

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880022250.8

[51] Int. Cl.

C08K 5/3447 (2006.01)

F21V 7/22 (2006.01)

C09B 5/62 (2006.01)

C08K 5/34 (2006.01)

C08L 71/12 (2006.01)

C08L 79/04 (2006.01)

[43] 公开日 2010 年 3 月 31 日

[11] 公开号 CN 101688024A

[51] Int. Cl. (续)

C08L 81/02 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

[22] 申请日 2008.6.24

[21] 申请号 200880022250.8

[30] 优先权

[32] 2007.6.28 [33] EP [31] 07111307.0

[86] 国际申请 PCT/EP2008/058008 2008.6.24

[87] 国际公布 WO2009/000830 德 2008.12.31

[85] 进入国家阶段日期 2009.12.28

[71] 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 C·马莱茨科 R·布鲁姆

B·特罗特 G·谢勒 A·博姆

[74] 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

代理人 钟守期 唐铁军

权利要求书 3 页 说明书 26 页

[54] 发明名称

含有有机黑色颜料的热塑性模塑材料

[57] 摘要

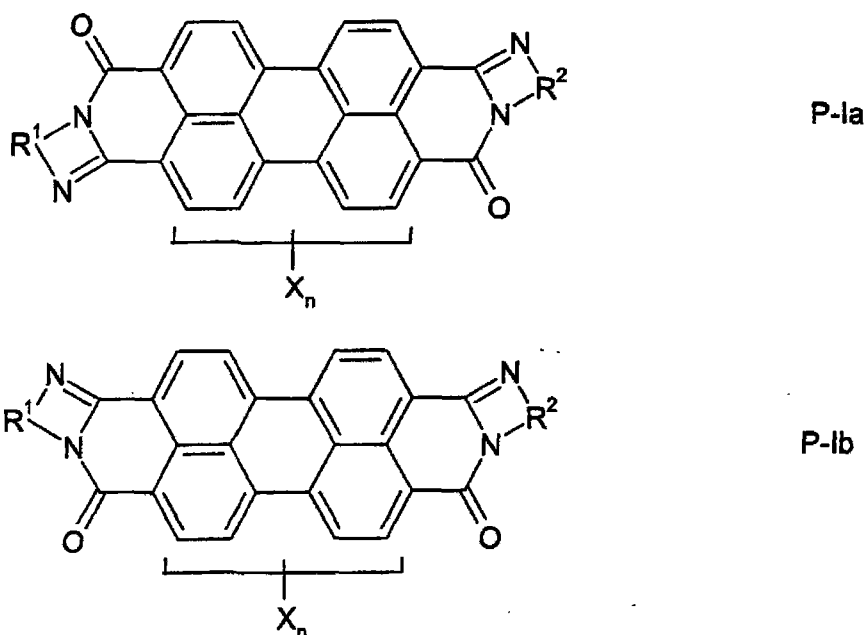
本发明涉及热塑性模塑材料,所述材料含有(A)34-99.99重量%的至少一种热塑性聚合物,所述热塑性聚合物选自(i)聚芳撑醚、(ii)聚醚酰亚胺、(iii)聚芳撑硫醚和(iv)玻璃化转变温度至少145℃的聚碳酸酯和上述聚合物(i)-(iv)的共聚物;(B)0.01-10重量%的至少一种有机黑色颜料,所述有机黑色颜料在1000nm-1600nm的范围内可透过,并且具有至少300℃的符合DIN EN 12877-1的热稳定性;(C)0-6重量%的至少一种脱模剂,所述脱模剂选自脂肪酸、酯和酰胺;(D)0-50重量%的一种或多种添加剂,其中(A)、(B)、(C)和(D)的重量百分比的总和合计达100重量%。本发明还涉及一种制备所述热塑性模塑材料的方法并涉及可由其得到的模型制品。最后,本发明还涉及所述热塑性模塑材料用于减少塑料部件、模型制品、薄片或膜中热量累积的用途。

1. 一种热塑性模塑组合物，其含有

- (A) 34-99.99 重量%的至少一种热塑性聚合物，所述热塑性聚合物选自 (i) 聚芳撑醚、(ii) 聚醚酰亚胺、(iii) 聚芳撑硫醚和 (iv) 玻璃化转变温度至少 145℃ 的聚碳酸酯，或上述聚合物 (i)-(iv) 的共聚物，
- (B) 0.01-10 重量%的至少一种有机黑色颜料，所述有机黑色颜料在 1000 nm-1600 nm 的范围内可透过，并且具有符合 DIN EN 12877-1 的最高达至少 300℃ 的热稳定性，
- (C) 0-6 重量%的至少一种脱模剂，所述脱模剂选自脂肪酸或酯和酰胺，
- (D) 0-50 重量%的一种或多种添加剂，

其中 (A)、(B)、(C) 和 (D) 的重量%数值总和为 100 重量%。

2. 权利要求 1 的热塑性模塑组合物，其中所述热塑性模塑组合物含有 0.01-10 重量%的至少一种异构体 P-Ia 或 P-Ib 作为组分 (B)：



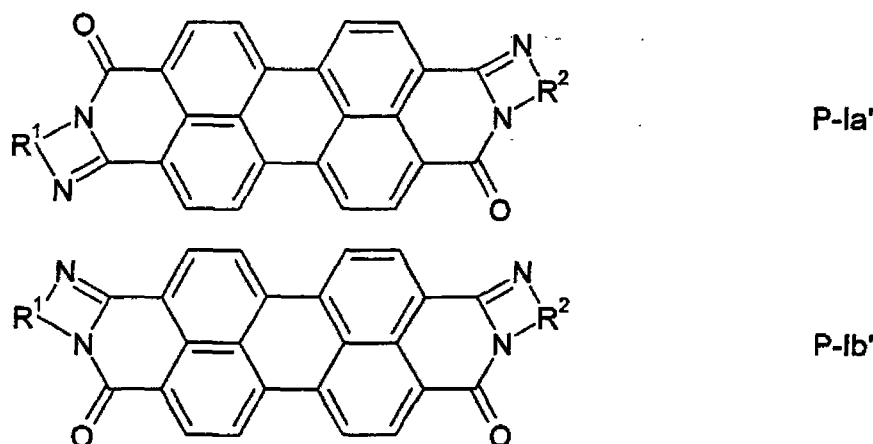
其中 P-Ia 和 P-Ib 中的变量具有以下含义：

R^1 、 R^2 相互独立地为亚苯基、亚萘基或吡啶亚基，其各自可具有一个或多个 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、羟基、硝基和/或卤素取代基；

X 为卤素；

n 为 0-4。

3. 权利要求 1 或 2 的热塑性模塑组合物, 其中所述热塑性模塑组合物含有 0.01-10 重量%的至少一种异构体 P-Ia'或 P-Ib'作为组分 (B):



其中 P-Ia'和 P-Ib'中的变量具有以下含义:

R^1 、 R^2 相互独立地为亚苯基、亚萘基或吡啶亚基, 其各自可具有一个或多个 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、羟基、硝基和/或卤素取代基。

4. 权利要求 2 或 3 的热塑性模塑组合物, 其中所述基团 R^1 和 R^2 相同, 且表示未被取代的亚苯基或亚萘基。
5. 权利要求 1-4 的热塑性模塑组合物, 其中所述热塑性模塑组合物含有 34-99.99 重量%的选自聚芳撑醚和共聚芳撑醚的至少一种热塑性聚合物作为组分 (A)。
6. 权利要求 1-5 的热塑性模塑组合物, 其中所述热塑性模塑组合物含有 34-99.99 重量%的选自聚醚酰亚胺和共聚醚酰亚胺的至少一种热塑性聚合物作为组分 (A)。
7. 权利要求 1-6 的热塑性模塑组合物, 其中所述热塑性模塑组合物含有 34-99.99 重量%的选自玻璃化转变温度至少 145℃的聚碳酸酯和共聚碳酸酯的至少一种热塑性聚合物作为组分 (A)。
8. 权利要求 1-7 的热塑性模塑组合物, 其中所述热塑性模塑组合物含有 0.01-6 重量%的选自脂肪酸及其金属盐、酯和酰胺的至少一种脱模剂作为组分 (C)。
9. 权利要求 8 的热塑性模塑组合物, 其中所述至少一种脱模剂选自硬脂酸及硬脂酸的金属盐。
10. 一种制备权利要求 1-9 的热塑性模塑组合物的方法, 包括
- (1) 提供组分 (A) 和 (B) 及如果合适 (C) 和 (D),
 - (2) 将有机黑色颜料 (B) ——及如果合适组分 (C) 和 (D) ——与热塑性聚

合物(A)在混合装置中混合。

11. 权利要求 10 的方法, 其中组分(A)和(B)以固态混合, 然后在混合装置中熔化。
12. 一种可由权利要求 1-9 的热塑性模塑组合物得到的模型制品。
13. 权利要求 1-9 的热塑性模塑组合物用于制备塑料部件、模型制品、薄片或膜的用途。
14. 权利要求 1-9 的热塑性模塑组合物用于减少塑料部件、模型制品、薄片或膜中的热量累积的用途。
15. 权利要求 1-9 的热塑性模塑组合物用于减少前灯反射镜或前灯罩中的热量累积的用途。

含有有机黑色颜料的热塑性模塑材料

本发明涉及热塑性模塑组合物，该组合物含有

(A) 34-99.99 重量%的至少一种热塑性聚合物，所述热塑性聚合物选自 (i) 聚芳撑醚、(ii) 聚醚酰亚胺、(iii) 聚芳撑硫醚和 (iv) 玻璃化转变温度至少为 145℃ 的聚碳酸酯，或上述聚合物 (i)-(iv) 的共聚物，

(B) 0.01-10 重量%的至少一种有机黑色颜料，所述有机黑色颜料在 1000 nm-1600 nm 的范围内可透过 (transparent)，并且具有符合 DIN EN 12877-1 的最高达至少 300℃ 的热稳定性，

(C) 0-6 重量%的至少一种脱模剂，所述脱模剂选自脂肪酸，或选自酯和酰胺，

(D) 0-50 重量%的一种或多种添加剂，

其中 (A)、(B)、(C) 和 (D) 的重量%数值总和为 100 重量%。

本发明还涉及一种制备所述热塑性模塑组合物的方法，并涉及可由所述方法得到的模型制品。最后，本发明还涉及所述热塑性模塑组合物用于减少塑料部件、模型制品、薄片或膜中热量累积的用途。

在电气、电子和汽车工业中，现代化设计和高水平功能一体化这两个方面是导致部件或整个模件由于热量累积而受到的热负荷不断增加的具体因素。

为此原因，已知为无定形或半结晶的高温热塑性制品 (下文称为 HT 热塑性制品) 的材料通常用于暴露于高温的区域中。无定形或半结晶的 HT 热塑性制品的公知实例为聚芳撑醚，例如聚醚砜 PESU、聚砜 PSU、聚苯砜 PPSU 和聚醚酮 PEK，及聚醚酰亚胺 PEI，和聚苯硫醚 PPS (全部缩写符合 DIN EN ISO 1043-1: 2001)；还有已知的玻璃化转变温度为至少 145℃ 的高温聚碳酸酯的材料。

这些 HT 热塑性制品和上述类别聚合物的混合物或共聚物在现有技术中是已知的。

电子模件或电气模件以及灯 (例如前灯中的卤素灯和氙灯) 的长期使用，可产生并散发大量的热。但是，由热量累积造成的这种情形的结果通常为温度峰值达到超出该材料的热稳定性，这可导致例如部件的变形或损

害该部件的光学品质。

即使是上述 HT 热塑性制品也经常不能满足在上述条件下的某些热稳定性需要。特别地，如果模件中的温度无法通过主动冷却或被动冷却而降低，并且由于设计上的考虑而需要对部件进行不透明——特别是黑色——着色（因为这样经由辐射热（例如通过壳壁）所进行的热量消散也会被抑制），则上述 HT 热塑性制品就更难满足热稳定性的需要。通常用于着色的炭黑极大量地吸收辐射热，并因此不利地促进了温度的升高。

为此开发了特种聚合物，其具体实例有聚醚酰亚胺、共聚醚酰亚胺、聚酰亚胺砒和聚醚砒，这些物质的特征为，它们具有 225℃ 以上的极高玻璃化转变温度，并因此还具有相对高的热变形温度。EP 1633802、EP 1660556、EP 1670850 和 EP 1518883 中所列的所述特种聚合物在此可以实例的方式提及。

虽然这些产品可抵抗高温，即作为外壳部件或前灯反射镜不会在使用中被破坏或变形，但是在这些部件中仍存在高温，并因此使它们暴露于严重的热负荷，这通常导致寿命变短。

所述特种聚合物的另一个缺点是它们具有较高的熔体粘度，这在加工过程中特别是在注塑成型过程中是不利的，其结果是在部件的壁厚和流动路径长度方面限制了加工过程。

EP-A 1 541 636 公开了具有较低热量累积的热塑性聚合物组合物和模型制品。热量累积的减少通过具有红外线反射性能的无机颜料实现。所公开的聚合物组合物涉及热塑性、橡胶改性的乙烯聚合物和聚烯烃。未公开 HT 热塑性制品。所公开聚合物组合物的热稳定性不足以满足需求应用。此外，当热源位于相关模件内部时，预计反射辐射热的颜料是无效的，或不够有效。

DE-A 10 2004 057 876 公开了黑色花颜料和其用于着色高分子量有机及无机材料——特别是涂层、印刷油墨及其他油墨、调色剂、聚合物、涂料和塑料物品——的用途以及在其他应用领域中的用途。在该申请中公开的所述花颜料能吸收光谱的整个可见光区域中的光并是深黑色（intensely black），并且其在 NIR 区域中可透过。生热试验基于使用卤素灯外部照射的经涂布金属板之下的内部温度。虽然除了广泛应用外，还提及了对高分子量合成有机材料着色的可能性，但是未公开基于 HT 热塑性制品的热塑性模塑组合物的具体组分，或其在具有较高散热水平的塑

料部件和模件中的应用。减少内部热量累积需要在涂层或层压制品中存在辐射热反射层或颗粒。

因此本发明的一个目的是提供具有良好加工性——特别是良好熔体粘度——的热塑性模塑组合物。同时，HT 热塑性制品即使在高加工温度下也应保持较高的黑度值(black value)。另一个目的在于提供在连续使用中表现最低热量生成的热塑性模塑组合物。由此应该可降低塑料部件中达到的温度，特别是同已知的黑色 HT 热塑性制品相比。此外，当辐射热量的部件的位置在含有所述热塑性模塑组合物的模件内部时，本发明能在长期使用中实现低水平的生热。

同时，本发明能实现具有高黑度值的黑着色，并实现较高的不透性（即可见光区域中的较低透过性），而同时颜料浓度较低。相对高的颜料浓度可不利地增加热量累积。因此，本发明使用理想的颜料浓度获得较高的不透性。此外，热塑性模塑组合物应显示出较高的刚性和较高的机械强度，以及较高的连续使用温度，和较高的抗水解性。在长期使用或频繁加热和冷却过程中不会在该部件中形成沉积物。

另一个目的在于提供一种减少由 HT 热塑性制品组成的塑料部件中热量累积的方法。最后，本发明欲找到一种制备本发明热塑性模塑组合物的方法。

所述目的通过使用本发明模塑组合物实现。优选实施方案见于权利要求和说明书中。优选实施方案的组合位于本发明范围内。

根据本发明，所述热塑性模塑组合物含有 34-99.99 重量%的组分(A)、0.01-10 重量%的组分(B)、0-6 重量%的组分(C)和 0-50 重量%的组分(D)，其中(A)、(B)、(C)和(D)中的重量%数值总和为 100 重量%。可使用的组分(A)-(D)在下文解释。

热塑性模塑组合物优选含有 50-99.97 重量%的组分(A)、0.02-6 重量%的组分(B)、0.01-6 重量%的组分(C)和 0-38 重量%的组分(D)。

特别地，热塑性模塑组合物含有 65-99.97 重量%的组分(A)、0.02-2 重量%的组分(B)、0.01-2 重量%的组分(C)和 0-31 重量%的组分(D)。

所述热塑性模塑组合物特别优选含有 70-98.96 重量%的组分(A)、0.02-2 重量%的组分(B)、0.02-1 重量%的组分(C)和 1-27 重量%的组分(D)。

热塑性聚合物(A)

根据本发明，热塑性模塑组合物含有 34-99.99 重量%的至少一种热塑性

聚合物作为组分(A),所述热塑性聚合物选自(i)聚芳撑醚、(ii)聚醚酰亚胺、(iii)聚芳撑硫醚和(iv)玻璃化转变温度至少 145℃的聚碳酸酯,或上述聚合物(i)-(iv)的共聚物。

本文中(i)聚芳撑醚、(ii)聚醚酰亚胺、(iii)聚芳撑硫醚和(iv)聚碳酸酯的共聚物为(i)共聚芳撑醚、(ii)共聚醚酰亚胺、(iii)共聚芳撑硫醚和(iv)共聚碳酸酯,它们各自含有至少 30 重量%的相应聚合物(i)-(iv)的单体单元,其中构成 100 重量%的余量单元选自各其他聚合物(i)-(iv)的单体单元和聚酰胺的单体单元。术语共聚物包括嵌段共聚物。

相应共聚物优选含有 40-100 重量%、优选 60-100 重量%、特别是 80-100 重量%的聚合物(i)-(iv)的单体单元,其中构成 100 重量%的余量单元选自聚合物(i)-(iv)的单元。极特别优选含有 100 重量%的各聚合物(i)-(iv)的单体单元且不为共聚物的聚合物(i)-(iv)。

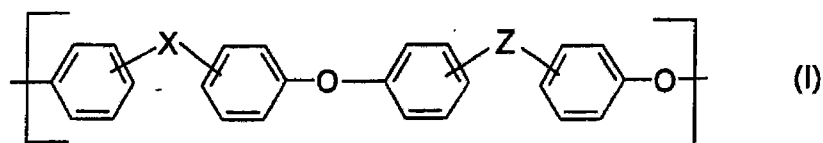
聚芳撑醚

在一种第一优选实施方案中,本发明热塑性模塑组合物含有 34-99.99 重量%的至少一种热塑性聚合物作为组分(A),所述热塑性聚合物选自聚芳撑醚和共聚芳撑醚。

术语聚砜、聚醚砜、聚芳撑醚和聚芳撑醚砜在文献中的使用并不总是统一的。术语聚砜通常意指重复单元通过磺基-SO₂-连接的聚合物。对本发明目的而言,术语聚芳撑醚包括相对狭义上的聚芳撑醚,及聚芳撑硫醚、聚芳撑醚砜和聚芳撑醚酮。

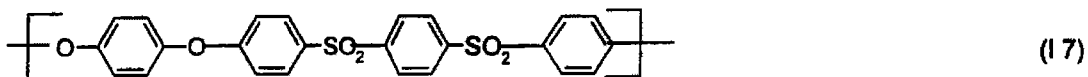
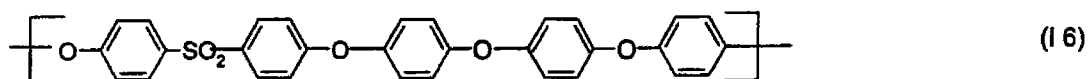
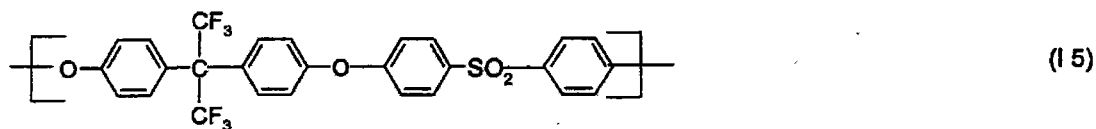
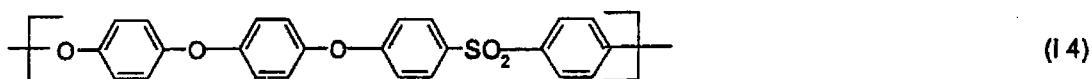
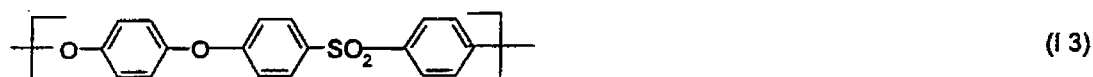
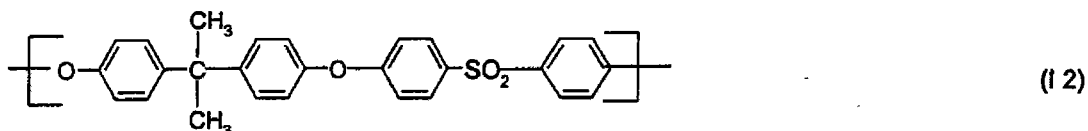
这些物质中的亚芳基可以相同或不同并且相互独立地为具有 6-18 个碳原子的芳基基团,并且优选排他地对位键合。适宜的亚芳基基团的实例为亚苯基、亚联苯基、亚三联苯基(terphenylene)、1,5-亚萘基、1,6-亚萘基、1,5-亚蒎基、9,10-亚蒎基和 2,6-亚蒎基。其中,优选 1,4-亚苯基和 4,4'-亚联苯基。这些芳基基团优选未被取代,但它们可带有一个或多个取代基。适宜取代基的实例为烷基、芳基烷基、芳基、硝基、氰基和烷氧基,及杂芳族化合物例如吡啶,和卤素。优选的取代基包括具有最多达 10 个碳原子的烷基,例如甲基、乙基、异丙基、正己基、异己基;C₁-C₁₀ 烷氧基,例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、正丁氧基;具有最多达 20 个碳原子的芳基,例如苯基和萘基;以及氟和氯。它们不仅可通过-O-连接,而且可通过例如-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、-N=N-、-COO-、亚烷基或化学键连接。所述聚芳撑醚中的亚芳基也可通过不同的基团相互连接。

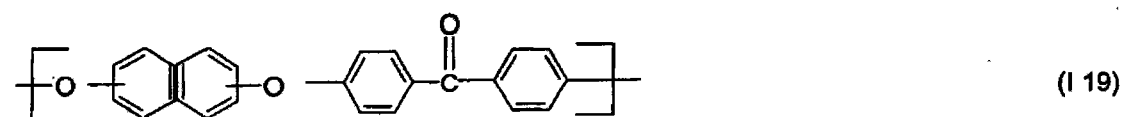
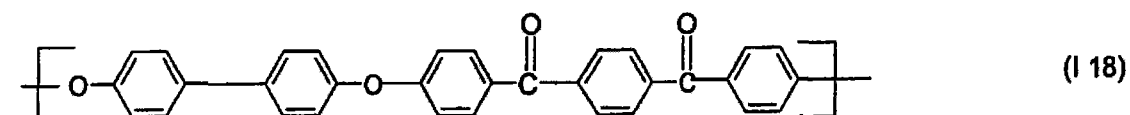
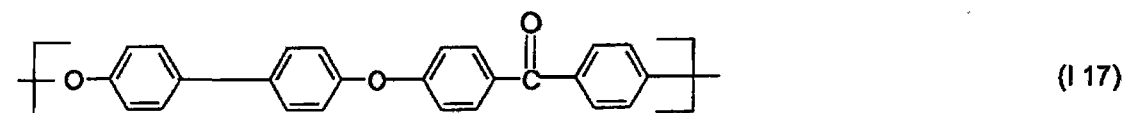
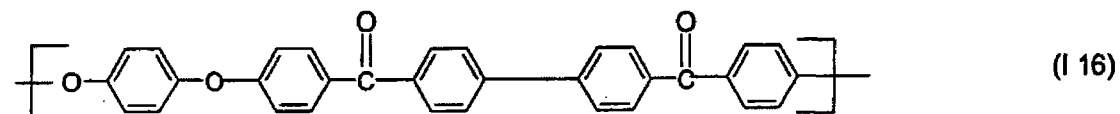
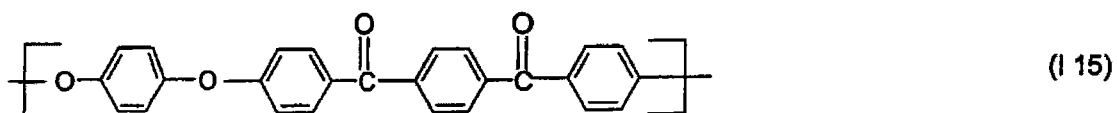
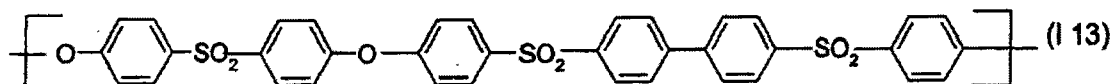
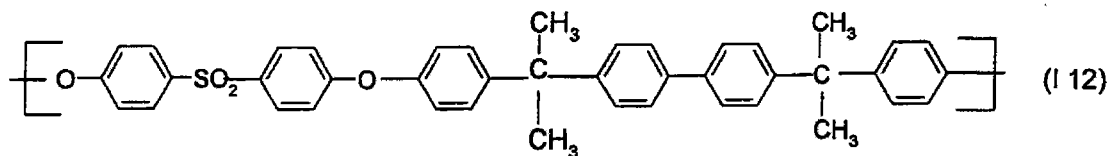
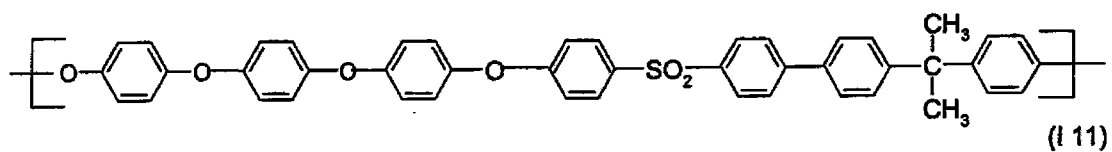
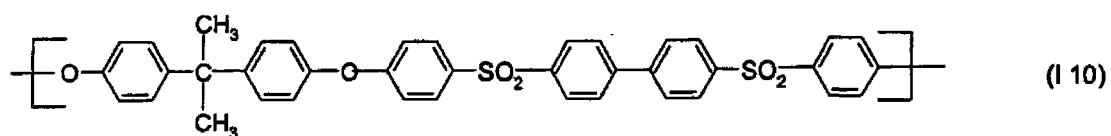
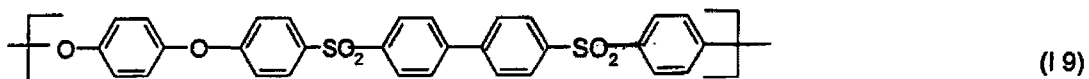
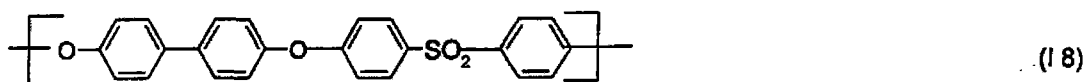
优选的聚芳撑醚包括具有通式 I 的重复单元的那些聚芳撑醚

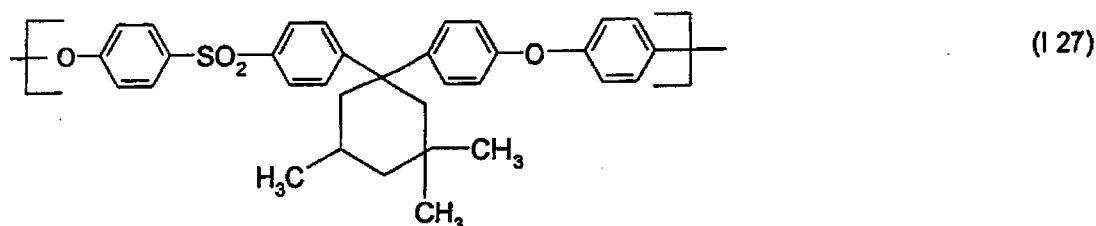
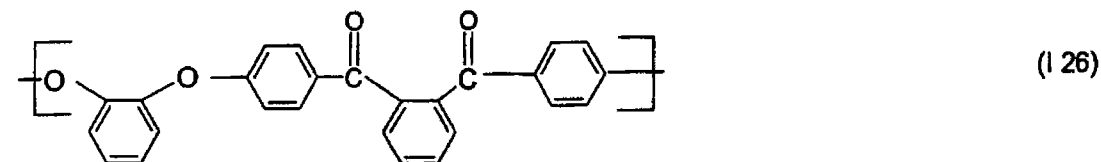
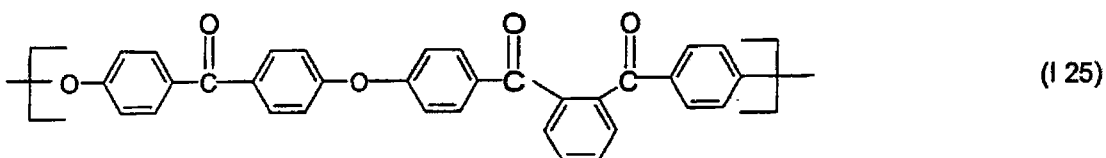
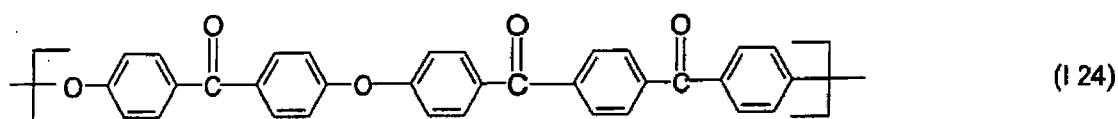
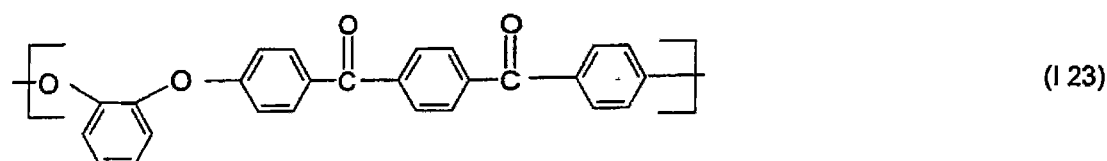
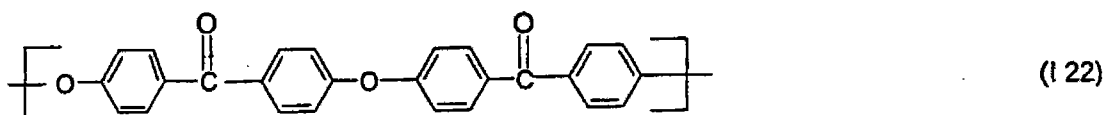
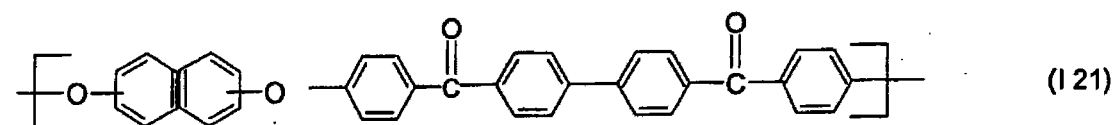
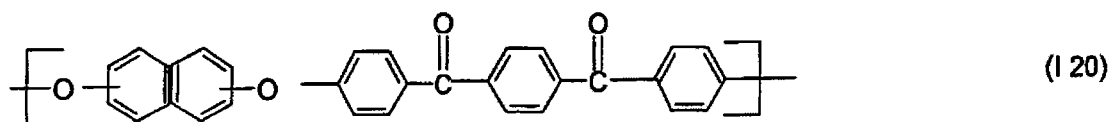


也可使用它们的环取代的衍生物。可使用的优选取代基为 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 烷基，例如甲基、乙基或叔丁基； $\text{C}_1\text{--C}_6$ 烷氧基，例如甲氧基或乙氧基；芳基，特别是苯基；或者氯或氟。变量 X 可为 $\text{--SO}_2\text{--}$ 、 --SO-- 、 --S-- 、 --O-- 、 CO-- 、 --N=N-- 、 $\text{--RC=CR}^a\text{--}$ 、 $\text{--CR}^b\text{R}^c\text{--}$ 或一个化学键。变量 Z 可为 $\text{--SO}_2\text{--}$ 、 --SO-- 、 --CO-- 、 --O-- 、 --N=N-- 或 $\text{--RC=CR}^a\text{--}$ 。此处每一个 R 和 R^a 均为氢； $\text{C}_1\text{--C}_6$ 烷基，例如甲基、正丙基或正己基； $\text{C}_1\text{--C}_6$ 烷氧基，其中为甲氧基、乙氧基或丁氧基；或芳基特别是苯基。每一个基团 R^b 和 R^c 均可为氢或 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 烷基，特别是甲基。但是，它们也可相互连接形成一个 $\text{C}_4\text{--C}_{10}$ 环烷基环，优选环戊基环或环己基环，而该环又可被一个或多个烷基优选甲基取代。 R^b 和 R^c 也可为 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 烷氧基，例如甲氧基或乙氧基，或芳基，特别是苯基。每一个上述基团又可被氯或氟取代。

一些优选重复单元 I 如下所列：







极特别优选含有 (I₁)、(I₂)、(I₈)、(I₂₄) 或 (I₂₅) 作为重复单元的聚芳撑醚。其中的实例有含有 0-100 mol%、优选 5-95 mol% 的结构单元 (I₁) 和 0-100 mol%、优选 5-95 mol% 的结构单元 (I₂) 的聚芳撑醚。

聚芳撑醚也可作为共聚物或嵌段共聚物，其中含有聚芳撑醚片段和其他热塑性聚合物的片段，所述其他热塑性聚合物例如聚酰胺、聚酯、芳族聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚硅氧烷、聚酰亚胺和聚醚酰亚胺。共聚物中嵌段或接枝分枝的摩尔质量通常在 1000-30 000 g/mol 的范围内。不同结构的嵌段可交替排列或无规排列。共聚物或嵌段共聚物中聚芳撑醚片段的重量

比通常至少为 3 重量%、优选至少 10 重量%。聚芳撑醚砜或聚芳撑醚酮的重量比可最高达 97 重量%。优选聚芳撑醚片段的重量比最高达 90 重量%的共聚物或嵌段共聚物。特别优选具有 20-80 重量%聚芳撑醚片段的共聚物或嵌段共聚物。

聚芳撑醚通常具有 10 000-60 000 g/mol 的平均摩尔质量 M_n (数均摩尔质量) 和 30-150 ml/g 的粘数。根据聚芳撑醚的溶解度, 所述粘数可在 1 重量%浓度的 N-甲基吡咯烷酮溶液中、苯酚和邻二氯苯的混合物中或 96% 浓度的硫酸中、各自在 20°C 或 25°C 进行测量。

聚芳撑醚为本身已知, 或可通过本身已知的方法制备。

聚苯醚可通过例如苯酚的氧化偶合制备。聚芳撑醚砜或聚芳撑醚酮通过例如缩合芳族双卤代化合物和芳族双酚的碱金属复盐而制备。它们也可例如在一种催化剂的存在下通过芳族卤代酚的碱金属盐的自动缩合而制备。

所述单体优选以熔体形式或在惰性高沸点溶剂中进行反应。所述溶剂包括氯苯、二氯苯、二甲苯和三氯苯, 及砜或亚砜, 特别是二甲砜、二乙砜、1,1-二氧化四氢噻吩(环丁砜), 或二苯砜、二甲亚砜或二乙亚砜, 优选二甲亚砜。优选的溶剂还包括 N-烷基吡咯烷酮, 特别是 N-甲基吡咯烷酮。也可使用 N-取代的酰胺, 例如 N,N-二甲基甲酰胺或 N,N-二甲基乙酰胺。也可使用不同溶剂的混合物。

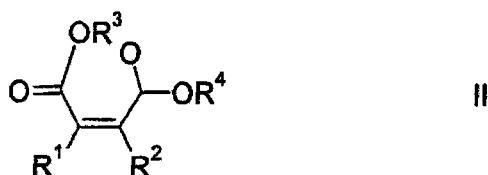
合成聚芳撑醚砜或聚芳撑醚酮的优选加工条件在例如 EP-A-113 112 和 135 130 中有描述。

优选的聚芳撑醚通常具有至少 320°C (聚芳撑醚砜) 或至少 370°C (聚芳撑醚酮) 的熔点。

可用作组分(A)的其他化合物有聚芳撑醚砜或聚芳撑醚酮, 其中它们可通过聚芳撑醚砜或聚芳撑醚酮与一种活性化合物的反应而获得。所述活性化合物, 除碳-碳双键或碳-碳三键外, 还含有一个或多个羰基、羧酸、羧酸盐、酸酐、酰亚胺、羧酸酯、氨基、羟基、环氧基、噁唑啉、氨基甲酸酯、脲、内酰胺或者一个或多个卤代苄基。

典型的适宜化合物的实例有马来酸、甲基马来酸、衣康酸、四氢邻苯二甲酸、相应的酸酐和酰亚胺, 富马酸、这些酸与例如 C_1 - C_{18} 烷醇的单酯和二酯, 和这些酸的单酰胺或二酰胺, 例如 N-苄基马来酰亚胺和马来酰肼。

优选使用 α, β -不饱和二羧酸和/或其酸酐, 及以下通式 II 和 III 的二酯和单酯。



II



III

其中

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可相互独立地为氢或 C_1 - C_{18} 烷基。

特别适宜的化合物为马来酸酐、富马酸和衣康酸。

所述聚合物和活性化合物可例如在一种芳族溶剂中相互反应。经证明特别适宜的溶剂为氯苯、邻二氯苯和 N-甲基吡咯烷酮。此处通常使用常规的自由基引发剂。该反应通常在 75-150°C 进行。反应产物通过用常规沉淀剂 (例如低分子量的醇和酮) 进行沉淀或通过除去溶剂 (例如在排气式挤出机或薄膜式蒸发器中) 而得到。

但是, 所述反应物也可例如在连续操作或分批混合体系 (例如单螺杆或双螺杆挤出机或者捏合机) 中以熔体形式在 270-350°C 进行反应。

此处的活性化合物优选以液体形式计量添入聚合物熔体中, 特别是混合体系的捏合区域中。

组分 (A) 分别优选为改性的聚芳撑醚砜或酮, 其通过 80-99.9 重量%、特别是 90-99 重量%的未改性的聚芳撑醚砜或酮分别与 0.1-20 重量%、特别是 1-10 重量%的活性化合物反应而得到。

特别优选用 0.1-1.5 重量%的马来酸酐接枝的聚芳撑醚砜作为组分 (A)。此处优选含有 5-95 mol% 的单元 I_1 和 5-95 mol% 的单元 I_2 的聚芳撑醚砜。

此处可特别提及分别具有 80-95 mol%、优选 85-95 mol% 的式 I_2 和 I_1 的单元和相应的 5-20 mol%、优选 5-15 mol% 的式 I_1 和 I_2 单元的聚芳撑醚砜。

可使用的自由基引发剂通常为技术文献 (例如 J.K. Kochi, "Free Radicals", J. Wiley, New York, 1973) 中记载的化合物。

自由基引发剂的通常用量为约 0.01-约 1 重量%, 分别基于所用聚芳撑

醚砜或酮。当然,也可使用不同自由基引发剂的混合物。

其中,适当改性的聚苯醚在 W0 87/00540 中有公开。

热塑性模塑组合物中热塑性聚合物(A)的重量比通常为 34-99.99 重量%,优选 50-99.97 重量%,特别是 65-99.97 重量%,且特别优选 70-98.96 重量%。

特别优选聚芳撑醚作为热塑性聚合物(A)。极特别优选具有磺基的聚芳撑醚(聚芳撑醚砜)。

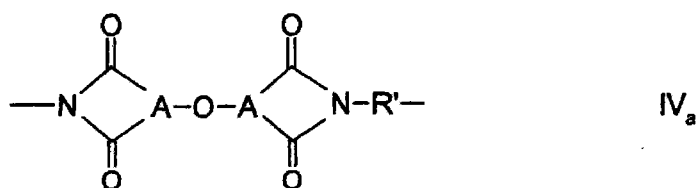
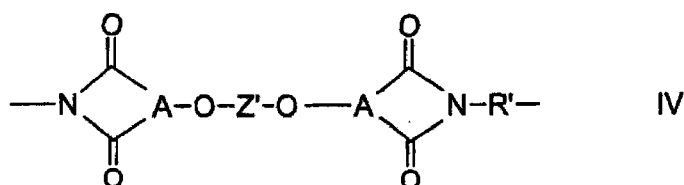
聚芳撑醚砜类中的特别优选成员具体为

- 双酚 A 聚砜(CAS 登记号® 25135-51-7),其 ISO 1043 名称为聚砜(PSU),
- 聚(氧-1,4-亚苯基磺酰基-1,4-亚苯基),其 CAS 登记号® 25667-42-9,其 ISO 1043 名称为聚醚砜(PESU),
- 聚苯砜(PPSU),其具有聚(氧-1,4-亚苯基磺酰基-1,4-亚苯氧基-1,4-亚苯基-1,4-亚苯基)结构。

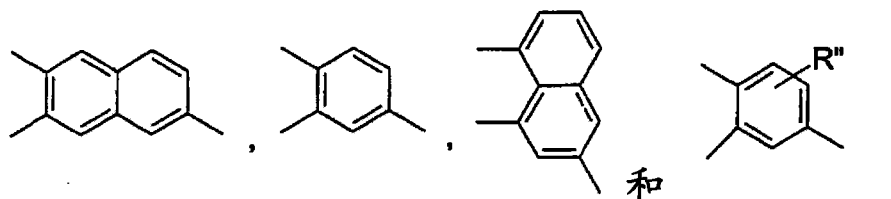
聚醚酰亚胺

在另一种优选实施方案中,本发明热塑性模塑组合物含有 34-99.99 重量%的选自聚醚酰亚胺和共聚醚酰亚胺的至少一种热塑性聚合物作为组分(A)。

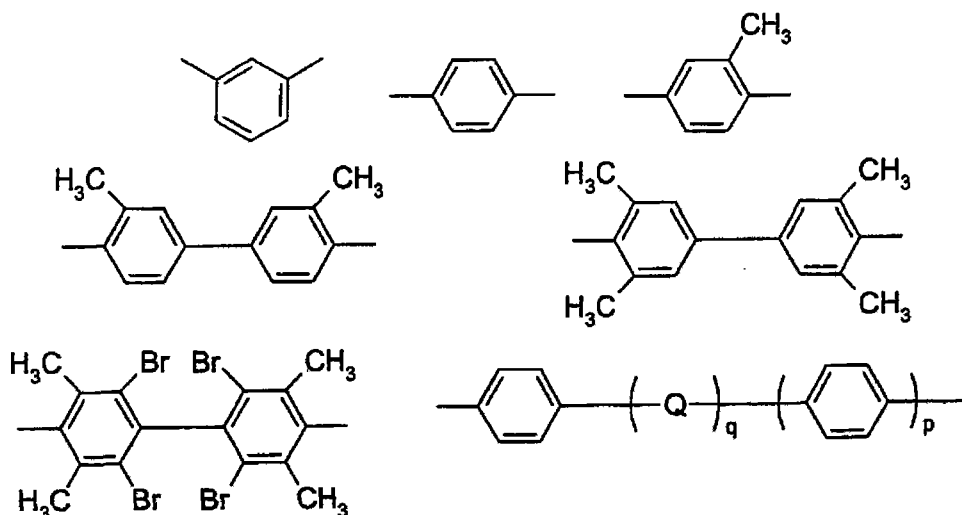
可使用的聚醚酰亚胺主要为脂族或芳族的聚醚酰亚胺。可使用的其他聚醚酰亚胺为主链既含有脂族基团又含有芳族基团的聚醚酰亚胺。例如,可使用含有通式 IV 或式 IVa 的重复单元的聚醚酰亚胺作为组分(A),



其中 A 特别地选自

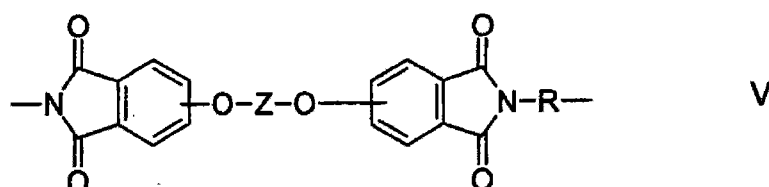


并且其中 Z' 和 R' 可以相同或者相互独立并且不同。 Z' 和 R' 可为例如 C_1-C_{30} 亚烷基。所述亚烷基可为直链或支链或者为闭环。其中, 可提及的为亚甲基、亚乙基、正亚丙基、异亚丙基、亚环己基或正亚癸基。但是, Z' 和 R' 也可可为 C_7-C_{30} 烷基亚芳基。其实例为二亚苯基甲烷、二亚苯基乙烷或 2,2-二亚苯基丙烷。 Z' 和 R' 还可为 C_6-C_{18} 亚芳基, 例如亚苯基、二苯砷或亚联苯基。上述基团又可具有一个或多个取代基, 或者被杂原子或杂原子基团间断。特别优选的取代基为卤原子 (优选氯或溴), 或 C_1-C_{10} 烷基 (特别是甲基或乙基)。其中优选的杂原子或杂原子基团为 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 。一些适宜基团 Z' 和 R' 的实例如下所列:



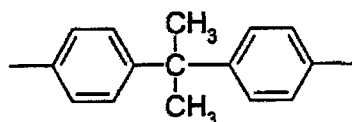
其中 Q 可特别为 $-C_yH_{2y}-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 。变量 q 为 0 或 1, p 为 0 或 1, 且 y 为 1-5 中的一个整数。

R'' 可为 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 烷氧基。一种优选组分 (A) 由含有通式 V 的重复单元的聚醚酰亚胺提供

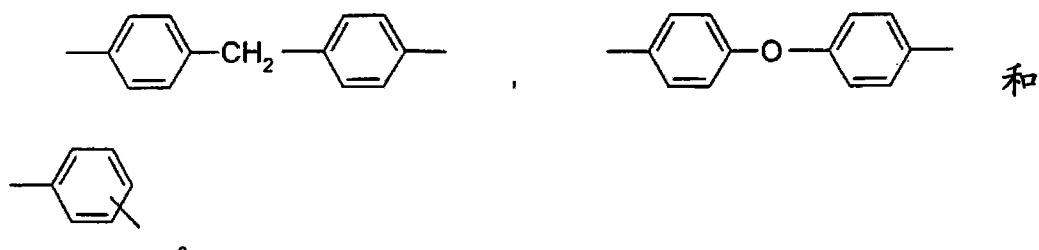


其中 Z 和 R 定义如 Z' 和 R' 。

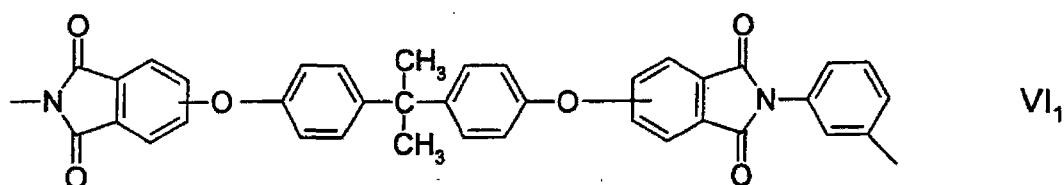
特别优选作为组分 (A) 的聚醚酰亚胺含有这样的重复单元, 其中 Z 为



且 R 选自



极特别优选的聚醚酰亚胺含有式 VI₁ 的重复单元:



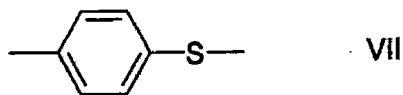
作为组分(A)的聚醚酰亚胺的平均摩尔质量(数均 M_n)通常为 5000-50 000 g/mol, 优选 8000-40 000 g/mol。这些聚醚酰亚胺为已知的或可通过已知方法得到。

因此合适的二酸酐可与合适的二胺反应, 得到聚醚酰亚胺。该反应通常在 100-250℃ 温度下以本体或在惰性溶剂中发生。尤其适宜的溶剂为邻二氯苯或间甲酚。聚醚酰亚胺也可在 200-400℃、优选 230-300℃ 的温度下以熔体形式制得。聚醚酰亚胺通常通过二酸酐与二胺以等摩尔比反应而制备。但是, 可使用二酸酐或二胺的某种程度的摩尔过量值, 例如过量 0.1-5 mol%。

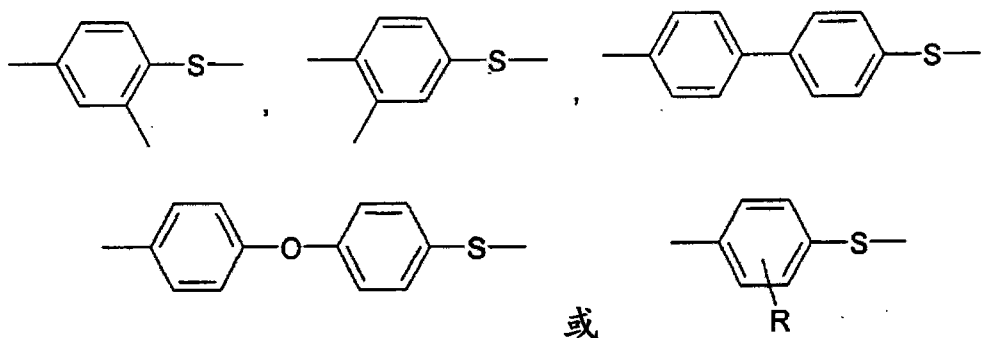
聚芳撑硫醚

在另一种优选实施方案中, 本发明热塑性模塑组合物含有 34-99.99 重量%的选自聚芳撑硫醚和共聚芳撑硫醚的至少一种热塑性聚合物作为组分(A)。

基本上, 任何聚芳撑硫醚均可用作组分(A)。优选含有多于 30 mol%、特别是多于 70 mol% 的重复单元 VII 的聚芳撑硫醚:



可提及的其他重复单元的实例为



其中 R 为 C_{1-10} 烷基, 优选甲基, 且 n 为 1 或 2。聚芳撑硫醚可为无规共聚物或嵌段共聚物。极特别优选的聚苯硫醚含有 100 mol% 的通式 (VII) 的单元。

可使用的末端基团的实例为卤素、硫醇或羟基, 优选卤素。

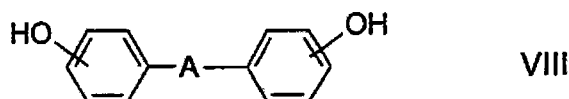
聚芳撑硫醚可为支链或直链的。优选的聚芳撑硫醚的摩尔质量为 1000-1 000 000 g/mol。

聚芳撑硫醚为本身已知或可通过已知方法得到。例如, 如 US 2, 513, 188 中所述, 它们可通过卤代芳族化合物与硫或金属硫化物的反应而制备。也可加热卤代的苯硫酚的金属盐 (见 GB-B 962 941)。其中聚芳撑硫醚的优选合成为碱金属硫化物与卤代芳族化合物在溶液中的反应, 例如见于 US 3, 354, 129 中。其他方法在 US 3, 699, 087、US 4, 645, 826 和 J.P. Critchley et al., "Heat Resistant Polymers", 第 151-160 页 (1983), Plenum Press, New York 中有记载。

聚碳酸酯

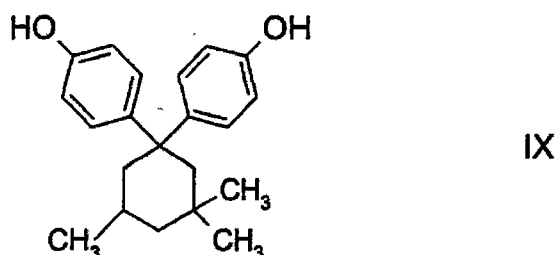
在另一种优选实施方案中, 本发明热塑性模塑组合物含有 34-99.99 重量%的选自玻璃化转变温度至少 145°C、优选至少 160°C、特别是至少 180°C 的聚碳酸酯和共聚碳酸酯的至少一种热塑性聚合物作为组分 (A)。

适宜聚碳酸酯的实例为基于通式 VIII 的联苯酚的那些



其中 A 为单键、 C_1 - C_3 亚烷基 (alkylene) 基团、 C_2 - C_3 次烷基 (alkylidene) 基团、 C_3 - C_6 亚环烷基 (cycloalkylidene) 基团或者-S-或-SO₂-。

优选的式 V 联苯酚的实例为 4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,4-双(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷和 1,1-双(4-羟基苯基)环己烷。特别优选 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)和 1,1-双(4-羟基苯基)环己烷。但是,其中优选的联苯酚也可未被取代或被取代的环己基双酚。其中,特别优选式 (IX) 的三甲基环己基双酚 A



均聚碳酸酯和共聚碳酸酯均适宜用作组分 A, 并且优选双酚 A 均聚物和双酚 A 的共聚碳酸酯。

适宜聚碳酸酯可具有已知类型的支链, 并且特别优选引入基于所用联苯酚的整体计 0.05-2.0 mol% 的至少三官能化合物, 例如具有三个或多个酚式 OH 基的化合物。

适宜用作组分 A 的聚碳酸酯在芳族单元处还可具有一个至三个卤原子 (优选氯和/或溴) 取代。但是, 特别优选不含卤素的化合物。

特别优选使用相对粘度 η_{rel} 为 1.10-1.50、特别是 1.25-1.40 (各自在 0.5 重量%浓度的二氯甲烷溶液中测得) 的聚碳酸酯。这与 10 000-200 000、优选 20 000-80 000 的平均分子量 M_w (重均) 相对应。

通式 VIII 和 IX 的联苯酚为本身已知或可通过已知方法制备。

例如, 聚碳酸酯可通过联苯酚与光气以界面法或与光气以均相法进行反应 (称为吡啶法) 而制备, 其中通过相应量的已知链终止剂以已知方式建立各分子量。(参见, 例如 DE-A 33 34 782, 涉及含聚二有机硅氧烷的聚碳酸酯。)

适宜链终止剂的实例有苯酚、对叔丁基苯酚或长链烷基苯酚, 例如根据 DE-A 28 42 005 的 4-(1,3-四甲基丁基)苯酚; 或者根据 DE-A 35 06 472 的烷基取代基中共具有 8-20 个碳原子的单烷基苯酚或二烷基苯酚, 实例为对壬基苯酚、3,5-二叔丁基苯酚、对叔辛基苯酚、对十二烷基苯酚、

2-(3,5-二甲基庚基)苯酚及4-(3,5-二甲基庚基)苯酚。

其他适宜的聚碳酸酯为基于氢醌或间苯二酚的那些聚碳酸酯。

有机黑色颜料(B)

根据本发明,所述热塑性模塑组合物含有0.01-10重量%的至少一种有机黑色颜料,所述颜料在1000 nm-1600 nm的范围内可透过,且具有高达至少300℃的符合DIN EN 12877-1的热稳定性。

为本发明目的,在1000-1600 nm波长范围内可透过意指,同相同厚度但不含黑色颜料(B)的其他相同PVC膜——下文称为标准物——相比,在均匀掺入聚氯乙烯膜(PVC膜)的有机黑色颜料(B)浓度为0.0625重量%时,在所述波长范围内透射率的降低值,基于标准物的透射率计,为至多20%、优选至多15%、特别优选至多10%。例如,如果所述标准物在所述波长范围内某一波长时的透射率为90%,则在该数值实例中含有0.0625重量%黑色颜料(B)的所述其他相同PVC膜中得到的透射率为至少70%、优选至少75%、特别优选至少80%。

在1000-1600 nm波长范围内可透过优选意指,每80 g聚氯乙烯中均匀掺入了0.05 g有机黑色颜料(B)的厚度1 mm的聚合物膜在所述波长范围内的平均透射率为至少65%、优选至少70%、特别是至少75%。

透射率通过使用具有一个大的乌布利希球(Ulbricht sphere)的NIR分光计测定,积分记录漫射透过的辐射,记录所述整个波长范围内的透射光谱。合适的试验方法,包括必要的校准,为本领域技术人员所公知。

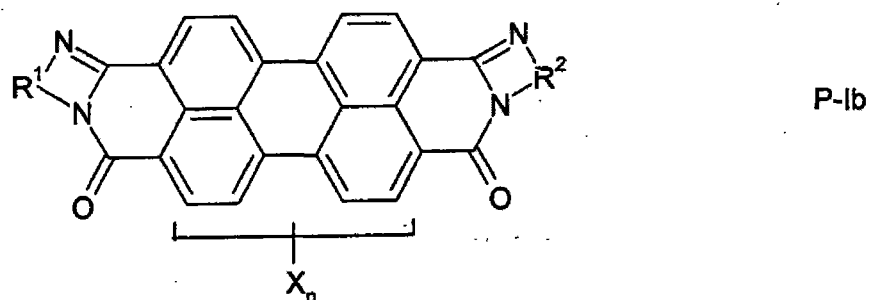
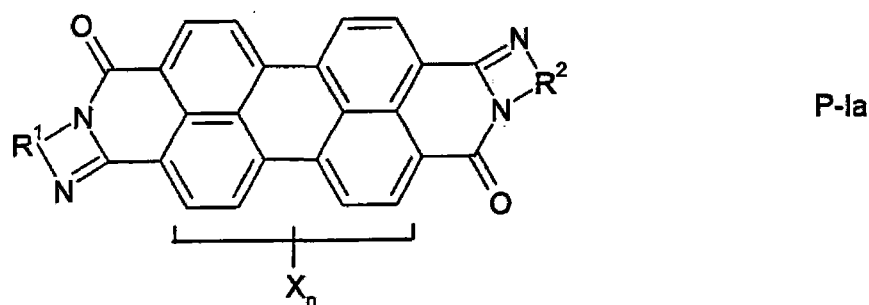
为测定平均值,在整个所述波长范围内以2 nm的间隔测定透射率值,并用该值确定数均值。

此处试验样品优选通过向80 g聚氯乙烯中添加0.05 g黑色颜料(B)、然后在Turbula混合器中均化并且其后在150℃进行轧制而制备。在预热至145℃的两个金属板之间,将由此得到的4个经轧制的薄片以一个放在另一个上面的方式堆叠并进行压制,得到厚度为1 mm的经轧制薄片包(packet)。

优选地,临界吸收值(即在由此制得的厚度1 mm、0.0625重量%黑色颜料(B)浓度的PVC薄膜试验样品中的透射率值),在700-950 nm、优选750-900 nm、特别是760 nm-850 nm的波长范围内为50%。

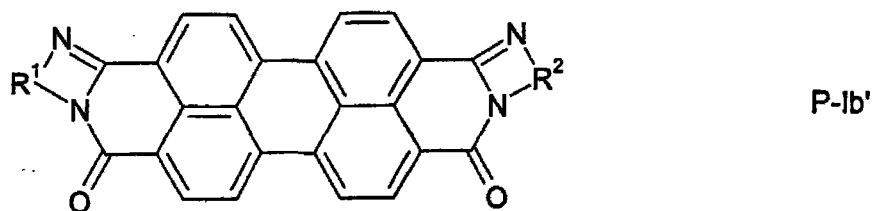
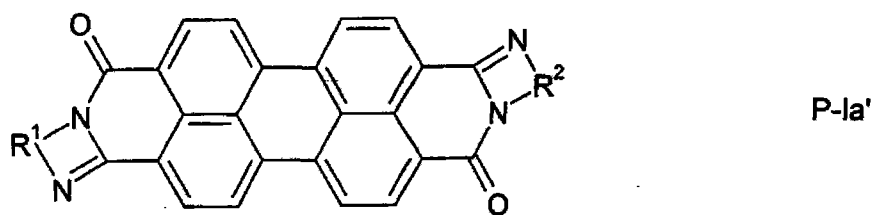
在一种优选实施方案中,所述热塑性模塑组合物含有有机黑色颜料,所

述有机黑色颜料含有式 P-Ia 或 P-Ib 的异构体之一或者这两种异构体的混合物:



其中 P-Ia 和 P-Ib 中的变量定义如下: R^1 和 R^2 相互独立地为亚苯基、亚萘基或吡啶亚基 (pyridylene), 其各自可具有一个或多个取代基: C_1 - C_{12} 烷基, 特别是 C_1 - C_4 烷基; C_1 - C_6 烷氧基, 特别是 C_1 - C_4 烷氧基; 羟基、硝基和/或卤素, 特别是氯或溴。 R^1 和 R^2 相互独立地优选亚苯基或亚萘基, 其各自优选未被取代。 X 为卤素, 特别是氯或溴, 且数值 n 为 0-4。

在一种特别优选实施方案中, 本发明热塑性模塑组合物含有 0.01-10 重量%的至少一种 P-Ia' 或 P-Ib' 的异构体作为组分 (B):



其中 P-Ia' 和 P-Ib' 中的变量定义如下: R^1 和 R^2 相互独立地为亚苯基、亚萘基或吡啶亚基, 其各自可具有一个或多个取代基: C_1 - C_{12} 烷基, 特别是 C_1 - C_4 烷基; C_1 - C_6 烷氧基, 特别是 C_1 - C_4 烷氧基; 羟基、硝基和/或卤素, 特别是氯

或溴。

但是,优选地,P-Ia、P-Ib、P-Ia'和P-Ib'的 R^1 和 R^2 中的亚苯基、亚萘基和吡啶亚基未被取代,优选地为亚苯基和亚萘基,且特别优选亚萘基。极特别优选 $R^1 = R^2 =$ 亚苯基,且 $R^1 = R^2 =$ 亚萘基,极特别优选后者。

本文中术语“混合物”意欲包括物理混合物,并且还优选分别包括化合物P-Ia和P-Ib与P-Ia'和P-Ib'的固溶体(混晶)。

所用有机黑色颜料(B)在光谱的整个可见光区域中具有吸收性,并且优选以深的黑度为特色。醇酸/三聚氰胺烘干漆中的有机黑色颜料(B)的黑度值优选为至少210、特别是至少230。因此,所用有机黑色颜料(B)优选得到深黑色、中性饱和色。减少白色得到中性灰色(例如花颜料P-Ia/P-Ib,其中 $R^1 = R^2 =$ 亚萘基)至具有浅蓝至深蓝(marked blue)色调的颜色(例如花颜料P-Ia/P-Ib,其中 $R^1 = R^2 =$ 亚苯基)。

为测定黑度值,分别将1.0 g各颜料和9.0 g醇酸/三聚氰胺烘干漆(粘合剂含量43重量%,二甲苯含量调至35重量%)的混合物在Skandex分散器中与30 ml玻璃瓶中的10 ml玻璃珠(直径3 mm)摇振60 min。然后将得到的糊剂以厚度150 μm 的层的形式施用于纸板,进行空气干燥,并在130 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤30 min。使用分光光度计、优选购自Datacolor的Spectraflash SF 600 plus,来测定色座标,然后通过下式由标准色座标Y计算黑度值:

$$\text{黑度值} = 100 \times \log(100/Y)。$$

有机黑色颜料(B)的初级颗粒大小(primary particle size)通常 ≤ 800 nm、优选 ≤ 500 nm、特别优选 ≤ 200 nm,并且它们具有低分散硬度,即例如在塑料制品着色中它们的分散硬度DH根据DIN 53775第7页(sheet 7)为 < 5 。

黑色花颜料的制备方法为已知的,且在例如WO-2005/078023第5页第11行至第14页第31行中有描述。

脱模剂(C)

在本发明热塑性模塑组合物中,热塑性制品中常用的并且为本领域技术人员已知的脱模剂和/或润滑剂仅有有限的使用可能性。适宜的脱模剂(C)为在加工条件下具有所需热稳定性和熔化稳定性的那些脱模剂。

根据本发明,热塑性模塑组合物可含有0-6重量%的至少一种脱模剂作

为组分(C)，所述脱模剂选自脂肪酸及其金属盐以及脂肪酸的酯和酰胺。

本发明的热塑性模塑组合物优选含有 0.01-6 重量%、特别是 0.02-2 重量%的至少一种脱模剂作为组分(C)，所述脱模剂选自脂肪酸及其金属盐以及脂肪酸的酯和酰胺。

特别优选地，所述至少一种脱模剂选自脂肪酸和脂肪酸的金属盐，且极特别优选地选自硬脂酸和硬脂酸的金属盐。

如果使用脂肪酸的金属盐作为脱模剂(C)，则优选铝盐和锌盐。市售可得的硬脂酸，例如商品名为 CAS No. 57-11-4 的那些硬脂酸，可含有最多 35% 的其他脂肪酸。

如果使用聚芳撑醚作为组分(A)，则特别优选硬脂酸作为脱模剂(C)。

添加剂(D)

根据本发明，所述热塑性模塑组合物可含有 0-50 重量%、优选 0-38 重量%、特别优选 0-31 重量%、特别是 0-27 重量%的一种或多种添加剂。

可使用的具体添加剂(D)为抗氧化剂、UV 稳定剂、热稳定剂、阻燃剂、流动性改进剂、分散剂和增强剂。这些添加剂为本领域技术人员基本已知的。本领域技术人员对添加剂(D)进行选择，使得它们在加工条件下具有足够的稳定性并且此外在近红外波长区域中不具有显著的吸收性。

优选本领域技术人员从可使用的化合物中选择在 1000 nm-1600 nm 的波长范围内基本不具有吸收性的添加剂(D)。特别地，此处可使用的添加剂(D)为可透过辐射热的那些添加剂或在所述波长范围内具有强反射性的那些添加剂。可使用的添加剂(D)特别是在加工条件下具有稳定性且不会不利地影响聚合物熔体的那些添加剂。

优选可透过辐射热的增强剂作为添加剂(D)，特别优选玻璃纤维，特别是短切玻璃纤维。

可使用的其他添加剂(D)，特别是抗压改性剂，为功能性聚合物，只要其在近红外波长范围内、特别是 1000 nm-1600 nm 基本无吸收性即可。

可以使用常规橡胶，其实例有具有反应活性基团的乙烯共聚物，丙烯酸酯橡胶和共轭二烯的聚合物，例如聚丁二烯橡胶和聚异戊二烯橡胶。所述二烯聚合物可以本身已知的方式在一定程度上氢化或全部氢化。可使用的其他实例为丙烯腈-丁二烯橡胶、氢化的苯乙烯-丁二烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡

胶、聚丁烯橡胶和聚辛烯(polyoctenamer)橡胶、离子交联聚合物,由乙烯基芳族单体与二烯组成的具有 M^1M^2 、 $M^1M^2M^1M^2$ 或 $M^1M^2M^1$ 结构的嵌段共聚物,所述二烯例如丁二烯或异戊二烯(本身已知于 EP-A 62 282),其中这些嵌段聚合物还可含有具有无规分布的片段,以及星形嵌段共聚物。特别可使用共轭二烯的聚合物,例如聚丁二烯橡胶或聚异戊二烯橡胶。这些合成橡胶为本领域技术人员熟知的,并且在“Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie” [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 第4版,第13卷,第595-634页,Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1977中有概述。

可用的阻燃剂为本领域技术人员已知的阻燃剂,特别是含磷的化合物(特别是有机磷化合物)以及卤代有机化合物。磷化合物的实例为磷酸酯、次磷酸酯、磷氧化物、磷及有机磷酸酯,只要它们在近红外波长范围内——特别是1000 nm-1600 nm——基本不具有吸收性即可。

本领域技术人员优选对添加剂(D)进行选择,使得它们在1000 nm-1600 nm的范围内可透过。通过黑色颜料(B)下所述方法在所述波长范围内测定透射率。

添加剂(D)优选具有高的热稳定性。特别地,添加剂(D)在至少300℃具有符合DIN EN 12877-1的热稳定性。

在另一实施方案中,可使用的添加剂(D)为对近红外波长范围内的辐射热具有强反射性的那些添加剂。IR辐射通过强反射性添加剂(D)进行反射,并通过模件内或部件内的适宜区域——特别是通过前灯的透镜——从部件内辐射到环境中。在此程度上,反射添加剂(D)仅带来近红外波长范围内辐射所经过途径的改变,之后,辐射热从该部件或模件中辐射出。

在近红外波长范围内具有反射性质并可在所述波长范围内使用的添加剂(D)为具有强散射性的杂质颗粒,特别是二氧化钛颜料和无机混合相颜料(例如Sicotan®颜料, BASF),或在近红外波长范围内具有强反射性的杂质颗粒,例如薄铝片和闪光颜料,如基于经涂布的铝薄片的那些。

热塑性模塑组合物的制备

一种制备热塑性模塑组合物的本发明方法包括以下步骤:

- (1) 提供组分(A)和(B)以及如果合适(C)和(D)
- (2) 将有机黑色颜料(B)——及如果合适组分(C)和(D)——与热塑性聚

合物(A)在混合装置中混合。

可使用的混合装置为本领域技术人员已知的混合装置,例如螺杆挤出机,优选双螺杆挤出机,Brabender 混合器,或 Banbury 混合器,以及捏合机。

步骤(2)中的混合优选依照以下的步骤依次进行:

(2a) 任选将热塑性聚合物(A)和组分(B)——以及如果合适组分(C)和(D)——进行预混合,然后将固态的该预混合物引入混合装置中,

(2b) 将组分(A)和(B)——以及任选地(C)和(D)——在流动状态的组分(A)中(优选在熔化态的组分(A)中)特别是通过挤压进行混合,

(2c) 任选地冷却该混合物,

(2d) 任选地粉碎该经冷却的混合物。

为了使得到的模塑组合物的均一性最大化,充分混合是有利的。其所需的平均混合时间在 260-370℃、优选 290-360℃ 的温度下一般为 0.2-30 分钟。

组分的添加顺序可以改变。在一个实施方案中,将两个——或如果合适三个——组分预混合,然后引入混合装置中。在另一个实施方案中,将所有组分一起预混合,然后引入混合装置中。

将有机黑色颜料(B)掺入聚合物(A)中也可通过轧制、压制或捏合而进行。上述混合方法可对塑料制品进行加工,得到塑料模型制品、连续型材(continuous profile)、薄板、薄片、纤维、薄膜和涂层。

特别是对于有机黑色颜料的添加,冷进料和热进料之间可具有区别。术语“冷进料”意指步骤(2a)包括固态组分(A)和(B)的预混合并且之后的步骤(2b)包括在聚合物(A)可流动条件下在混合装置中的混合。术语“热进料”意指在步骤(2b)中向热塑性聚合物(A)中添加有机黑色颜料(B)在该热塑性聚合物(A)在混合装置中已达到可流动状态、特别是熔化状态之后进行。

优选以冷进料方式将(B)添加到(A)中,即优选组分(A)和(B)以固态混合并然后在混合装置中熔化。

组分(C)和(D)的任选添加也可通过热进料或冷进料进行。

将组分(B)——和如果合适(C)和(D)——在混合装置中的聚合物(A)中最大程度地均匀分散。

对混合操作中的处理量、螺杆旋转速率和熔化温度参数的选择取决于所用螺杆组合和挤出机大小,并且可由本领域技术人员以几个初步实验进行最

佳化,从而实现颜料的理想分散品质。

在一个优选实施方案中,“母料”以上述方式得到并通常被称为着色母料或添加剂母料,且其以相对较高浓度分别含有相关颜料和添加剂。

使用着色母料得到均匀着色的高色质组分。但是,同由相应未着色基础聚合物组成的组分相比,它们通常具有相对较差的机械性能。通常添加至未着色颗粒物(“干式混合”)中的着色母料的比例为1-15%。当使用着色母料时,必须注意的是,母料在未着色颗粒物中的分散极均匀,以避免在组分中的任何颜色不均匀性,或者两种或多种组分间的颜色差异。该类型不均匀性或差异的水平可通过例如使用特定的母料进料体系和/或混合元件而降低。在注塑成型中,也可使用静态混合器,特别是在喷口区域中,或动态混合器,特别是在单向阀区域中。

在另一个实施方案中,掺入有机黑色颜料(B)的方法可为,将整个热塑性模塑组合物进行本体着色,即该整个热塑性模塑组合物中的颜料经过该阶段后的浓度与随后模塑中的浓度相同。

本发明方法中组分(A)的粒度可很大程度地变化,例如从几微米至几毫米。本领域技术人员使用简单的初步实验来选择适于将组分(B)——以及如果合适(C)和(D)——均匀掺入热塑性聚合物(A)的组分(A)的粒度。

根据一个优选实施方案,如果本发明方法中所用组分(A)为聚醚砜(PESU),则根据ISO 1133在360℃且试验负荷为10 kg时,组分(A)的熔体体积速率(melt volume rate)MVR为至少40 cm³/10 min、特别是至少60 cm³/10 min、特别优选至少80 cm³/10 min。

此外,优选使用已知的注塑成型方法生产模型制品或塑料部件。也可使用本领域技术人员已知的生产模型制品或塑料部件的方法,例如半成品挤出成型如得到薄板或型材,或者吹塑成型得到如瓶或容器。此外,如果将仍处于可流动状态的混合物直接引入从而进行进一步加工,例如通过注塑成型,则可省略本发明方法的上述步骤(2c)和(2d)。这些方法及其变型为本领域技术人员公知的。

性能和用途

本发明热塑性模塑组合物的一个特征为高的热稳定性连同高的抗渗移性。特别地,当相关模型制品或部件包括强热源时,特别是光源或者电气或

电子部件时,可由本发明热塑性模塑组合物得到的模型制品或部件显示出特别低的通过累积热量加热的水平。同时,所得到的模型制品和部件在可见光波长范围内显示出高的不透性。

本发明模塑组合物的另一个特征为良好的机械性能,例如高的热变形温度、抗切口冲击性和刚性。此外本发明模塑组合物在加工过程中显示出高的稳定性(特别是熔体稳定性)和良好的流动性。

含有本发明热塑性模塑组合物的模型制品、部件、薄片或膜优选用在所述部件暴露于长期光辐射或其他热源的应用中。本发明热塑性模塑组合物特别优选用于生产前灯、前灯反射镜、前灯面板(headlamp panel)和前灯罩,特别是用在汽车领域中。

此外本发明热塑性模塑组合物优选用在应用于电子工业或电气工业——特别是在长期运行中产生大量废热的装置的外壳和防护罩中——的塑料部件、模型制品、薄片或膜中。

本发明模塑组合物还适于生产例如用作家用物品或者电气或电子部件或者医疗技术设备的塑料部件、模型制品、薄片或纤维。

实施例

有机黑色颜料(B)的制备

花颜料 a: 式 P-Ia 和 P-Ib 的顺/反异构体混合物, 其中 $R^1 = R^2 = 1,2$ -亚苯基, 且 $n = 0$

a) 粗颜料的制备: 将 78.4 g 茚-3,4:9,10-四羧酸二酐、16.3 g 哌嗪和 51.9 g 邻苯二胺引入 70°C 经搅拌的 318 g 苯酚熔体中。将该混合物加热至 180°C 并在该温度下搅拌 8 h。在此将反应中生成的水以与苯酚的共沸物的形式从混合物中除去。冷却至 130°C 后, 缓慢逐滴添加 350 g 甲醇, 并在 60°C 下继续搅拌 1 小时, 将反应产物过滤出, 用甲醇洗涤直至得到澄清滤液, 在 100°C 下进行真空干燥, 然后将其粉碎。这样得到 106 g 尺寸最大大于 10 μm 的针状晶体形式的黑色粉末, 对应于 99% 的产率。

b) 颜料制备: 将 50 g 步骤 a) 中得到的黑色粉末在一个 1.3 l 振荡碾磨机中用 2.6 kg 钢珠(直径 25 mm)研磨 10 h。除去研磨用钢珠后, 将经研磨的产物在由 250 g 甲苯和 250 g 水组成的混合物中、高压釜中、150°C 下搅拌 5 h。通过共沸蒸馏除去甲苯, 然后滤出产物, 用水洗涤, 在对流干燥箱中、100

℃下干燥,然后粉碎。得到的结晶黑色花颜料的初级颗粒大小为 40-300 nm。

花颜料 b: 式 P-Ia 和 P-Ib 的顺/反异构体混合物, 其中 $R^1 = R^2 = 1,8$ -亚萘基, 且 $n = 0$

a) 粗颜料的制备: 将 78.4 g 茚-3,4:9,10-四羧酸二酐、16.3 g 哌嗪和 75.9 g 1,8-二氨基萘引入 70℃ 经搅拌的 265 g 苯酚熔体中。将该混合物加热至 180℃ 并在该温度下搅拌 8 h。在此将反应中生成的水以与苯酚的共沸物的形式从混合物中除去。冷却至 130℃ 后, 缓慢逐滴添加 350 g 甲醇, 并在 60℃ 下继续搅拌 1 小时, 将反应产物过滤出, 用甲醇洗涤直至得到澄清滤液, 在 100℃ 下进行真空干燥, 然后将其粉碎。这样得到 125 g 尺寸为 90-300 nm 的针状晶体形式的黑色粉末, 对应于 98% 的产率。

b) 颜料制备: 将 50 g 步骤 a) 中得到的黑色粉末在一个 1.3 l 振荡碾磨机中用 2.6 kg 钢珠 (直径 25 mm) 研磨 10 h。除去研磨用钢珠后, 然后将经研磨的产物在 700 g 二甲苯中、高压釜中 180℃ 下搅拌 5 h。通过真空蒸馏除去二甲苯, 然后在对流干燥箱中、100℃ 下干燥该产物, 之后粉碎。得到的结晶黑色花颜料 b 的初级颗粒大小为 30-150 nm。

混合

将颜料和其他添加剂在购自 Werner & Pfleiderer 的 L/D 为 34 的 ZSK 25 双螺杆挤出机中进行掺合。处理量为 10 kg/h, 螺杆旋转速率为 400-500 rpm 且熔体温度为 310-330℃。

注塑成型

对于生产试样板 (80 × 60 × 2 mm), 所用注塑成型机械为 Arburg 270S (L/D: 21.4)。熔体温度为 360℃, 且成型温度为 160℃。在 1.17 s 内引入 29 g 注塑量, 然后在 800 巴保持压力下维持 20 s。全部产物在注塑成型之前于 140℃ 下干燥 (4 h)。

所用的热塑性聚合物 (A)

PESU-1

组分 (A) “PESU-1” 为未着色的聚 (氧-1,4-亚苯基磺酰基-1,4-亚苯基),

其 ISO 1043 名称为聚醚砜(PESU)，根据 ISO 1133 在 360℃且使用 10 kg 试验负荷时其 MVR 为 150 cm³/10 min(未着色的 Ultrason® E1010，购自 BASF Aktiengesellschaft)。PES 不含颜料。将 PESU 在上述实验室挤出机中处理，得到母料。

PESU-对照 2 (comp. 2)

所用组分(A) “PESU-对照 2” 为聚醚砜(PESU-ISO 1043)，其使用炭黑进行黑着色，根据 ISO 1133 在 360℃且使用 10 kg 试验负荷时其 MVR 为 77 cm³/10 min(Ultrason® E2010 Black Q31，购自 BASF Aktiengesellschaft)。其为常规的非本发明热塑性模塑组合物。

PESU-3

所用组分(A) “PESU-3” 为一种未着色的聚醚砜(PESU-ISO 1043)，根据 ISO 1133 在 360℃且使用 10 kg 试验负荷时其 MVR 为 77 cm³/10 min(未着色的 Ultrason® E2010，购自 BASF Aktiengesellschaft)。

PEI-1

所用组分(A) “PEI-1” 为具有结构 VI₁ 的聚醚酰亚胺(PEI)，购自 GE Plastics(Ultem® 1010)，根据 ISO 1133 在 360℃且使用 10 kg 试验负荷时其 MVR 为 70 cm³/10 min。

母料的制备

母料	组分(A)	组分(B)	组分(C)
1	PESU-1	2 重量%的花颜料 a	0 重量%
2	PESU-1	2 重量%的花颜料 b	0 重量%
3	PESU-1	4 重量%的花颜料 b	0 重量%
4	PESU-1	2 重量%的花颜料 b	5 重量%的硬脂酸 (CAS No. 57-11-4)
5	PESU-1	4 重量%的花颜料 b	5 重量%的硬脂酸 (CAS No. 57-11-4)
6	PEI-1	4 重量%的花颜料 b	0 重量%

实施例 1

将 96 重量份 PESU-3 与 4 重量份母料 1 混合，并在干燥该颗粒状物后进

行加工,得到厚度为 2 mm 的黑色板。该板中有机黑色颜料(B)的浓度为 0.08 重量%。

实施例 2

将 96 重量份 PESU-3 与 4 重量份母料 2 混合,并在干燥该颗粒状物后进行加工,得到厚度为 2 mm 的黑色板。

实施例 3

将 96 重量份 PESU-3 与 4 重量份母料 3 混合,并在干燥该颗粒状物后进行加工,得到厚度为 2 mm 的黑色板。该板中有机黑色颜料(B)的浓度为 0.16 重量%。

实施例 4

将 92 重量份 PESU-3 与 8 重量份母料 3 混合,并在干燥该颗粒状物后进行加工,得到厚度为 2 mm 的黑色板。此处该板中的颜料浓度为 0.32 重量%。

实施例 5

将 96 重量份 PESU-3 与 4 重量份母料 4 混合,并在干燥该颗粒状物后进行加工,得到厚度为 2 mm 的黑色板。

实施例 6

将 96 重量份 PESU-3 与 4 重量份母料 5 混合,并在干燥该颗粒状物后进行加工,得到厚度为 2 mm 的黑色板。

实施例 7

将 96 重量份 PEI-1 与 4 重量份母料 6 混合,并在干燥该颗粒状物后进行加工,得到厚度为 2 mm 的黑色板。此处该板的颜料浓度为 0.16 重量%。

对照实施例 8

将 100 重量份 PESU-对照 2 以上述方式进行加工,得到厚度为 2 mm 的黑色板。

试验

热试验

为研究所述板在暴露于辐射热时加热方面的性能,将它们在 20 瓦卤素灯上面 2 cm 距离处放置 2 min,然后移走,并使用 IR 热成像相机在等待 10 s 后测量面对灯的一面的温度。表 1 整理出了结果。

本发明热塑性模塑组合物同常规黑着色(使用炭黑)的产物(对照实施例

对照 8)相比, 显示出显著低的温度。

对相同颜料浓度而言, 使用脱模剂导致在可见光波长区域中的更高的不透性, 但是测得的表面温度至少一样低。如果意欲在不使用脱模剂的情况下达到相同的不透性, 则必须增加颜料浓度, 导致产生更高的表面温度。

实施例	1	2	3	4	5	6	7	对照 8
母料序号	1	2	3	3	4	5	6	PESU-对照 2
脱模剂 (C)	无	无	无	无	有	有	无	有
花颜料 a [重量%]	0.08	—	—	—	—	—	—	—
花颜料 b [重量%]	—	0.08	0.16	0.32	0.08	0.16	0.16	—
不透性*	0	0/+	+	++	+	++	++	++
温度 [°C]	118	130	143	155	130	140	145	192

定性评估: (++) = 极高; (+) = 高; (0) = 中等; (-) = 低