



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89100412.2

[51] Int. Cl.

C08L 29/12

[43] 公开日 1989年10月25日

[22] 申请日 89.1.21

[30] 优先权

[32] 88.1.27 [33] GB [31] 8801756

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 约翰斯·雷普·马利·西里尔

德克·安德连·布格 约翰·马利·贝

恩 安托尼·奥格斯蒂 诺斯·布略吉

斯 弗兰西斯科·克里斯蒂

恩·格罗恩兰德

[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 戴真秀

C08K 5/56

说明书页数: 10 附图页数:

[54] 发明名称 聚酯共聚物组合物

[57] 摘要

一种含有大量的一氧化碳和烯属不饱和化合物的交替共聚物和少量的至少一种添加剂的聚酯聚合物组合物,所述的添加剂选自(a)含有5~10个碳原子并且是任选含有C₁₋₄烷基的N-单取代的或N,N-二取代的单羧酸或多羧酸的酰胺,和(b)分子式为Al(OX)₃的铝化合物,其中X代表氢原子或C₁₋₄烷基。

权 利 要 求 书

1. 一种含有大量的一氧化碳和烯属不饱和化合物的交替共聚物和少量的至少一种添加剂的聚酮聚合物组合物, 其特征在于添加剂选自 (a) 含有 5 ~ 30 个碳原子并且是任选用含有 $C_1 - 4$ 烷基进行 N-单取代的或 N, N-双取代的单或多羧酸的酰胺, 和 (b) 分子式为 $Al(OX)_3$ 的铝化合物, 其中 X 代表氢原子或 $C_1 - 4$ 烷基。

2. 根据权利要求 1 的组合物, 其特征在于该组合物含有 0.01 ~ 3.0% (重量) 的添加剂。

3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于该酰胺的通式为 $R^1 - C(=O) - NR^2R^3$, 其中 R^1 是可任意被 5 ~ 27 个碳原子取代的羟基, 并且 R^2 和 R^3 各是氢原子或有 1 ~ 4 个碳原子的烷基。

4. 根据权利要求 3 的组合物, 其特征在于 R^1 是选自可被任意取代的含有 10 ~ 27 个碳原子的脂肪族基和可被任意取代的苯基。

5. 根据权利要求 4 的组合物, 其特征在于 R^1 是烷基或烯属不饱和羟基。

6. 根据权利要求 5 的组合物, 其特征在于 R^1 代表分子式为 $H - (CH_2)_x - CH=CH - (CH_2)_y -$ 或分子式为 $H - (CH_2)_{x+y+2} -$ 的基团, x 和 y 的总和为 8 ~ 25。

7. 根据权利要求 3 ~ 6 的任一权利要求的组合物, 其特征在于 R^2 和 R^3 是氢。

8. 根据权利要求 1 ~ 7 的任一权利要求的组合物, 其特征在于铝化合物包括分子式为 $Al(OH)_3$ 的氢氧化铝。

9. 根据权利要求1~7的任一权利要求的组合物, 其特征在于铝化合物包括分子式为 $Al(C_2H_5O)_3$ 的异丙醇铝。

10. 根据权利要求8或9的组合物, 其特征在于该组合物包括作为附加添加剂的芳香胺, 例如双(7-苯基-对-枯烯基)胺。

11. 根据权利要求1~10的任一权利要求的组合物, 其特征在于该组合物包括至少一种酰胺和一种铝化合物。

12. 根据权利要求1~11的任一权利要求的组合物, 其特征在于该组合物包括一种作为附加添加剂的一种空间位阻酚化合物。

13. 根据权利要求12的组合物, 其特征在于空间位阻酚化合物选自2,5-二烷基酚, 直链醇和一个羟基、烷基苯基取代的羧酸的酯类, 聚亚氧烷基乙二醇和一个羟基、烷基苯基取代的羧酸的二酯类, 1,2-双(乙酰基)肼, 其中乙酰基含有一个羟基、烷基苯基的取代基, 以及选自 α -N、 ω -N-双(乙酰基)二胺, 其中乙酰基含有一个羟基、烷基苯基的取代基。

14. 根据权利要求1~13的任一权利要求的组合物, 其特征在于该组合物包括作为共聚物的一种一氧化碳和乙烯的共聚物。

15. 根据权利要求1~13的任一权利要求的组合物, 其特征在于该组合物包括作为共聚物的一种一氧化碳、乙烯和丙烯的共聚物。

16. 根据权利要求3的组合物, 其特征在于该组合物含有0.01~3.0%(重量)的分子式为 $R^1-C(=O)-NR^2R^3$ 的添加剂, 其中 R^1 是可被任意取代的含有12~26碳原子的羟基。

聚酮共聚物组合物

本发明涉及含有某些添加剂的聚酮共聚物组合物。相应共聚物的特点是有一个 $(A-CD)_n$ 交替结构，其中的单元A位于一氧化碳(CD)单元的左右两边。单元A是由烯属不饱和化合物衍生得到的单元。术语“共聚物”包括三元共聚物，其中存在着不同的单元A。适宜三元共聚物的参考例子是由乙烯、一氧化碳和丙烯或丁烯共聚合而成的共聚物。产生单元A的其它适宜单体是如苯乙烯、丁烯、辛烯和丙烯酸酯。

有关交替共聚物和它们的制备方法已为公众所知，参见美国专利US-A 3, 694, 412, EP-A 1 219 65和EP-A 1 810 14。尽管这些共聚物具有引人注意的物理和机械性能，例如，屈能应力，抗张强度、冲击强度和弯曲模量，但它们的加工性能仍有待改进。

特性粘度、或特性粘数(LVN)在2.0分升/克以上(在60℃的间甲酚中测量)的共聚物的挤出受到不良溶体流动的不利影响。这个问题需要解决，因为具有高LVN的共聚物具有较好的物理性能，并且非常适合作为纤维材料和工程热塑性塑料。尤其是作为纤维应用(即包括聚酮的加强纤维组合物)时，熔体挤出是一个关键步骤，即使对低LVN的共聚物也是如此。

现已发现上述聚酮的溶体流动性能可通过掺入某些添加剂得到改善，所述的添加剂选自酸酰胺类和铝-氧化合物。虽有较小的内

摩擦，即轻微的局部生热和聚合物的降解，但较佳的溶体流动性能使得加工（例如挤出）更易于进行。此外，还发现某些添加剂当与上述添加剂结合使用时表现了协同作用，另外一些添加剂本身是已知的用于其它聚合物的抗氧化剂，当与前面首先提到的酰胺类或铝-氧化合物结合使用时同样可作为溶体流动改进剂。

因此，本发明涉及一种含有大量的一氧化碳和烯属不饱和化合物的交替共聚物和少量的至少一种添加剂的新颖聚酮聚合物组合物其特征在于添加剂选自：（a）含有5—30个碳原子并且是任选用 C_1 — 4 烷基的N—单取代或N，N—二取代的单羧酸或多羧酸的酰胺，和（b）分子式为 $AL(OX)_3$ 的铝化合物，其中X代表氢原子或 C_1 — 4 烷基。

术语“少量的”表示对于本领域的技术人员来说是清楚的。为了达到合格的性能，通常无需使用过量的添加剂。所用添加剂的合适量为0.01—5.0%（重量），尤以0.01—3.0%（重量）为宜。重量百分数是指以组合物的总重量为基准的熔体流动改进添加剂的总重量。

可以使用的酸酰胺是各种各样的单或多羧酸的酰胺，尤其是二羧酸的酰胺，因此适宜酰胺的例子是二羧酸例如琥珀酸、马来酸或对苯二酸的双酰胺，但优选的酰胺是具有较长碳链的脂肪族单元酸的酰胺。然而，苯甲酰胺及其衍生物同样能得到良好的结果。因此优选的酸酰胺具有如下通式 $R' - C(=O) - NR^2 R^3$ ，其中 R' 是可任选的具有5—27个碳原子的取代的烃基， R^2 和 R^3 分别是氢原子或1—4个碳原子的烷基。一般说 R' 选自任选的含有10—27个碳原子的取代的脂肪族基和可任选的取代的苯基，特

别优选的 R' 是烷基或烯属不饱和烃基，例如亚油酸酰胺。更优选的 R' 是由化学式为 $H-(CH_2)_x-CH=CH-(CH_2)_y-$ 或化学式为 $H-(CH_2)_{x+y+2}$ 表示的基团，其中 x 和 y 的总和为 8—25。

最后一类酰胺的适宜例子是不饱和烷基酰胺，例如油酸酰胺 ($x+y=7$)，特别是芥酸酰胺 ($x=8$ 和 $y=11$)，或饱和的烷基酰胺例如月桂酸酰胺 ($x+y=9$)；肉豆蔻基酰胺 ($x+y=11$)，棕榈基酰胺 ($x+y=13$)、硬脂酰胺 ($x+y=15$) 或褐煤酸酰胺 ($x+y=25$)。

最优选的添加剂是通式中 R^2 和 R^3 为氢原子或甲基的那些添加剂，尤其是通式中 R^2 和 R^3 均为氢的那些添加剂。

适合于本发明的组合物中的铝化合物即可是分子式为 $Al(OH)_3$ 的氢氧化铝，可用它的各种已知的形式，例如有或无结晶水型，干燥型或凝胶型，与其它铝氧化物例如天然勃姆石或水铝石或（水合）三氧化物相混合的铝化合物；又可是分子式为 $Al(OR)_3$ 的醇盐化合物，例如，乙醇铝、丙醇铝或异丙醇铝。

特别适宜的氢氧化物还可称为天然三羟铝石，具有 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 的分子式（该分子式可以认为是 $2Al(OH)_3$ 分子）。具有相同分子式的天然三水铝矿或水铝氧同样可以使用。另一个非常适宜的化合物是分子式为 $Al(OC_3H_7)_3$ 的异丙醇铝，尤其是可加工时间缩短到约 15 分钟之内，加工时间较长有时候使组合物失去稳定。

业已发现当使用铝化合物作为熔体流动改进剂时，可通过共同添加本身为抗氧剂的芳香胺，例如双（7-苯基-1-萘基）胺

来获得意想不到的协同效应。其它适宜的芳香胺在EP-88, 200742 (还未公开) 的申请中有叙述。

此外, 还发现当本发明的熔体流动改进添加剂加入之后, 再添加少量的例如0.01-3.0 (重量) 的抗氧化剂添加剂一般可以获得非常有利的结果。并发现非常适宜的抗氧化剂添加剂是空间位阻酚化合物, 它可以从市场上买到, 例如注册商标为“Irganox”或“Iono1”的抗氧化剂。优选的空间位阻酚化合物选自2, 5-二烷基酚; 选自直链醇和一个羟基、烷基苯基取代的羧酸的酯类; 选自聚亚氧烷基乙二醇和一个羟基、烷基苯基取代的羧酸的二酯类; 选自1, 2-双(乙酰基) 肼, 其中乙酰基含有一个羟基, 烷基苯基取代基; 以及选自 α -N、 ω -N-双(乙酰基) 二胺, 其中乙酰基含有一个羟基、烷基苯基取代基。

优选的共聚物是LVN至少为1.4分升/克的这些共聚物, 较好的是LVN至少为2.1分升/克的共聚物。其它的优选的共聚物是CO/乙烯共聚物和乙烯/CO/丙烯三元共聚物。

本发明的组合物能够加工成各种工业制品, 例如, 用常规加工技术如熔体纺丝, 挤压以及复合压出, 注塑法和压缩模塑法加工成具有复杂形状的纤维、薄膜、层压制品、内胎、管道和制品。

本发明中使用的添加剂不仅改进了有关的CO/烯烃共聚物和三元共聚物的流动性, 而且还使共聚物和三元共聚物在熔体加工期间聚合物降解的倾向变得更小。两种改进都是意想不到的。

因此, 使在本发明以前难于加工的某些类型的聚酮变得可加工。

实施例1

将含有LVN为1.8分升/克和晶体熔点为226℃的乙

烯／丙烯／一氧化碳共聚物（并且是热稳定的）与 0．3％（重量）的 2，5－二－叔丁基－4－甲基苯酚和 0．6％（重量）的 3－（3，5－二－叔丁基－4－羟苯基）丙酸正十八烷酯的混合物的共聚物组合物在 240℃ 时加 5．00 kg 负荷通过具有 2．096 毫米直径模孔的压出板压出。随着机筒内（内机筒直径为 9．55 毫米）活塞位置的变化，组合物在机筒内的停留时间也随之改变。熔体流动指数（MFI）与相对的停留时间列在下表中。对照组合物（a）和本发明的组合物（b）分别含有 0 和 0．1％（重量）的芥酸酰胺。

表 1					
停留时间 (分)					
8		10		12	
a	b	a	b	a	b
MFI					
(克／10分)					
2．2	7．9	1．7	5．8	1．4	3．9

实施例 2

用工业的 L／D 28，螺杆直径为 0．6 米的双螺杆挤出机进行挤出试验，该挤出机包含有填塞物进料器和排出段。

将具有晶体熔点为 218℃，LVW 为 2．27 分升／克，堆积密度为 122 千克／米³ 的参比的乙烯／CO／丙烯三元共聚物组合物在无本发明添加剂的情况下进行挤出。挤出机的压出板被堵塞并在几分钟内成块状。进一步的挤出是不可能的。

将具有晶体熔点为 212℃，LVN 为 2．12 分升／克，堆积密度为 77 千克／米³ 的乙烯／CO／丙烯三元共聚物组合物在

含有 0 . 1 % (重量) 芥酸酰胺情况下挤出。挤出持续 2 个多小时，未出现任何问题。这就清楚地说明含有芥酸酰胺添加剂的组合物试样与没有这种添加剂的组合物试样相比其熔体流动得到了显著改善。

实施例 3

将具有 L V N 为 1 . 4 分升 / 克 (在 6 0 ° C 间甲酚中测得) ，晶体熔点为 2 2 0 ° C ，堆积密度为 1 1 0 克 / 毫升的含有乙烯、丙烯和一氧化碳聚酮三元共聚物放在短程螺杆挤出机 (Short screw extruder) 上挤成颗粒。用与实施例 1 相同的方法制备含有各种酰胺的试样，也就是，用滚筒混合器，在低速下运转 6 小时来完成。使用工业转矩流变仪在标准条件下 (如同实施例 1) 测定熔体稳定性，其结果表示在表 2 中。

表 2

添加剂	初始熔体 转矩	最大转矩	到最大转 矩时间
% (重量)	(Nm)	(Nm)	(分)
无	4 . 7	3 2 . 2	1 0
双倍	4 . 5	3 0 . 7	1 3
(-duplo-)			
芥酸酰胺 (0 . 5)	3 . 9	2 5 . 6	4 5
双倍	3 . 7	2 3 . 1	5 5
(-duplo-)			
芥酸酰胺 (1 . 0)	4 . 1	?	> 1 2 0
双倍	4 . 0	?	> 1 2 0
(-duplo-)			

三倍	3 . 8	?	> 1 2 0
----	-------	---	---------

(-triplo-)

月桂酸酰胺 (1 . 0)	3 . 3	2 2 . 0	1 0 0
-----------------	-------	---------	-------

双倍	3 . 3	1 9 . 2	1 0 0
----	-------	---------	-------

(-duplo-)

硬脂酰胺 (0 . 5)	3 . 3	2 6 . 2	2 6
----------------	-------	---------	-----

双倍	3 . 2	2 8 . 1	2 4
----	-------	---------	-----

(-duplo-)

硬脂酰胺 (1 . 0)	2 . 2	?	> 1 0 0
----------------	-------	---	---------

双倍	2 . 8	1 6 . 0	2 0 0
----	-------	---------	-------

(-duplo-)

苯甲酰胺 (1 . 0)	3 . 9	2 5 . 0	1 1 0
----------------	-------	---------	-------

双倍	4 . 6	2 4 . 0	1 2 0
----	-------	---------	-------

(-duplo-)

本发明的几个试样的最大转矩没有给出，每个试样的大多数试验只持续 1 2 0 分钟。在观察到交联出现的最初迹象的时间时，观察到类似的趋势作为最大转矩时间。观察到所有酰胺都可以作为稳定剂，并且使用约 1 % (重量) 的浓度显然可得到可接受的结果。

实施例 4

使用铝基添加剂，也可与酰胺类结合一起使用，重复实施例 3 的试验，试验结果列在表 3 中。

表 3

添加剂	初始转矩	最大转矩	到开始交联的时间	到最大转矩的时间
% (重量)	(Nm)	(Nm)	(分)	(分)
无	4.6	3.2	3	1.2
三羟铝石 (0.2)	1.9	2.1	1.0	2.0.0
硬脂酰胺 (0.5)	3.0	2.7	3	2.6
硬脂酰胺/三羟铝石 (0.2/0.2)	2.8	2.2	> 5	2.7.0

可以看出加工聚合物的时间可以从 1.2 分钟 (未使用添加剂) 分别延长到 2.6 或 2.0.0 分钟 (使用单一添加剂) 和 2.7.0 分钟 (使用相结合的添加剂)。特别是后者, 协同结果是意想不到的。

实施例 5

将由乙烯/丙烯/CO 三元共聚物开始制备一些组合物, 该共聚物的 LVN 为 2.85 分升/克 (在 60 °C 间甲酚中测得), 堆积密度为 0.290 克/毫升, 熔点为 213 °C。它们的配方表示在下面表 4 中。

表 4

试样	a*	b*	A	B	C	D	E	F
% (重量)								
三羟铝石	--	--	--	1.5	1.5	1.5	--	--
异丙醇铝	--	--	--	--	--	--	0.3	0\3
"MD 1024"	0.7	0.7	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
"245"		--	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65

“445” -- -- 0.4 -- 0.4 0.4 -- 0.4

*试样 a 在挤出前干燥，试样 b 则没有干燥。

在这些组合物中，“MD 1024”代表1，2-双(3-4-羟基-3，5-二-叔丁基苯基)丙醇基)肼；“245”代表三(氧乙烯基)1，2-亚乙基二醇和3-(4-羟基-3-甲基-5-叔丁基苯基)丙酸的二醇，“445”代表双(7-苯基-对-一枯烯基)酰胺。这些添加剂通常悬浮在甲醇中(即每10千克三元共聚物为5-7千克甲醇)，然后加入到聚酮中，随后在60℃下干燥约16小时。试样C和D之间的区别在于悬浮的添加剂中甲醇的量，在添加到三元共聚物之前的量是：每10千克三元共聚物中分别含有5千克和7千克甲醇。

从试样A-F的分析表明所有添加剂的量比预期的要小，这可能是由于在添加剂的混合期间有滤液损失的原因。

表 5

实际组合物

试样	A	B	C	D	E	F
% (重量)						
三羟铝石	--	0.702	0.3	0.234	--	--
异丙醇铝	--	--	--	--	0.255	0.2025
“MD 1024”	0.22	0.21	0.26	0.23	0.31	0.30
“245”	0.22	0.24	0.26	0.27	0.27	0.25
“445”	0.20	--	0.21	0.21	--	0.21

对每个试样的熔体流动性能、粘度行为等进行试验。试样的熔体指数使用如实施例1的标准方法评价。其结果列在下面表6中。

表 6

试样	a	b	A	B	C	D	E	F
粘度 (KPa·S)	8.1	9.2	4.1	3.8	3.3	3.5	4.3	4.5
熔点 (℃)	272	265	267	269	267	274	267	267
在240℃时 初始MI (克/10分)	--	--	1.3	1.8	1.9	1.9	2.1	1.9
在260℃时初 始MI (克/10分)	--	--	1.8	3.0	2.6	4.1	2.5	3.0
在280℃时初 始MI (克/10分)	--	--	2.0	5.2	5.6	8.1	3.6	5.5
弯曲模量 (ASTM D790, GPa)	--	--	1.62	1.59	1.57	1.62	1.74	1.69
挤出性能 (目视)	--1	--2	0	-0.5	+1	+1	0	+1

*评价熔体断裂和堵塞性能的程度，其中-2表示很坏，+1表示很好。