



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102245820 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 16

(21) 申请号 200980150105. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 10. 13

D01F 6/62 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08L 101/00 (2006. 01)

08166427. 8 2008. 10. 13 EP

D01F 6/92 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 06. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/063319 2009. 10. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02010/043603 DE 2010. 04. 22

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 M·沃尔克尔 R·V·本顿 S·简恩

(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 苏萌 钟守期

权利要求书 1 页 说明书 23 页

(54) 发明名称

制备单丝的方法及该单丝的用途

(57) 摘要

本发明涉及一种由热塑性聚合物材料制备至少一种单丝的方法,所述热塑性聚合物材料包括至少一种聚酯以及纳米颗粒和任选地其它添加剂作为组分,其中所述组分以部分混合或完全混合的形式或分别地加入到挤出机中,其中首先将所述热塑性聚合物材料挤出成线,冷却并拉伸,然后在 40 至 120℃ 的温度下回火 0. 01 至 10 分钟。本发明还涉及使用通过所述方法获得的单丝制造人造草皮、假发以及软刷或硬刷的鬃毛的用途。

1. 一种由热塑性聚合物材料制备至少一种单丝的方法,所述热塑性聚合物材料包括至少一种聚酯以及纳米颗粒和任选地其它添加剂作为组分,所述方法包括将所述组分部分地或全部地以混合物的形式或者分别地加入到挤出机中,并且首先挤出所述热塑性聚合物材料形成的线,冷却并拉伸,最后在 40 至 120℃ 的温度热调节 0.01 至 10 分钟。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述至少一种聚酯是聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯,或其混合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述纳米颗粒的材料选自 OH 数为 1 至 600mg KOH/g 聚碳酸酯(根据 DIN 53240 第 2 部分)的高度支化的或超支化的聚碳酸酯、其中 x 为至少 1.1 且 y 为至少 2.1 的 A_xB_y 型高度支化的或超支化的聚酯、金属氧化物、半金属氧化物,及其混合物,所述纳米颗粒可以包括其它添加剂。

4. 根据权利要求 3 的方法,其中所述金属氧化物是氧化锌和 / 或氧化钛。

5. 根据权利要求 3 的方法,其中所述半金属氧化物是非晶型二氧化硅或层状硅酸盐。

6. 根据权利要求 3 至 5 中任一项的方法,其中所述纳米颗粒中的其它添加剂是 UV 稳定剂。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项的方法,其中在所述纳米颗粒上施加涂层。

8. 根据权利要求 7 的方法,其中所述涂层包括其它添加剂。

9. 根据权利要求 7 或 8 的方法,其中所述涂层包括一种金属氧化物。

10. 根据权利要求 9 的方法,其中所述涂层中的金属氧化物是氧化锌。

11. 根据权利要求 7 的方法,其中所述涂层包括二氧化硅。

12. 根据权利要求 1 至 11 中任一项的方法,其中所述热塑性聚合物材料中的其它添加剂是染料、稳定剂或助滑剂。

13. 通过根据权利要求 1 至 12 中任一项的方法获得的单丝在制造人造草皮、假发以及软刷或硬刷的鬃毛中的用途。

制备单丝的方法及该单丝的用途

[0001] 本发明涉及一种由热塑性聚合物材料制备至少一种单丝的方法。本发明还涉及该单丝的用途。

[0002] 单丝用于例如制造人造草皮。其它用途包括例如用于假发的人造毛发以及用于软刷或硬刷的鬃毛。

[0003] 人造草皮用于例如宾馆设施的室外区域中或运动场地上。根据运动场地上进行的运动的种类,人造草皮纤维的弯曲恢复性和滑动性特别重要。目前,人造草皮纤维利用聚烯烃,其具有良好的滑动性,但是弯曲恢复性差。另外,已知使用聚酰胺制造具有良好弯曲恢复性的人造草皮。聚酰胺用于例如曲棍球场的人造草皮。然而,聚酰胺具有滑动性差的缺点。为了确保可接受的摩擦系数值,装有由聚酰胺纤维构成的人造草皮的板球场或场地必须定期浇水。

[0004] 为了改善人造草皮表面的性质,目前研究特别是集中于不同的纤维几何形状;不同纤维簇的组合;或者使用共挤出多聚合物纤维。然而,这些方案仅解决了主要需求的部分方面,所述需求为摩擦小、弯曲恢复性好和成本低。

[0005] 利用聚烯烃的人造草皮仍然不具有理想的弯曲恢复性,尽管合成草皮单丝的几何结构已优化。相比而言,聚酰胺显示出高的摩擦系数值,当场地、板球场或球场没有充分并均匀地浇水时,这可能会造成运动员受伤。类似地,使用不同的纤维制造人造草皮没有得到期望的性能特征,因为弯曲恢复性和摩擦特征主要地由较长纤维决定。

[0006] 目前,使用共挤出纤维制造人造草皮从经济上来说是没有吸引力的。

[0007] 本发明的一个目的是提供一种制备具有如在例如制备人造草皮中所期望的良好弯曲恢复性和良好滑动性的单丝的方法,

[0008] 我们发现通过由热塑性聚合物材料制备至少一种单丝的方法可实现这一目的,所述热塑性聚合物材料包括至少一种聚酯以及纳米颗粒和任选地其它添加剂作为组分,所述方法包括将所述组分以混合物的形式或分别地加入到挤出机中,并且首先挤出所述热塑性聚合物材料的线,冷却并拉伸,最后在 40 至 120℃ 的温度下热调节 0.01 至 10 分钟。

[0009] 根据本发明制备的单丝的一个优点是,其即使与聚酰胺相比也具有改善的弯曲恢复性。另外,单丝中的纳米颗粒降低了热塑性聚合物材料的摩擦系数值。因此,得到的单丝可以特别地用于需要具有良好弯曲恢复性和低摩擦系数的纤维的应用中。

[0010] 用于制备单丝的聚合物材料包括优选为 10% 至 99.99% 重量、更优选为 50% 至 99.8% 重量,并且特别是 80% 至 99.5% 重量的聚酯。还包括优选 0.01% 至 50% 重量的纳米颗粒,更优选 0.2% 至 10% 重量并且特别是 0.5% 至 5% 重量的纳米颗粒。其它添加剂的比例优选为 0% 至 60% 重量,更优选为 1% 至 40% 重量,并且特别是 2% 至 20% 重量。

[0011] 热塑性聚合物材料中的聚酯优选为基于芳香族二羧酸和脂肪族或芳香族二羟基化合物的聚酯。

[0012] 优选的聚酯是聚亚烷基对苯二甲酸酯,特别是在醇部分中具有 2 至 10 个碳原子的聚亚烷基对苯二甲酸酯。

[0013] 这样的聚亚烷基对苯二甲酸酯是本身已知的,且在文献中有描述。其主链包括一

个来自芳香族二羧酸的芳环。所述芳环也可以是被取代的,例如被卤素比如氯和溴,或被 C₁ 至 C₄ 烷基比如甲基、乙基、异丙基或正丙基或正丁基、异丁基或叔丁基所取代。

[0014] 这些聚亚烷基对苯二甲酸酯可通过芳香族二羧酸、其酯或其它成酯衍生物与脂肪族二羟基化合物以常规方式反应而获得。

[0015] 优选的二羧酸包括 2,6- 萘二甲酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸或其混合物。至多 30mol%, 且优选不超过 10mol% 的芳香族二羧酸可以被脂肪族或脂环族二羧酸,比如己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸和环己烷二羧酸替代。

[0016] 对于所述脂肪族二羟基化合物,优选具有 2 至 6 个碳原子的二醇,特别是 1,2- 乙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、1,4- 己二醇、1,4- 环己二醇、1,4- 环己二甲醇和新戊二醇,或其混合物。

[0017] 特别优选的聚酯包括来源于具有 2 至 6 个碳原子的烷二醇的聚亚烷基对苯二甲酸酯。其中特别是优选聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯,或其混合物。进一步优选聚对苯二甲酸乙二酯和 / 或聚对苯二甲酸丁二酯,其包含至多 1% 重量、优选至多 0.75% 重量的 1,6- 己二醇和 / 或 2- 甲基 -1,5- 戊二醇作为其它单体单元。极特别优选聚对苯二甲酸丁二酯。

[0018] 根据 ISO 1628, 在苯酚 / 邻 - 二氯苯混合物 (在 25°C 下,重量比 1 : 1) 中的 0.5% 重量的溶液中测得的聚酯的粘数通常为 50 至 220, 优选 80 至 160。特别是优选羧基端基含量为至多 100meq/kg 聚酯、优选至多 50meq/kg 聚酯和特别是至多 40meq/kg 聚酯的聚酯。这类聚酯可例如按照 DE-A 4401055 的方法获得。所述羧基端基含量通常通过滴定法,例如电势测定法测定。

[0019] 还有利的是使用 PET 回收物,也称为 PET 废料,如果合适,将其与聚亚烷基对苯二甲酸酯比如聚对苯二甲酸丁二酯混合。

[0020] 回收物通常为:

[0021] 1) 被称为工业用后回收物的那些回收物:其为在缩聚或加工期间产生的生产废料,例如注塑中的熔渣、注塑或挤出中的开车材料、或来自挤出片材或膜的边缘修整料。

[0022] 2) 消耗者用后的回收物:其为在消耗者使用之后所收集和处理的塑料物品。矿泉水、软饮料和果汁所用的吹塑的 PET 瓶就数量而言无疑为主要物品。

[0023] 这两种回收物可以是再粉碎的形式或粒状的形式。在后一情形下,将粗回收物进行分离,并清洗,然后进行熔化,并使用挤出机制粒。这通常便于处理和自由流动,以及其他加工步骤中计量加入。

[0024] 不仅可以使使用粒状形式的回收物,而且可以使使用再粉碎形式的回收物,在这种情况下,边缘长度不应超过 10mm, 优选小于 8mm。

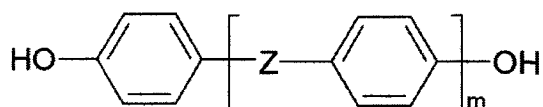
[0025] 因为聚酯在加工期间会发生水解分裂 (由于微量的水分), 因此建议预干燥所述回收物。干燥之后的残留水分含量优选为 < 0.2%, 特别是 < 0.05%。

[0026] 提及的另一组是由芳香族二羧酸和芳香族二羟基化合物得到的全芳香族聚酯。

[0027] 合适的芳香族二羧酸是之前针对聚亚烷基对苯二甲酸酯描述的化合物。优选使用 5 至 100mol% 的间苯二甲酸和 0 至 95mol% 的对苯二甲酸的混合物,特别是从约 80% 的对苯二甲酸与 20% 的间苯二甲酸的混合物至这两种酸基本等量的混合物。

[0028] 所述芳香族二羟基化合物优选具有通式

[0029]



[0030] 其中 Z 为具有至多 8 个碳原子的亚烷基或环亚烷基、具有至多 12 个碳原子的亚芳基、羰基、磺酰基、氧原子或硫原子或化学键, m 为 0 至 2。所述化合物的亚苯基也可以具有有 C₁-C₆ 烷基或烷氧基以及氟、氯或溴取代基。

[0031] 对于这些化合物的母体结构,可提及的有例如

[0032] 二羟基联苯,

[0033] 二(羟基苯基)烷烃,

[0034] 二(羟基苯基)环烷烃,

[0035] 二(羟基苯基)硫醚,

[0036] 二(羟基苯基)醚,

[0037] 二(羟基苯基)酮,

[0038] 二(羟基苯基)亚砷,

[0039] α, α' - 二(羟基苯基)二烷基苯,

[0040] 二(羟基苯基)砷,

[0041] 二(羟基苯甲酰基)苯,

[0042] 间苯二酚,和

[0043] 氢醌,以及其环烷基化衍生物或环卤代衍生物。

[0044] 其中,优选

[0045] 4,4' - 二羟基联苯,

[0046] 2,4- 二(4' - 羟基苯基)-2- 甲基丁烷

[0047] α, α' - 二(4- 羟基苯基)-对 - 二异丙基苯,

[0048] 2,2- 二(3' - 甲基 -4' - 羟基苯基)丙烷,和

[0049] 2,2- 二(3' - 氯 -4' - 羟基苯基)丙烷,

[0050] 以及,特别是

[0051] 2,2- 二(4' - 羟基苯基)丙烷

[0052] 2,2- 二(3',5- 二氯二羟基苯基)丙烷,

[0053] 1,1- 二(4' - 羟基苯基)环己烷,

[0054] 3,4' - 二羟基二苯甲酮,

[0055] 4,4' - 二羟基二苯砷,和

[0056] 2,2- 二(3',5' - 二甲基 -4' - 羟基苯基)丙烷

[0057] 或其混合物。

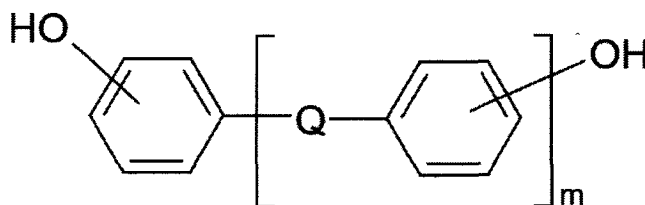
[0058] 应认识到也可以使用聚亚烷基对苯二甲酸酯和全芳香族聚酯的混合物。它们通常包括 20%至 98%重量的聚亚烷基对苯二甲酸酯和 2%至 80%重量的全芳香族聚酯。

[0059] 应认识到也可以使用聚酯嵌段共聚物,比如共聚醚酯。该类产品是本身已知的,且

在文献例如 US-A 3 651 014 中有描述。相应产物也可市售获得,例如 HytrelR(DuPont)。

[0060] 用于本发明的目的的聚酯也包括不含卤素的聚碳酸酯。合适的不含卤素的聚碳酸酯的实例为基于如下通式的二酚的那些:

[0061]



[0062] 其中 Q 为单键、C₁ 至 C₈ 亚烷基、C₂ 至 C₃ 烷叉、C₃ 至 C₆ 环烷叉、C₆ 至 C₁₂ 亚芳基或 -O-、-S- 或 -SO₂-, m 为 0 至 2 的整数。

[0063] 所述二酚也可在其亚苯基基团上具有取代基,比如 C₁ 至 C₆ 烷基或 C₁ 至 C₆ 烷氧基。

[0064] 优选的所述式的二酚的实例为氢醌、间苯二酚、4,4'-二羟基联苯、2,2-二(4-羟基苯基)丙烷、2,4-二(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-二(4-羟基苯基)环己烷。特别优选 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷和 1,1-二(4-羟基苯基)环己烷,以及 1,1-二(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷。

[0065] 热塑性聚合物材料中的纳米颗粒优选使用 OH 数为 1 至 600mgKOH/g 聚碳酸酯的高度支化的或超支化的聚碳酸酯(根据 DIN 53240 第 2 部分)、A_xB_y 型高度支化的或超支化的聚酯(其中 x 为至少 1.1, y 为至少 2.1)、金属氧化物、半金属氧化物,及其混合物。所述纳米颗粒还可以包括其它添加剂。

[0066] 对于本发明,高度支化的或超支化的聚碳酸酯是未交联的大分子,其具有羟基和碳酸酯基,并且同时具有结构和分子的不均一性。首先,它们可以类似于树枝状聚合物由中心分子开始进行构建,但具有不均匀的支链链长。它们也可以构建成具有官能侧基的线性结构,或者它们可以结合这两种极端情形,具有直链和支化部分。对于树枝状聚合物和超支化聚合物的定义,另外参见 P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 和 H. Frey 等人, Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499。

[0067] 在本发明的上下文中,“超支化的”应理解为指支化度(DB),即每个分子中的树枝状连接的平均数加端基的平均数,为 10 至 99.9%,优选 20 至 99%,更优选 20 至 95%。

[0068] 在本发明的上下文中,“树枝状的”应理解为指支化度为 99.9 至 100%。对于“支化度”的定义,参见 H. Frey 等人, Acta Polym. 1997, 48, 30。

[0069] 所述的物质的支化度(DB)定义为

$$[0070] \quad DB = \frac{T + Z}{T + Z + L} \times 100 \%,$$

[0071] 其中 T 为各物质的大分子中的末端单体单元的平均数, Z 为其中支链单体单元的平均数, L 为其中直链单体单元的平均数。

[0072] 高度支化的或超支化的聚碳酸酯的数均分子量 Mn 优选为 100 至 15 000, 优选为 200 至 12 000, 并且特别是 500 至 10 000g/mol (GPC, 标准物为 PMMA)。

[0073] 玻璃化转变温度 T_g 特别地为 -80°C 至 $+140^{\circ}\text{C}$, 优选为 -60 至 120°C (按照 DSC, DIN 53765)。

[0074] 在 23°C 的粘度 (mPas) (根据 DIN 53019) 特别地为 50 至 200 000, 特别地为 100 至 150 000, 并且极特别优选为 200 至 100 000。

[0075] 所述高度支化的或超支化的聚碳酸酯优选通过包括至少下述步骤的方法获得:

[0076] a) 至少一种通式 $\text{RO}[(\text{CO})]_n\text{OR}$ 的有机碳酸酯 (A) 与至少一种包括至少 3 个 OH 基的脂肪族、脂肪族-芳香族或芳香族醇 (B) 反应, 消去醇 ROH, 形成一种或多种缩合产物 (K), 其中各 R 彼此独立地为具有 1 至 20 个碳原子的直链或支化的脂肪族、芳香族-脂肪族或芳香族烃基基团, 并且其中 R 基团也可以彼此键合形成环, n 为 1 至 5 的整数, 或

[0077] ab) 光气、双光气或三光气与上述醇 (B) 反应, 消去氯化氢, 和

[0078] b) 缩合产物 (K) 进行分子间反应, 形成高度支化的或超支化的高官能聚碳酸酯,

[0079] 其中对反应混合物中的 OH 基团与碳酸酯的数量比进行选择, 使缩合产物 (K) 平均具有一个碳酸酯基团和多于一个的 OH 基团, 或一个 OH 基和多于一个的碳酸酯基团。

[0080] 可使用光气、双光气或三光气作为原料, 但优选有机碳酸酯。

[0081] 在通式 $\text{RO}(\text{CO})\text{OR}$ 的起始有机碳酸酯 (A) 中的每个 R 基团独立地代表具有 1 至 20 个碳原子的直链或支链的脂肪族、芳香族-脂肪族或芳香族烃基基团。两个 R 基团也可以键合在一起形成环。优选脂肪族烃基基团, 特别优选具有 1 至 5 个碳原子的直链或支化的烷基或者被取代的或未取代的苯基。

[0082] 特别地, 使用式 $\text{RO}(\text{CO})_n\text{OR}$ 的简单碳酸酯; n 优选为 1 到 3, 特别是 1。

[0083] 二烷基或二芳基碳酸酯可例如由脂肪族、芳脂族 (araliphatic) 或芳香族醇、优选一元醇, 与光气反应而获得。其也可在贵金属、氧或 NO_x 的存在下, 通过 CO 氧化羰基化醇或酚而获得。对于制备二芳基或二烷基碳酸酯的方法, 另外参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 6 版, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH。

[0084] 合适的碳酸酯的实例包括脂肪族、芳香族/脂肪族或芳香族碳酸酯, 比如碳酸亚乙酯、碳酸 1,2-亚丙酯、碳酸 1,3-亚丙酯、碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸双二甲苯酯、碳酸二萘酯、碳酸乙基苯基酯、碳酸二苄酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、碳酸二异丁酯、碳酸二戊酯、碳酸二己酯、碳酸二环己酯、碳酸二庚酯、碳酸二辛酯、碳酸二癸酯或碳酸二月桂酯。

[0085] 其中 n 大于 1 的碳酸酯的实例包括二碳酸二烷基酯比如二碳酸二(叔丁基)酯, 或三碳酸二烷基酯比如三碳酸二(叔丁基)酯。

[0086] 优选使用脂肪族碳酸酯, 特别是其中基团包括 1 至 5 个碳原子的那些, 实例是碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯或碳酸二异丁酯。

[0087] 有机碳酸酯与至少一种具有至少 3 个 OH 基团的脂肪醇 (B) 反应, 或者与两种或多种不同醇的混合物反应。

[0088] 具有至少三个 OH 基团的化合物的实例包括甘油、三羟甲基甲烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,2,4-丁三醇、三(羟甲基)胺、三(羟乙基)胺、三(羟丙基)胺、季戊四醇、二甘油、三甘油、聚甘油、三(羟甲基)异氰脲酸酯、三(羟乙基)异氰脲酸酯、间苯三酚、三羟基甲苯、三羟基二甲苯、五羟基联苯 (phloroglucide)、六羟基苯、1,3,5-苯三甲醇、1,1,1-三(4'-羟苯基)甲烷、1,1,1-三(4'-羟苯基)乙烷、二(三羟甲基丙烷)或糖类例

如葡萄糖,基于三元醇或更多元醇及环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷的三羟基或更多羟基的聚醚醇,或聚酯醇。其中,特别优选甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,2,4-丁三醇、季戊四醇以及它们的基于环氧乙烷或环氧丙烷的聚醚醇。

[0089] 这些多元醇也可以与双官能醇(B')混合使用,条件是使用的全部醇的平均总OH官能度大于2。具有两个OH基团的合适的化合物的实例包括乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、双丙甘醇、三丙二醇、新戊二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,5-戊二醇、己二醇、环戊二醇、环己二醇、环己烷二甲醇、二(4-羟基环己基)甲烷、二(4-羟基环己基)乙烷、2,2-二(4-羟基环己基)丙烷、1,1'-二(4-羟基苯基)-3,3'-三甲基环己烷、间苯二酚、氢醌、4,4'-二羟基联苯、二(4-二(羟基苯基)硫醚)、二(4-羟基苯基)砜、二(羟基甲基)苯、二(羟基甲基)甲苯、二(对羟基苯基)甲烷、二(对羟基苯基)乙烷、2,2-二(对羟基苯基)丙烷、1,1-二(对羟基苯基)环己烷、二羟基二苯甲酮、基于环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或其混合物的二羟聚醚多元醇、聚四氢呋喃、聚己内酯或基于二醇和二羧酸的聚酯醇。

[0090] 所述二醇用于微调聚碳酸酯的性质。当使用二元醇时,二元醇(B')与至少三元的醇(B)的比例由本领域技术人员根据期望的聚碳酸酯性质确定。在一般情形下,醇(B')的含量相对于所有醇(B)和(B')的总量为0至39.9mol%。该量优选为0至35mol%,更优选为0至25mol%,最优选为0至10mol%。

[0091] 光气、双光气或三光气与醇或醇混合物的反应通常通过消去氯化氢而进行,而碳酸酯与醇或醇混合物形成本发明高度支化的高官能度聚碳酸酯的反应通过从所述碳酸酯分子中消去单羟基醇或酚而进行。

[0092] 通过本发明方法形成的高度支化的高官能度聚碳酸酯具有呈已反应状态(in the as-reacted state),即没有进一步改性的末端羟基基团和/或末端碳酸酯基团。其在多种溶剂中均具有良好的溶解性,所述溶剂例如水,醇类比如甲醇、乙醇、丁醇,醇-水混合物,丙酮,2-丁酮,乙酸乙酯,乙酸丁酯,乙酸甲氧基丙酯、乙酸甲氧基乙酯、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯。

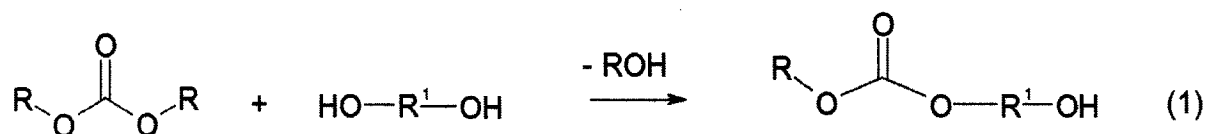
[0093] 对于本发明,高官能度聚碳酸酯是除了形成聚合物主链的碳酸酯基之外,还包括至少三个、优选至少六个、更优选至少十个在末端位置或侧链位置的官能团的产物。所述官能团包括碳酸酯基和/或OH基。末端位置或侧链位置官能团的数量原则上没有上限,但是具有非常多数量官能团的产物可能具有不期望的性质,比如高粘度或差的溶解度。本发明的高官能度聚碳酸酯主要包括不超过500个末端官能团或侧链官能团,优选不超过100个末端官能团或侧链官能团。

[0094] 为了制备高官能度聚碳酸酯,包含OH的化合物与光气或碳酸酯的比例必须为,使得最简单的所得缩合产物(在下文中称为缩合产物(K))平均包含一个碳酸酯基团或氨基甲酰基基团和多于一个的OH基团、或一个OH基团和多于一个的碳酸酯基团或氨基甲酰基基团。由碳酸酯(A)和二元醇或多元醇(B)形成的缩合产物(K)的最简单结构得到的排列为 XY_n 或 Y_nX ,其中X为碳酸酯基团,Y为羟基,n通常为1至6、优选1至4、更优选1至3之间的数。在下文中,为单一所得基团的反应性基团在下文通常称为“焦点基团(focal group)”。

[0095] 例如,当制备最简单缩合产物(K)所用碳酸酯和二元醇的反应比例为1:1时,平

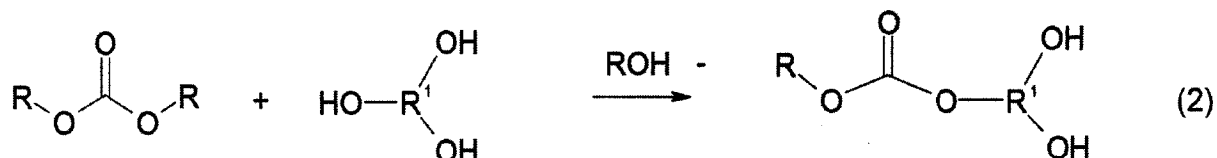
均得到通式 (1) 所示的 XY 型分子。

[0096]



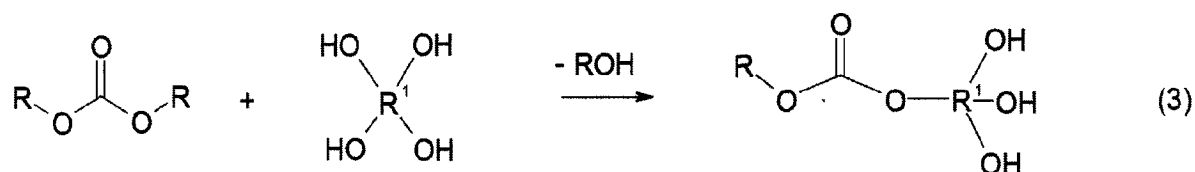
[0097] 由碳酸酯和三元醇以 1 : 1 的反应比例制备缩合产物 (K), 平均得到通式 (2) 所示的 XY₂ 型分子。此处碳酸酯基团是焦点基团。

[0098]



[0099] 由碳酸酯和四元醇同样以 1 : 1 的反应比例制备缩合产物 (K), 平均得到通式 (3) 所示的 XY₃ 型分子。此处碳酸酯基团是焦点基团。

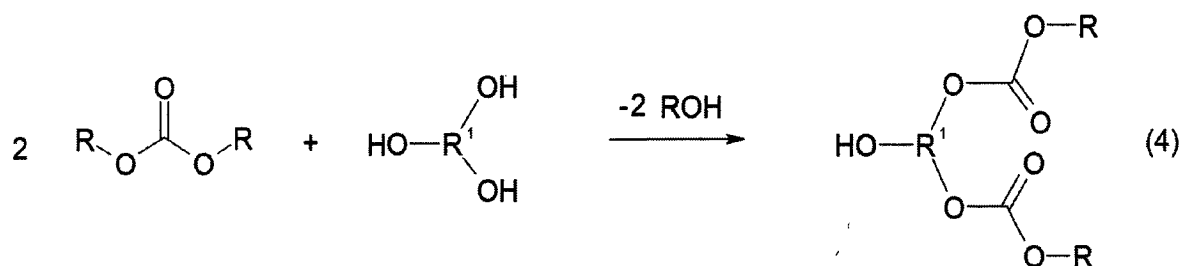
[0100]



[0101] 在式 1 至 3 中, R 如开篇处所定义, R' 为脂肪族或芳香族基团。

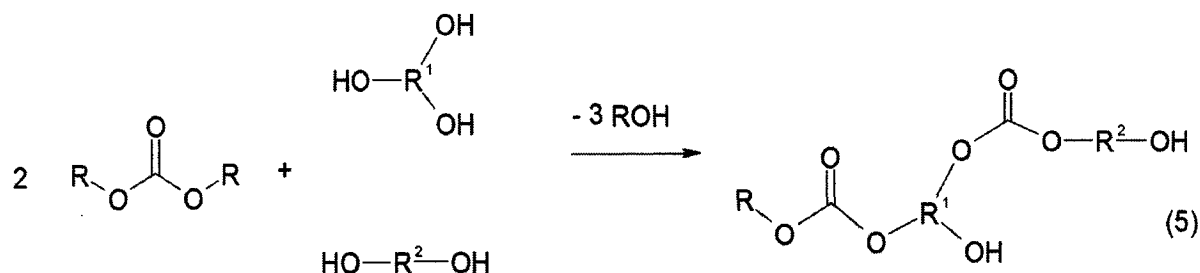
[0102] 缩合产物 (K) 还可以例如由碳酸酯和三元醇以 2 : 1 摩尔的反应比例制备, 如通式 (4) 所示。此处平均得到 X₂Y 型分子, OH 基团为焦点基团。在式 (4) 中, R 和 R' 各自具有与在式 (1) 到 (3) 中相同的含义。

[0103]



[0104] 当将双官能化合物例如二碳酸酯或二醇也加入到所述组分中时, 可使链延长, 例如通式 (5) 所示。平均也得到 XY₂ 型分子, 碳酸酯基团是焦点基团。

[0105]



[0106] 在式 (5) 中, R^2 是有机基团, 优选脂肪族基团, R 和 R^1 各自如上所定义。

[0107] 还可以使用两种或多种缩合产物 (K) 用于合成。在这种情况下, 可以使用两种或多种醇和 / 或两种或多种碳酸酯。此外, 通过改变使用的醇和碳酸酯或光气的比例, 可获得多种不同结构缩合物的混合物。这可以例如使用碳酸酯与三元醇的反应进行说明。当原料的使用比例为 1 : 1 时, 如式 (2) 所示, 得到 XY_2 分子。当原料的使用比例为 2 : 1 时, 如式 (4) 所示, 得到 X_2Y 分子。当所述比例是 1 : 1 至 2 : 1 时, 得到 XY_2 和 X_2Y 分子的混合物。

[0108] 根据本发明, 在式 (1) 至 (5) 中示例描述的简单缩合产物 (K) 优选进行分子间反应, 形成高官能度缩聚产物, 在下文中称为缩聚产物 (P)。形成缩合产物 (K) 和形成缩聚产物 (P) 的反应通常在有或者没有溶剂的情况下, 在 0 至 250°C, 优选在 60 至 160°C 的温度进行。如果使用溶剂, 则通常可使用对各反应物呈惰性的任何溶剂。优选使用有机溶剂, 例如癸烷、十二烷、苯、甲苯、氯苯、二甲苯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或溶剂石脑油。

[0109] 在一个优选的实施方案中, 缩合反应在没有溶剂的情况下进行。为了加速该反应, 可以通过蒸馏 (如果合适, 在减压下) 从反应平衡中除去反应期间释放的酚或一元醇 ROH。

[0110] 当想要通过蒸馏除去时, 通常合适的是使用在反应期间释放沸点低于 140°C 的醇 ROH 的碳酸酯。

[0111] 所述反应也可以通过加入催化剂或催化剂混合物来加速。合适的催化剂是催化酯化反应或酯交换反应的化合物, 实例为碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐, 优选它们的钠盐、钾盐或铯盐; 叔胺、胍、铵化合物、磷化合物、有机铝、有机锡、有机锌、有机钛、有机锆或有机铋化合物; 或者例如在 DE 10138216 或 DE 10147712 中所述的所谓双金属氰化物 (DMC) 催化剂。

[0112] 优选使用氢氧化钾、碳酸钾、碳酸氢钾、二氮杂双环辛烷 (DABCO)、二氮杂双环壬烯 (DBN)、二氮杂双环十一碳烯 (DBU)、咪唑类 (比如咪唑、1-甲基咪唑或 1,2-二甲基咪唑)、四丁醇钛、四异丙醇钛、二丁基氧化锡、二月桂酸二丁锡、二辛酸亚锡、乙酰丙酮化锆, 或其混合物。

[0113] 加入的催化剂的量基于使用的醇或醇混合物的量计, 通常为 50 至 10 000 重量 ppm, 优选为 100 至 5000 重量 ppm。

[0114] 也可通过加入合适的催化剂或通过选择合适的温度来控制分子间缩聚反应。还可经由起始组分的组成和经由停留时间来微调聚合物 (P) 的平均分子量。

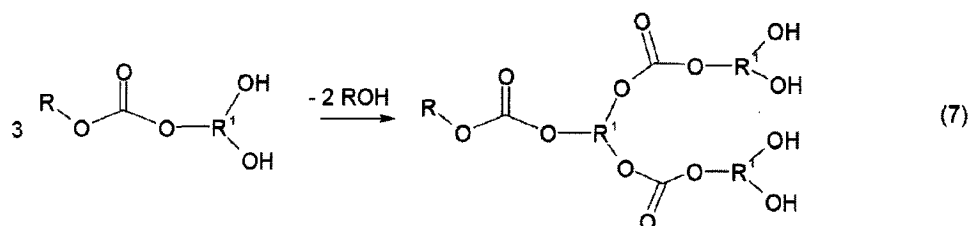
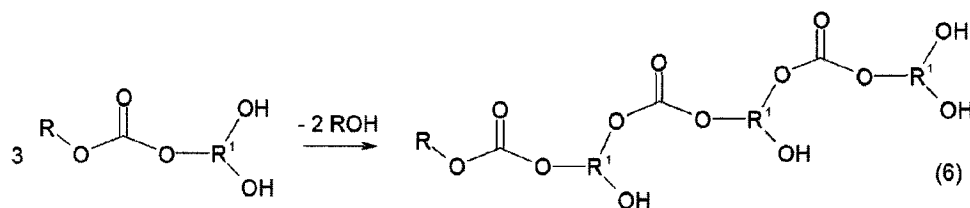
[0115] 在高温下制备的缩合产物 (K) 和缩聚产物 (P) 通常在室温下是长期稳定的。

[0116] 缩合产物 (K) 的组成使得可由缩合反应得到具有不同结构的缩聚产物 (P), 其具有分支但不发生交联。而且, 在理想的情形下, 缩聚产物 (P) 具有一个作为焦点基团的碳酸酯基团和多于两个的 OH 基团, 或者一个作为焦点基团的 OH 基团和多于两个的碳酸酯基团。

反应基团的数目由使用的缩合产物 (K) 的组成和缩聚度得到。

[0117] 例如, 通式 (2) 的缩合产物 (K) 可以经由三分子间缩合而反应, 形成两种不同的缩聚产物 (P), 表示在通式 (6) 和 (7) 中

[0118]



[0119] 其中 R 和 R' 各自如上定义。

[0120] 存在多种终止分子间缩聚反应的方法。例如, 可以将温度降低至反应停止且产物 (K) 或缩聚产物 (P) 储存稳定的范围。

[0121] 还可以使催化剂失活, 例如在碱催化剂的情况下, 通过加入路易斯酸或质子酸。

[0122] 在另一个实施方案中, 一旦缩合产物 (K) 的分子间反应产生了具有所需缩聚度的缩聚产物 (P), 即可向该产物 (P) 中添加一种具有对 (P) 的焦点基团有反应性的基团的物质来终止该反应。例如, 在碳酸酯基团作为焦点基团的情形下, 可以加入一元胺、二元胺或多元胺。在羟基作为焦点基团的情形下, 可向产物 (P) 中添加例如单异氰酸酯、二异氰酸酯或多异氰酸酯、含环氧基的化合物, 或与 OH 反应的酸衍生物。

[0123] 本发明的高官能度聚碳酸酯通常是在分批、半连续或连续运行的反应器或级联反应器中, 在 0.1mbar 至 20bar, 优选 1mbar 至 5bar 的压力范围内制备。

[0124] 由于前述反应条件的设置和——如果合适——由于选择合适的溶剂, 根据本发明制备的产物可以进一步加工, 而无需进一步纯化。

[0125] 在另一个优选的实施方案中, 对所述产物进行汽提, 即除去低分子量的挥发性化合物。为此, 一旦达到期望的转化度, 可以任选地使催化剂失活, 并且可以通过蒸馏, 如果合适, 通过引入气体, 优选氮气、二氧化碳或空气, 如果合适, 在减压下, 除去低分子量挥发性组分, 例如一元醇、酚、碳酸酯、氯化氢或挥发性低聚化合物或环状化合物。

[0126] 在另一个优选的实施方案中, 本发明的聚碳酸酯, 除了已经由反应获得的官能团之外, 还可获得其它官能团。官能化可以在分子量增加期间进行, 或者在随后, 即在实际缩聚结束之后进行。

[0127] 当在分子量增加之前或期间加入除了羟基或碳酸酯基团之外还具有其它官能团或官能元素的组分时, 获得包括无规分布的除碳酸酯基或羟基之外的官能团的聚碳酸酯聚化合物。

[0128] 该类效果可例如通过在缩聚期间添加除羟基、碳酸酯基团或氨基甲酰基基团之外还具有其它官能团或官能元素的化合物而实现,所述其它官能团或官能元素比如巯基、伯氨基、仲氨基或叔氨基、醚基、羧酸衍生物、磺酸衍生物、膦酸衍生物、硅烷基、硅氧烷基、芳基或长链烷基。可用于通过氨基甲酸酯基改性的化合物的实例为乙醇胺、丙醇胺、异丙醇胺、2-(丁基氨基)乙醇、2-(环己基氨基)乙醇、2-氨基-1-丁醇、2-(2'-氨基乙氧基)乙醇,或氨的更高烷氧基化产物、4-羟基哌啶、1-羟乙基哌嗪、二乙醇胺、二丙醇胺、二异丙醇胺、三(羟甲基)氨基甲烷、三(羟乙基)氨基甲烷、乙二胺、丙二胺、1,6-己二胺或异佛尔酮二胺。

[0129] 用巯基进行的改性可通过使用例如巯基乙醇而实现。叔氨基可以例如通过引入N-甲基二乙醇胺、N-甲基二丙醇胺或N,N-二甲基乙醇胺产生。醚基可以通过例如二或更多羟基的聚醚醇的共缩合而产生。长链烷基可以通过与长链烷二醇反应而引入,并且与烷基或芳基二异氰酸酯反应产生含有烷基、芳基和氨基甲酸乙酯基或脲基的聚碳酸酯。

[0130] 酯基可以通过加入二羧酸、三羧酸,例如对苯二甲酸二甲酯、或三羧酸酯而产生。

[0131] 随后的官能化可通过使用另外的加工步骤(步骤c)使得得到的高度支化的或超支化的高官能度聚碳酸酯与合适的能够与聚碳酸酯的OH和/或碳酸酯基团或氨基甲酰基反应的官能化试剂进行反应而实现。

[0132] 含羟基的高度支化的或超支化的高官能度聚碳酸酯通过例如加入含酸基或异氰酸酯基的分子进行改性。例如,包含酸基的聚碳酸酯可通过与包含酸酐基团的化合物反应而获得。

[0133] 包含羟基的高官能度聚碳酸酯也可以通过与环氧烷,例如环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷反应而转变成高官能度聚碳酸酯聚醚多元醇。

[0134] 所述方法的一个极大优点在于其经济性。转化成缩合产物(K)或缩聚产物(P)的反应和(K)或(P)形成具有其它官能团或元素的聚碳酸酯的反应均可以在一个反应装置中进行,这在技术上和商业上都是有利的。

[0135] 本发明模塑材料中的高度支化的或超支化的聚酯可以包括至少一种 A_xB_y 型的超支化聚酯,其中

[0136] x为至少1.1,优选为至少1.3,特别是至少2,

[0137] y为至少2.1,优选为至少2.5,特别是至少3。

[0138] 应认识到,也可使用混合物作为单元A和/或B。

[0139] A_xB_y 型聚酯是由x官能的分子A和y官能的分子B构成的缩合物。一个实例是由己二酸作为分子A($x=2$)和甘油作为分子B($y=3$)形成的聚酯。

[0140] 对于本发明而言,高度支化的或超支化的聚酯是未交联的大分子,其具有羟基和羧基,并且同时具有结构和分子的不均一性。首先,它们可以类似于树枝状聚合物由中心分子开始进行构建,但具有不均匀的支链链长。它们也可以构建成具有官能侧基的线性结构,或者它们可以结合这两种极端情形,具有直链和支化部分。对于树枝状聚合物和超支化聚合物的定义,另外参见P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718和H. Frey等人, Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499。

[0141] 在本发明的上下文中,“超支化的”应理解为指支化度(DB),即每个分子中的树枝状连接的平均数加端基的平均数,为10至99.9%,优选20至99%,更优选20至95%。

[0142] 在本发明的上下文中,“树枝状的”应理解为指支化度为 99.9 至 100%。对于“支化度”的定义和上述针对高度支化的或超支化的聚碳酸酯所列的式,参见 H. Frey 等人,Acta Polym. 1997, 48, 30。

[0143] 通过 GPC 以 PMMA 为标准物、二甲基乙酰胺为洗脱液测得的所述高度支化的或超支化的聚酯优选具有的 M_n 为 300 至 30 000,特别是 400 至 25 000,并且极特别是 500 至 20 000 g/mol。

[0144] 所述高度支化的或超支化的聚酯优选具有的 OH 数为 0 至 600,优选为 1 至 500,特别是 20 至 500 mg KOH/g 聚酯,其是根据 DIN 53240 测得的,以及优选具有的 COOH 数为 0 至 600,优选为 1 至 500,并且特别是 2 至 500 mg KOH/g 聚酯。

[0145] T_g 优选为 -50 至 140°C,特别是 -50 至 100°C (根据 DIN 53765 由 DSC 测得)。

[0146] 特别优选的是其中至少一个 OH 数或相应的 COOH 数大于 0、优选大于 0.1 并且特别是大于 0.5 的那些高度支化的或超支化的聚酯。

[0147] 本发明的高度支化的或超支化的聚酯特别是可通过如下描述的方法获得,即,在溶剂的存在下并任选地在无机催化剂、有机金属催化剂或低分子量有机催化剂或酶的存在下,通过以下反应获得

[0148] (a) 一种或多种二羧酸或一种或多种其衍生物与一种或多种至少三元的醇反应,

[0149] 或

[0150] (b) 一种或多种三羧酸或更多元的多羧酸、或一种或多种其衍生物与一种或多种二醇反应。

[0151] 在溶剂中反应是优选的制备方法。

[0152] 对于本发明,超支化的高官能度聚酯具有分子和结构的不均一性。其分子不均一性将其与树枝状聚合物区别开来,因此,它们可以稍低的成本较不方便地获得。

[0153] 可根据变型方案 (a) 反应的二羧酸包括例如乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷- α , ω -二羧酸、十二烷- α , ω -二羧酸、顺式-和反式-环己烷-1,2-二羧酸、顺式-和反式-环己烷-1,3-二羧酸、顺式-和反式-环己烷-1,4-二羧酸、顺式-和反式-环戊烷-1,2-二羧酸以及顺式-和反式-环戊烷-1,3-二羧酸,

[0154] 其中上述的二羧酸可以被一种或多种选自下述的基团取代:

[0155] C_1 - C_{10} 烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、异庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基或正癸基,

[0156] C_3 - C_{12} 环烷基基团,例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基和环十二烷基;优选环戊基、环己基和环庚基;

[0157] 亚烷基基团,比如亚甲基或亚乙基,或

[0158] C_6 - C_{14} 芳基基团,例如苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基和 9-菲基,优选苯基、1-萘基和 2-萘基,更优选苯基。

[0159] 被取代的二羧酸的示例性代表为:2-甲基丙二酸、2-乙基丙二酸、2-苯基丙二酸、2-甲基丁二酸、2-乙基丁二酸、2-苯基丁二酸、衣康酸、3,3-二甲基戊二酸。

[0160] 可根据变型方案 (a) 反应的二羧酸还包括烯键式不饱和酸,例如马来酸和富马

酸；以及芳香族二羧酸，例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸或对苯二甲酸。

[0161] 也可使用两种或多种前述代表性化合物的混合物。

[0162] 所述二羧酸可以以其本身或衍生物的形式使用。

[0163] 衍生物优选为

[0164] - 单体或聚合物形式的相应酸酐，

[0165] - 单烷基酯或二烷基酯，优选单甲酯或二甲酯或相应的单乙酯或二乙酯，以及由更高级醇得到的单烷基酯和二烷基酯，所述更高级醇例如正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、正己醇，

[0166] - 和单乙烯基酯和二乙烯基酯，以及

[0167] - 混合酯，优选甲基乙基酯。

[0168] 优选的方法也可以利用二羧酸和其一种或多种衍生物的混合物。类似地可使用一种或多种二羧酸的两种或多种不同衍生物的混合物。

[0169] 特别优选使用丁二酸、戊二酸、己二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸，或其单甲酯或二甲酯。极特别优选使用己二酸。

[0170] 可用的至少三元的醇包括例如：甘油、丁-1,2,4-三醇、正戊-1,2,5-三醇、正戊-1,3,5-三醇、正己-1,2,6-三醇、正己-1,2,5-三醇、正己-1,3,6-三醇、三羟甲基丁烷、三羟甲基丙烷或双三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇或二季戊四醇；糖醇，例如中赤藓糖醇、苏糖醇 (threitol)、山梨醇、甘露糖醇，或其混合物。优选使用甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷和季戊四醇。

[0171] 可根据变型方案 (b) 反应的三羧酸或多羧酸包括例如 1,2,4-苯三羧酸、1,3,5-苯三羧酸、1,2,4,5-苯四羧酸以及苯六甲酸。

[0172] 三羧酸或多羧酸可以其本身或衍生物的形式用在本发明反应中。

[0173] 衍生物优选为：

[0174] - 单体或聚合物形式的相应酸酐，

[0175] - 单烷基酯、二烷基酯或三烷基酯，优选单甲酯、二甲酯或三甲酯，或相应单乙酯、二乙酯或三乙酯；以及由更高级的醇得到的单酯、二酯或三酯，所述更高级的醇例如正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、正己醇；以及单乙烯基酯、二乙烯基酯或三乙烯基酯，

[0176] - 以及混合的甲基乙基酯。

[0177] 对于本发明而言，可使用三羧酸或多羧酸和其一种或多种衍生物的混合物。对于本发明而言，类似地可使用一种或多种三羧酸或多羧酸的两种或多种不同衍生物的混合物，来获得高度支化的或超支化的聚酯。

[0178] 本发明的变型方案 (b) 可使用的二醇包括例如乙二醇、丙-1,2-二醇、丙-1,3-二醇、丁-1,2-二醇、丁-1,3-二醇、丁-1,4-二醇、丁-2,3-二醇、戊-1,2-二醇、戊-1,3-二醇、戊-1,4-二醇、戊-1,5-二醇、戊-2,3-二醇、戊-2,4-二醇、己-1,2-二醇、己-1,3-二醇、己-1,4-二醇、己-1,5-二醇、己-1,6-二醇、己-2,5-二醇、庚-1,2-二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,2-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,2-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,2-十二烷二醇、1,5-己二烯-3,4-二醇、环戊二醇、环己二醇、肌醇，及其衍生物，(2)-甲基-2,4-戊二醇、2,4-二甲基-2,4-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,5-二甲基-2,5-己

二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、频哪醇、二甘醇、三甘醇、双丙甘醇、三丙二醇、聚乙二醇 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ 或聚丙二醇 $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$, 或上述化合物中两种或多种代表性化合物的混合物, 其中 n 为整数且 $n \geq 4$ 。前述二醇中的一个或两个羟基也可以被 SH 基团替代。优选乙二醇、丙-1,2-二醇以及二甘醇、三甘醇、双丙甘醇和三丙二醇。

[0179] 在变型方案 (a) 和 (B) 中, A_xB_y 聚酯中的分子 A 与分子 B 的摩尔比为 4 : 1 至 1 : 4, 特别是 2 : 1 至 1 : 2。

[0180] 根据本方法的变型方案 (a) 反应的至少三元的醇可以具有全部具有相同反应性的羟基。此处还优选这样的至少三元的醇, 其 OH 基团最初具有相同的反应性, 但是与至少一个酸基反应时由于空间效应或电子效应导致其余 OH 基团的反应性降低。例如在使用三羟甲基丙烷或季戊四醇时即为这种情形。

[0181] 然而, 根据变型方案 (a) 反应的至少三元的醇也可含有具有至少两种不同的化学反应性的羟基。

[0182] 官能团的反应性的不同可由化学原因 (例如伯 / 仲 / 叔 OH 基团) 或空间原因产生。

[0183] 例如, 所述三元醇可以包括具有伯羟基和仲羟基的三元醇, 优选的实例是甘油。

[0184] 当本发明的反应根据变型方案 (a) 进行时, 优选在不存在二元醇和一元醇的情况下进行。

[0185] 当本发明的反应根据变型方案 (b) 进行时, 优选在不存在一元羧酸或二羧酸的情况下进行。

[0186] 本发明方法在溶剂的存在下进行。可用溶剂包括例如烃类, 比如烷属烃或芳烃。特别合适的烷属烃是正庚烷和环己烷。特别合适的芳烃是甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、同分异构体混合物形式的二甲苯、乙苯、氯苯及邻二氯苯和间二氯苯。极特别适合在不存在酸性催化剂的情况下使用的溶剂是: 醚类, 例如二噁烷或四氢呋喃, 和酮类, 例如甲基乙基酮和甲基异丁基酮。

[0187] 根据本发明, 基于所用和待反应的原料质量计, 加入的溶剂的量为至少 0.1% 重量, 优选至少 1% 重量, 更优选至少 10% 重量。也可使用基于所用和待反应的原料重量计过量的溶剂, 例如 1.01 到 10 倍的量。超过所用和待反应的原料质量的 100 倍的溶剂量是不利的, 因为在明显降低的反应物浓度下, 反应速率明显降低, 使得反应时间长, 不经济。

[0188] 本发明的优选的方法可以通过在除水添加剂 (在反应开始时加入) 的存在下进行所述反应来实施。合适的实例是分子筛, 特别是 4A 分子筛、 MgSO_4 和 Na_2SO_4 。在反应期间, 可以加入其它除水添加剂, 或者可以用新的除水添加剂代替所述除水添加剂。在反应期间, 也可通过例如蒸馏和使用脱水器除去形成的水或醇。

[0189] 所述方法可以在不存在酸性催化剂的情况下进行。优选地在酸性无机催化剂、有机金属催化剂或有机催化剂, 或两种或多种酸性无机催化剂、有机金属催化剂或有机催化剂的混合物的存在下进行。

[0190] 用于本发明目的的可用酸性无机催化剂包括例如硫酸、磷酸、麟酸、次磷酸、水合硫酸铝、明矾、酸性硅胶 ($\text{pH} = 6$, 特别是 $= 5$) 和酸性氧化铝。还可使用例如通式 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 的铝化合物和通式 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 的钛酸盐作为酸性无机催化剂, 在此情况下, 每个 R 基团可以相同或不同, 并彼此独立地选自:

[0191] C_1 - C_{10} 烷基基团, 比如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、异庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基或正癸基,

[0192] C_3 - C_{12} 环烷基基团, 例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基和环十二烷基; 优选环戊基、环己基和环庚基。

[0193] 在 $Al(OR)_3$ 或 $Ti(OR)_4$ 中的每个 R 基团优选相同并选自异丙基或 2-乙基己基。

[0194] 优选的酸性有机金属催化剂选自例如二烷基氧化锡 R_2SnO , 其中 R 如上所定义。酸性有机金属催化剂的一个特别优选的代表性化合物是二正丁基氧化锡, 其可作为“氧代-锡 (oxo-tin)”或二月桂酸二正丁基锡购得。

[0195] 优选的酸性有机催化剂是具有例如磷酸酯基、磺酸基、硫酸酯基或膦酸基的酸性有机化合物。特别优选磺酸, 例如对甲苯磺酸。酸性离子交换剂也可用作酸性有机催化剂, 实例为包含磺酸基且与约 2mol% 的二乙烯基苯交联的聚苯乙烯树脂。

[0196] 也可使用两种或多种前述催化剂的组合物。类似地, 可使用呈离散分子形式的有机催化剂或有机金属催化剂或无机催化剂的固定化形式。

[0197] 当使用酸性无机催化剂、有机金属催化剂或有机催化剂时, 根据本发明的使用量为 0.1% 至 10% 重量, 优选 0.2% 至 2% 重量的催化剂。

[0198] 本发明方法在惰性气体下进行, 即例如在二氧化碳、氮气或稀有气体下进行, 其中特别合适的是氩气。

[0199] 本发明方法在 60 至 200°C 的温度进行。优选使用 130 至 180°C 的温度, 特别是至多 150°C 或低于该温度。特别优选最高至 145°C 的最高温度, 并且极特别优选最高至 135°C 的最高温度。

[0200] 本发明方法的压力条件本身不是关键。可使用明显减小的压力, 例如 10 至 500mbar。本发明方法也可以在高于 500mbar 的压力下进行。为简便起见, 优选在大气压下反应; 然而, 也可使用稍提高的压力, 例如最高 1200mbar。也可使用明显升高的压力, 例如最高 10bar 的压力。优选在大气压下反应。

[0201] 本发明方法的反应时间通常为 10 分钟至 25 小时, 优选 30 分钟至 10 小时, 更优选 1 至 8 小时。

[0202] 在反应结束之后, 例如通过滤出催化剂和浓缩滤液可容易分离出超支化的高官能度聚酯, 所述浓缩通常在减压下进行。很适合的其他后处理方法是在加入水之后沉淀, 接着进行洗涤和干燥。

[0203] 所述高度支化的或超支化的聚酯也可以在酶或酶的分解产物的存在下制备 (如 DE-A 101 63163 中所述)。根据本发明反应的二羧酸不是本发明含义内的酸性有机催化剂。

[0204] 优选使用脂肪酶或酯酶。很适合的脂肪酶和酯酶是柱状假丝酵母 (*Candida cylindracea*)、解脂假丝酵母 (*Candida lipolytica*)、皱落假丝酵母 (*Candida rugosa*)、南极假丝酵母 (*Candida antarctica*)、产朊假丝酵母 (*Candida utilis*)、染色粘性菌 (*Chromobacterium viscosum*)、*Geotrichum viscosum*、白地霉 (*Geotrichum candidum*)、爪哇毛霉菌 (*Mucor javanicus*)、米黑毛霉菌 (*Mucor miehei*)、猪胰 (pig pancreas)、假单胞菌属种 (*pseudomonas* spp.)、荧光假单胞菌 (*pseudomonas fluorescens*)、洋葱伯克氏

菌 (*Pseudomonas cepacia*)、少根霉 (*Rhizopus arrhizus*、*Rhizopus delemar*)、雪白根霉 (*Rhizopus niveus*)、米根霉 (*Rhizopus oryzae*)、黑曲霉 (*Aspergillus niger*)、娄地青霉 (*Penicillium roquefortii*)、沙门柏干酪青霉 (*Penicillium camembertii*) 或芽孢杆菌属种 (*Bacillus* spp.) 的酯酶和热葡萄糖苷酶芽孢杆菌 (*Bacillus thermoglucosidasius*)。特别优选南极假丝酵母脂肪酶 B。所列举的酶可例如从丹麦的 Novozymes Biotech Inc. 商购得到。

[0205] 所述酶优选以固定化形式使用,例如固定在硅胶或 Lewatit® 上。固定酶的方法是本身已知的,例如已知于 Kurt Faber,“Biotransformations in organic chemistry”,第 3 版,1997, Springer Verlag,第 3.2 章“Immobilization”,第 345–356 页。固定化酶可例如从丹麦的 Novozymes Biotech Inc. 商购得到。

[0206] 基于所用和待反应的原料总质量计,使用的固定化酶的量是 0.1% 至 20% 重量,特别是 10% 至 15% 重量。

[0207] 本发明方法在高于 60°C 的温度进行。优选使用 100°C 或低于该温度的温度。优选最高 80°C 的温度,极特别优选 62 至 75°C,甚至更优选 65 至 75°C。

[0208] 本发明方法在溶剂的存在下进行。可用溶剂包括例如烃,比如烷属烃或芳烃。特别合适的烷属烃是正庚烷和环己烷。特别合适的芳烃是甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、同分异构体混合物形式的二甲苯、乙苯、氯苯及邻二氯苯和间二氯苯。其他极特别合适的溶剂是:醚,例如二噁烷或四氢呋喃;和酮,例如甲基乙基酮和甲基异丁基酮。

[0209] 基于所用和待反应的原料质量计,加入溶剂的量为至少 5 重量份,优选至少 50 重量份,更优选至少 100 重量份。超过 10 000 重量份的溶剂量是不希望的,因为在明显降低的浓度下,反应速率明显降低,使得反应时间长,不经济。

[0210] 本发明方法在高于 500mbar 的压力下进行。优选在大气压或稍高的压力下,例如最高 1200mbar 下反应。也可使用明显升高的压力,例如最高 10bar 的压力。优选在大气压下反应。

[0211] 本发明方法的反应时间通常为 4 小时至 6 天,优选 5 小时至 5 天,更优选 8 小时至 4 天。

[0212] 在反应结束之后,可以例如通过滤出酶和浓缩滤液分离出超支化的高官能度聚酯,在此情况下,所述浓缩通常在减压下进行。很适合的其他后处理方法是在加入水之后沉淀,接着进行洗涤和干燥。

[0213] 通过本发明方法获得的超支化的高官能度聚酯的特征在于,脱色和树脂化材料的含量特别低。对于超支化聚合物的定义,另外参见 P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 和 A. Sunder 等人, Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 1, 1–8。然而,在本发明的上下文中,“超支化的高官能度”应理解为指支化度,即每个分子中树枝状连接的平均数加个分子中端基的平均数为 10–99.9%,优选 20–99%,更优选 30–90% (参见 H. Frey 等人 Acta Polym. 1997, 48, 30)。

[0214] 本发明的聚酯具有的分子量 M_w 为 500 至 50 000g/mol,优选为 1000 至 20 000,更优选为 1000 至 19 000。多分散性为 1.2 至 50,优选 1.4 至 40,更优选 1.5 至 30,最优选 1.5 至 10。其通常极易溶,从而可使用至多 50% 重量,在某些情况下甚至至多 80% 重量的本发明聚酯获得在四氢呋喃 (THF)、乙酸正丁酯、乙醇和许多其它溶剂中的澄清溶液,而没

有肉眼可观测到的凝胶颗粒。

[0215] 本发明的超支化的高官能度聚酯是羧基封端的、羧基和羟基封端的,优选为羟基端接的。

[0216] 当混合使用时,所述高度支化的或超支化的聚碳酸酯与高度支化的或超支化的聚酯的比例优选为 1 : 20 至 20 : 1,特别是 1 : 15 至 15 : 1,极特别是 1 : 5 至 5 : 1。

[0217] 用作纳米颗粒的合适的金属氧化物或半金属氧化物例如氧化锌、氧化钛或硅氧化物。合适的硅氧化物例如层状硅酸盐或疏水性二氧化硅,例如 Aerosil®。还优选二氧化硅 (SiO₂) 表面改性的氧化锌。

[0218] 在基本球形的颗粒纳米颗粒的情况下,热塑性聚合物材料中该纳米颗粒的尺寸优选为 20 至 500nm,更优选为 50 至 300nm。如果使用层状硅酸盐,则该层状硅酸盐的厚度优选为 1 至 10nm,并且长宽比为 100 至 1000。

[0219] 在一个实施方案中,所述纳米颗粒包括其它添加剂。所述纳米颗粒可以例如包括 UV 稳定剂作为添加剂。合适的 UV 稳定剂例如炭黑、酚、亚磷酸盐、HALS、纳米氧化物比如购自 Ciba 的 Tinuvin1577®或购自 BASF SE 的 Lumogen 4281®。

[0220] 当所述纳米颗粒是高度支化的或超支化的聚酯和 / 或聚碳酸酯时,它们可与其它材料 (例如 HALS 或酚) 偶联。与其它材料偶联可用于改变纳米颗粒和 / 或热塑性聚合物材料的性能。所述高度支化的或超支化的聚碳酸酯或高度支化的或超支化的聚酯通常起改善热塑性聚合物流动性的作用。偶联所述高度支化的或超支化的聚碳酸酯和 / 或高度支化的或超支化的聚酯的添加剂优选为 UV 稳定剂和 / 或润滑剂,润滑剂可例如减小单丝的摩擦系数值。

[0221] 特别地当所述纳米颗粒是高度支化的或超支化的聚碳酸酯和 / 或高度支化的或超支化的聚酯时,还优选存在至少一种金属氧化物,优选氧化锌。金属氧化物可以作为添加剂加入纳米颗粒。或者,也可将金属氧化物以纳米颗粒的形式加入到热塑性聚合物材料中。

[0222] 当使用金属氧化物作为纳米颗粒时,可另外对该金属氧化物进行涂覆。优选地,涂于纳米颗粒上的涂料是比纳米颗粒更硬的物质。用于涂覆的可用物质是例如氧化硅。极特别优选具有 SiO₂ 涂层的 ZnO 纳米颗粒。

[0223] 对纳米颗粒的涂覆可以通过本领域技术人员已知的任何合适的方法进行。对纳米颗粒施加涂层的可用方法包括例如通过气相淀积施加涂层的方法。这类方法有例如化学气相沉积 (CVD) 法、物理气相淀积 (PVD) 法。然而,优选地,通过溶胶-凝胶方法施加涂层。当用 SiO₂ 涂覆 ZnO 纳米颗粒时,通常使用湿法进行。在此,例如,可使用 **Stöber** 方法。可在非水溶剂中通过水解四原硅酸盐进行涂覆。或者,也可在其中使用硅酸钠前体的水性溶剂中进行涂覆。使用的方法取决于期望的膜厚度。相对厚的层优选通过在水性溶剂中进行涂覆而制备,相对薄的层通过 **Stöber** 方法制备。

[0224] **Stöber** 方法通过例如将 ZnO 在水中或其它溶剂中的悬浮液加热至 60°C 而进行。然后,逐滴添加四原硅酸盐约 20min,并与 60°C 的 ZnO 溶液混合约 1 小时。在一个后续步骤中,逐渐添加水和氨的溶液达 10 分钟,并随后在 60°C 反应 3 小时。为了确保完全反应,最后的步骤是在 80°C 凝胶化 3 小时。然而,除了此处描述的方法之外,还可以使用涂覆纳米颗粒的任何其它合适的方法。

[0225] 当将涂料施加于纳米颗粒时,所述涂料有利地包括其它添加剂,例如 UV 稳定剂。

[0226] 在纳米颗粒中的添加剂,特别是 UV 稳定剂,可以迁移至制得的单丝的表面。这可例如改善整个单丝的 UV 稳定性。这可以例如增加包含所述单丝的产品的使用寿命。例如,提高了由所述单丝制造的人造草皮的耐用性。

[0227] 除了高度支化的或超支化的聚酯和 / 或聚碳酸酯和 / 或金属氧化物外,还可使用由层状硅酸盐或非晶型二氧化硅组成的纳米颗粒。合适的二氧化硅颗粒优选是通过溶胶-凝胶方法制备的,并且其粒径小于 10nm,特别是 5 至 7nm。由非晶型二氧化硅制备纳米颗粒的合适的溶胶凝胶方法是本领域技术人员已知的。

[0228] 通常,合适的非晶型二氧化硅纳米颗粒在其表面具有游离 OH 基团。所述二氧化硅纳米颗粒的 pH 优选小于 10。

[0229] 合适的非晶型二氧化硅纳米颗粒通常具有的 BET 表面积为 150 至 400m²/g,特别是 200 至 300m²/g,例如 200 至 250m²/g。非晶型二氧化硅的密度优选为 1 至 1.5g/cm³,特别是 1.1 至 1.2g/cm³,例如 1.11 至 1.16g/cm³。

[0230] 当使用由非晶型二氧化硅组成的纳米颗粒时,属于由非晶型二氧化硅组成的纳米颗粒的热塑性模塑材料的质量比例为 1% 至 10% 重量。

[0231] 由金属氧化物或非晶型二氧化硅组成的纳米颗粒通常用作相对于第二表面的间隔物,从而降低摩擦系数。同时,由 ZnO、TiO₂ 或 ZrO 组成的纳米颗粒还提供 UV 保护。例如前文所述,由其它金属氧化物组成的纳米颗粒可以具有涂层,以便可以例如以这种方法获得 UV 保护。

[0232] 在制备预期用于进一步加工的颗粒状物的过程中,通常将所述纳米颗粒与热塑性模塑材料混合,以便使该纳米颗粒均匀地分布在热塑性模塑材料的颗粒状物中。所述纳米颗粒可以在模塑材料的合成过程中加入,或者在颗粒状物的制备过程中作为添加剂加入。为了获得对产品期望的纳米颗粒浓度,可以在产品的制备过程中,将包含纳米颗粒的颗粒状物与不含纳米颗粒的颗粒状物混合。

[0233] 可以存在于热塑性模塑材料中的其它添加剂为例如任何所需的掺杂物和加工助剂。更具体而言,其它添加剂为染料、稳定剂或助滑剂 (slidant)。

[0234] 例如,热塑性聚合物材料可以包括 0% 至 5% 重量,优选 0.05% 至 3% 重量,特别是 0.1% 至 2% 重量的至少一种具有 10 至 40 个、优选 16 至 22 个碳原子的饱和的或不饱和的脂肪族羧酸与具有 2 至 40 个、优选 2 至 6 个碳原子的脂肪族饱和醇或胺的酯或酰胺作为添加剂。

[0235] 羧酸可以是 1 元或 2 元的。实例为壬酸、棕榈酸、月桂酸、十七烷酸、十二烷二酸、二十二烷酸,特别优选硬脂酸、癸酸以及褐煤酸 (具有 30 至 40 个碳原子的脂肪酸的混合物)。

[0236] 脂族醇可以是 1 元至 4 元的。醇的实例为正丁醇、正辛醇、硬脂醇、乙二醇、丙二醇、新戊二醇、季戊四醇,优选甘油和季戊四醇。

[0237] 脂肪族胺可以具有 1 至 3 个氨基基团。其实例为硬脂胺、乙二胺、丙二胺、1,6-己二胺、二(6-氨基己基)胺,其中特别优选乙二胺和 1,6-己二胺。因此,优选的酯或酰胺为二硬脂酸甘油酯、三硬脂酸甘油酯、二硬脂酸乙二胺酯、单棕榈酸甘油酯、三月桂酸甘油酯、单山嵛酸甘油酯和季戊四醇四硬脂酸酯。

[0238] 也可使用多种酯或酰胺的混合物,或酯与酰胺组合的混合物,在此情况下,混合比

例可自由选择。

[0239] 其它常见的添加剂为例如用量至多 40% 重量, 优选至多 30% 重量的弹性添加聚合物, 其通常也称为抗冲改性剂、弹性体或橡胶。

[0240] 通常, 其包括优选由至少两种下述单体构成的添加共聚物: 乙烯、丙烯、丁二烯、异丁烯、异戊二烯、氯丁二烯、乙酸乙烯酯、苯乙烯、丙烯腈和醇组分中具有 1 至 18 个碳原子的丙烯酸酯或异丁烯酸酯。

[0241] 这类聚合物描述在例如 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961), 第 392-406 页和 C. B. Bucknall 的专著 "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) 中。

[0242] 在下文中, 列出了一些优选类别的所述弹性体。

[0243] 优选类别的所述弹性体是乙烯-丙烯单体 (EPM) 橡胶和乙烯-丙烯-二烯单体 (EPDM) 橡胶。

[0244] EPM 橡胶通常基本不具有剩余的双键, 而 EPDM 橡胶可以具有 1 至 20 个双键 / 100 个碳原子。

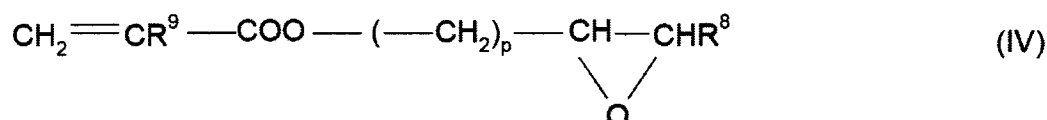
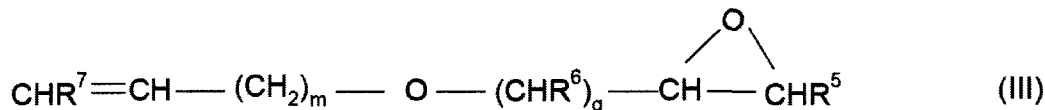
[0245] 可用于 EPDM 橡胶的二烯单体包括例如共轭二烯, 比如异戊二烯和丁二烯; 具有 5 至 25 个碳原子的非共轭二烯, 比如戊-1,4-二烯、己-1,4-二烯、己-1,5-二烯、2,5-二甲基己-1,5-二烯和辛-1,4-二烯; 环状二烯, 比如环戊二烯、环己二烯、环辛二烯和二环戊二烯; 以及烯基降冰片烯, 比如 5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚丁基-2-降冰片烯、2-甲代烯丙基-5-降冰片烯、2-异丙烯基-5-降冰片烯; 和三环二烯, 比如 3-甲基三环 (5.2.1.0.2.6)-3,8-癸二烯; 或其混合物。优选己-1,5-二烯、5-亚乙基降冰片烯和二环戊二烯。EPDM 橡胶中的二烯含量, 基于橡胶总重量计, 优选为 0.5% 至 50% 重量, 特别是 1% 至 8% 重量。

[0246] EPM 和 EPDM 橡胶也可以优选地接枝反应性羧酸或其衍生物。实例为丙烯酸、甲基丙烯酸, 及其衍生物, 例如 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯, 以及马来酸酐。

[0247] 另一组优选的橡胶是乙烯与丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸和 / 或这些酸的酯的共聚物。另外, 所述橡胶可以还包括二羧酸, 比如马来酸和富马酸, 或这些酸的衍生物, 例如酯和酸酐, 和 / 或含环氧基的单体。优选通过分别将通式 I 或 II 或 III 或 IV 的二羧酸单体和含环氧基的单体加入到单体混合物中而将这些二羧酸衍生物和含环氧基的单体引入到橡胶中

[0248]
$$R^1C(COOR^2) = C(COOR^3)R^4 \quad (I)$$

[0249]



[0250] 其中 R^1 至 R^9 各自为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基, m 为 0 至 20 的整数, g 为 0 至 10 的整数, p 为 0 至 5 的整数。

[0251] 优选地, R^1 至 R^9 基团各自为氢, m 为 0 或 1, g 为 1。相应化合物为马来酸、富马酸、马来酸酐、烯丙基缩水甘油醚和乙烯基缩水甘油醚。

[0252] 优选的式 I、II 和 IV 的化合物为马来酸、马来酸酐;和丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸的含环氧基的酯,比如丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯;和与叔醇的酯,比如丙烯酸叔丁酯。事实上,后者没有游离羧基,但是其性质类似于游离酸,因此,其被称为具有潜在羧基的单体。

[0253] 有利地,所述共聚物包括 50% 至 98% 重量的乙烯、0.1% 至 20% 重量的含环氧基的单体和 / 或甲基丙烯酸和 / 或含酸酐基团的单体,其余为 (甲基) 丙烯酸酯。

[0254] 特别优选由如下物质形成的共聚物:

[0255] 50% 至 98% 重量,特别是 55% 至 95% 重量的乙烯,

[0256] 0.1% 至 40% 重量,特别是 0.3% 至 20% 重量的丙烯酸缩水甘油酯和 / 或甲基丙烯酸缩水甘油酯、(甲基) 丙烯酸和 / 或马来酸酐,和

[0257] 1% 至 45% 重量,特别是 10% 至 40% 重量的丙烯酸正丁酯和 / 或丙烯酸 2-乙基己基酯。

[0258] 还优选的丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸的酯是甲酯、乙酯、丙酯、异丁酯和叔丁酯。

[0259] 除了这些物质之外,也可使用乙烯基酯和乙烯醚作为共聚单体。

[0260] 上述的乙烯共聚物可通过下述常用方法获得,优选通过在高压高温下的无规共聚而获得。合适的方法是通常公知的常识。

[0261] 优选的弹性体还为乳液聚合物,其制备方法例如由 Blackley 描述在专著 “Emulsion Polymerization” 中。可用的乳化剂和催化剂是本身已知的。

[0262] 原则上,可以使用具有均一结构的弹性体或具有壳结构的弹性体。壳型结构由各单体的加入顺序决定;聚合物的形态也受该加入顺序的影响。

[0263] 制备弹性体的橡胶部分的可用单体包括例如丙烯酸酯,例如丙烯酸正丁酯和丙烯酸 2-乙基己基酯、相应的甲基丙烯酸酯,丁二烯和异戊二烯,以及其混合物。这些单体可以

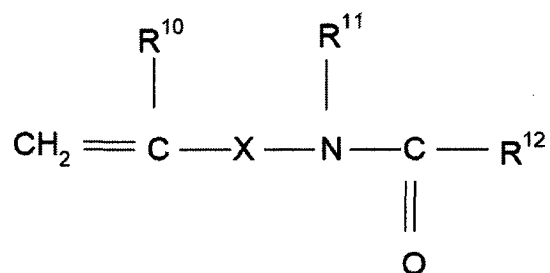
与其它单体进行共聚,所述其它单体例如苯乙烯、丙烯腈、乙烯基醚和其它丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,比如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丙酯。

[0264] 弹性体的软相或橡胶相(具有的玻璃化转变温度低于0℃)可以构成芯、外壳或中间壳(在由多于两个壳构成的弹性体的情况下);具有多于一个的壳的弹性体也可具有两个或多个由橡胶相组成的壳。

[0265] 当弹性体结构中除了橡胶相之外,还包含一个或多个硬质组分(具有的玻璃化转变温度高于20℃)时,其通常通过聚合作为主要单体的苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、α-甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、丙烯酸酯和异丁烯酸酯比如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯而制备。除了这些单体之外,也可使用较小比例的其它共聚单体。

[0266] 在某些情况下,证实在表面使用具有活性基团的乳液聚合物是有利的。这类基团为例如环氧基、羧基、潜在的羧基、氨基或酰胺基,以及可以通过联合使用下述通式的单体而引入的官能团:

[0267]



[0268] 其中

[0269] R¹⁰ 为氢或 C₁ 至 C₄ 烷基,

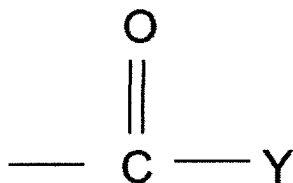
[0270] R¹¹ 为氢、C₁ 至 C₈ 烷基或芳基基团,特别是苯基,

[0271] R¹² 为氢、C₁ 至 C₁₀ 烷基、C₆ 至 C₁₂ 芳基基团或 -OR₁₃,

[0272] R¹³ 为 C₁ 至 C₈ 烷基或 C₆ 至 C₁₂ 芳基基团,其各自任选地被含 O 或含 N 的基团取代,

[0273] X 为化学键、C₁ 至 C₁₀ 亚烷基或 C₆-C₁₂ 亚芳基基团,或

[0274]



[0275] Y 为 O-Z 或 NH-Z, 和

[0276] Z 为 C₁ 至 C₁₀ 亚烷基或 C₆ 至 C₁₂ 亚芳基基团。

[0277] 类似地,在 EP-A 208 187 中描述的接枝单体适于将活性基团引入表面。

[0278] 其他实例为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、和丙烯酸或甲基丙烯酸的被取代的酯,比如甲基丙烯酸(N-叔丁基氨基)乙酯、丙烯酸(N,N-二甲基氨基)乙酯、丙烯酸(N,N-二甲基氨基)甲酯和丙烯酸(N,N-二乙基氨基)乙酯。

[0279] 橡胶相的颗粒也可以是交联状态。交联单体的实例为 1,3-丁二烯、二乙烯基苯、邻苯二甲酸二烯丙酯和丙烯酸二氢二环戊二烯基酯以及在 EP-A 50 265 中描述的化合物。

[0280] 也可使用所谓的连接接枝的单体,即具有两个或多个可聚合的双键的单体,所述双键在聚合期间以不同速率反应。优选使用这样的化合物,其中至少一个活性基团以与其它单体约相同的速率聚合,而其它活性基团(一个或几个)的聚合例如明显慢得多。不同的聚合速率在橡胶中得到一定的双键不饱和比例。当之后将另一个相接枝到该类型的橡胶上时,至少一些橡胶中存在的双键与接枝单体反应,形成化学键,即所述接枝相与接枝基体具有至少一定程度的化学键合。

[0281] 所述连接接枝的单体的实例为包含烯丙基的单体,特别是烯键式不饱和的羧酸的烯丙酯,比如丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、衣康酸二烯丙酯或这些二羧酸的相应的单烯丙基化合物。除了这些之外,还存在大量其它合适的连接接枝的单体;更多细节参见例如美国专利 4 148 846。

[0282] 这些交联单体在抗冲改性聚合物中的比例,基于抗冲改性聚合物计,通常为至多 5% 重量,优选不超过 3% 重量。

[0283] 一些优选的乳液聚合物在下面列出。所列内容首先提及具有一个芯和至少一个外壳的接枝聚合物,其具有下述结构:

[0284]

类型	芯单体	壳单体
I	1,3-丁二烯、异戊二烯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙基己基酯, 或其混合物	苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯
II	同 I, 但结合使用交联剂	同 I
III	同 I 或 II	丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、1,3-丁二烯、异戊二烯、丙烯酸乙基己基酯
IV	同 I 或 II	同 I 或 III, 但结合使用本文所述的具有活性基团的单体
V	苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯, 或其混合物	单体的第一个壳如 I 和 II 中针对芯所述, 第二个壳如 I 或 IV 中针对壳所述

[0285] 这些接枝聚合物,特别是 ABS 和 / 或 ASA 聚合物,优选以至多 40% 重量的量用于 PBT 的抗冲改性,如果合适,与至多 40% 重量的聚对苯二甲酸乙二酯作为掺加物。该类混合产品可以商标 Ultradur® S(之前为 Ultrablend® S,购自于 BASF AG) 获得。

[0286] 也可以使用均相,即单一壳的由 1,3-丁二烯、异戊二烯和丙烯酸正丁酯或其共聚物组成的弹性体,代替由多于一个的壳构成的接枝聚合物。这些产品也可以通过联合使用交联单体或具有活性基团的单体制备。

[0287] 优选的乳液聚合物的实例为丙烯酸正丁酯-(甲基)丙烯酸共聚物、丙烯酸正丁酯-丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸正丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、具有丙烯酸正丁酯或基于丁二烯的内芯和前述共聚物和乙烯与提供活性基团的共聚单体的共聚物的外壳的接枝聚合物。

[0288] 描述的弹性体也可以通过其它常规方法制备,例如通过悬浮聚合制备。

[0289] 还优选如 DE-A 37 25 576、EP-A 235 690、DE-A 38 00 603 和 EP-A 319 290 中描述的硅橡胶。

[0290] 应当认识到也可使用上述类型橡胶的混合物。

[0291] 此外,本发明的添加剂可以包括用于热塑性聚合物材料的常规加工助剂,比如稳定剂、氧化抑制剂、抵抗热导致的分解和紫外光导致的分解的试剂、润滑剂和脱模剂、着色剂(比如染料和颜料)、成核剂、增塑剂等。

[0292] 氧化抑制剂和热稳定剂的可提及的实例为位阻酚和/或亚磷酸盐、氢醌、芳香族仲胺比如二苯胺、这些组化合物的各种被取代的代表性化合物,及其混合物,其浓度基于热塑性模塑材料重量计,至多为 1% 重量。

[0293] 可提及的且通常使用量基于模塑材料计至多 2% 重量的 UV 稳定剂是各种被取代的间苯二酚、水杨酸盐、苯并三唑和二苯甲酮。

[0294] 可以加入的着色剂是无机颜料,比如二氧化钛、群青、氧化铁和炭黑;以及有机颜料,比如酞菁、喹吖啶酮、花;以及染料,比如苯胺黑和蒽醌。

[0295] 可以使用的成核剂是苯基次膦酸钠、氧化铝、二氧化硅,并优选滑石。

[0296] 其它润滑剂和脱模剂的使用量通常为至多 1% 重量。其优选为长链脂肪酸(例如硬脂酸或二十二烷酸)、其盐(例如硬脂酸钙或硬脂酸锌)或褐煤蜡(链长为 28 至 32 个碳原子的直链饱和羧酸的混合物)及褐煤酸钙和褐煤酸钠,以及低分子量聚乙烯蜡和聚丙烯蜡。

[0297] 增塑剂的实例为邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二苄酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、烃油、N-(正丁基)苯磺酰胺。

[0298] 本发明的模塑材料可以还包括 0% 至 2% 重量的含氟乙烯聚合物。其为氟含量为 55% 至 76% 重量并优选 70% 至 76% 重量的乙烯的聚合物。

[0299] 其实例为聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物或具有较小比例(通常至多 50% 重量)的可共聚的烯键式不饱和单体的四氟乙烯共聚物。它们例如由 Schildknecht 描述在“Vinyl and Related Polymers”,Wiley,1952,第 484 至 494 页中,和由 Wall 描述在“Fluoropolymers”(Wiley Interscience,1972)中。

[0300] 这些含氟乙烯聚合物在模塑材料中具有均匀的分布,优选具有的数均粒度 d_{50} 为 0.05 至 10 μm ,特别是 0.1 至 5 μm 。这些小粒度特别优选可通过使用含氟乙烯聚合物的水性分散系,并将其加入聚酯熔化物中而获得。

[0301] 本发明的热塑性模塑材料可根据常规方法获得,其中将起始组分在常规混合装置比如螺杆挤出机、Brabender 碾磨机或 Banbury 碾磨机中混合,接着挤出。在挤出之后,可

将挤出物冷却,并粉碎。

[0302] 也可预混合各组分,然后逐一地和 / 或也以混合物的形式加入其余原料。混合温度通常为 230 至 290℃。

[0303] 可以预混合所述热塑性聚合物材料的各组分,然后将其加入到挤出机中。也可混合例如仅仅两种组分或一部分组分,并单独添加其余组分。通常经由一个进口孔将组分加入到挤出机中。或者,例如,也可经由两个或多个进口孔加入各组分。

[0304] 在挤出机中,将聚酯熔化,并与其它组分混合。同时,对模塑材料进行匀化。为熔化聚酯,加热挤出机。加热通常在挤出机的夹套中进行。

[0305] 可以使用本领域技术人员已知的任何挤出机。例如,可以使用单螺杆或多螺杆挤出机。常用单螺杆或双螺杆挤出机。然而,例如,具有行星式排列的螺杆的挤出机也是可行的。在双螺杆挤出机的情况下,螺杆通常是彼此啮合的。各螺杆可以同向旋转或反向旋转。

[0306] 用于制备单丝的挤出机通常包括三个或多个区。进料区,其中混合并压制加入的组分;熔化和匀化区;和排出区。排出区终止于模塑工具,熔化的聚合物材料穿过该模塑工具被压制。该模塑工具包括两个或多个多孔喷丝头模具,单丝穿过该模具被压制。接着,以本领域技术人员已知的方式,拉伸由此制备的各单丝。为此,通常例如经由接收装置(take-off device)引导单丝,所述接收装置的传送速度高于从挤出机中排出的速度。或者,也可首先提供一种具有常规速度的接收装置,且在其下游提供更快的单丝传输装置,使得由于速度增加而使单丝被拉伸。为此,可以例如在两个反向旋转的辊之间引导单丝。在拉伸的过程中,增加辊的圆周速度。通常在线挤出物冷却之后,拉伸单丝。冷却通常在水浴中进行。然而,也可使用除水之外的液体冷却单丝。也可在空气中冷却。

[0307] 在拉伸之后,对如此制备的单丝进行热调节。所述热调节消除单丝的应力。结果是使单丝变得稳定。热调节在 40 至 120℃ 的温度,优选 60 至 100℃ 的温度,特别是 70 至 90℃ 的温度进行。单丝的保持时间通常为 0.01 至 5min,优选 0.02 至 3min,特别是 0.03 至 0.1min。

[0308] 如此制备的单丝用于例如制造人造草皮。为了制造人造草皮,将独立的单丝簇在一起,并随后切成期望的长度。

[0309] 制备的单丝也可以用于制造例如人工滑雪坡的表面、用作运动场表面或滑道表面。为此,将所述单丝像制造人造草皮一样簇在一起,或者也可制造织物。

[0310] 此外,根据本发明制备的单丝也可以用于制备假发。假发通常通过打结技术制备。

[0311] 类似地,根据本发明制备的单丝也可用于制造软刷或硬刷。

[0312] 然而,更具体而言,所述单丝可用于制造人造草皮、作为人工滑雪坡的表面、作为运动场表面或用于滑道。具体的实用性特别是由于用于制备单丝的热塑性聚合物材料的良好弯曲恢复性和低摩擦系数值。