



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105073863 B

(45)授权公告日 2018.02.16

(21)申请号 201480010163.6

(22)申请日 2014.03.07

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105073863 A

(43)申请公布日 2015.11.18

(30)优先权数据
13159745.2 2013.03.18 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.08.24

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/054430 2014.03.07

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/146912 DE 2014.09.25

(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 S·克尼泽尔 P·埃贝克
R·克伦茨

(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

(51)Int.Cl.

C08K 3/26(2006.01)

C08K 3/28(2006.01)

C08K 3/32(2006.01)

H01B 3/42(2006.01)

C08J 5/00(2006.01)

C08L 67/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 1275106 A,2000.11.29,

CN 101535403 A,2009.09.16,

WO 2012143314 A1,2012.10.26,

CN 102892819 A,2013.01.23,

CN 102782030 A,2012.11.14,

CN 1989205 A,2007.06.27,

M.Xanthos, B.C. Baltzis, P.P.Hsu,

.Effects of Carbonate Salts on
Crystallization Kinetics and Properties
of Recycled Poly(ethylene terephthalate).
《Journal of Applied Polymer Science》
.1997,第64卷(第7期),第1423-1435页.

审查员 曾玮

权利要求书1页 说明书14页

(54)发明名称

用于型材挤出和/或管材挤出的聚酯

(57)摘要

本发明涉及热塑性模塑组合物通过吹塑、型材挤出和/或管材挤出而制备电缆护套或光波导护套的用途,所述热塑性模塑组合物包含以下物质作为基本成分:(A)29至99.99重量%的聚酯,(B)0.01至3.0重量%的亚硝酸的碱金属盐、或磷酸的碱金属盐、或碳酸的碱金属盐,或其混合物,基于100重量%的(A)和(B)计,以及此外,(C)0至70重量%的其他添加剂,其中(A)至(C)总计为100重量%。

1. 一种制备电缆护套或光波导护套的方法,包括吹塑、型材挤出和/或管材挤出热塑性模塑组合物,所述热塑性模塑组合物包含以下物质作为基本成分:

A) 29至99.99重量%的聚酯,

B) 0.01至3.0重量%的亚硝酸碱金属盐、或磷酸碱金属盐、或碳酸碱金属盐,或其混合物,

基于100重量%的A) 和B) 计,以及此外

C) 0至70重量%的其他添加剂,基于100重量%的A)、B) 和C) 计;

其中,制备所述热塑性模塑组合物的方法如下:

首先由A) 和B) 制备浓缩物,其中掺入至A) 中的组分B) 的量为基于A) +B) 计最高达20重量%;在管材挤出或型材挤出过程中将所述浓缩物以粒状的形式供入聚酯中,然后将混合物混合并以模制品的形式挤出。

2. 权利要求1所述的方法,其中组分B) 的碱金属由钠或钾、或其混合物组成。

3. 权利要求1或2所述的方法,其中组分A) 根据ISO 1628的特性粘数IV为至少140ml/g。

4. 权利要求1或2所述的方法,其中组分A) 的端羧基含量为10至50meq/kg的聚酯。

5. 权利要求1或2所述的方法,其中组分B) 由 NaNO_2 、 KNO_2 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 NaHCO_3 、 KHCO_3 、 Na_3PO_4 、 K_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 K_2HPO_4 或其混合物组成。

6. 电缆护套或光波导护套,其根据权利要求1至5中任一项所述的方法获得。

用于型材挤出和/或管材挤出的聚酯

[0001] 本发明涉及热塑性模塑组合物通过吹塑、型材挤出和/或管材挤出来制备电缆护套或光波导护套的用途,所述热塑性模塑组合物包含以下物质作为基本组分:

[0002] A) 29至99.99重量%的聚酯,

[0003] B) 0.01至3.0重量%的亚硝酸碱金属盐、或磷酸碱金属盐、或碳酸碱金属盐,或其混合物,

[0004] 基于100重量%的A) 和B) 计,以及此外

[0005] C) 0至70重量%的其他添加剂,其中A) 至C) 的重量%之和是100%。

[0006] 本发明还涉及通过吹塑、型材挤出和/或管材挤出得到的电缆护套或光波导护套。

[0007] 这类组分B) 作为复合的PET材料的成核剂被记载在例如EP-A 214581和DE-A 2014770中。但是没有研究所述复合材料的光学特性。

[0008] 说明书W02012/143314和W02011/144502中公开了在激光透明模制品 (laser-transparent molding) 中添加上述组分B)。但是没有提及上述制备方法的具体用途。

[0009] 适合作为光缆护套和光波导护套的标准被公开在例如W099/20452中,其中使用了具有所定义的熔体特性的特定制备的聚酯。

[0010] 光波导护套需要在挤出时产生良好的结果、特别快速地固化且具有高刚度的热塑性塑料,通常特别为高分子量的聚对苯二甲酸丁二醇酯。另一种特别适合的材料为PBT,其借助于滑石粉成核,并且凭借特别快速的结晶可得到高生产率和优良产品特性的成品电缆。护套经将一个或多个玻璃纤维以最高达500m/min的速率牵拉穿过聚合物熔体的方法而获得。所得的护套为小直径(0.5至6mm)的薄壁管(通常壁厚为0.1mm至2mm),在连续挤出工艺中制备,长度非常长(数km)。所使用的玻璃纤维导体的数量(目前最高达96)是决定护套直径和壁厚的因素之一。护套保护内部的玻璃纤维免受外界影响,例如机械载荷(压曲载荷和扭转载荷)和污染。有效的生产护套方法的特点在于所述PBT允许在挤出过程中的高取出速率,并且同时,所制备的管材具有最大的横截面圆度并具有均匀的壁厚、非常好的机械特性和非常好的表面质量。

[0011] 因此,本发明的目的在于提供通过吹塑、型材挤出和/或管材挤出符合标准如高刚度和高强度、低吸水性、快速结晶、且符合上述加工标准的聚酯模塑组合物以得到光缆护套和/或光波导护套。

[0012] 因此,已发现了在引言中所定义的用途。优选的实施方案可在从属权利要求中给出。

[0013] 作为组分A),本发明的模塑组合物包括29至99.99重量%、优选95至99.5重量%、特别是99.2至99.9重量%的至少一种热塑性聚酯,基于组分A) 和B) 计。

[0014] 组分A) 中至少一种聚酯是半结晶聚酯。优选包括至少50重量%的半结晶聚酯的组分A)。特别优选所述比例为70重量%(各自基于100重量%的A) 计)。

[0015] 基于100%的由A) 至C) (即包括C) 在内) 组成的模塑组合物计,其包含:

[0016] 30至100重量%的A) +B), 优选50至100重量%;以及

[0017] 0至70重量%的C), 优选0至50重量%。

[0018] 上述参考量的一个重要要素为组分B)的比例总是基于聚酯计,因为该比例意欲在所提及的范围内。

[0019] 通常使用的聚酯A)为基于芳族二羧酸和基于脂族或芳族二羟基化合物的那些。

[0020] 第一类优选的聚酯为特别是在醇部分具有2至10个碳原子的聚对苯二甲酸亚烷基酯。

[0021] 这类聚对苯二甲酸亚烷基酯本身为已知的且记载于文献中。它们的主链含有衍生自芳族二羧酸的芳环。芳环中还可以被取代,例如被卤素如氯或溴取代,或被C₁-C₄烷基如甲基、乙基、异丙基或正丙基、或正丁基、异丁基或叔丁基取代。

[0022] 这些聚对苯二甲酸亚烷基酯可通过使芳族二羧酸或其酯或其它可形成酯的衍生物与脂族二羟基化合物以本身已知的方式进行反应而制备。

[0023] 优选的二羧酸为2,6-萘二羧酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸,或其混合物。最高达30mol%、优选不多于10mol%的芳族二羧酸可由脂族或脂环族二羧酸替代,所述脂族或脂环族二羧酸为例如己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸和环己烷二羧酸。

[0024] 优选的脂族二羟基化合物是具有2至6个碳原子的二元醇,具体而言是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-环己烷二甲醇和新戊二醇,及其混合物。

[0025] 特别优选的聚酯(A)为衍生自具有2至6个碳原子的链烷二醇的聚对苯二甲酸亚烷基酯。其中,特别优选聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯,及其混合物。还优选含有最高达1重量%、优选最高达0.75重量%的1,6-己二醇和/或2-甲基-1,5-戊二醇作为其他单体单元的PET和/或PBT。

[0026] 聚酯(A)根据ISO 1628在25℃下的特性粘数通常在50至220ml/g的范围内,优选至少140ml/g,特别是至少145ml/g(在0.5重量%的在苯酚/邻二氯苯(重量比为1:1)混合物中的溶液中测量)。

[0027] 特别优选的聚酯是其羧基端基的含量为0至100meq/kg的聚酯,优选10至50meq/kg的聚酯,特别是15至40meq/kg的聚酯。这类聚酯可例如通过DE-A4401055中的方法制备。所述羧基端基含量通常通过滴定方法(例如电位测定法)测定。

[0028] 作为组分A),特别优选的模塑组合物包含一种聚酯的混合物,其中至少一种为PBT。在该混合物中的聚对苯二甲酸乙二醇酯的比例例如优选最高达50重量%,特别是10至35重量%,基于100重量%的A)计。

[0029] 任选地使用回收的PET材料(也称为PET废料)与聚对苯二甲酸亚烷基酯如PBT混和也是有利的。

[0030] 回收材料通常为:

[0031] 1) 称为后工业回收材料的那些材料:其为缩聚过程或加工过程中的生产废料,例如注射成型的浇口、注射成型或挤出的启动材料(start-up material),或挤出片材或膜的边缘修整料。

[0032] 2) 消费后的回收材料:其为被终端消费者使用后经收集和处理的塑料物品。就数量而言,用于矿泉水、软饮料和果汁的吹塑成型的PET瓶无疑是主要物品。

[0033] 这两类回收材料都可以再研磨材料或以粒化材料的形式使用。在粒化材料的情况下,将粗回收材料分离和纯化,然后使用挤出机将其熔化并造粒。这通常有助于在加工过程

的其他步骤中处理和自由流动,以及计量。

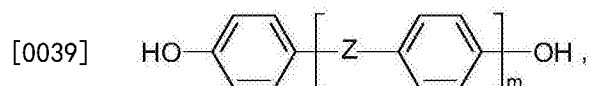
[0034] 所用的回收材料可以是粒化的或是再粉碎的形式。边缘长度不应大于10mm且优选应小于8mm。

[0035] 由于聚酯在加工过程中会发生水解分裂(归因于痕量水分),因此对回收材料进行预干燥是可取的。干燥后残留水分含量优选<0.2%,特别是<0.05%。

[0036] 可提及的另一类为衍生自芳族二羧酸和芳族二羟基化合物的全芳族聚酯。

[0037] 适合的芳族二羧酸为之前针对聚对苯二甲酸亚烷基酯所描述的化合物。优选使用的混合物由5至100mol%的间苯二甲酸和0至95mol%的对苯二甲酸组成,特别是由约50至约80%的对苯二甲酸和约20至约50%的间苯二甲酸组成。

[0038] 所述芳族二羟基化合物优选具有如下通式



[0040] 其中Z为具有最多达8个碳原子的亚烷基或亚环烷基、具有最多达12个碳原子的亚芳基、羰基、磺酰基、氧原子或硫原子,或为化学键,并且其中m为数值0至2。该化合物的亚苯基也可被C₁-C₆烷基或烷氧基及氟、氯或溴取代。

[0041] 这些化合物的母体化合物的实例为

[0042] 二羟基联苯,

[0043] 二(羟苯基)烷烃,

[0044] 二(羟苯基)环烷烃,

[0045] 二(羟苯基)硫醚,

[0046] 二(羟苯基)醚,

[0047] 二(羟苯基)酮,

[0048] 二(羟苯基)亚砷,

[0049] α,α'-二(羟苯基)二烷基苯,

[0050] 二(羟苯基)砷,二(羟基苯甲酰基)苯,

[0051] 间苯二酚,和

[0052] 氢醌,以及它们的环上被烷基化和环上被卤代的衍生物。

[0053] 其中,优选

[0054] 4,4'-二羟基联苯,

[0055] 2,4-二(4'-羟苯基)-2-甲基丁烷,

[0056] α,α'-二(4-羟苯基)-对二异丙基苯,

[0057] 2,2-二(3'-甲基-4'-羟苯基)丙烷,和

[0058] 2,2-二(3'-氯-4'-羟苯基)丙烷,

[0059] 并且特别是

[0060] 2,2-二(4'-羟苯基)丙烷,

[0061] 2,2-二(3',5-二氯二羟基苯基)丙烷,

[0062] 1,1-二(4'-羟苯基)环己烷,

[0063] 3,4'-二羟基二苯甲酮,

[0064] 4,4'-二羟基二苯基砷,和

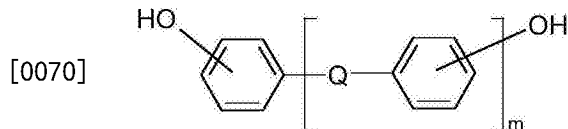
[0065] 2,2-二(3',5'-二甲基-4'-羟苯基)丙烷,

[0066] 及其混合物。

[0067] 当然,也可使用聚对苯二甲酸亚烷基酯与全芳族聚酯的混合物。其通常含有20至98重量%的聚对苯二甲酸亚烷基酯和2至80重量%的全芳族聚酯。

[0068] 当然,也可使用聚酯嵌段共聚物,例如共聚醚酯。这类产物本身是已知的并记载于文献例如US-A 3 651 014中。相应的产品也市售可得,例如 **Hytrel**[®] (DuPont)。

[0069] 在本发明中,术语聚酯包括不含卤素的聚碳酸酯。适合的不含卤素的聚碳酸酯的实例为基于如下通式的联苯酚的那些



[0071] 其中Q为单键、C₁-C₈亚烷基(alkylene)、C₂-C₃亚烷基(alkylidene)、C₃-C₆亚环烷基(cycloalkylidene)、C₆-C₁₂亚芳基、或-O-、-S-或-SO₂- ,并且m为0至2的整数。

[0072] 所述联苯酚的亚苯基基团也可具有取代基,如C₁-C₆烷基或C₁-C₆烷氧基。

[0073] 上式的优选联苯酚的实例为氢醌、间苯二酚、4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟苯基)丙烷、2,4-双(4-羟苯基)-2-甲基丁烷和1,1-双(4-羟苯基)环己烷。特别优选2,2-双(4-羟苯基)丙烷和1,1-双(4-羟苯基)环己烷,以及1,1-双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷。

[0074] 均聚碳酸酯或共聚碳酸酯都适合作为组分A),优选双酚A的共聚碳酸酯,以及双酚A均聚物。

[0075] 适合的聚碳酸酯可以已知方式支化,具体地且优选通过引入基于所用联苯酚的总量计的0.05至2.0mol%的至少三官能的化合物(例如具有三个或更多个酚OH基的那些化合物)进行支化。

[0076] 已证明特别适合的聚碳酸酯的相对粘度 η_{rel} 为1.10至1.50,特别是1.25至1.40。这对应于10000至200000g/mol、优选20000至80000g/mol的平均摩尔质量 M_w (重均)。

[0077] 通式的联苯酚本身是已知的或可通过已知方法制备。

[0078] 所述聚碳酸酯例如可通过联苯酚与光气以界面法、或与光气以均相法(称为吡啶法)进行反应而制备,并且在每种情况下,所需分子量以已知方式通过使用适当量的已知的链终止剂而获得。(关于含聚二有机硅氧烷的聚碳酸酯,参见例如DE-A 33 34 782。)

[0079] 适合的链终止剂的实例为苯酚、对叔丁基苯酚或长链烷基苯酚,例如DE-A 28 42 005中的4-(1,3-四甲基丁基)苯酚,或DE-A 35 06 472中的在烷基取代基中共有8至20个碳原子的单烷基苯酚或二烷基苯酚,如对壬基苯酚、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)苯酚和4-(3,5-二甲基庚基)苯酚。

[0080] 就本发明而言,无卤素的聚碳酸酯为由不含卤素的联苯酚、不含卤素的链终止剂和——如果合适的话——不含卤素的支化剂制成的聚碳酸酯,其中ppm级的少量可水解氯(例如用聚碳酸酯与光气以界面法制备的结果)的含量对于本发明目的而言不认为应属于术语含卤素。此类具有ppm级的水解氯含量的聚碳酸酯对本发明目的而言是不含卤素的聚碳酸酯。

[0081] 可提及的其他适合的组分A)为无定形的聚酯碳酸酯,其中在制备过程中,光气已

被芳族二羧酸单元如间苯二甲酸和/或对苯二甲酸单元替代。关于这一点的进一步详情可参阅EP-A 711 810。

[0082] 其他适合作为单体单元的具有环烷基基团的共聚碳酸酯已记载于EP-A 365 916中。

[0083] 作为组分B),本发明的模塑组合物包含0.01至3重量%、优选0.05至2重量%、特别是0.1至0.8重量%的亚硝酸的碱金属盐或磷酸的碱金属盐或碳酸的碱金属盐,或其混合物,基于100重量%的组分A)+B)计。

[0084] 优选的碱金属为钠和/或钾。

[0085] 优选的亚硝酸盐B)为亚硝酸钠和/或亚硝酸钾,或其混合物。

[0086] 制备上述无机盐B)的方法是本领域普通技术人员已知的。

[0087] NaHCO_3 为白色、无味的粉末,其可通过苏打的饱和溶液与 CO_2 以索尔维(Solvay)法反应得到

[0088] $\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$

[0089] 或通过向氢氧化钠溶液中引入 CO_2 而得到。

[0090] 碳酸钠 Na_2CO_3 (也称为苏打)以无水苏打或带有10、7或1分子结晶水的形式市售可得。

[0091] 其可以通过勒布朗(Leblanc)法(由 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$)或索尔维法(煅烧 NaHCO_3)制备,并且其也以天然苏打的形式存在于自然界中。

[0092] K_2CO_3 (碳酸钾)为白色粉末,并通常通过magnesia法制备。

[0093] KHCO_3 通常通过在 K_2CO_3 溶液中引入 CO_2 而制备,且以白色结晶粉末的形式市售可得。

[0094] 特别优选的组分B)(优选 Na_2CO_3)的长宽比(对于非球形颗粒而言,为最长尺寸和最短尺寸的比率)为1至6,优选1至2.9,且特别是1至2。该参数通常是由光学显微镜目视测得。

[0095] 粒度分布通常根据DIN 13320-1借助于光散射法(购自Malvern的Mastersizer 2100装置)测定。

[0096] 对于特别优选的组分B)(优选 Na_2CO_3)的粒度而言, d_{50} 值为 $<500\mu\text{m}$,优选为20至200 μm ,非常特别是40至150 μm (50体积%的颗粒的直径小于所述的 d_{50} 值,并且 d_{10} 和 d_{90} 值的定义是类似的)。

[0097] 所述 d_{10} 值优选 $\leq 250\mu\text{m}$,特别是10至100 μm ,且非常特别是20至80 μm 。

[0098] 所述 d_{90} 值优选 $\leq 1000\mu\text{m}$,特别是50至300 μm ,且非常特别是100至250 μm 。

[0099] 优选的磷酸盐B)为 Na_3PO_4 、 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 和 Na_2HPO_4 ,或其混合物。

[0100] 优选的盐混合物B)为碳酸盐与磷酸盐的混合物,优选 Na_2CO_3 和 Na_3PO_4 的混合物。优选的重量混和比为磷酸盐:碳酸盐=1:4至1:10,优选1:4至2:5。

[0101] 作为组分C),本发明的模塑组合物可包含0至70重量%、特别是最高达50重量%的不同于B)和/或A)的其他添加剂和加工助剂,基于100重量%的A)、B)和C)计。

[0102] 常规的添加剂C)的实例为最高达40重量%、优选最高达15重量%的量的弹性体聚合物(通常也称为抗冲改性剂、弹性体或橡胶)。

[0103] 这些通常包含共聚物,其优选由至少两种以下的单体构成: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、丙烯腈及分别在醇组分中具有1至18个碳

原子的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0104] 这类聚合物记载于,例如Houben-Weyl,Methoden der organischen Chemie,第14/1卷(Georg Thieme Verlag,Stuttgart,Germany,1961),392-406页中,和C.B.Bucknall的专著“Toughened Plastics”(Applied Science Publishers,London,1977)中。

[0105] 一些优选类型的弹性体描述如下。

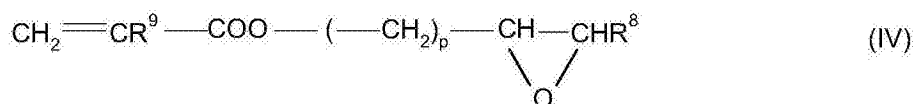
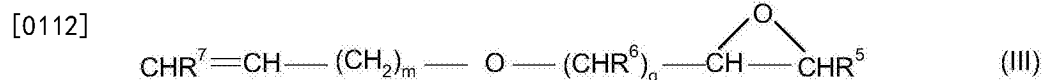
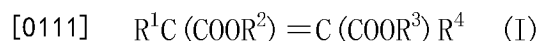
[0106] 优选类型的弹性体为称为乙烯-丙烯(EPM)和乙烯-丙烯-二烯(EPDM)橡胶的那些弹性体。

[0107] 实际上,EPM橡胶通常没有残留的双键,而EPDM橡胶中每100个碳原子可具有1至20个双键。

[0108] 对于EPDM橡胶而言,可提及的二烯单体的实例是共轭二烯,如异戊二烯和丁二烯;具有5至25个碳原子的非共轭二烯,如1,4-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、2,5-二甲基-1,5-己二烯和1,4-辛二烯;环状二烯,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,如5-乙基-2-降冰片烯、5-丁基-2-降冰片烯、2-甲基烯丙基-5-降冰片烯和2-异丙烯基-5-降冰片烯;和三环二烯,如3-甲基三环[5.2.1.0^{2,6}]-3,8-癸二烯,或其混合物。优选1,5-己二烯、5-乙基降冰片烯和二环戊二烯。EPDM橡胶的二烯含量优选为0.5至50重量%,特别是1至8重量%,基于橡胶的总重量计。

[0109] EPM和EPDM橡胶还可优选地用反应性羧酸或其衍生物接枝。所述反应性羧酸或其衍生物的实例为丙烯酸、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。

[0110] 乙烯与丙烯酸和/或甲基丙烯酸、和/或这些酸的酯的共聚物是另一类优选的橡胶。所述橡胶也可包括二羧酸,例如顺丁烯二酸和反丁烯二酸,或这些酸的衍生物如酯和酸酐;和/或含有环氧基的单体。优选地,这些包含二羧酸衍生物或含有环氧基的单体通过添加到含有二羧酸基和/或环氧基且具有通式I、II、III或IV的单体混合物单体中而被引入到橡胶中,



[0113] 其中, R^1 至 R^9 是氢或具有1至6个碳原子的烷基, m 是0至20的整数, g 是0至10的整数及 p 是0至5的整数。

[0114] R^1 至 R^9 优选为氢,其中 m 是0或1且 g 是1。对应的化合物为顺丁烯二酸、反丁烯二酸、

顺丁烯二酸酐、烯丙基缩水甘油醚和乙烯基缩水甘油醚。

[0115] 优选的式I、II和IV的化合物为顺丁烯二酸、顺丁烯二酸酐和含有环氧基的(甲基)丙烯酸酯,如丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯;和与叔醇的酯,如丙烯酸叔丁酯。尽管所述的与叔醇的酯不含游离的羧基,但是其性质与游离酸的性质近似,因此将其称为有潜在羧基的单体。

[0116] 有利地,共聚物由以下物质构成: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。

[0117] 特别优选共聚物由以下物质构成:

[0118] 50至98重量%、特别是55至95重量%的乙烯,

[0119] 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/或顺丁烯二酸酐,以及

[0120] 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-乙基己酯。

[0121] 其他优选的(甲基)丙烯酸酯为甲基、乙基、丙基、异丁基和叔丁基酯。

[0122] 除这些之外,还可以使用的共聚单体为乙烯基酯和乙烯基醚。

[0123] 上述乙烯共聚物可通过本身已知的方法制备,优选通过在高压和升温下的无规共聚来制备。适合的方法是众所周知的。

[0124] 其他优选的弹性体为乳液聚合物,其制备方法记载于,例如Blackley编著的专著“Emulsion polymerization”中。可使用的乳化剂和催化剂本身是已知的。

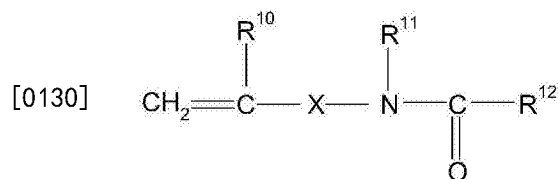
[0125] 原则上,可使用均匀结构的弹性体或具有壳结构的弹性体。壳型结构由各单体的添加顺序决定。所述聚合物的形态也受到此添加顺序的影响。

[0126] 对于弹性体的橡胶部分的制备而言,此处仅作为实例的可提及的单体为丙烯酸酯,如丙烯酸正丁酯和丙烯酸2-乙基己酯、相应的甲基丙烯酸酯;丁二烯和异戊二烯,及其混和物。这些单体可与其他单体(如苯乙烯、丙烯腈、乙烯基醚)共聚,以及与其他丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸丙酯)共聚。

[0127] 弹性体的软相或橡胶相(玻璃化转变温度低于0°C)可为芯、外部封壳或中间壳(在弹性体的结构具有多于两层壳的情况下)。具有多于一层壳的弹性体也可具有多于一层由橡胶相组成的壳。

[0128] 如果在弹性体的结构中,除橡胶相之外,还含有一种或多种硬组分(玻璃化转变温度高于20°C),则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,或丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸甲酯)来制备。此处,除这些之外,还可以使用相对小比例的其他共聚单体。

[0129] 已证明在某些情况下,使用在其表面上具有反应性基团的乳液聚合物是有利的。这类基团的实例为环氧基、羧基、潜在的羧基、氨基和酰胺基,以及通过同时使用以下通式的单体可引入的官能团



[0131] 其中取代基的定义如下:

- [0132] R^{10} 氢或 C_1-C_4 烷基，
 [0133] R^{11} 氢或 C_1-C_8 烷基或芳基，特别是苯基，
 [0134] R^{12} 氢、 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{12} 芳基或 $-OR^{13}$
 [0135] $R^{13}C_1-C_8$ 烷基或 C_6-C_{12} 芳基，任选地被含O或N的基团取代，
 [0136] X化学键或 C_1-C_{10} 亚烷基，或 C_6-C_{12} 亚芳基，或



- [0138] Y O-Z或NH-Z，以及
 [0139] Z C_1-C_{10} 亚烷基或 C_6-C_{12} 亚芳基。
 [0140] 记载于EP-A 208 187中的接枝单体也适合于在表面上引入反应性基团。
 [0141] 可提及的其他实例为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和取代的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，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。
 [0142] 橡胶相的颗粒也可以是经交联的。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羟基二环戊二烯酯，以及记载于EP A50265中的化合物。
 [0143] 还可使用被称为接枝连接(graft-linking)单体的单体，即具有两个或多个在聚合过程中以不同的速率反应的可聚合双键的单体。优选使用这类化合物，其中至少一个反应性基团以与其他单体大约相同的速率聚合，而另一个反应性基团(或多个反应性基团)例如聚合明显更慢。不同的聚合速率导致橡胶中某一比例的不饱和双键。如果之后其他相接枝在这类橡胶上，那么存在于橡胶中的至少某些双键会与接枝单体反应以形成化学键，即经接枝的相中具有至少一定程度的键合至接枝基体的化学键。
 [0144] 这类接枝连接的单体的实例为包含烯丙基的单体，特别是烯键式不饱和羧酸的烯丙基酯，例如丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、顺丁烯二酸二烯丙酯、反丁烯二酸二烯丙酯和衣康酸二烯丙酯，以及这些二羧酸相应的单烯丙基化合物。除了这些，还有很多其他合适的接枝连接单体。此处，进一步的详情可参见例如US-A4148846。
 [0145] 这些交联单体在抗冲改性聚合物中的比例通常为最高达5重量%，优选不超过3重量%，基于抗冲改性聚合物计。
 [0146] 优选的一些乳液聚合物在下面列出。在这里，首先提到的是具有芯和至少一层外壳、且具有以下结构的接枝聚合物：

[0147]

类型	用于芯的单体	用于外壳的单体
I	1,3-丁二烯、异戊二烯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙基己酯、或其混合物,	苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯
II	如 I, 但同时使用交联剂	如 I
III	如 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、丙烯酸乙基己酯
IV	如 I 或 II	如 I 或 III, 但同时使用具有反应性基团的单体, 如本文所述
V	苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、或其混合物	由 I 和 II 中针对芯所述的单体形成第一外壳, 由 I 或 IV 中针对外壳所述的单体形成第二外壳

[0148] 这些接枝聚合物,特别是ABS聚合物和/或ASA聚合物,优选以对于抗冲改性的PBT而言最高达40重量%的量使用,任选地在与最高达40重量%的聚对苯二甲酸乙二醇酯的混合物中使用。适合的共混产品可从BASF AG以商标**Ultradur®S** (先前为**Ultrablend®S**)获得。

[0149] 代替具有多于一层壳的结构 of 接枝聚合物,还可使用均质的(即单层壳)弹性体,其由1,3-丁二烯、异戊二烯和丙烯酸正丁酯或由这些物质的共聚物组成。这些产品也可以通过同时使用交联单体或具有反应性基团的单体来制备。

[0150] 优选的乳液聚合物的实例是丙烯酸正丁酯-(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,具有由丙烯酸正丁酯制成或基于丁二烯的内芯和由上述共聚物制成的外壳的接枝聚合物,以及乙烯与提供反应性基团的共聚单体的共聚物。

[0151] 所述的弹性体也可以通过其他的常规方法制备,例如通过悬浮聚合。

[0152] 同样优选硅橡胶,如DE-A 37 25 576、EP-A 235 690、DE-A 38 00 603和EP-A 319 290中所记载。

[0153] 当然,也可使用上文所列类型的橡胶的混合物。

[0154] 可提及的纤维状或颗粒状填料C)为玻璃纤维、玻璃珠、无定形二氧化硅、石棉、硅酸钙、偏硅酸钙、碳酸镁、高岭土、白垩、粉状石英,云母、硫酸钡和长石。纤维状填料C)的用量为最高达60重量%,特别是最高达35重量%,且颗粒状填料的用量为最高达30重量%,特别是最高达10重量%。

[0155] 可提及的优选的纤维状填料为芳族聚酰胺纤维和钛酸钾纤维,此处特别优选E玻璃形式的玻璃纤维。其可以市售粗纱或碎玻璃的形式使用。

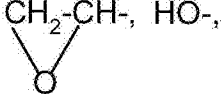
[0156] 具有高的激光吸收性的填料(例如碳纤维、炭黑、石墨、石墨烯或碳纳米管)的用量优选为1重量%以下,特别优选0.05重量%以下。

[0157] 为改进与热塑性塑料的相容性,纤维状填料可以用硅烷化合物进行表面预处理。

[0158] 合适的硅烷化合物为具有以下通式的那些

[0159] $(X-(CH_2)_n)_k-Si-(O-C_mH_{2m+1})_{4-k}$

[0160] 其中取代基的定义如下:

[0161] X NH_2- , , $HO-$,

[0162] n 为2至10、优选3至4的整数,

[0163] m 为1至5、优选1至2的整数,

[0164] k 为1至3的整数,优选1。

[0165] 优选的硅烷化合物为氨基丙基三甲氧基硅烷、氨基丁基三甲氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基丁基三乙氧基硅烷、以及含有缩水甘油基作为取代基 X 的相应硅烷。

[0166] 用于表面涂层的硅烷化合物的用量通常为0.05至5重量%,优选0.1至1.5重量%,特别是0.2至0.5重量%(基于C计)。

[0167] 针状矿物填料也是适合的。

[0168] 就本发明而言,针状矿物填料为具有明显针状特征的矿物填料。可提及的实例为针状硅灰石。矿物的L/D(长度与直径)比优选为8:1至35:1,优选8:1至11:1。所述矿物填料可以任选地经上述硅烷化合物预处理;然而,所述预处理不是必要的。

[0169] 作为组分C),本发明的热塑性模塑组合物可包括常规的加工助剂,如稳定剂、氧化抑制剂、对抗热分解和紫外光分解的试剂、润滑剂和脱模剂、着色剂如染料和颜料、增塑剂等。

[0170] 氧化抑制剂和热稳定剂的实例为空间位阻酚和/或亚磷酸酯、氢醌、芳族仲胺如二苯胺,和这些物质的各种取代的代表物,及其混合物,其浓度基于热塑性模塑组合物的重量计为最高达1重量%。

[0171] 可提及的UV稳定剂是各种取代的间苯二酚、水杨酸酯、苯并三唑和二苯甲酮,其用量基于所述模塑组合物计通常为最高达2重量%。

[0172] 可添加的着色剂包括无机颜料和有机颜料,以及染料,如苯胺黑和葱醌。特别合适的着色剂在例如EP1722984 B1、EP1353986 B1、或DE10054859 A1中提及。

[0173] 还优选具有10至40、优选16至22个碳原子的饱和或不饱和的脂族羧酸与含有2至40、优选2至6个碳原子的饱和的脂族醇或胺的酯或酰胺。

[0174] 所述羧酸可以是一元羧酸或二元羧酸。可提及的实例为壬酸、棕榈酸、月桂酸、十七烷酸、十二烷二酸、山萘酸,特别优选硬脂酸和癸酸,以及褐煤酸(具有30至40个碳原子的脂肪酸的混合物)。

[0175] 所述脂族醇可以是一元至四元醇。醇的实例为正丁醇、正辛醇、十八烷醇、乙二醇、丙二醇、新戊二醇和季戊四醇,此处,优选丙三醇和季戊四醇。

[0176] 所述脂族胺可以是单官能至三官能胺。这些胺的实例是十八烷胺、乙二胺、丙二胺、六亚甲基二胺和二(6-氨基己基)胺,此处特别优选乙二胺和六亚甲基二胺。优选的酯或

酰胺是相应的二硬脂酸甘油酯、三硬脂酸甘油酯、乙二胺二硬脂酸酯、单棕榈酸甘油酯、三月桂酸甘油酯、单山萘酸甘油酯、季戊四醇四硬脂酸酯。

[0177] 还可以使用任意所需混合比的各种酯或酰胺、或与酰胺结合的酯的混合物。

[0178] 另外的润滑剂和脱模剂的用量通常最高达1重量%。优选使用长链脂肪酸(例如硬脂酸或山萘酸)、它们的盐(例如硬脂酸Ca或硬脂酸Zn)、或褐煤蜡(由链长度为28至32个碳原子的直链饱和羧酸组成的混合物)、或褐煤酸Ca或褐煤酸Na、或低分子量的聚乙烯蜡或低分子量的聚丙烯蜡。

[0179] 可提及的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、烃油和N-(正丁基)苯磺酰胺。

[0180] 本发明的模塑组合物还可以包含0至2重量%的含氟乙烯聚合物。其为含氟量为55至76重量%、优选70至76重量%的乙烯的聚合物。

[0181] 此处,实例为聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、或四氟乙烯共聚物,其具有相对小比例(通常最高达50重量%)的可聚合的烯键式不饱和单体。这些记载于例如Schildknecht的“Vinyl and Related Polymers”,Wiley-Verlag,1952,484至494页,和Wall的“Fluoropolymers”(Wiley Interscience,1972)中。

[0182] 这些含氟乙烯聚合物在模塑组合物中均匀分布,并优选(数均) d_{50} 粒度的范围为0.05至10 μm ,特别是0.1至5 μm 。这些小的粒度可特别优选通过使用含氟乙烯聚合物的水分散体并将其掺入至聚酯熔体中而得到。

[0183] 本发明的热塑性模塑组合物可通过本身已知的方法制备,即通过在常规的混合装置(如螺杆挤出机、Brabender混合器、或Banbury混合器)中使起始组分混合,然后将其挤出而制备。冷却并粉碎所述挤出物。还可预混单个组分(例如,在例如滚筒中向颗粒施加组分B),随后单独地添加剩余的起始物料和/或在使剩余的起始物料同样混合后将其添加。混合温度通常为230至290 $^{\circ}\text{C}$ 。优选地,B组分)还可通过热进料或直接进料法添加至挤出机的入口。

[0184] 在另一个优选的操作方法中,可将组分B)和——如果合适——组分C)与聚酯预聚物进行混合、复合和造粒。然后在惰性气体中、在低于组分A)的熔点的温度下,将所得到的粒料连续或分批地进行固相缩合直至达到所需的粘度。

[0185] 在另一个优选的制备方法中,首先由A)和B)制备母料(masterbatch)(浓缩物),其中掺入至A)中的组分B)的量(基于A)+B)计)为最高达20重量%,优选最高达10重量%。在管材挤出或型材挤出过程中将所述浓缩物以粒状的形式供入聚酯(无添加剂)中,或者例如在滚动混合器中,以对应的量的比例预先混合,然后将所述混合物混合并以模制品的形式挤出。

[0186] 本发明中可使用的模塑组合物适用于通过吹塑、型材挤出和管材挤出来制备模制品,以得到电缆护套和/或光波导护套,这是因为其具有高刚度/强度、低吸水性、快速结晶和良好的加工特性。

[0187] 这种模制品在抗压强度、抗弯阻力和耐水解性方面具有优势。

实施例

[0188] 组分A:

[0189] 粘度为155ml/g且端羧基含量为34meq/kg+的聚对苯二甲酸丁二醇酯(购自BASF SE的 **Ultradur® B 6500**) (在25℃下根据ISO 1628在0.5重量%的在苯酚/邻二氯苯(1:1混合物)中的溶液中测量的IV)。

[0190] 组分B/1

[0191] Na₂CO₃

[0192] 组分B/2

[0193] K₂CO₃

[0194] 组分B/3

[0195] NaNO₂

[0196] 组分C/1

[0197] 滑石粉

[0198] 组分C/2

[0199] 硬脂酸Ca

[0200] 模塑组合物在ZSK25中且在250℃至260℃下的平坦的温度分布下,通过随后粒化而制备。

[0201] I.复合材料的测试

[0202] 表1:组合物

组分 [重量%]	对比例 1	发明实 施例(1)	发明实 施例(2)	发明实 施例(3)
	[重量%]	[重量%]	[重量%]	[重量%]
[0203] A	99.9	99.6	99.6	99.6
B/1	-	0.4	-	-
B/2	-	-	0.4	-
B/3	-	-	-	0.4
C/1	0.04	-	-	-
C/2	0.06	-	-	-

[0204] 表2:通过使用添加剂而增加熔体的刚度/剪切粘度:

熔体体积速率 [250℃/2.16 kg]	单位	对比 例 1	发明实 施例(1)	发明实 施例(2)	发明实 施例(3)
[0205] 停留时间 4 min	cm ³ /10 min	9.7	5.8	9.9	10.8
停留时间 10 min	cm ³ /10 min	11.4	4.4	8.8	9.7
停留时间 20 min	cm ³ /10 min	14.4	4.2	8.9	11.0
停留时间 30min	cm ³ /10 min	15.9	4.2	10.3	10.5

[0206] 表2中的实施例表明,根据本发明,与其中未使用添加剂的聚酯相比,添加本发明的盐时提高了熔体的刚度。在不含添加剂的聚酯的情况中,当停留时间较长时,由于随停留时间的增加,聚合物降解,因此熔体体积速率上升,但在使用添加剂的样品的情况中,熔体流动速率(根据ISO1133测定)则保持不变。

[0207] 表3:通过使用添加剂使重结晶温度增加

[0208]	重结晶	单位	A	对比例 1	发明实 施例(1)	发明实 施例(2)	发明实 施例(3)
	T_{pc}	°C	176.7	195.7	200.2	194.0	200.7

[0209] 表3示出了根据ISO 11357的量热DSC研究,其中加热速率和冷却速率均为20K/min。结晶的峰值温度 T_{pc} 在第一冷却步骤中测定。表3的实施例示出了与未使用添加剂的聚酯相比,添加本发明的盐在高温下进行的重结晶。从经由滑石粉成核的材料中已经可以看见一个非常急剧的升高。与对比实施例1相比,本发明的复合材料中可观察到进一步升高了4.5-5.0°C。

[0210] II、使用添加剂制备光波导护套

[0211] 在本发明的一个优选方法中,通过添加浓缩物的方式,使用金属碳酸盐作为添加剂来制备光波导护套产品。所述浓缩物在螺杆直径为25mm的双螺杆挤出机中制备(参见表(4))。此处,添加剂的计量与颗粒料一起在冷供料体系中实现。在另一步骤中,将浓缩物与不使用添加剂的高粘度的聚合物颗粒料在混合器中混和。这样得到了使用高分子量的聚对苯二甲酸丁二醇酯的光波导护套产品。

[0212] 表4:浓缩物的制备

[0213]

组分	浓缩物(1)	浓缩物(2)
	[重量%]	[重量%]
A	95	95
B/1	5	-
B/2	-	5

[0214] 本发明的颗粒料混合物的制备:

[0215] 混合物在滚动混合器中以颗粒料的混合物的形式制备。

[0216] 表5:本发明的电缆护套产品的组分

组分 [重量%]	对比例 1	本发明实 施例(4)	本发明实 施例(5)
A	99.9	92	92
C/1	0.04	-	-
C/2	0.06	-	-
浓缩物 (1)	-	8	-
浓缩物 (2)	-	-	8

[0218] 装有护套的光波导电缆的制备:

[0219] 将所述颗粒料混合物通过具有环形模口的单螺杆挤出机进行进一步处理。这类护套的制备记载于以下出版物中:例如,H.J.Mair;Kunststoffe in der Kabeltechnik [Plastics in cable technology],第9章,Expertverlag 1983年。使用12个玻璃纤维导体作为这种护套的芯。由玻璃纤维的各自的直径和它们的几何排列导致所述护套的内径为1.3mm。

[0220] 电缆护套的表征:

[0221] 此处,本发明的护套的厚度分布为0.35+/-0.05mm,而现有技术中壁的厚度分布范围为0.6+/-0.2mm(表6)。因此,本发明的复合材料可产生具有非常小的厚度变化的电缆护

套。

[0222] 表6:护套的外观和厚度分布

	对比例 1	发明实施例 (4)
[0223] 电缆护套的厚度	0.6 +/- 0.2mm	0.35 +/- 0.05mm

[0224] 表7:光波导护套的机械性能

[0225]

特性	单位	对比例 1	发明实施例 (4)	发明实施例 (5)
抗破碎性 (Crush resistance)	N/dm	600	1400	1300

[0226] 本发明中使用添加剂的光缆护套的抗破碎性是相当高的。抗破碎性是根据标准EN 187000/504测定的。

[0227] 从表8中可看出,与现有技术相比,由本发明方法制备的玻璃纤维护套具有改进的耐水解性的特点。

[0228] 表8:本发明材料的耐水解性,基于不同储存时间后的特性粘度

在 85°C 和 85% 相对湿度下的停留时间	单位	(对比例 1)	发明实施例(4)
0 h	cm ³ /g	146.5	141
100 h	cm ³ /g	110	135.5
250 h	cm ³ /g	102	128.5
500 h	cm ³ /g	92.2	120
1000 h	cm ³ /g	71.2	105
2000 h	cm ³ /g	46	74.7