(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101925637 B
(45)授权公告日 2012.11.21

(21)申请号 200980102737.1
(22)申请日 2009.01.20
(30)优先权数据
08150491.2 2008.01.22 EP
(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.07.21
(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2009/050573 2009.01.20
(87)PCT申请的公布数据
WO2009/092698 DE 2009.07.30
(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港
(72)发明人 K·沙拉瓦南 J·艾斯曼
L·赫雷拉塔沃阿达 R·安德里克
(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
代理人 钟守期 唐铁军
(51)Int.Cl.
C08J 3/20(2006.01)

(56)对比文件
CN 1902279 A,2007.01.24, 权利要求 1-26.
CN 1692950 A,2005.11.09, 权利要求 1-22.
CN 1051046 A,1991.05.01, 权利要求 1-6.

审查员 胡新亮

权利要求书 2 页 说明书 16 页

(54)发明名称

经涂覆的聚甲醛

(57)摘要

含有至少一种聚甲醛均聚物或共聚物A)和任选地其他添加剂B)的经涂覆的聚甲醛模制品，所述模制品的表面涂有至少一种粘合剂C)和一种甲醛清除剂D)，其特征在于，聚环氧烷C_1或聚乙烯酯C_2或者由C_1和C_2组成的接枝聚合物C_3或其混合物用作粘合剂C)，并且至少一种酰肼化合物用作甲醛清除剂D)。

CN 101925637 B

1. 一种经涂覆的聚甲醛模制品，其含有至少一种聚甲醛均聚物或共聚物 A) 和——如果合适——其他添加剂 B)，该模制品的表面涂有至少一种粘合剂 C) 和一种甲醛清除剂 D)，其中所用粘合剂 C) 含有一种由聚环氧烷 C_1 和由聚乙烯酯 C_2 组成的接枝聚合物 C_3，并且所用甲醛清除剂 D) 含有至少一种酰肼化合物，其中所述接枝聚合物 C_3 具有如下组成的结构

a) 20-70 重量％的水溶性聚环氧烷，和

b) 30-80 重量％的聚乙烯基酯组分，该酯由以下物质共聚而形成

b1) 70-100 重量％乙酸乙烯酯和 / 或丙酸乙烯酯，和

b2) 0-30 重量％的其他烯键式不饱和单体；所述其他添加剂 B) 为

滑石，

聚酰胺，

碱土金属硅酸盐和碱土金属甘油磷酸盐，

饱和脂族羧酸的酯或酰胺，

由醇和由环氧乙烷得到的醚，

非极性聚丙烯蜡，

成核剂，

填充剂，

抗冲改性聚合物，

阻燃剂，

增塑剂，

偶联剂，

染料和颜料，

不同于 D) 的其他甲醛清除剂，

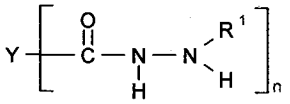
抗氧化剂。

2. 权利要求 1 的经涂覆的聚甲醛模制品，其中所述其他甲醛清除剂为沸石或聚乙烯亚胺或三聚氰胺 - 甲醛缩合物。

3. 权利要求 1 的经涂覆的聚甲醛模制品，其包括碎片、丸、粉末、珠粒、透镜状颗粒或其混合形式。

4. 权利要求 3 的经涂覆的聚甲醛模制品，其中所述粉末为一种超细粉末。

5. 权利要求 1-4 之一的经涂覆的聚甲醛模制品，其中甲醛清除剂 D) 为以下通式的酰肼化合物



其中，n ＝ 1 或 2

R^1 ＝ H 或一个具有 5-6 个碳原子的芳族部分

Y ＝一个具有 2-30 个碳原子的烷基部分、或一个具有 5-8 个碳原子的芳族部分、或者一个氨基或酰肼基团 $-NH-NH_2$，其中所述烷基部分或芳族部分，如果合适，含有氧基、氨基、硫基、氮基或酰肼基作为取代基。

6. 权利要求 1 的经涂覆的聚甲醛模制品，其中使用脂族或芳族二酰肼 D) 或其混合物。

7. 权利要求 1 的经涂覆的聚甲醛模制品，其中所用粘合剂 C) 含有由 C_1 和 C_2 组成的接枝聚合物 C_3，并且其结构组成如下：

a) 20-70 重量％的水溶性聚环氧乙烷，和

b) 30-80 重量％的聚乙烯基酯组分，该酯由以下物质共聚而形成

b1) 70-100 重量％乙酸乙烯酯和 / 或丙酸乙烯酯，和

b2) 0-30 重量％的其他烯键式不饱和单体。

8. 一种制备权利要求 1 的经涂覆的聚甲醛模制品的方法，该方法包括预先由组分 C) 和 D) 制备一种分散系，然后将其涂于聚甲醛模制品上，并干燥该物质。

9. 权利要求 8 的方法，其中所述分散系为一种溶液。

10. 权利要求 8 的方法，其中所述分散系为一种乳液。

11. 权利要求 8 的方法，其中由 C) 和 D) 制备一种水溶液或丙酮溶液。

12. 权利要求 8 或 11 的方法，其中还向由 C) 和 D) 组成的溶液中添加最多 10 重量％的颜料 E)。

13. 权利要求 8 的方法，其中将由 C) 和 D) 组成的涂料通过喷雾技术施用。

14. 权利要求 8 的方法，其中所述分散系在室温至 60℃的温度下施用。

经涂覆的聚甲醛

[0001] 本发明涉及经涂覆的聚甲醛模制品，其含有至少一种聚甲醛均聚物或共聚物 A) 以及——如果合适——其他添加剂 B)，其表面涂有至少一种粘合剂 C) 和一种甲醛清除剂 D)，其中所用粘合剂 C) 含有一种聚环氧烷 C_1 或一种聚乙烯酯 C_2 或者一种由 C_1 和 C_2 组成的接枝聚合物 C_3 或其混合物，并且所用甲醛清除剂 D) 含有至少一种酰肼化合物。

[0002] 本发明还涉及一种制备任意类型的所述经涂覆的聚甲醛模制品的方法。

[0003] 具有较低的甲醛散发性的聚甲醛涉及许多应用，特别是汽车应用。

[0004] 甲醛清除剂的实例有沸石，其能物理吸附 FA（甲醛）。

[0005] 其他甲醛清除剂有含 N 化合物，其能与 FA 进行化学反应。

[0006] 胺、氨基取代的三嗪和酰肼组分在例如 EP-A 1637557、EPA1522554、JP-A 11/140272、JP-A 06/80619、JP-A 04/345648 和 JP2002/35098 中有公开。在所有上述说明书中，FA 清除剂通过所称的（二次）进一步加工而掺入。此处由于 FA 添加剂甚至在常规脱挥发分操作完成之前已通过反应被消耗掉，因此在模制组合物中需要相对较高含量的 FA 清除剂。

[0007] 含 N 的 FA 清除剂的存在也通常导致聚合物中的黄色化效应。在脱挥发分操作过程中产生的单体在未经纯化的情况下不能返回到聚合过程中，因为 N 化合物的存在将使聚合过程中断。

[0008] 因此，本发明的一个目的是提供具有降低的 FA 散发性并且不具有上述缺点的聚甲醛。

[0009] 相应地，找到了引言部分限定的经涂覆的 POM 模制品。而且还找到了一种制备所述经涂覆的聚甲醛的方法。

[0010] 一种经涂覆的聚甲醛 POM 模制品，其含有至少一种聚甲醛均聚物或共聚物 A) 和——如果合适——其他添加剂 B)，该模制品的表面涂有至少一种粘合剂 C) 和一种甲醛清除剂 D)，其中所用粘合剂 C) 含有一种由聚环氧烷 C_1 和由聚乙烯酯 C_2 组成的接枝聚合物 C_3，并且所用甲醛清除 剂 D) 含有至少一种酰肼化合物，其中所述接枝聚合物 C_3 具有如下组成的结构

[0011] a) 20-70 重量％的水溶性聚环氧烷，和

[0012] b) 30-80 重量％的聚乙烯基酯组分，该酯由以下物质共聚而形成

[0013] b1) 70-100 重量％乙酸乙烯酯和 / 或丙酸乙烯酯，和

[0014] b2) 0-30 重量％的其他烯键式不饱和单体；

[0015] 所述其他添加剂 B) 为

[0016] 滑石，

[0017] 聚酰胺，

[0018] 碱土金属硅酸盐和碱土金属甘油磷酸盐，

[0019] 饱和脂族羧酸的酯或酰胺，

[0020] 由醇和由环氧乙烷得到的醚，

[0021] 非极性聚丙烯蜡，

[0022] 成核剂，

[0023] 填充剂，

[0024] 抗冲改性聚合物，

[0025] 阻燃剂，

[0026] 增塑剂，

[0027] 偶联剂，

[0028] 染料和颜料，

[0029] 不同于 D)，或者为沸石或聚乙烯亚胺或三聚氰胺 - 甲醛缩合物的其他甲醛清除剂，

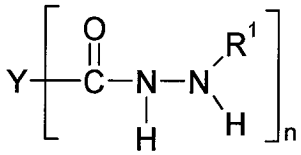
[0030] 抗氧化剂。

[0031] 在一个优选的实施方案中，所述 POM 模制品，其包括碎片、丸、粉末、珠粒、透镜状颗粒或其混合形式。

[0032] 在一个优选的实施方案中，所述粉末为一种超细粉末。

[0033] 在一个优选的实施方案中，所述甲醛清除剂 D) 为以下通式的酰肼化合物

[0034]



[0035] 其中

[0036] n ＝ 1 或 2

[0037] R^1 ＝ H 或一个具有 5-6 个碳原子的芳族部分

[0038] Y ＝一个具有 2-30 个碳原子的烷基部分、或一个具有 5-8 个碳原子的芳族部分、或者一个氨基或酰肼基团 -NH-NH_2，其中所述烷基部分或芳族部分可，如果合适，含有氧基、氨基、硫基、氮基或酰肼基作为取代基。

[0039] 在一个优选的实施方案中，使用脂族或芳族二酰肼 D) 或其混合物。

[0040] 在一个优选的实施方案中，所用粘合剂 C_3 含有由 C_1 和 C_2 组成的接枝聚合物，并且其结构组成如下：

[0041] a)20-70 重量％的水溶性聚环氧乙烷，和

[0042] b)30-80 重量％的聚乙烯基酯组分，该酯由以下物质共聚而形成

[0043] b1)70-100 重量％乙酸乙烯酯和 / 或丙酸乙烯酯，和

[0044] b2)0-30 重量％的其他烯键式不饱和单体。

[0045] 一种制备上述经涂覆的 POM 模制品的方法，该方法包括预先由组分 C) 和 D) 制备一种分散系，然后将其涂于 POM 模制品上，并干燥该物质。

[0046] 在一个优选的实施方案中，所述分散系为溶液。

[0047] 在一个优选的实施方案中，所述分散系为乳液。

[0048] 在一个优选的实施方案中，由 C) 和 D) 制备一种水溶液或丙酮溶液。

[0049] 在一个优选的实施方案中，还向由 C) 和 D) 组成的溶液中添加最多 10 重量％的颜料 E)。

[0050] 在一个优选的实施方案中，将由 C) 和 D) 组成的涂料通过喷雾技术施用。

[0051] 在一个优选的实施方案中，所述涂料在室温至 60℃的温度下施用。

[0052] 本发明的模制品含有 10-100 重量%、优选 30-98 重量%并且特别是 40-90 重量%的聚甲醛均聚物或共聚物作为组分 A)。

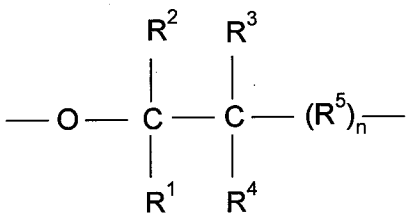
[0053] 这些聚合物本身为本领域技术人员所已知并且在文献中有描述。

[0054] 这些聚合物的聚合物主链中极通常地含有至少 50mol%的 $-CH_2O-$ 重复单元。

[0055] 所述均聚物通常——优选在适宜催化剂的存在下——通过聚合甲醛 或三噁烷而制得。

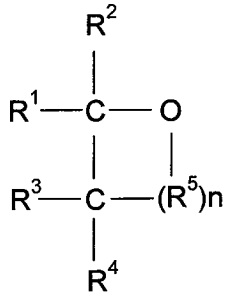
[0056] 对本发明的目的而言，组分 A 优选为聚甲醛共聚物，尤其是除 $-CH_2O-$ 重复单元外还具有最多 50mol%、优选 0.1-20mol%、特别是 0.3-10mol%并且极特别是优选 0.2-2.5mol%的以下重复单元的那些聚甲醛共聚物

[0057]



[0058] 其中 R^1 至 R^4 相互独立地为氢原子、C_1-C_4 烷基，或卤素取代的具有 1-4 个碳原子的烷基；R^5 为 $-CH_2-$、$-CH_2O-$，被 C_1-C_4 烷基取代或被 C_1-C_4- 卤代烷基取代的亚甲基基团，或相应的氧亚甲基 (oxymethylene) 基团；并且 n 在 0-3 的范围内。这些基团可通过环醚的开环作用而被有利地引入所述共聚物中。优选的环醚具有下式

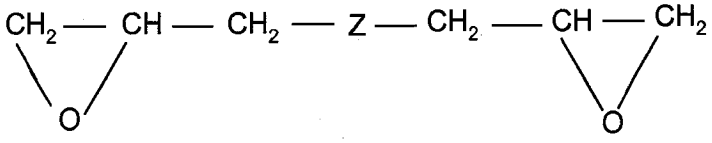
[0059]



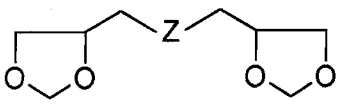
[0060] 其中 R^1 至 R^5 和 n 定义如上。可仅作为实例提及的环醚有环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、1,3-环氧丁烷、1,3-二噁烷、1,3-二氧戊环和 1,3-二氧杂环庚烷，共聚单体有直链低聚缩甲醛和聚缩甲醛，例如聚二氧戊环或聚二氧杂环庚烷。

[0061] 其它适宜的组分 A) 有甲醛三元共聚物，其例如通过使三噁烷、上述环醚之一和一种第三单体——优选下式的双官能化合物——进行反应而制得

[0062]



和/或



[0063] 其中 Z 为一个化学键、-O-、-ORO-(R = C_1-C_8 亚烷基或 C_3-C_8 环亚烷基)。

[0064] 优选的该类型单体有乙烯缩水甘油二酯 (ethylene diglycide)、二环氧甘油醚以及由缩水甘油基化合物和甲醛、二噁烷或三噁烷以 2 ∶ 1 的摩尔比制成的二醚,以及由 2mol 缩水甘油基化合物和 1mol 具有 2-8 个碳原子的脂族二醇制成的二醚,例如乙二醇、1,4- 丁二醇、1,3- 丁二醇、1,3- 环丁二醇、1,2- 丙二醇或 1,4- 环已二醇的二环氧甘油醚,其仅作为少数实例提及。

[0065] 制备上述均聚物和共聚物的方法为本领域技术人员所已知并在文献中有描述,因此此处无需进一步描述。

[0066] 优选的聚甲醛共聚物具有至少 160 ℃ -170 ℃的熔点 (DSC, ISO 3146) 和 5000-300000、优选 7000-250000 范围内的分子量 (重均)Mw(GPC, PMMA 标准品)。

[0067] 特别优选在链末端具有 C-C 键的末端基团稳定的聚甲醛聚合物。

[0068] 本发明的聚甲醛模制品可含有最多 70%、优选最多 50 重量% (基于 100 重量%的 A) 和 B) 计) 的其他添加剂。适宜添加剂的实例有

[0069] - 滑石,

[0070] - 聚酰胺,特别是共聚多酰胺,

[0071] - 碱土金属硅酸盐和碱土金属甘油磷酸盐,

[0072] - 饱和脂族羧酸的酯或酰胺,

[0073] - 由醇和由环氧乙烷得到的醚,

[0074] - 非极性聚丙烯蜡,

[0075] - 成核剂,

[0076] - 填充剂,例如玻璃纤维、纳米管、硅灰石、白垩,优选以硼酸或其衍生物作为增效剂,

[0077] - 抗冲改性聚合物,特别是基于乙丙橡胶 (EPM 橡胶) 或基于三元乙丙橡胶 (EPDM 橡胶) 或基于热塑性聚氨酯的抗冲改性聚合物

[0078] - 阻燃剂,

[0079] - 增塑剂,

[0080] - 偶联剂,

[0081] - 染料和颜料,

[0082] - 不同于 D),或者为沸石或聚乙烯亚胺或三聚氰胺 - 甲醛缩合物的其他甲醛清除剂,

[0083] - 抗氧化剂,特别是具有酚结构的抗氧化剂,二苯甲酮衍生物、苯并三唑衍生物、丙烯酸酯、苯甲酸酯、N,N' - 草酰二苯胺和空间位阻胺 (HALS = 位阻胺光稳定剂)。

[0084] 这些添加剂是已知的并且例如在 **Gächter/Müller,** Plastics Additives Handbook, Hanser Verlag Munich, 第 4 版, 1993, 1996 年再版中有描述。

[0085] 所述添加剂的量取决于所用添加剂和所需效果。常规量为本领域技术人员所已知。如果伴随使用添加剂,则它们以常规方式添加,例如单独地或一起、不进行稀释、或者以溶液或悬浮液的形式,或优选以母炼胶 (masterbatch) 的形式添加。

[0086] 制成的 POM 模制组合物可以单个步骤通过例如以下方式制备 :将 POM 与添加剂在挤出机、捏合机或混合器或者其他适宜混合设备中混合,其中 POM 熔化,排出该混合物,然

后通常将其进行造粒。但是，已证明较为有利的是，首先将一些或全部“冷”组分在干燥混合器或另外的混合设备中预先混合，并将得到的混合物在另一个步骤中均化，使 POM——如果合适，添加其他组分——在挤出机或其他混合设备中熔化。特别是，至少将 POM 和抗氧化剂（如果伴随使用抗氧化剂）预先混合较为有利。

[0087] 所述挤出机或混合设备可具有例如脱挥发分装置，以提供除去剩余单体或其他挥发性成分的简单方法。所均化的混合物按通常形式被排出并优选进行造粒。

[0088] 可以设计特别温和的条件来添加添加剂，通过使从脱挥发分装置中排出和引入其中加入添加剂的混合设备之间的停留时间最小化。为此，例如，脱挥发分容器可以直接安装在用于掺入添加剂的挤出机的入口上。

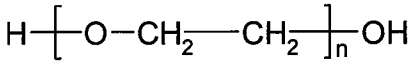
[0089] 如上文所述，本发明的聚甲醛模制品含有组分 A) 和，如果合适，B)，该模制品用至少一种粘合剂 C) 和一种甲醛清除剂 D) 进行涂覆，其中所用粘合剂 C) 含有至少一种聚环氧烷 C_1) 或一种乙烯基酯 C_2) 或者一种由 C_1) 和 C_2) 组成的接枝聚合物 C_3) 或其混合物。

[0090] 本发明的模制品可以碎片 (chips)、粉末、超细粉末、珠粒 (bead) 或透镜状颗粒 (lenticular granule) 的形式使用，以及优选以丸 (pellet) 形式使用。

[0091] 聚环氧烷可作为第一组优选的粘合剂 C_1) 而提及。

[0092] 其实例有聚乙二醇，聚乙二醇为下述通式的非离子化合物

[0093]



。

[0094] 聚乙二醇主要在存在少量水（或甲醇钠或者碱金属氢氧化物）的条件下通过环氧乙烷 (oxiran) 的阴离子开环聚合进行工业制备。随着反应的进行，聚乙二醇的摩尔质量在约 200-5000000g/mol 的范围内变化，相当于聚合度 P_n 为约 5 至＞ 100000。P_n ＝ 2-4 的产物（二甘醇、三甘醇和四甘醇）在更广义上也被视为聚乙二醇；它们可以均一的摩尔质量制备，而具有较高摩尔质量的聚乙二醇具有多分散性。随着 n 的变化，所制得的物质呈软膏或蜡的形式。

[0095] 摩尔质量约＜ 25000g/mol 的液体产物实际上被称为聚乙二醇，简写为 PEG，而更高摩尔质量的固体物质（熔点约 65℃）被称为聚环氧乙烷，简写为 PEOX。较高摩尔质量的聚环氧乙烷具有极低的活性羟基末端基浓度，因此仅显示出低水平的所保留的乙二醇的性能。术语聚乙二醇也用于加合到多元醇上的乙二醇的支化聚加合物。

[0096] 聚乙二醇为呈液体或蜡状形式至固体形式的产物，并且在最多至约 100℃的水中及在许多有机溶剂中均具有良好的可溶性。水溶液具有显著的流变性能：许多溶液均有时显示高水平的粘弹性。

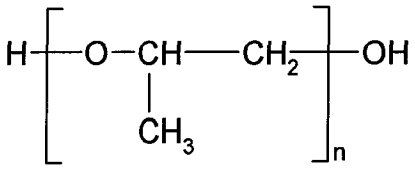
[0097] 平均摩尔质量（根据 DIN 53240 由 OH 数计算出）优选为 100-15000g/mol、优选 150-10000g/mol，并且熔点通常 -50 至 100℃、优选 -40 至 80℃。

[0098] 根据 DIN 51562，20℃的运动粘度为 10-150mm^2/s，优选 80-120mm^2/s。

[0099] 这些产品可从 BASF Aktiengesellschaft 以商标名 **Pluriol®** E 得到。

[0100] 另一组优选的粘合剂 C_1) 由以下通式的聚丙二醇提供

[0101]



[0102] 其中M_t为250-4000，它们的低摩尔质量的代表性物质可与水混溶，而相反地，较高摩尔质量的聚丙二醇极少地溶于水。极高摩尔质量的聚丙二醇被称为聚环氧丙烷。聚丙二醇通过环氧丙烷(methyloxiran)的开环聚合而制得。对于乙二醇醚，在更广义上，它们被视为聚醚。聚丙二醇的最简单的代表性物质是双丙甘醇、三丙二醇和四丙二醇。

[0103] 优选聚丙二醇的平均摩尔质量(由OH数计算得到)为200-10000g/mol、优选400-5000g/mol，并且根据DIN 51562，在20℃的运动粘度为优选50-2000mm^2/s、优选80-1200mm^2/s。

[0104] 这些产品可从BASF Aktiengesellschaft以商标名 **Pluriol®** P商购得到。

[0105] 另一组优选的粘合剂C_1)由烷基聚亚烷基二醇提供，例如

[0106]

甲基聚乙二醇

$CH_3O(CH_2CH_2O)_nH$ **(Pluriol® A ... E 等级)**

丁基聚丙二醇

$R\text{-}O[CH_2(CH_3)CHO]_nH$ **(Pluriol® A ... P 等级)**

丁基聚亚烷基二醇共聚物

$R\text{-}O[(CH_2CH_2O)_n(CH_2(CH_3)CHO)]_mH$ **(Pluriol® A ... PE 等级)**

烯丙基-和丁炔二醇聚亚烷基二醇，以及四甲基癸炔二醇 **(Pluriol® A ... R 等级)**

烯丙基醇乙氧基化物

$CH_2=CHCH_2O(CH_2CH_2O)_nH$ **(Pluriol® A 010 R)**

烯丙基醇烷氧基化物

$CH_2=CHCH_2O[(CH_2CH_2O)_n(CH_2(CH_3)CHO)]_mH$ **(Pluriol® A 23 R)**

2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇 **(Pluriol® A 104 R)**

以甲基末端基封端的烯丙基醇烷氧基化物

$CH_2=CHCH_2O[(CH_2CH_2O)_n(CH_2(CH_3)CHO)]_mCH_3$ **(Pluriol® A 111 R)**

丁炔-1,4-二醇聚乙氧基化物

$H(OCH_2CH_2)_n\text{-}OCH_2\text{-}C\equiv C\text{-}CH_2O\text{-}(CH_2CH_2O)_nH$ **(Pluriol® A 308 R)**

基于三羟甲基丙烷或丙三醇的多官能聚亚烷基二醇 **(Pluriol® A. TE 等级)**

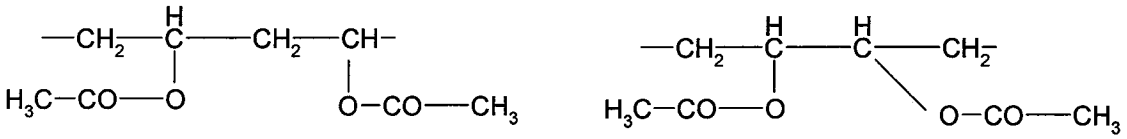
[0107] 根据DIN 53240，羟基数优选从小于3至1000mg KOH/g、优选从小于3至800mg KOH/g，平均摩尔质量为200-7000、优选350-5000g/mol。

[0108] 当然，也可使用上述粘合剂 C_1) 的混合物。

[0109] 所用的粘合剂 C_2) 优选含有聚乙烯酯，此处优选聚乙酸乙烯酯和 / 或聚丙酸乙烯酯。

[0110] 特别优选聚乙酸乙烯酯，聚乙酸乙烯酯可通过乙酸乙烯酯的自由基聚合得到。在聚合物链增长过程中，单体的链接很大程度上（最高达 98％）以头 - 尾聚合的形式发生，仅很小程度以头 - 头聚合的形式发生，并且聚乙酸乙烯酯大分子的特征性基本单元主要含有 I 类（头 - 尾）基团和仅含有少量的 II 类（头 - 头）基团：

[0111]



I II

[0112] 聚乙酸乙烯酯可通过本体聚合法、溶液聚合法或悬浮（成珠）聚合法或——工业目的所优选的——乳液聚合法而制备。聚乙酸乙烯酯的摩尔质量为 10000-1500000g/mol。它们是无气味或味道并且具有高耐光性和耐候性的无定形产物，并且不溶于水，但可溶于许多有机溶剂（酯、醚、酮、卤代烃等）。聚乙酸乙烯酯以粉末、颗粒或丸形式或者以水性分散系的形式市售。

[0113] 优选的市售产品可从 Wacker Polymer Systems GmbH & Co.KG 以商标 **Vinnapas®** 得到。这些产品的粘度优选为 1.0-60mPa·s，优选 1.2-55mPa·s（10％浓度，在乙酸乙烯酯中，根据 DIN 53015 在 20℃下测定）。

[0114] 当然，也可使用上述粘合剂 C_2) 的混合物。

[0115] 由 C_1) 和 C_2) 组成的接枝聚合物可作为特别优选的粘合剂 C_3) 而提及，它们例如在 DE-A 1077430 和 EP-A 219048 中有描述，所述专利的内容通过引证的方式明确地纳入本文。

[0116] 它们特别地特征在于较窄的摩尔质量分布和多分散性 M_w/M_n，因此所述多分散性 M_w/M_n 通常≤ 4、特别是≤ 3、优选≤ 2.5。它们的多分散性 M_w/M_n 极特别是优选在 1.0-2.3 的范围内。所述接枝聚合物的多分散性可例如通过凝胶渗透色谱法、使用狭窄分布的聚甲基丙烯酸甲酯作为标准品测得。

[0117] 所述接枝聚合物的平均分子量 M_w 为 3000-100000，优选 6000-45000 并且特别优选为 7000-30000。

[0118] 所述接枝聚合物优选具有如下组成的结构

[0119] a) 20-70 重量％的水溶性聚环氧烷，和

[0120] b) 30-80 重量％的聚乙烯基酯组分，该酯由以下物质共聚而形成

[0121] (b1) 70-100 重量％乙酸乙烯酯和 / 或丙酸乙烯酯，和

[0122] (b2) 0-30 重量％的其他烯键式不饱和单体。

[0123] 它们特别优选含有 25-60 重量％的组分 (a) 和 40-75 重量％的聚乙烯酯组分 (b)。

[0124] 适于形成接枝基体 (a) 的水溶性聚环氧烷原则上为基于 C_2-C_4 环氧烷并且含有至少 50 重量％、优选至少 60 重量％、特别优选 75 重量％的共聚环氧乙烷的任意聚合物。

[0125] 所述聚环氧烷 (a) 优选具有低多分散性 M_w/M_n。它们的多分散性优选≤ 1.5。

[0126] 所述聚环氧烷 (a) 可为相应的游离形式的聚亚烷基二醇，即具有 OH 末端基，但它们也可以是一端或两端均被末端基封端的化合物。适宜的末端基的实例有 C_1-C_{25} 烷基、苯基及 C_1-C_{14} 烷基苯基。

[0127] 可提及的特别适宜的聚环氧烷 (a) 的各实例有：

[0128] (a1) 聚乙二醇，特别是，其一端或两端可被 C_1-C_{25} 烷基封端，但其优选未醚化，其平均分子量 M_n 优选为 1000-20000、特别优选 2500-15000；

[0129] (a2) 环氧乙烷和环氧丙烷和 / 或环氧丁烷的共聚物，其环氧乙烷含量至少为 50 重量%，特别是，其一端或两端同样可被 C_1-C_{25} 烷基封端，但其优选未醚化，其平均分子量 M_n 优选为 1000-20000、特别优选 2500-15000；

[0130] (a3) 扩链型 (chain-extended) 产物，特别是，其平均分子量为 2500-20000，并且其可通过平均分子量 M_n 为 200-5000 的聚乙二醇 (a1) 或平均分子量 M_n 为 200-5000 的共聚物 (a2) 与 C_2-C_{12} 二羧酸或与 C_2-C_{12} 二羧酸酯或 C_6-C_{18} 二异氰酸酯进行反应而得到。

[0131] 优选的组分 (a) 为聚乙二醇 (a1)。

[0132] 乙烯基酯组分 (b) 可有利地由 (b1) 乙酸乙烯酯或丙酸乙烯酯、或者乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯的混合物组成，并且此处特别优选乙酸乙烯酯为乙烯基酯组分 (B)。

[0133] 但是，所述接枝聚合物也可通过乙酸乙烯酯和 / 或丙酸乙烯酯 (b1) 和另一种烯键式不饱和单体 (b2) 进行共聚而形成。此处乙烯基酯组分 (b) 中单体 (b2) 的比例可为最多至 30 重量%，相当于该接枝聚合物中 (b2) 含量为 24 重量%。

[0134] 适宜的共聚单体 (b2) 的实例有单烯键式不饱和羧酸和二羧酸及其衍生物，例如酯、酰胺和酸酐，及苯乙烯。当然，也可使用多种共聚单体的混合物。

[0135] 可提及的各实例有：(甲基) 丙烯酸、(甲基) 丙烯酸的 C_1-C_{12} 烷基酯及其羟基 -C_2-C_{12} 烷基酯、(甲基) 丙烯酰胺、N-C_1-C_{12} 烷基 (甲基) 丙烯酰胺、N，N- 二 (C_1-C_6 烷基)(甲基) 丙烯酰胺、马来酸、马来酸酐和马来酸的单 (C_1-C_{12} 烷基) 酯。

[0136] 优选的单体 (b2) 有 (甲基) 丙烯酸的 C_1-C_8 烷基酯和丙烯酸羟乙酯，此处特别优选 (甲基) 丙烯酸的 C_1-C_4 烷基酯。

[0137] 极特别优选的单体 (b2) 为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯，并且尤其是丙烯酸正丁酯。

[0138] 如果本发明的接枝聚合物含有单体 (b2) 作为乙烯基酯组分 (b) 的成分，则该接枝聚合物中 (b2) 的含量优选为 0.5-20 重量%、特别优选 1-15 重量%并且极特别优选 2-10 重量%。

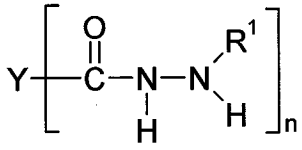
[0139] DE-A 1077430 和 EP-A 219048 的关于这些接枝聚合物的制备方法及其他细节通过引证的方式明确地纳入本文。

[0140] 对于 POM 模制品的涂覆，将粘合剂 C) 与 FA 清除剂 D) 结合使用，并且此处所用的 FA 清除剂含有至少一种酰肼化合物。

[0141] 优选羧酸酰肼，并且特别是脂族或芳族二酰肼或其混合物。

[0142] 通常使用以下通式的酰肼化合物

[0143]



[0144] 其中

[0145] n = 1 或 2

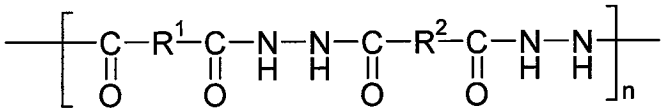
[0146] R^1 = H 或具有 5-6 个碳原子的芳族部分

[0147] Y = 具有 2-30 个碳原子的烷基部分或具有 5-8 个碳原子的芳族部分或者氨基或酰肼基团 (-NH-NH_2)，其中所述烷基部分或芳族部分可（如果合适）含有氧基、氨基、硫基、氮基或酰肼基作为取代基。

[0148] 优选的酰肼为具有 2-30 个碳原子、优选 2-25 个碳原子的羧酸酰肼，即壬酸、月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、十七烷酸、山萮酸、癸酸、12- 羟基硬脂酸、丙酸、戊酸、丁烷 -1,2,3,4- 四羧酸、硫代羧酸的酰肼，或多官能羧酸的酰肼（单酰肼或二酰肼），所述多官能羧酸例如丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、十六烷二酸、二十烷二酸、7,11- 十八烷二烯 -1,18- 二羧酸，并且此处优选戊酰肼，以及己二酸的单酰肼或二酰肼，以及氨基脲和碳酰肼。

[0149] 可提及的脂环酸的酰肼有环己酰肼，例如环己烷三羧酸的单酰肼、二酰肼或三酰肼。也可使用可通过将酰肼与二羧酸或其氯化物进行缩聚而得到的聚合酰肼：

[0150]



[0151] 其中 R^1 和 R^2 可以是具有 2-30 个碳原子的相同或不同的脂族或芳族部分。

[0152] 可提及的适宜的芳族酰肼有苄基卡巴肼，邻 -、间 - 或对 - 甲基苄基酰肼、3- 氨基苄基酰肼、1,5- 二苯基卡巴肼、2- 甲氧基苄基酰肼，2,4/3,4/3,5/2,5- 二甲基苄基酰肼，邻 / 间 / 对 - 羟基苄基酰肼，邻 / 间 / 对 - 乙酰氧基苄基酰肼、4- 羟基 -3- 苯基苄基酰肼、α，β- 萘基酰肼，芳族二羧酸酰肼例如间苯二甲酸和 / 或对苯二甲酸、萘二羧酸的二酰肼和单酰肼，二苯基磺酸酰肼，或它们的混合物。杂环酰肼的实例有吡啶羧酸酰肼，例如吡啶 -4- 羧酸酰肼。

[0153] 优选选自芳族羧酸酰肼的化合物 [一个实例为单羧酸酰肼（例如苯并 酰肼和通过将官能团引入苯并酰肼而得到的化合物（例如苯并胍胺衍生物，其苯基部分具有 1-5 个官能团，例如烷基、羟基、乙酰氧基、氨基、乙酰氨基、腈基、羧基、烷氧基羰基、氨基甲酰基、烷氧基、苯基、苄基、枯基或羟苯基，作为取代基）：例如邻 -、间 - 或对 - 甲基苯并酰肼，2,4-、3,4-、3,5- 或 2,5- 二甲基苯并酰肼，邻 -、间 - 或对 - 羟基苯并酰肼，邻 -、间 - 或对 - 乙酰氧基苯并酰肼、4- 羟基 -3- 苯基苯并酰肼、4- 乙酰氧基 -3- 苯基苯并酰肼、4- 苯基苯并酰肼、4-(4′ - 苯基）苯并酰肼、4- 羟基 -3,5- 二甲基苯并酰肼和 4- 羟基 -3,5- 二叔丁基苯并酰肼，α - 或 β - 萘并酰肼和通过将官能团引入萘并酰肼而得到的化合物（例如 3- 羟基 -2- 萘并酰肼和 6- 羟基 -2- 萘并酰肼）和聚羧酸酰肼（例如间苯二甲酸单 - 或二酰肼、对苯二甲酸单 - 或二酰肼、萘 -1,4- 或 2,6- 二羧酸单 - 或二酰肼、二苯基 -3,3′ - 二羧酸或 -3,4′ - 二羧酸或 4,4’- 二羧酸单 - 或二酰肼、二苯基醚二羧酸单 - 或二酰肼、二苯基甲烷二羧酸单 - 或二酰肼、二苯基乙烷二羧酸单 - 或二酰肼、二苯氧基乙烷二羧酸单 - 或二酰肼、二苯基砜二羧酸单 - 或二酰肼、二苯基酮二羧酸单 - 或二酰肼、三苯基 -4,4″ - 二羧酸单 - 或二酰肼、四苯基 -4,4”’- 二羧酸单 - 或二酰肼、苯 -1,2,4- 三羧酸单 - 至三酰肼、苯四酸单 - 至四酰肼和 1,4,5,8- 萘甲酸单 - 至四酰肼））]；选自含杂原子的羧酸酰肼

的化合物[例如含二噁烷环的羧酸酰肼(例如5-羟甲基-5-乙基-2-(1,1-二甲基-2-羧乙基)-1,3-二噁烷的单-或二酰肼)、含四氧杂螺环的羧酸酰肼(例如3,9-二(2-羧乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷的单-或二酰肼、3,9-二(2-甲氧基羰基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷的单-或二酰肼、3,9-二(1,1-二甲基-1-羧甲基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷的单-或二酰肼和3,9-二(1,1-二甲基-1-甲氧基羰基甲基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷的单-或二酰肼)、含异氰脲酸环的羧酸酰肼(例如1,3,5-三[2-羧乙基]异氰脲酸酯的单至三酰肼、1,3,5-三(3-羧基丙基)异氰脲酸酯的单至三酰肼)和含乙内酰脲环的羧酸酰肼(例如1,3-二(2-肼基羰基乙基)-5-异丙基乙内酰脲)];选自聚合羧酸酰肼的化合物[例如多(甲基)丙烯酸酰肼的均聚物或共聚物,其可以是交联的(例如烯烃共聚物、乙烯基单体的共聚物、苯乙烯单体的共聚物、二乙烯基苯的交联化合物和二(甲基)丙烯酸酯的交联化合物):在日本专利申请公开说明书No.145529/1980(JP-55-145529A)和105905/1981(JP-56-105905A)中描述的一种聚合物、由Otsuka Chemical Co.Ltd.生产的市售产品“APA氨基聚 丙烯酰胺”,和美国专利3,574,786中描述的共聚物]。

[0154] 其他可用的酰肼可在EP-A 1522554中找到,该专利的内容通过引证的方式明确地纳入本文。

[0155] 根据本发明,经涂覆的POM模制品通过以下方式制得:预先由组分C)和D)制备一种溶液、乳液或分散系,然后将其涂于POM模制品上并干燥该物质。

[0156] 优选由粘合剂C)和FA清除剂D)组成的溶液。C_1)的特别适宜的溶剂为水,而C_2)大部分不溶于水。C_2)的适宜溶剂为有机溶剂,例如酮、醚、酯或卤代烃,此处优选酮溶剂,特别是丙酮。

[0157] 基于全部溶液组分的100重量%计,这些溶液分别含有0.1-30重量%、优选1-20重量%并且特别是1-15重量%的C)和D),并且还任选地含有0-10重量%、优选最多5重量%的颜料E)。

[0158] 这些添加剂的一个优选实例为骨炭,其例如可由经煅烧或粉碎的动物骨骼得到。将天然兽炭进行适当捣碎和后处理可得到具有多种颜色强度和颗粒大小的产品。

[0159] 常用骨炭的组成通常大致如下:

[0160] 85-90重量%的磷酸钙

[0161] 7.5-12重量%的碳

[0162] 1.5重量%的水。

[0163] pH通常在7-9、特别是7.5-8.5的范围内,并且密度通常在1.8-3.0g/cm^3、优选2.1-2.5g/cm^{3}的范围内。

[0164] 适于本发明模制组合物的骨炭的一个实例可从Hoover Color Corporation作为“Bone Black”而得到。

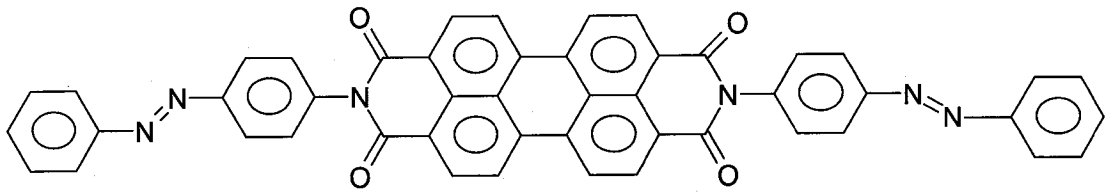
[0165] 适宜作为炭黑的主要产品为例如在Encyclopedia of Chemical Technology,第3卷,第34页及以后各页(Interscience Encyclopedia,New York)中描述的那些产品。

[0166] 其他适宜的颜料有氧化铁黑(Fe_3O_4)、尖晶石黑($Cu(Cr_1Fe)_2O_4$)和锰黑(二氧化锰、二氧化硅和氧化铁的一种混合物)。也可使用铜酞菁颜料。

[0167] 适宜的红色颜料为由BASF Aktiengesellschaft以商标 **Paliogen®** Red市售的

颜料，一个实例为

[0168]



Paliogen® Red 3911 HD

[0169] 然后将按上文所述得到的0.05-5重量%、优选0.1-3重量%并且特别是0.2-2重量%的溶液（≙100重量%）涂于POM模制品（1kg）上。

[0170] 温度优选为室温至60℃，优选室温至50℃。

[0171] 通常将室温下的溶液雾化（喷雾技术）。为降低其粘度，可能需要在提高的温度下喷雾该溶液。但是，雾化温度通常在各溶剂的沸点以下。

[0172] 对于雾化操作，可使用气动雾化器，实例有多流体喷嘴，特别是二流体喷嘴。其可提及的实例有双股流或三股流的二流体喷嘴。为产生旋转运动或使所述流体偏转，二流体喷嘴可含有内部构件。它们可连于气体侧或液体侧。也可使用超声雾化器。

[0173] 雾化器的以重量计的气体处理量与以重量计的液体处理量的比例通常大于2。已证明，雾化器气体处理量与液体处理量的特别有利的比例为3-10。通常需要5巴或更大的气体压力。很少需要大于100巴的气体压力。所述气体压力通常为10-70巴。

[0174] 雾化操作之后，可在干燥室内干燥掉液滴，例如在已知设计的喷雾干燥塔（spray tower）中（参见，例如K.Maters:Spray Drying Handbook，Leonard Hill Books，London 1972）。所述溶剂可在大气压或在真空中进行蒸发。此处蒸发溶剂所需的热量优选通过一种惰性干燥气体在塔顶引入。特别适宜的干燥气体为氮气。但是，也可使用其他气体，例如二氧化碳或空气。干燥塔顶部的气体温度优选高于溶剂的蒸发温度，并且可为从室温至500℃。其通常为100℃或以上。其优选在200℃-300℃的范围内。

[0175] 优选所述干燥气体与液滴一起流经干燥塔并在塔出口处与干燥产物一起通过抽吸移出。塔出口处的所述气体温度取决于粉末的所需残留溶剂含量。所述温度可为从室温至略低于干燥塔最前部的气体温度。其通常为50℃或以上，例如120℃-170℃。通常不需要200℃以上的温度。

[0176] 所述粉末通常可通过过滤器或旋风分离器从气体流中按常规分离出。优选使用过滤器分离出用于制备本发明POM模制品的固体。

[0177] 在未进行后干燥的情况下，POM模制品中的残留溶剂含量通常不多 于5%，特别是小于2%。为进一步降残留溶剂含量，可在喷雾干燥操作下游进行后干燥，可能的话，与后冷却相结合。后干燥可例如在流化床或移动床中进行。

[0178] 干燥操作之后，基于所有组分A、B、C和D的100重量%计，所述模制品含有0.01-0.3重量%、优选0.02-0.2重量%的C和0.01-0.3重量%、优选0.02-0.2重量%的D。

[0179] 可由所述模制组合物生产任何类型的模制品（包括半成品、箔材、薄膜和泡沫）。所述模制组合物的特色在于：极低的残留甲醛含量，以及良好的机械性能和加工性，以及热

稳定性。特别地，涂覆时，可使用极少量的添加剂，而FA清除剂的效力是相当的或更好（更好的分布和良好的粘合性）。

[0180] 由这些模制组合物组成的模制品特别适于应用于按钮、凹沟(recessed grip)、天窗框架(sunroof frame)、扩音器栅、卫生设备、录影带、玩具构件、窗户配件、门用五金(door furniture)、夹具、紧固件、插塞连接件(snap connector)、球套、桶插入部件、大齿轮、导向元件、传送带、传送体系、喷雾阀、浓咖啡机、咖啡机的冲泡单元、铰链连接件、滑轮、轴承、滑轨、泵组件和过滤器壳、传动体系、弹性元件和锁定元件、线轴、转向器滚轴(diverter roller)、齿轮箱构件，及摆动支撑件。

实施例

[0181] 所用组分如下：

[0182] 组分A/1

[0183] 含有97.3重量%的三噁烷和2.7重量%的丁二醇缩甲醛的聚甲醛共聚物。该产品还含有约3重量%的未转化的三噁烷和5重量%的热不稳定的部分。热不稳定部分降解之后，该共聚物的熔化体积速率(melt volume rate)为7-8cm^3/10min。(190℃，2.16kg，根据ISO 1133)。

[0184] 组分A/2

[0185] MVR为1.8-2.6ml/10min的POM共聚物(190℃，2.16kg，根据ISO 1133)。

[0186] 组分A/3

[0187] MVR为5.7-8.3ml/10min的POM共聚物(190℃，2.16kg，根据ISO1133)。

[0188] 组分B/1

[0189] **Loxiol®** P 1206，购自Cognis(甘油二硬脂酰酯)

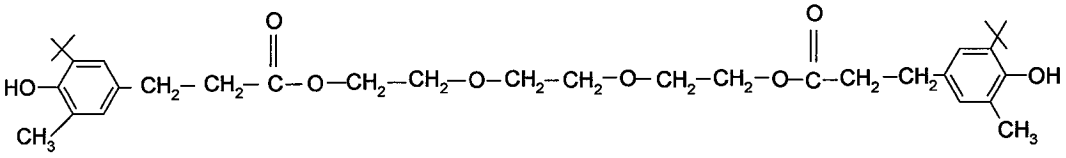
[0190] 组分B/2

[0191] 三聚氰胺-甲醛缩合物(MFK)，根据DE-A 2540207的实施例1。

[0192] 组分B/3

[0193] (**Irganox®** 245，购自Ciba-Geigy)

[0194]



[0195] 组分B/4

[0196] 摩尔质量为约3000g/mol的聚酰胺低聚物(摩尔质量调节剂)，其由己内酰胺、六亚甲基二胺、己二酸和丙酸通过基于US-A 3,960,984的实施例5-4的方法(“PA-双封端”)制得。

[0197] 组分B/5

[0198] 合成的硅酸镁(**Ambosol®**，购自PQ France)，其具有以下特性：

[0199]

MgO 含量	**≥ 14.8 重量%**
SiO_2 含量	**≥ 59 重量%**
SiO_2: MgO 的比例	**2.7 mol/mol**
堆密度	**20-30 g/100 ml**
烧失量	**< 25 重量%**

[0200] 组分 B/6

[0201] 炭黑（ **Printex®** 90，购自 Degussa AG）

[0202] 组分 B/7

[0203] 热塑性聚氨酯，其肖氏硬度 A 为 83（ **Elastollan®** B 85A，购自 Elastogran GmbH）。

[0204] 为制备所述模制组合物，将组分 A）与所述量的组分 B）在干燥混合器中于 23℃的温度下混合。将所得混合物引入带有脱挥发分装置的双螺杆挤出机中（ZSK 30 或 ZSK 53，购自 Werner & Pfleiderer），在 230℃下均化，除去挥发成分，并将该经均化的混合物从挤出机模具中以股的形式排出并制成丸，或在水下通过一个模具制成丸，从而得到珠粒 / 透镜形状的物质。

[0205]

丸 1：		丸 2：
组分 A/1		组分 A/1
0.15 重量%的 B/1		0.15 重量%的 B/1
0.2 重量%的 B/2		0.2 重量%的 B/2
0.35 重量%的 B/3		0.35 重量%的 B/3
0.04 重量%的 B/4		0.04 重量%的 B/4
0.05 重量%的 B/5		0.05 重量%的 B/5
		0.25 重量%的 B/6
丸 3：		丸 4：
组分 A/2		组分 A/3
0.1 重量%的 B/1		0.3 重量%的 B/1
0.2 重量%的 B/2		0.2 重量%的 B/2
0.35 重量%的 B/3		0.35 重量%的 B/3
0.04 重量%的 B/4		0.04 重量%的 B/4
0.05 重量%的 B/5		0.05 重量%的 B/5
0.25 重量%的 B/6		0.1 重量%的 B/7
		12 重量%的 B/8

[0206] 组分 C_1

[0207] C_{11}：

[0208] 甲基聚乙二醇，平均摩尔质量为 2000g/mol，（ **Pluriol®** A 2000E，购自 BASF AG）

[0209] C_{12}：

[0210] 见 C_{11}，平均摩尔质量为 3000g/mol（ **Pluriol®** A 3010E，购自 BASFAG）

[0211] 组分 C_2

[0212] C_{21}：

[0213] 聚乙酸乙烯酯均聚物，其粘度为 1.9-2.3mPa·s（20℃，在 10％的乙酸乙酯中，DIN 53015），**Vinnapas®** B 14sp，购自 Wacker Polymer Systems GmbH & Co.KG

[0214] C_{22}：

[0215] 见 C_{21}，η ＝ 3.0-3.5mPa·s(**Vinnapas®** B 30sp，购自 Wacker Polymer Systems GmbH & Co.KG)

[0216] C_{23}：

[0217] 见 C_{21}，η ＝ 5.0-6.5mPa·s(**Vinnapas®** B 100，购自 Wacker Polymer Systems GmbH & Co.KG)

[0218] C_{24}：

[0219] 见 C_{21}，η ＝ 8.0-11.0mPa·s(**Vinnapas®** UW 1，购自 Wacker Polymer Systems GmbH & Co.KG)

[0220] 接枝聚合物 C_3，由 C_1+C_2 组成（根据 DE-A 1077430，通过自由基聚合得到）

[0221] C_{31}：

[0222] 40 重量％的聚乙二醇 PEG（摩尔质量 :6000g/mol，和

[0223] 60 重量％的 PVA（聚乙酸乙烯酯）

[0224] C_{32}：

[0225] 组成如下的接枝聚合物

[0226] 40 重量％的 PEG，其摩尔质量为 6000g/mol

[0227] 60 重量％的 PVA

[0228] C_{33}：

[0229] 组成如下的接枝聚合物

[0230] 20 重量％的 PEG，其摩尔质量为 6000g/mol

[0231] 80 重量％的 PVA

[0232] C_{34}：

[0233] 组成如下的接枝聚合物

[0234] 30 重量％的 PEG，其摩尔质量为 6000g/mol

[0235] 70 重量％的 PVA

[0236] C_{35}：

[0237] 组成如下的接枝聚合物

[0238] 30.8 重量％的 PEG，其摩尔质量为 4000g/mol

[0239] 69.2 重量％的 PVA

[0240] 组分 D

[0241] 己二酸二酰肼

[0242] 颜料 E

[0243] **Paliogen®** Red 3911HD(CAS No.3049-71-6)，购自 BASF AG。

[0244] 溶液和涂层的制备

[0245] 将 10 重量％的粘合剂 C_1 溶于水中，使用丙酮作为粘合剂 C_2 的溶剂，并将粘合剂 C_3 溶于 60-70℃的水中。

[0246] 添加 10 重量％的 FA 清除剂 D) 并搅拌，直至得到澄清溶液。任选地向该溶液中添加 3 重量％的颜料 E)。

[0247] 将 1 重量％的该溶液添加到在离心机中高速旋转的圆盘上。该离心机含有（在 N_2

下）各 POM 丸，该丸通过离心力被涂覆以该溶液。停留时间为约 30s。该离心机继续运转 5 分钟，取出丸。将它们在真空烘箱中于 80℃进行干燥。对经干燥的丸的分散性和粘合性进行视觉评估。根据 VDA 275 测定甲醛的散发性。

[0248] 以下组分根据上述方法使用：

[0249] 实施例 1

[0250] 丸 1，C_{11}，D，E

[0251] 实施例 2

[0252] 丸 1，C_{12}，D，E

[0253] 实施例 3

[0254] 丸 1，C_{21}，D，E

[0255] 实施例 4

[0256] 丸 1，C_{22}，D，E

[0257] 实施例 5

[0258] 丸 1，C_{23}，D，E

[0259] 实施例 6

[0260] 丸 1，C_{24}，D，E

[0261] 实施例 7

[0262] 丸 1，C_{31}，D，E

[0263] 实施例 8

[0264] 丸 1，C_{32}，D，E

[0265] 实施例 9

[0266] 丸 1，C_{33}，D，E

[0267] 实施例 10

[0268] 丸 1，C_{34}，D，E

[0269] 实施例 11

[0270] 丸 1，C_{35}，D，E

[0271] 实施例 12

[0272] 丸 2，C_{35}，D

[0273] 实施例 13

[0274] 丸 2，C_{31}，D

[0275] 实施例 14

[0276] 丸 3，C_{35}，D

[0277] 实施例 15

[0278] 丸 4，C_{35}，D，E

[0279] 下表给出了各测量结果。

[0280] 表

[0281]

实施例	分布	粘合性	FA[ppm]
1	++	-	2
2	++	-	2

3	−	++	
4	−	++	
5	−	++	
6	−	++	
7	+	+	1
8	+	+	1
9	+	++	1
10	+	++	1
11	++	++	1
12	++	++	6
13	++	++	6
14	++	++	6
15	++	++	2

[0282] ++ 表示 :极好

[0283] + 表示 :良好

[0284] − 表示 :较差