚合物

(B) 0.1 到 3% 重量的式 I 所示的支化、伯脂肪酸酰胺:

$R-CO-NH_2$

其中 R 是具有 11 到 23 个碳原子的饱和、支化烃链,其中至少 60% 重量的 $R-CO-NH_2$ 分子具有单烷基分支且少于 25% 重量的 $R-CO-NH_2$ 分子具有多烷基分支。

滑爽剂和抗粘连剂

[0001] 本发明涉及新的支化的饱和伯脂肪酸酰胺及其用作滑爽剂和 / 或抗粘连剂的应用。

[0002] 在聚烯烃和相关共聚物膜的制备过程中,通常的做法是将滑爽剂放在聚合物组分中。聚烯烃薄膜或层的滑爽特征是一层在另一层上滑动的能力的量度且通常用薄膜摩擦系数表示。滑爽剂移动到聚合物膜的表面,并减少膜和在其上通过的辊子之间的摩擦系数,因此有利于膜的处理。而且,滑爽剂减少膜层之间的摩擦系数(当其卷到辊子内),因此有利于进一步处理中辊子的伸展。在制备的聚烯烃膜中,滑爽剂的存在有利于处理,如自动包装机。

[0003] 聚烯烃膜或层的粘连特征可定义为膜或层通过施用甚至轻微的压缩粘到其自身的趋势。如果膜具有粘连的高度趋势,那么在制备过程中粘到其自身的能力可引起膜变形和撕裂。通过添加细粒状有机添加剂如氧化硅可以减少粘连,但太高量添加剂的加入对膜的光学特性可能是有害的。

[0004] 脂肪酸酰胺在塑料工业上广泛地作为滑爽剂和 / 或抗粘连剂,用于聚烯烃和相关共聚物配方中。其通常来自于含 16 和 22 之间碳原子的脂肪族饱和 / 或不饱和脂肪酸。这些脂肪酸酰胺的实例通常属于下述种类中:

[0005] • 一般结构 $R-CO-NH_2$ 所示的伯脂肪酸酰胺(饱和和不饱和的),其中 R 是直链。单不饱和伯脂肪酸酰胺的实例包括衍生自直链不饱和酸的酰胺,例如芥酸酰胺和油酸酰胺。油酸酰胺的使用首先由 DuPont 在 1956 年在 US2770609 中进行专利保护。这些单不饱和直链伯脂肪酸酰胺仍通常优选商业化,因其通常在聚烯烃膜中使摩擦系数减小得更大,相对于其摩擦系数大于 0.5 的饱和对应物,摩擦系数小于 0.2。

[0006] 饱和伯脂肪酸酰胺的实例包括衍生自直链饱和酸的酰胺,例如硬脂酸酰胺和山嵛酸酰胺。实际上,硬脂酸酰胺自身与作为滑爽剂的单不饱和伯脂肪酸酰胺一起可优选用作抗粘连剂。US6846863A 公开了线性饱和脂肪酸的用途,特别是山嵛酸酰胺,在用于瓶子的聚乙烯螺丝帽中作为滑爽剂。

[0007] • 一般结构 $R-CO-NHR'$ 所示的仲脂肪酸酰胺,其中 R 和 R' 通常都是直链的。实例包括十八烷芥酸酰胺、油基棕榈酰胺、二十二碳烯基芥酸酰胺和十八烷硬脂酸酰胺。这些通常具有 0.3 和 0.5 之间的摩擦系数。这些酰胺在包装工业中更少程度上用作滑爽剂,特别对于中介滑爽应用,其需要控制迁移的速度。这些酰胺也在注塑工业中用作脱模剂。

[0008] • 在 1968 年提交的 JP48-13935 单一 JP 专利申请,公开了支化脂肪酸酰胺在聚酯膜中用作滑爽剂。这些酰胺具有 3 到 10 的碘值。没有直接公开这些酰胺的结构,但参考先前的 US 提交的 US6846863B2,表明其为通式 $R-CO-NHR'$ 所示的仲脂肪酸酰胺,R 和 R' 都是典型的支链。尤其地,R-CO- 衍生自 C18 支化单羧酸。C18 支化单羧酸是制备二聚 / 三聚酸时自然出现的不饱和油酸的聚合反应的副产物。在某些催化剂存在下,加热油酸制备二聚、三聚和更高级的聚合产物,但不是发生聚合,一部分的酸重排生成能通过蒸馏分离然后氢化的支化的单体脂肪酸。饱和支化单体脂肪酸是不同线性且主要为支化(单和多支化)的饱和酸的混合物,称作 C18 支化单羧酸或更通常为异硬脂酸。

[0009] 商业化的异硬脂酸,其制备公开于该 JP 申请中,一般为具有 14 到 22 个碳原子的单羧酸与具有 18 个碳原子的这些单羧酸的约三分之二的混合物。18 个碳原子的酸包括短的、主要为甲基以及部分乙基的侧链,从主要在链中段的主链支化,一般约为碳 9 位置,如从约碳 6 到约碳 12 位置。一般的商业异硬脂酸样品 (Prisorine 3505, 购自 Croda Europe Ltd) 的气相分析显示存在约 40% 单支化、具有 18 个碳原子的饱和脂肪酸,和约 31% 的多支化、具有 18 个碳原子的饱和脂肪酸。样品的核磁共振 (NMR) 分析显示 74% 的支化是甲基支化,12.2% 的支化是乙基支化和 9% 的支化是丙基支化。

[0010] • 饱和的双酰胺如亚乙基双硬脂酰胺,一般在聚氯乙烯 (PVC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 和乙撑双油酸酰胺中用作剥离剂,其高乙酸乙烯酯含量的乙烯-醋酸乙烯酯 (EVA) 共聚物中用作滑爽剂。

[0011] 同时毫无疑问地,选择滑爽剂的主要理由之一是基于其在聚合物中减少摩擦系数的能力,若干其它因素也能影响对于特定聚合物类型中滑爽剂的选择。这些包括减少摩擦系数的速度和摩擦系数减少的效果稳定性,聚合物的气味、味道和颜色以及聚合物中滑爽剂的热和氧化稳定性。

[0012] 不饱和伯脂肪酸酰胺,同时使摩擦系数的减少最大,由于双键的存在对于氧化更不稳定。它们也可包含少量多不饱和物,其加剧了氧化不稳定性。这些氧化作用令人不满意的效果已知包括聚合物颜色加深以及味道加重、滑爽特性的丧失和结块增加。

[0013] 本发明基于我们的发现,即某些新的饱和的支化伯脂肪酸酰胺在聚合物中的摩擦系数类似于衍生自其不饱和脂肪酸对应物的那些,但具有提高的氧化稳定性。

[0014] 本发明提供了式 I 所示的支化伯脂肪酸酰胺:

[0015] $R-CO-NH_2$

[0016] 其中 R 是具有 11 到 23 个碳原子的饱和支化烃链,其中至少 60% 重量的 $R-CO-NH_2$ 分子具有单烷基分支,且少于 25% 重量的 $R-CO-NH_2$ 分子具有多烷基分支。

[0017] R 优选是具有 13 到 23 个碳原子的饱和支化烃链,更优选 15 到 21 个,特别是 17 到 21 个碳原子。

[0018] 优选至少 70%,更优选至少 75%,特别是至少 80% 重量的 $R-CO-NH_2$ 分子具有单烷基分支。优选少于 20%,更优选少于 15% 和特别少于 10% 重量的 $R-CO-NH_2$ 分子具有多烷基分支。单烷基基团优选位于远离酰胺基的烃链中,更优选位于烃链的中部。

[0019] 单烷基分支可为甲基、乙基、丙基或其混合物。优选单烷基分支是至少 80% 的甲基,更优选为至少 90% 和特别是至少 95% 甲基。

[0020] 式 I 所示的支化伯脂肪酸酰胺可以衍生自相应支化的单脂肪酸 $RCOOH$ 、相应支化的酰氯 $RCOCl$ 、或相应支化的脂肪酸酯 $RCOOR'$ 的酰胺化,其中在每种情况下,R 如式 I 所定义。R' 一般是饱和烃链且可以与 R 相同或不同。R' 可以是直链或支链。优选式 I 的支化伯脂肪酸酰胺衍生自相应的支化单脂肪酸 $RCOOH$ 与氨在适当催化剂存在下进行的酰胺化。适当催化剂的实例包括丁基异丙基钛酸酯。通过该法制备的粗酰胺通过如薄膜蒸馏、重结晶如庚烷重结晶或溶剂洗涤如己烷洗涤进行纯化。

[0021] 优选式 I 所示的支化脂肪酸酰胺是完全饱和的。适合的支化伯脂肪酸酰胺的实例包括衍生自于异硬脂酸与氨反应的异硬脂酸酰胺,其中至少 60% 重量的异硬脂酸分子具有单烷基分支且少于 25% 重量的异硬脂酸分子具有多烷基分支,衍生自异山萘酸与氨反应的

异山萆酸酰胺,其中至少 60%重量的山萆酸分子具有单烷基分支且少于 25%重量的异山萆酸分子具有多烷基分支。式 I 的特别优选的支化伯脂肪酸酰胺衍生自异硬脂酸与氨的反应,其中至少 60%重量的异硬脂酸分子具有单烷基分支且少于 25%重量的异硬脂酸分子具有多烷基分支。

[0022] 对于相应的支化单羧酸,优选至少 70%,更特别至少 75%,特别是至少 80%重量的单羧酸分子具有单烷基分支。优选少于 20%,更优选少于 15%且更特别少于 10%的单羧酸分子具有多烷基分支。单烷基基团优选位于烃链的中部。对于支化单羧酸 RCOOH ,R 优选具有 13 到 23 个,更优选 15 到 21 个,特别是 17 到 21 个碳原子。

[0023] 饱和支化脂肪酸 RCOOH 可通过精制标准的商购得到的相应的饱和支化脂肪酸 R^2COOH 得到,其中 R^2 具有 11 到 23 个碳原子且一般 40%重量的 R^2COOH 分子具有单烷基分支,31%重量的 R^2COOH 分子具有多烷基分支(基于 GC 分析)。商购饱和支化脂肪酸 R^2COOH 优选是制备二聚/三聚酸时自然出现的相应的不饱和脂肪酸 R^3COOH 的聚合反应的副产物。加热自然出现的不饱和脂肪酸(其中 R^3 具有 11 到 23 个碳原子),在某些催化剂存在下制备二聚、三聚和更高级聚合产物。部分自然出现的不饱和脂肪酸重排产生支化单体脂肪酸(可通过蒸馏分离然后氢化),而不是发生聚合反应。饱和支化的单体脂肪酸产物 R^2COOH 是不同线性和主要为支化(单和多支化)的饱和酸的混合物。

[0024] 由 R^3COOH 生成 R^2COOH 的另一可能途径是利用沸石催化剂,例如小孔径镁碱沸石,其限制了二聚、三聚和更高级聚合产物的形成,有利于重排反应生成支化单体脂肪酸,其可以通过蒸馏分离然后氢化。

[0025] 得到饱和支化脂肪酸 R^2COOH 的其它途径,包括相应烯烃羰基化反应,然后将所得醛氧化。而且,特别是当 R^2 是 17 个碳原子的烃链时,一种商业化途径是相应 C9 醇到异硬脂醇的二聚,然后氧化生成相应的异硬脂酸。

[0026] 商购 R^2COOH 可通过各种方式进行精制,例如笼合作用、蒸馏、分步结晶以及色谱。一种优选的精制方法是利用尿素和低级醇的笼合作用。这种笼合精制方法可以下述方式进行。将商购的具有 12 到 24 个碳原子的未精制饱和支化脂肪酸溶于尿素和低级醇的混合物中,在 65-90°C 回流,特别是在 68-70°C 回流 1 到 2 小时。低级醇优选具有 1 到 4 个碳原子,特别优选的实例是甲醇和乙醇,因为随后从反应混合物中除去它们是容易的。具有 12 到 24 个碳原子的商购未精制饱和支化脂肪酸与尿素的重量比可以是 7 : 1 到 1 : 7,优选 5 : 1 到 1 : 5,更优选 5 : 1 到 1 : 1。尿素与低级醇的重量比可以是 1 : 1 到 1 : 25,优选从 1 : 3 到 1 : 15 且特别从 1 : 4 到 1 : 10。使回流中形成的清澈溶液冷却且冷冻,直到形成尿素笼合物结晶。尿素笼合物通过过滤或离心分离,并可以离析过滤物,条件是至少 60%重量的酸分子具有单烷基分支和少于 25%重量的酸分子具有多烷基分支。然而,其可在第二次笼合方法中与尿素和低级醇进一步混和,在 65-90°C 回流,特别是在 68-70°C 进一步回流 1 到 2 小时。该第二次笼合方法中尿素与低级醇的重量比可从 3 : 1 到 1 : 8,优选从 2 : 1 到 1 : 5,特别是从 2 : 1 到 1 : 2。在回流中形成的清澈溶液进行冷却并冷冻,直到形成第二尿素笼合物结晶。第二尿素笼合物被分离出来并可以放置于盐水溶液中,且在炉中加热直到所有的第二尿素笼合物已经溶解。具有 12 到 24 个碳原子的精制饱和支化脂肪酸(其中至少 60%重量的酸分子具有单烷基分支和少于 25%重量的酸分子具有多烷基分支),从盐水溶液中分离出来并可以离析。可选地,第二过滤物可与尿素混合,进行第

三次笼合反应,然后得到精制的具有 12 到 24 个碳原子的饱和支化脂肪酸,其中至少 60% 重量的酸分子具有单烷基分支和少于 25% 重量的酸分子具有多烷基分支。

[0027] 笼合反应也可以硫脲替代尿素进行。笼合反应也可在除去部分低级醇的情况下进行(一般通过蒸馏,在回流阶段中)。

[0028] 优选精制的饱和支化脂肪酸 RCOOH 中的 R 具有 13 到 23 个碳原子,更优选 15 到 21 个碳原子,特别是 17 到 21 个碳原子。实例包括精制的异硬脂酸和精制的异山萼酸。

[0029] 因此在发明的另一方面,式 I 的支化伯脂肪酸酰胺的制备方法:

[0030] R-CO-NH_2

[0031] 其中 R 是具有 11 到 23 个碳原子的饱和支化烃链,其中至少 60% 重量的 R-CO-NH_2 分子具有单烷基分支且少于 25% 重量的 R-CO-NH_2 分子具有多烷基分支,包括:

[0032] a) 精制式 R^2COOH 所示饱和支化脂肪酸形成 RCOOH , 其中 R^2 具有 11 到 23 个碳原子;然后

[0033] b) 在催化剂的存在下 RCOOH 与氨进行酰胺化;然后

[0034] c) 纯化得到的式 I 所示的支化伯脂肪酸酰胺。

[0035] 式 I 所示的支化伯脂肪酸酰胺具有不超过 2.8 的碘值,更优选不超过 2.5,甚至更优选不超过 2.1 且特别不超过 1.8g 碘/100g。

[0036] 已经发现式 I 所示的支化伯脂肪酸酰胺可在聚合物中用作滑爽和/或抗粘连剂。

[0037] 因此在本发明的另一方面,提供了式 I 所示的支化伯脂肪酸酰胺的用途:

[0038] R-CO-NH_2

[0039] 其中 R 是具有 11 到 23 个碳原子的饱和支化烃链,其中至少 60% 重量的 R-CO-NH_2 分子具有单烷基分支且少于 25% 重量的 R-CO-NH_2 分子具有多烷基分支,在聚合物中作为滑爽和/或抗粘连剂。

[0040] 在本发明的另一方面,提供了式 I 所示的支化伯脂肪酸酰胺的用途:

[0041] R-CO-NH_2

[0042] 其中 R 是具有 11 到 23 个碳原子的饱和支化烃链,其中至少 60% 重量的 R-CO-NH_2 分子具有单烷基分支且少于 25% 重量的 R-CO-NH_2 分子具有多烷基分支,在聚合物中作为脱膜剂。

[0043] 适合的聚合物包括烯烃聚合物组合物(均聚物和共聚物),用于薄膜和有型物体的制备。烯烃聚合物组合物包括乙烯均聚物和乙烯与一种或多种共聚单体的共聚物。适合的共聚单体实例包括乙酸乙烯酯、乙烯醇、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸及其混合物,其可以 0 到 50% 重量的水平与乙烯存在。本发明的聚乙烯一般具有从 0.875 到 0.96 g cm^{-3} 的密度。一般其特征在于具有 0.1g/10min 到 30g/10min 的熔体指数(根据 ASTM D1238 在 190°C 测量,在 2.16kg 的负载下)。适合的烯烃聚合物组合物也包括丙烯均聚物和丙烯与一种或多种共聚单体的共聚物。适合的共聚单体包括乙烯、1-丁烯和 1-己烯及其混合物,其可以 0 到 30% 重量的水平存在于无规和嵌段共聚物中。这些共聚物可以以高于 30% 重量的水平用于热塑性烯烃中。本发明的聚丙烯一般具有从 0.85 到 0.95 g cm^{-3} 的密度。一般其特征也在于具有 0.1g/10min 到 30g/10min 的熔体指数(在 230°C 测量,在 2.16kg 的负载下)。薄膜包括吹塑和流延薄膜以及单层和共挤出薄膜。有型物体包括制备有型物体的通常方法制备的物品,例如挤出、挤出吹模、挤出热成型和注塑。有型物体的实例包括闭合

物 (closures), 例如瓶的螺丝帽、瓶、容器、桶 / 罐、园艺用家具、汽车内部和机罩下组件、电子元件、燃料槽以及储槽。

[0044] 适合的聚合物也包括聚苯乙烯。适合类型的聚苯乙烯和具有共聚单体的聚苯乙烯包括高抗冲聚苯乙烯 (HIPS)、通用聚苯乙烯聚合物 (GPPS)、ABS 和苯乙烯丙烯腈 (SAN), 用于模制物品的制备。

[0045] 模制物品的实例包括食物容器和托盘、家具以及家用器皿、CD 盒、化妆品容器。本发明的支化伯脂肪酸酰胺在这样的苯乙烯物品的聚苯乙烯处理过程中可以作为滑爽剂以及脱膜助剂。

[0046] 其它适合的聚合物包括 PVC。物品的实例包括塑化和非塑化薄膜、片材、模制品和密封垫。

[0047] 优选的聚合物是烯烃聚合物组合物。更优选的聚合物是聚乙烯与聚丙烯的均聚物和共聚物。

[0048] 本发明的支化伯脂肪酸酰胺可直接加入到聚合物中, 在处理阶段、前混或通过母料包括。当直接加入到用于聚乙烯基薄膜的聚合物中时, 本发明的支化伯脂肪酸酰胺的百分数优选在 200 到 1500ppm 之间, 更优选 400 到 1000ppm 之间和特别是 500 到 800ppm 之间。当直接加入到用于聚丙烯基薄膜的聚合物中时 (有或没有共聚单体), 本发明的支化伯脂肪酸酰胺的百分数优选 500 到 3500ppm 之间, 更优选 1000 到 3000ppm 之间和特别是 1200 到 1800ppm。当直接加入到用于聚乙烯基和聚丙烯基模制品的聚合物中时, 本发明的支化伯脂肪酸酰胺的百分数优选 0.1 到 3% 重量之间, 更优选 0.2 到 1.5% 重量之间和特别是 0.2 到 0.9% 重量。

[0049] 本发明的支化伯脂肪酸酰胺作为滑爽和 / 或抗粘连剂的用途产生优选少于 0.50 的摩擦系数, 更优选少于 0.40 和特别少于 0.30。

[0050] 当本发明的支化伯脂肪酸酰胺用作脱膜剂时, 相对于没有脱膜剂存在的聚合物, 在聚合物中脱膜力减少优选至少 10%, 更优选至少 30% 和特别至少 50%。

[0051] 如果需要, 其它已知添加剂可存在于聚合物中, 如已知滑爽剂、其它抗粘连剂、抗静电剂、抗氧化剂、酸清除剂、颜料 / 色素、填料 / 增强剂、UV 吸收剂、光稳定剂、防雾剂、成核剂、非迁移滑爽添加剂如固体硅氧烷或交联聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)。

[0052] 已知的滑爽剂的实例包括饱和和不饱和酸的酰胺。具体的例子是芥酸酰胺。这些滑爽剂一般以 0.1 至 3% 重量的水平存在于聚合物中。

[0053] 另外的抗粘连剂的实例包括天然和合成硅石、碳酸钙。这些抗粘连剂一般以 500 到 5000ppm 的水平存在于聚合物中。

[0054] 抗静电剂实例包括甘油酯、乙氧化胺、烷酰胺和烷基磺酸钠。这些试剂一般以 0.05 到 3% 的水平存在于聚合物中。

[0055] 在本发明的另一方面中, 提供了增加聚烯烃薄膜 (单层和复合) 滑爽以及减少粘连的方法, 该方法包括由聚合物组合物制造所述薄膜和片材, 所述聚合物组合物包括式 I 所示的支化伯脂肪酸酰胺:

[0056] $R-CO-NH_2$

[0057] 其中 R 是具有 11 到 23 个碳原子的饱和支化烃链, 其中至少 60% 重量的 $R-CO-NH_2$ 分子具有单烷基分支且少于 25% 重量的 $R-CO-NH_2$ 分子具有多烷基分支。

[0058] 在本发明的另一方面中,提供了一种聚合物组合物,包括:

[0059] (A) 50 到 99.98% 重量的聚烯烃聚合物

[0060] (B) 式 I 所示的 0.02 到 3% 重量的支化伯脂肪酸酰胺:

[0061] $R-CO-NH_2$

[0062] 其中 R 是具有 11 到 23 个碳原子的饱和支化烃链,其中至少 60% 重量的 $R-CO-NH_2$ 分子具有单烷基分支且少于 25% 重量的 $R-CO-NH_2$ 分子具有多烷基分支。

[0063] 在本发明的另一方面中,提供了一种聚合物组合物,包括:

[0064] (A) 50 到 99.9% 重量的聚苯乙烯聚合物

[0065] (B) 式 I 所示的 0.1 到 3% 重量的支化伯脂肪酸酰胺:

[0066] $R-CO-NH_2$

[0067] 其中 R 是具有 11 到 23 个碳原子的饱和支化烃链,其中至少 60% 重量的酰胺分子具有单烷基分支且少于 25% 重量的酰胺分子具有多烷基分支。

[0068] 下述实施例说明本发明。所有份数以及百分数以重量计,如无另外说明。

[0069] 实施例 1

[0070] 异硬脂酸的制备,其中至少 60% 重量的酸分子具有单烷基分支且少于 25% 重量的酸分子具有多烷基分支,通过两步缩合反应。

[0071] 商购异硬脂酸 (500g, Prisorine 3505, 购自 Croda Europe Ltd) 和尿素颗粒 (500g) 在甲醇 (2500ml) 中回流 2 小时。溶液进行冷却并置于冰箱 ($\sim 4^{\circ}\text{C}$) 整夜 (~ 18 小时)。过滤形成的尿素晶体并置于盛有盐水溶液的锥形瓶中。将其放置于炉 (60°C) 中且偶尔搅拌直到所有的尿素溶解。所得脂肪材料用玻璃吸管吸到盐水的顶部并标记为 U1。

[0072] 尿素颗粒 (500g) 加入到滤液中并再次回流 2 小时,然后进行冷却且置于冰箱整夜。再次过滤形成的尿素晶体且如前所述将尿素溶解。所得脂肪材料标记为 U2。

[0073] 从滤液中除去甲醇且用热盐水溶液洗涤所得沉积物,除去剩余的尿素。所得脂肪材料标记为“过滤物”。利用硫酸钠或硫酸镁干燥所有三种组分。

[0074] 下述表 1 说明了每种组分的粗重和产率。

[0075] 表 1

[0076]

组分	以 g 计的重量	% 产率
U1	120	24
U2	88	18
过滤物	272	54
损失物	20	4

[0077] 下述表 2 示出了通过气相色谱 (GC) 分析确定的、在每种组分中标准商购异硬脂酸的每种主要成分的百分数。

[0078] 表 2

[0079]

组分	大概的 GC 面积 (%)		
	棕榈的	单烷基分支	多烷基分支
U1	24	51	2
U2	1	86	4
过滤物	2	5	65+
商购异硬脂酸(比较的)	7	40	31

[0080] 对于多烷基分支材料的百分数,不能确切知道多烷基分支材料是多少,也不知道其中多少是其它种类。引用的百分数是对肯定是多烷基分支材料的材料而言。

[0081] U2 是本发明精制的支化饱和单羧酸,其中至少 60%重量的酸分子具有单烷基分支且少于 25%重量的酸分子具有多烷基分支。

[0082] 实施例 2

[0083] 至少 60%重量的酰胺分子具有单烷基分支且少于 25%重量的酰胺分子具有多烷基分支的异硬脂酸酰胺的制备

[0084] 88.0g 的实施例 1 中的 U2 置于小型反应釜中,在轻微氮气压力下搅拌加热至 170℃。排空氮气并加入过量的 300psi 氨。定期地除去氨并按 4 1/2 小时的周期加入新鲜氨。测量酸值 (10.7mgKOH) 且小型反应釜冷却至 120℃。然后在小型反应釜中吹扫氮气且提取样品。通过两种不同的方式纯化样品。一份利用己烷洗涤并在室温干燥。另一份利用庚烷在冰箱中过夜重结晶。

[0085] 实施例 3

[0086] 根据实施例 2 所述制备异硬脂酸酰胺,除了通过薄膜蒸馏纯化产物,而不是己烷洗涤或庚烷重结晶,其滑爽特性在低密度聚乙烯 (LDPE) 薄膜中测量。

[0087] 在 Lupolen 2420H LDPE 中的 2%的异硬脂酰胺母料,在大约 180℃利用 Haake 双螺杆挤出机操作进行制备。比较用的 2%硬脂酰胺母料 (Crodamide™SRV)、2%芥酸酰胺 (Crodamide™ER) 和 2%的天然硅石母料也在 LDPE 中进行制备。吹塑薄膜以 35 μm 的规格进行制备,其包含 500ppm 滑爽剂,含有和不含 500ppm 天然硅石作为抗粘连剂。

[0088] 摩擦的静态和动态系数 (CoF) 根据 ASTM D1894 在数周的时间内进行测量。所得结果示于下述表 3 中。

[0089]

时间 (小时)	无添加 静态 CoF	无添加 动态 CoF	精制异 硬脂酸 酰胺静态 CoF	精制异 硬脂酸 酰胺动态 CoF	精制异 硬脂酸 酰胺 (含硅 石)静态 CoF	精制异 硬脂酸 酰胺 (含硅 石)动态 CoF	硬脂酸 酰胺 (比较 用)静态 CoF	硬脂酸 酰胺 (比较 用)动态 CoF	芥酸酰胺 (比较 用)静态 CoF	芥酸酰胺 (比较 用)动态 CoF
0.1	1.34	1.25	0.87	0.72	0.54	0.48	1.02	0.93	0.60	0.49
1	1.42	1.29	0.37	0.32	0.24	0.18	0.89	0.83	0.18	0.13
2	1.30	1.18	0.31	0.25	0.21	0.15	0.90	0.84	0.18	0.11
4	1.37	1.26	0.26	0.23	0.19	0.14	0.89	0.83	0.16	0.10
24	1.14	1.08	0.29	0.19	0.17	0.12	0.69	0.63	0.19	0.10
48	1.22	1.12	0.28	0.17	0.17	0.13	0.73	0.67	0.19	0.11
168	1.08	0.97	0.31	0.17	0.18	0.13	0.66	0.58	0.19	0.13
336	1.01	0.87	0.30	0.18	0.18	0.12	0.69	0.62	0.23	0.12
744	0.96	0.89	0.32	0.19	0.20	0.13	0.76	0.66	0.23	0.13
2232	1.16	1.07	0.34	0.22	0.26	0.18	0.71	0.61	0.25	0.14

[0090] 实施例 4

[0091] 根据实施例 2 所述制备异硬脂酸酰胺,除了通过薄膜蒸馏纯化产物,其滑爽特性在聚丙烯均聚物 (hPP) 和聚丙烯共聚物 (cPP) 中测量。

[0092] 在 hPP (Borealis HD204) 和另外的 cPP (RD208) 中的 2% 的异硬脂酸酰胺 (在实施例 2 中制备) 母料,在大约 180°C 利用 Haake 双螺杆挤出机进行制备。比较用的 2% 硬脂酸酰胺母料 (Crodamide™SRV)、2% 芥酸酰胺 (Crodamide™ER) 和 2% 的天然硅石母料也在 hPP 和 cPP 中进行制备。流延薄膜以 50 μm 的规格进行制备,其包含 1500ppm 滑爽剂,1500ppm 天然硅石作为抗粘连剂。

[0093] 摩擦的静态和动态系数 (CoF) 根据 ASTM D1894 改进版本在数周的时间内进行测量。所得结果示于下述表 4 和表 5 中。

[0094] 表 4

[0095]

时间 (小 时)	无添 加静 态 CoF	无添 加动 态 CoF	精制异 硬脂酸 酰胺 (含硅 石) 静 态 CoF	精制异 硬脂酸 酰胺 (含硅 石) 动 态 CoF	硅石 (比较 用) 静 态 CoF	硅石 (比较 用) 动 态 CoF	硬脂酸 酰胺 (含硅 石)(比 较用) 静态 CoF	硬脂酸 酰胺 (含硅 石)(比 较用) 动态 CoF	芥酸酰 胺(含 硅石) (比较 用) 静 态 CoF	芥酸酰 胺(含 硅石) (比较 用) 动 态 CoF
0.1	3.73	2.41	1.72	1.29	2.04	1.51	1.68	1.29	1.56	1.19
2	2.80	1.85	1.25	1.01	1.62	1.254	1.09	0.98	0.99	0.90
4	2.88	1.90	1.08	0.96	1.62	1.25	1.03	0.96	0.94	0.89
24	2.09	1.55	0.84	0.79	1.36	1.08	0.90	0.85	0.81	0.76
48	2.09	1.53	0.76	0.73	1.30	1.07	0.85	0.81	0.73	0.70
168	2.08	1.53	0.61	0.58	1.33	1.07	0.77	0.73	0.64	0.61
336	1.84	1.35	0.55	0.53	1.09	0.96	0.75	0.70	0.56	0.50
744	1.85	1.25	0.43	0.41	1.08	0.96	0.61	0.57	0.44	0.41

[0096] 表 5

[0097]

时间(小 时)	精制异硬 脂酸酰胺 (含硅石) 静态 CoF	精制异硬 脂酸酰胺 (含硅石) 动态 CoF	硅石(比 较用) 静 态 CoF	硅石(比 较用) 动 态 CoF	含硅石硬 脂酸酰胺 (比较用) 静态 CoF	含硅石硬 脂酸酰胺 (比较用) 动态 CoF	含硅石芥 酸酰胺 (比较用) 静态 CoF	含硅石芥 酸酰胺 (比较用) 动态 CoF
0.1			2.98	2.19	2.43	1.78		
4	0.84	0.80	1.78	1.42	1.28	1.21	1.07	1.01
24	0.60	0.57	1.71	1.39	1.19	1.11	0.92	0.87
48	0.48	0.45	1.63	1.34	1.08	1.01	0.80	0.76
168	0.33	0.28	1.63	1.30	0.90	0.85	0.58	0.55
336	0.30	0.25	1.35	1.18	0.70	0.62	0.46	0.43
744	0.28	0.21	1.35	1.22	0.62	0.59	0.31	0.25

[0098] 实施例 5

[0099] 在 PET 瓶上测量 GD4744 HDPE (可购自 LyondellBasell) 闭合物的扭矩施加和扭矩释放数据。

[0100] 将该瓶置于 UCP 扭矩测试器中。对于扭矩施加,将闭合物手动施加到瓶上,到它刚开始握紧。然后利用 RS 575-633 扭力扳手快速施加 5lbin 的扭矩。然后以恒定施加速率施加 90° 顺时针扭矩并保持 10 秒。然后读取施加到闭合物的最大扭矩的读数。

[0101] 然后,在 7 天后测量扭矩释放,通过利用扭力扳手除去闭合物进行测量,如同其被用手除去。然后记下在 UCP 扭矩测试仪上的最大扭矩读数。

[0102] 结果示于下述表 6 中。每个结果来自于十个值的平均值。

[0103] 表 6

[0104]

	平均扭矩应用 (lbin)	标准偏离	平均释放扭矩 (lbin)	标准偏离
无滑爽添加剂	15.9	1.20	5.8	1.64
2000ppm 精制异硬脂酸 酰胺(来自实施例 2)	15.1	0.69	5.2	1.64
2000ppm 山嵛酸酰胺	15.8	0.75	5.4	1.36

[0105] 实施例 6

[0106] 氧化稳定性测试

[0107] 氧化诱导时间测量

[0108] 实施例 2 中制备的 12 份 5g 异硬脂酸酰胺样品熔化并置于陪替氏培养皿中。将 10 份样品置于设为 120℃ 的恒温可控扇形炉中。另两份样品置于室温下作为对照。分别在 20、30、40、50 和 60 小时后从炉中取出两份样品。每份样品溶于 95ml 乙醇中,在 UV/VIS 光谱仪 (A1) 上测量在 420nm 的吸光度。在 420nm 记录乙醇自身的吸光度 (A2)。每份样品的吸光度计算为 A1-A2。将每对样品的平均吸光度相对于时间以及在发现 420nm 处的吸光度显著增加的点测定的氧化诱导时间绘图。

[0109] 该试验接着利用 12 份两种商购油酸酰胺产品 (Crodamide ER 和 Crodamide VRX) 进行重复。

[0110] 所得结果示于表 7 中。

[0111] 表 7

[0112]

时间 (hrs)	在 420nm 的吸光度		
	异硬脂酸酰胺	Crodamide ER	Crodamide VRX
0	0.004	0.007	0.002
16	0.009	0.035	0.004
24	0.018	0.222	0.014
48	0.016	0.697	0.098
72	0.018	1.343	1.165
96	0.027	1.428	1.487

[0113] 数据清晰地表明,本发明的产物比常用的商购不饱和酰胺具有高得多的氧化稳定性。

[0114] 实施例 7

[0115] 通过单阶段笼合工艺制备异硬脂酸,其中至少 60%重量的酸分子具有单烷基分支和少于 25%重量的酸分子具有多烷基分支。

[0116] 商购异硬脂酸 (300g) 和尿素颗粒 (500g) 在工业甲基化酒精 (770g, 95/5wt, 与水的混合物) 中回流 1 小时。所述溶液冷却到 20℃。过滤掉形成的结晶且置于盛有 2% 的盐水溶液的锥形瓶中。排干水层,通过加入另外的盐水溶液并排干水层重复该工艺。发现所得精制脂肪酸的 69.3%重量的酸分子具有单烷基分支。

[0117] 实施例 8

[0118] 利用实施例 2 描述的方法,将实施例 7 的精制脂肪酸转化为相应的精制脂肪酸酰胺。

[0119] 实施例 9

[0120] 对于具有不同%水平的单甲基支化的各种酰胺,在 LDPE 中具有 750ppm 酰胺,在 3000hrs 范围测量动态摩擦系数。所得结果示于表 8 并清晰地示出,当单甲基支化的%水平增加时,动态摩擦系数显著减小。

[0121] 表 8

[0122]

在精制酰胺中的单甲基支化%	以小时计的时间								
	0.1	1	2	4	24	48	168	336	2190
	动态摩擦系数								
无酰胺	1.096	1.131	1.109	1.089	1.024	1.050	0.942	1.039	0.897
42.7 (比较用)	0.959	0.530	0.424	0.361	0.349	0.361	0.365	0.309	0.332
62.3	0.741	0.366	0.315	0.282	0.270	0.260	0.236	0.249	0.246
72.0	0.633	0.344	0.249	0.203	0.200	0.174	0.196	0.156	0.179
80.6	0.599	0.310	0.246	0.205	0.218	0.204	0.151	0.163	0.160

[0123] 实施例 10

[0124] 具有不同水平%单甲基支化的各种酰胺的颜色稳定性按如下方式测量。每种酰胺的样品置于 LICO 管中且置于 120°C 炉中。管在不同的时间从炉中取出,直到 80 小时,利用 LICO 色度计测量其颜色。所得结果示于表 9 中。

[0125] 表 9

[0126]

在精制酰胺中的单甲基支化%	以小时计的时间							
	0	7	24	31	48	55	72	79
	以 G 计的颜色改变							
42.7 (比较用)	0	0.9	2.0	2.4	3.1	3.3	3.8	3.9
62.3	0	0.3	1.1	1.6	2.7	2.9	3.7	4.0
72.0	0	0.2	0.8	1.2	1.9	2.1	2.8	3.1
80.6	0	0.1	0.5	0.7	1.5	1.7	2.5	2.9
芥酸酰胺 (比较用)	0	0.8	2.5	2.4	3.5	3.9	4.8	5.2
山嵛酸酰胺 (比较用)	0	1.1	2.2	3.6	3.6	3.7	4.3	4.6

[0127] 从表 9 中的数据清晰地看出,本发明的精制酰胺相对于比较用的产品具有增加的稳定性。

[0128] 实施例 11

[0129] 对于各种精制脂肪酸测量碘值,每 100g 的 g 碘。所得结果示于表 10 中。

[0130] 表 10

[0131]

在精制脂肪酸中的单甲基 支化%	如何制备精制脂肪酸	碘值(g I ₂ /100g)
62.3	用 8000g 商购异硬脂酸、8000g 甲醇和 1600g 尿素颗粒, 两阶段笼合	1.53
72.0	用 8000g 商购异硬脂酸、8000g 甲醇和 1600g 尿素颗粒, 两阶段笼合	0.67
80.6	用 752g 商购异硬脂酸、750ml 甲醇和 150.1g 尿素, 两阶段笼合	0.90
>85	用 500g 商购异硬脂酸、500g 尿素和 2500ml 甲醇, 两阶段笼合	0.35

[0132] 所有精制的酸以及由此得到的本发明所有精制的酰胺具有的碘值远低于 JP 现有技术 JP48-13935 中的碘值(在 3 和 10 之间)。