



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102007174 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 06

(21) 申请号 200980113267. 9

K · 舒尔特斯 K · 阿尔布雷希特

(22) 申请日 2009. 02. 27

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

(30) 优先权数据

代理人 宓霞

102008001695. 0 2008. 05. 09 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2010. 10. 14

C08K 3/00 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2009/052380 2009. 02. 27

US 2005/0062203 A1, 2005. 03. 24, 权利要求

1-2 以及实施例 1-3.

(87) PCT申请的公布数据

US 5476907 A, 1995. 12. 19, 实施例.

W02009/135703 DE 2009. 11. 12

CN 1610719 A, 2005. 04. 27, 权利要求以及实

(73) 专利权人 赢创罗姆有限责任公司

施例.

地址 德国达姆施塔特

审查员 胡清慧

(72) 发明人 V · 赫列诺夫 K · 萨多 N · 梅勒

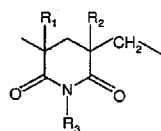
权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

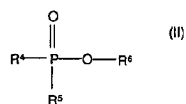
尤其是在热负荷下具有改进的光学和颜色性能的聚(甲基)丙烯酸酰胺

(57) 摘要

本发明公开了具有改进的光学和颜色性能的模塑料FM的制备方法,所述模塑料FM由在反应型挤出机中在本身已知的酰亚胺化反应中制备的含有以下式 I 的单元的聚合物 PM 构成,其中 R_1 和 R_2 是氢和甲基, R_3 是氢、 C_1-C_{18} -烷基、 C_5-C_8 -环烷基、 C_6-C_{10} -芳基、 C_6-C_{10} -芳基- C_1-C_4 -烷基,其中这些基团可以被选自 C_1-C_4 -烷氧基和卤素的基团至多三取代,其中,当酰亚胺化反应结束后,将对于颜色稳定化有效量的一种或多种还原作用的磷化合物 P 添加到所述聚合物 PM 中,其特征在于所述磷化合物是选自以下式 II 的化合物的有机磷化合物 OP,其中 R^4 和 R^5 彼此独立地是氢或芳族 6 元环,该芳族 6 元环可以被 C_1-C_4 -烷基和 / 或 C_5-C_8 -环烷基至多五取代。可通过本发明方法获得的成形体,特别是光波导,具有低的在热负荷下的泛黄倾向,连同低雾度(混浊),以及稳定且高的透明度。

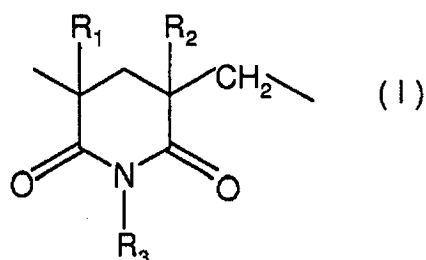


(I)



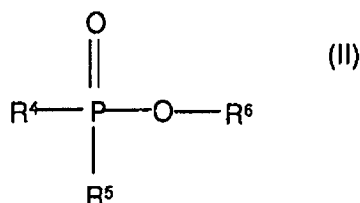
(II)

1. 制备具有改进的光学和颜色性能的模塑料 FM 的方法, 所述模塑料 FM 由在本身已知的酰亚胺化反应中制备的含有以下式 I 的单元的聚合物 PM 构成,



其中 R_1 和 R_2 是氢和甲基, R_3 是氢、 C_1-C_{18} -烷基、 C_5-C_8 -环烷基、 C_6-C_{10} -芳基、 C_6-C_{10} -芳基- C_1-C_4 -烷基, 其中这些基团可以被选自 C_1-C_4 -烷氧基和卤素的基团至多三取代,

其中, 当酰亚胺化反应结束后, 将对于颜色稳定化有效量的一种或多种还原作用的磷化合物 P 添加到所述聚合物 PM 中, 其特征在于所述磷化合物是选自以下式 II 的化合物的有机磷化合物 OP,



其中 R^4 和 R^5 彼此独立地是氢或芳族 6 元环, 该芳族 6 元环可以被 C_1-C_4 -烷基和 / 或 C_5-C_8 -环烷基至多五取代, 并且 R^6 是氢或碱金属、碱土金属、铝或可以被至多四个 C_1-C_4 -烷基和 / 或 C_5-C_8 -环烷基取代的铵。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于所述聚合物 PM 在反应型挤出机中在本身已知的酰亚胺化反应中制备。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于按 0.005-1 重量%的量添加所述还原作用的有机磷化合物 OP, 基于所述聚合物 PM。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于按低于 0.1 重量%且至少 0.005 重量%的量添加所述还原作用的有机磷化合物 OP, 基于所述聚合物 PM。

5. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于按少于 0.5 重量%且至少 0.005 重量%的量添加所述还原作用的有机磷化合物 OP, 基于所述聚合物 PM。

6. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于按 0.3 重量%的量添加所述还原作用的有机磷化合物 OP, 基于所述聚合物 PM。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法, 其特征在于所述还原作用的有机磷化合物 OP 是苯次膦酸。

8. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法, 其特征在于所述还原作用的有机磷化合物是与苯次膦酸钠混合的苯次膦酸。

9. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法, 其特征在于所述还原作用的有机磷化合物以含醇溶液形式添加。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其特征在于所述含醇溶液是甲醇溶液和 / 或乙醇溶液。

11. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法, 其特征在于通过混合, 将所述还原作用的有机磷化合物 OP 添加到以颗粒形式存在的聚合物 PM 中。

12. 根据权利要求 11 的方法,其特征在于所述混合采用腔穴传递式混合器进行。
13. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其特征在于将所述还原作用的有机磷化合物 OP 添加到所述聚合物 PM 的清除了挥发性成分的熔体中。
14. 根据权利要求 13 的方法,其特征在于将所述还原作用的有机磷化合物 OP 连续地添加到在所述反应型挤出机下游连接的排气挤出机中。
15. 可由根据权利要求 1-14 中任一项的方法制备的模塑料 FM 获得的成型体 FK。
16. 根据权利要求 15 的成型体 FK,其特征在于它具有 < 2 的泛黄指数。
17. 根据权利要求 16 的成型体 FK,其特征在于它具有 $< 1.5\%$ 的雾度。
18. 根据权利要求 17 的成型体 FK,其特征在于它具有 $< 1\%$ 的雾度。
19. 根据权利要求 15-18 中任一项的成型体 FK,其特征在于它具有从 $> 89\%$ 至 92% 的透明度。
20. 根据权利要求 15-18 中任一项的成型体 FK,其特征在于它具有从 $> 90.5\%$ 至 92% 的透明度。
21. 根据权利要求 15-18 中任一项的成型体 FK,其特征在于它是光波导。

尤其是在热负荷下具有改进的光学和颜色性能的聚（甲基）丙烯酸酰胺

技术领域

[0001] 本发明涉及耐热变形的热塑性塑料，特别是基于酰亚胺化聚甲基丙烯酸甲酯的模塑料的制备、加工和用途。本发明描述了这样的模塑料，即该模塑料在加工成成型体后，例如对于光导体应用，在热负荷下具有高的透明度（> 90%），低的雾度（< 1%）和仅低的泛黄指数增加。

[0002] 更具体地说，本发明涉及根据权利要求 1 的前序部分的模塑料的制备方法。

背景技术

[0003] 基于酰亚胺化聚甲基丙烯酸甲酯的聚合物是特别的一类高透明性且在此特别耐热变形的热塑性塑料。由这种材料制成的成型体与由其它高透明性热塑性塑料，例如聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）制成的成型体相比，能长时间地经历明显更高的温度。自然，由于更高的热负荷，变色的危险也增加。为了可以使用这些高性能热塑性塑料，例如用于灯的覆盖物，必须尽可能保护它们以免发生热引起的变色（可见为泛黄指数的增加）。根据 DIN 6167 (D65/10) 或 ASTM D 1925 测量泛黄指数。

[0004] 然而，对于其它应用，例如作为光导体，这种耐较高温度下的泛黄性不是唯一决定性的标准。虽然，例如在光导体情况下，热稳定性（特别是长期稳定性）也起重要作用，但是与在同时高的透明度下泛黄指数和雾度的同时降低相比，起次要作用。就此而论并且在本申请内，雾度是根据 ISO 14782（第一版 1999-08-15）测定的并且透明度是根据 ISO 13468-2 测量的。

[0005] RD 321 114 中描述了通过无氧气氛中进行酰亚胺化而降低聚甲基丙烯酸酰胺的黄度的方法。氧气的除去在此仅能经由复杂的蒸馏方法达到，这是经济上不利的。

[0006] EP-A 576 877 中描述了基于聚甲基丙烯酸酰胺和聚丙烯酰胺的具有低泛黄指数的聚合物，其中在酰亚胺化反应中添加次膦酸或磷酸的无机盐。

[0007] 酰亚胺化反应在于基于甲基丙烯酸和 / 或丙烯酸的 C_1-C_{20} -烷基的聚合物与氨或伯烷基取代的胺的反应。该反应在高压和高温下在熔体或在溶液中进行。根据 EP-A 576 877，将磷化合物添加到反应混合物中并从而经历这些剧烈条件。结果是具有较低泛黄的模塑料。然而，在申请人对这一现有技术的检查中发现，由这些模塑料制备的成型体在热负荷下显示显著的泛黄现象。该现象最初在泛黄指数方面仅处于低水平；然而，随热负荷的延续，泛黄指数逐渐地上升。通过事先添加的还原性磷化合物而起到的稳定化作用在此几乎不再可察觉。因此可以认为，它在酰亚胺化条件下基本上已经耗尽或已经分解（ersetzt）。

[0008] 推测起来为了对作用损失进行补偿，磷化合物的使用量相应地高：优选，基于待酰亚胺化的聚合物的量使用 0.1-1 重量%的量。添加量的增加几乎不再被考虑，因为在此聚合物的其它性能劣化：根据申请人的认识，甚至在添加多于 0.1 重量%的还原性磷化合物的情况下，聚合物中就已经出现混浊。

[0009] 可能认为是在此提到的方法中还原性磷化合物的分解的指示的是，在按照 EP-A

576 877 的申请人的实验中记录了膦的放出,特别是在高使用浓度下。被认为在此发生的分解反应之一的因此是次磷酸盐的歧化。

[0010] 构成类属的 EP-A 0 776 932 中公开了添加无机次磷酸盐作为泛黄指数降低性稳定剂。仅仅无机的还原作用的磷化合物不在酰亚胺化反应期间使用,而是随后添加到聚甲基丙烯酸酯中。EP-A 0 776932 的实施例中用来达到所述泛黄指数的稳定剂(次磷酸钠)的量是 0.5 重量%或 1 重量%。然而,在这种高的稳定剂浓度下,稳定化的 PMMI 具有对于一系列应用为禁止性的相当高的雾度值。例如,从 EP-A 0 776932 的实施例,特别是实施例 8-10 可看出,雾度还随次磷酸钠的含量增加而增加。例如,在 2000ppm 的含量下,测得大约 10 的雾度值。然而,这些对于特定的应用(例如对于光导体)是根本不可接受的。

[0011] 尽管根据 EP-A 0 776 932 稳定化的模塑料能够实现制备具有 < 2 或甚至 < 1 的泛黄指数的成型体,但是仍需要改进的,特别是更稳定的模塑料,它们除了在较高温度下和/或在较长的负荷时间下低泛黄指数和高的稳定化耐久性之外还在高的透明性下具有非常低的雾度(混浊)。

[0012] 已知使用还原性有机磷化合物作为抗氧化剂,其意于尤其阻止塑料模塑料在热负荷下的变色(参见,例如,Kirk-Othmer,Encyclopedia of Chemical Technology,第 3 版,第 3 卷,第 133 页,Wiley,New York,1978)。在一些情形下,还在加工之前,即在配混步骤中将它们添加到模塑料中。例如,根据日本申请 Kokai Tokkyo JP 60 123 547,当在通过注射模塑加工之前将由甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯和马来酸酐单体单元形成的共聚物与至少一种磷杂菲衍生物以及还有作为抗氧化降解的稳定剂的空间位阻酚、硫代丙酸酯或磷酸酯掺混时,观察到在注射模塑条件下在较高温度下这种共聚物的变色方面的改进。

[0013] Jpn.Kokai Tokkyo Koho JP 60 120 735 描述了由甲基丙烯酸甲酯、乙烯基芳族化合物和共聚合的环状酸酐形成的共聚物,向其中为了提高该共聚物的热稳定性并为了避免该共聚物在熔体中(例如在注射模塑中)的热应力下的变色而添加磷酸酯和基于空间位阻酚的其它稳定剂。

[0014] Jpn.Kokai Tokkyo Koho JP 03 167 245 中要求保护用选自烷基取代的亚磷酸三芳基酯、二烷基季戊四醇二亚磷酸酯和磷杂菲衍生物的化合物使由甲基丙烯酸甲酯、N-取代的马来酰亚胺和其它可共聚的单体形成的共聚物稳定化。

[0015] Jpn.Kokai Tokkyo Koho JP 63 163 306 包括由甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸 C₈-C₂₀-烷基酯形成的作为光学光导纤维的芯材料的共聚物,该共聚物包含亚磷酸酯,例如空间位阻的二芳基季戊四醇二亚磷酸酯或硫代亚磷酸酯作为稳定剂以避免该共聚物在热负荷下的变色。

[0016] 这里提及的 4 篇日本专利都提及空间位阻的有机亚磷酸酯,或有机亚磷酸酯连同空间位阻酚。

[0017] JP 010 79 202 中公开了基于 MMA/马来酸酐的共聚物的酰亚胺化。据指出,在亚磷酸酯稳定剂存在下形成的反应产物的脱挥发分导致具有较低泛黄指数的模塑料。

[0018] JP 05 070 652 A 公开了在酰亚胺化聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯的加工中使用各种有机亚磷酸酯和亚膦酸酯作为稳定剂。随后通过配混步骤将相应的稳定剂结合到聚合物基体中。

[0019] EP 463 754 中描述,亚磷酸三烷基酯或脂族二环二亚磷酸酯的使用导致 PMMI 的

泛黄指数的降低。此外,据指出,这些稳定剂还引起 PMMI 的长期颜色稳定性。

[0020] EP 396 336 A 公开了空间位阻的有机亚磷酸酯和有机亚膦酸酯的应用。如专利申请 EP 463 754 A1 中那样,这里也提及了在酰亚胺化过程中添加稳定剂的可能性,但是仅描述了稳定剂的后续引入。

[0021] 最后,DE 4 219 479 A 宣称当在制备期间添加时次磷酸盐具有泛黄指数稳定作用。然而,该专利仅限于无机次磷酸盐。此外,该专利中提及有机含磷的稳定剂的添加导致光学性能(尤其是泛黄指数)的劣化。

[0022] 聚甲基甲基丙烯酸酞亚胺(PMMI)模塑料表现出独特的物理性能状况并且用于机动车和光学器件领域中的各种专门应用。高耐热变形性、透明性和良好气候稳定性的组合为 PMMI 模塑料赋予在这些市场区段中的特殊位置。

[0023] 由于它们的高耐热变形性决定的,在 PMMI 模塑料的制备(PMMA 的反应性挤出)和进一步加工过程中要求非常高的能量供应。经由聚合物分子和反应试剂(或待除去的副产物)两者经历的剪切和加热产生的热负荷导致各种副反应(尤其是分解反应)。结果,可能形成各种不饱和结构,其可能引起光学性能的劣化(尤其是固有颜色的显现,透明性损失)。众所周知,在聚合物配混物的定义中,非常经常使用各种稳定剂。通过它们的使用可以阻止或控制材料性能的劣化。

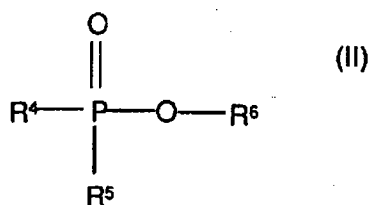
发明内容

[0024] 鉴于本文引用和论述的现有技术,本发明的目的是,通过使用适合的稳定剂或稳定化包,在光学值方面显著地改进 PMMI 模塑料以及成形体两者。另外,应该在 PMMI 成形体的使用期间也保持好的光学性能。此外,本发明的模塑料应该可通过简单的方法以一个步骤制备。具体来说,本发明的目的是改进泛黄指数和其耐久性,使得不必忍受干扰性的混浊。

[0025] 这些目的以及其它没有明确说明但是可以从介绍性论述无困难地得出的目的在具有权利要求 1 的特征部分的特征的根据权利要求 1 的前序部分的在热负荷下具有改进的颜色稳定性的模塑料 FM 的制备方法中达到。有利的方法改进型是引用独立方法权利要求的主题。

[0026] 通过在开头所述的方法中,所述磷化合物是选自以下式 II 的化合物的有机磷化合物 OP,

[0027]

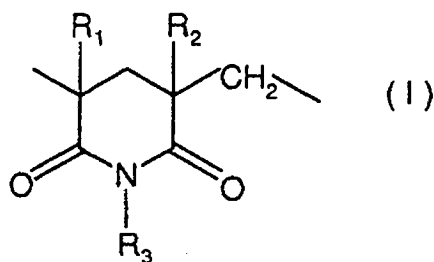


[0028] 其中 R^4 和 R^5 彼此独立地是氢或可以被 C_1 - C_4 -烷基至多五取代的芳族 6 元环,其中基团 R^4 或 R^5 中至少一个不是氢, R^6 是氢或碱金属、碱土金属、铝或可以被至多四个 C_1 - C_4 -烷基和 / 或 C_5 - C_8 -环烷基取代的铵,可以按不可无困难地预见的方式提供颜色稳定的模塑料 FM,该模塑料甚至在经历较大和 / 或较长热负荷时仍具有优异的颜色稳定性的耐久性并同时具有有利的雾度和高透明性两者。PMMI 模塑料的这种性能分布迄今为止在其组合下是独

特的。

[0029] 根据本发明的方法的起始产品是基于聚(甲基)丙烯酰亚胺的成品聚合物 PM。该聚合物 PM 含有以下式 I 的单元

[0030]



[0031] 其中 R_1 和 R_2 是氢和甲基, R_3 是氢、 C_1-C_{18} -烷基、 C_5-C_8 -环烷基、 C_6-C_{10} -芳基、 C_6-C_{10} -芳基- C_1-C_4 -烷基, 其中这些基团可以被选自 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基和卤素的基团至多三取代。

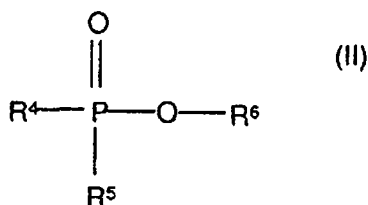
[0032] 聚合物 PM 的制备方法不影响本发明, 其以关于这一点的现有技术为前提条件。例如, 所述起始产品的制备公开在 DE-A 40 02 904、EP-A234 726、US-A 4 246 374、US-A 3 246 374、EP-A 396 336 和 EP-A576 877 中。

[0033] 式 I 中描述的结构以至少 5 重量%, 优选至少 30 重量%, 更优选至少 60 重量%存在于所述聚合物中, 其中所述酰亚胺基团优选被甲基 (R_3 = 甲基) 取代。式 I 中的 R_1 和 R_2 也优选是甲基。尤其优选的聚合物因此含有 (N-甲基) 二甲基戊二酰亚胺单元。由该制备决定的, 聚合物中可以不但含有戊二酰亚胺单元而且含有少量的酸和酸酐单元, 以及剩余的(甲基)丙烯酸系酯。如果对含有苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯或其它烯属不饱和共聚单体例如乙烯或丁二烯的聚合物进行酰亚胺化, 则它们保持不受反应影响并形成用于本发明方法的起始产品 PM 的聚合物组合物的成分。

[0034] 基于聚-N-甲基甲基丙烯酰亚胺的优选聚合物尤其是耐热变形的热塑性塑料。根据酰亚胺基团的甲基化程度, 它们的维卡值是 120°C 至大于 200°C 。前面的值在大约 5% 的低酰亚胺化程度下达到, 后面的值在高酰亚胺化程度下达到, 其中所述酰亚胺基团上的仅一部分取代基是甲基。

[0035] 还原作用的有机磷化合物 OP 遵照以下式 II

[0036]



[0037] 其中 R^4 、 R^5 和 R^6 可以彼此独立地采用本文上文规定的含义。

[0038] 还原作用的有机磷化合物 OP 含有呈 +1 氧化态的磷。在这方面, 次膦酸的盐(次膦酸盐)和游离酸本身是工业上可容易获得的。应明确地指出, 它们是次膦酸的有机衍生物。所述盐或游离酸是否以邻或间形式或, 例如, 作为二聚物存在, 在此是不重要的。可以使用碱金属、碱土金属、铝和铵盐, 其中所述铵离子可以被至多四个 C_1-C_4 -烷基和 / 或 C_5-C_8 -环烷基取代。

[0039] 对于进一步加工方法特别感兴趣的是式 II 的稳定剂,它们基于磷(氧化态 1)并还具有游离 P-H 键。它们包括式 II 的其中 R^4 或 R^5 是氢的那些化合物。此种结构的物质还可能尤其合适作为成品 PMMI 成形体的稳定剂。在式 (II) 的化合物中,特别感兴趣的还有其中 R^4 或 R^5 基团之一是氢并且另一基团是芳族 6 元环,优选苯基的那些。正如苯次膦酸的盐那样,已经证实苯次膦酸是特别有效的。

[0040] 在本发明方法的又一个改进型中,已经证实两种或更多种式 II 的化合物的组合是有用的。一种特定方法有利地具有以与苯次膦酸钠混合形式的苯次膦酸作为还原作用的有机磷化合物 OP。

[0041] 还优选式 II 的化合物与其它磷化合物的组合。例如,与无机或有机亚磷酸盐(酯)的组合可以产生尤其有利的方面。

[0042] 尤其有效并且此外还可廉价获得的是次磷酸钠。其与式 II 的化合物的结合使用是本发明的优选实施方案。尽管根据文献它容易热分解,从而发生歧化,但是已经发现它对于本发明目的是非常适用的。

[0043] 碱土金属次磷酸盐,例如次磷酸钙,更稳定。这种盐与式 II 的化合物的结合使用也是一个尤其优选的实施方案。应当理解,也可以使用盐混合物。

[0044] 与使用还原性无机磷化合物相关的现有技术相比出乎意料的是,根据本发明,其最低浓度就已经是足够的。例如,采用基于聚合物的 0.005 重量%已经达到明显的效果。可以用仅仅 0.02-0.05 重量%就已经达到最大作用。选择高于 0.5 重量%,优选高于 0.1 重量%的浓度通常是不值得推荐的。添加多于 1 重量%的还原性有机磷化合物 OP 是不明智的,因为此时可能已经观察到某种性能劣化,例如观察到聚合物的混浊或气候稳定性变差。因此,优选至少 0.005 重量%且少于 0.5 重量%,优选少于 0.1 重量%的还原作用的有机磷化合物的浓度,基于聚合物 PM。

[0045] 如果使用式 II 的有机磷(I)化合物与无机磷化合物(优选次磷酸盐)的混合物,则所使用的量可以在宽范围内改变。

[0046] 式 II 的化合物和无机磷化合物的总量适当地在 0.005 重量% -1 重量%的范围内,其中式 II 的化合物与无机磷化合物的比例(w/w)在 100 : 1 至 $> 1 : 1$ 的范围内。适当地,比例在 5 : 1 至 $> 1 : 1$ 的范围内。

[0047] 本发明有机还原性磷化合物 OP 一般以溶液形式施用。通常,甲醇和/或乙醇或另一种醇或醇/水混合物最适合作为溶剂。有利地,还原性磷化合物以最大可能浓度的溶液形式应用。指导值可以是 50 重量%的浓度。它在室温下是常见的。根据溶解和施用温度,其它浓度也是可能或必要的,例如 30 重量% -65 重量%。令人惊讶的是,甚至这样小体积的还原剂(如其是磷化合物的浓缩溶液)明显可以均匀地分布在整個聚合物加料内。

[0048] 然而,还可以施用呈粉末形式(即不使用溶剂)的还原性有机磷化合物。

[0049] 尽管原则上可以将还原性磷化合物的混合物的组分依次添加到聚合物中,但是一般首先将制备组分的混合物或溶液并将该混合物或溶液以一步添加到该聚合物中。为了均匀分布,单组分稳定剂是更有利的。可以无困难地省去用于光学中和可能的黄度的蓝色颜料或蓝色染料的添加。

[0050] 根据本发明,在加工的较后期的时间点引入还原作用的有机磷化合物 OP。由此,脱色剂的过早分解似乎是可避免的。尤其是,它不如现有技术中那样经受酰亚胺化中的高热

负荷。决不向每种情况下总是在反应区下游的反应型挤出机中添加。

[0051] 一种可能性是在酰亚胺化反应结束后立即将还原作用的有机磷化合物引入在上述反应型挤出机下游连接的排气挤出机。计量位置经选择满足向已经脱挥发分的熔体中进行添加。这种添加方法的优点是,不需要附加的加工步骤并且它无间歇地紧随反应之后。

[0052] 另一个可能性是在配混的过程中将还原作用的无机磷化合物添加到成品聚合物中。

[0053] 为了进行这种根据本发明的方法,聚合物尽可能地应该以颗粒形式存在。适合的实例尤其是粒料或以各种不同研磨度的研磨料。优选选择 1-5mm 的平均粒度。通常首先在慢运转混合装置,例如转鼓、伏虎或双腔室犁头混合器中,将还原作用的有机磷化合物与以颗粒形式存在的聚合物 PM 混合。尤其优选所谓的腔穴传递式混合器。所述慢运转装置引起混合而不会消除相界面(参见 Ullmanns **Enzyklopädie** der technischen Chemie, 第 4 版,第 2 卷,第 282-311 页,Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1980)。在熔融的下游加工步骤中热塑性地将这种混合物。对于这一目的,适用在对此适合的温度下(一般 250-350°C)可加热的混合装置。例如,此种可加热混合装置是单螺杆或多螺杆挤出机或具有摆动螺杆和任选地还具有剪切销的挤出机。采用这种方法可以制备呈例如 1-5mm 的颗粒尺寸的本发明模塑料 FM。

[0054] 另一个添加变型是,在单独的挤出机中再次使已经以粒化或研磨形式存在的酰亚胺化聚(甲基)丙烯酸酯熔融,并将还原作用的有机磷化合物 OP 添加到该熔体中。它在此可以例如作为溶液形式泵送加入。在冷却和切割后,在此同样获得本发明模塑料 FM。有利地,可以将这种添加变型与紧随其后的成形加工步骤连接。

[0055] 将本发明模塑料 FM 加工成成型体 FK。对于这一目的,常用的工业方法例如注射模塑、挤出、压制、烧结及其它成形方法是适合的。对成型体的构型没有限制。根据它们的高耐热变形性,应用的重点当然在经历高温的成型体上,例如在用于光导体应用或照明技术中的透镜中,此外还在机动车的受温度负荷的区域中的模塑件,例如在前灯弥散屏、尾灯或雾灯以及其它中。

[0056] 将还原性有机磷化合物引入的方法一般是单个、简单的工艺步骤,因为将稳定剂作为一种组分添加。有利的是,不必干预制备方法本身,因为所述聚合物是常用的产品并且已经在工业规模上制备。鉴于还原性有机磷化合物 OP 的量和化学性质,本方法是非常廉价的:仅仅需要少量稳定剂,这是尤其廉价的。

[0057] 这些应用技术优点是重要的。例如,本发明成型体在根据本发明的方法的实施后是几乎无色的。它的泛黄指数或 Y_i 泛黄指数(它是根据 DIN 6167 (D65/10) 或 ASTM D 1925 测量的)低于 2,优选低于 1。没有经历本发明处理,即在不添加还原作用的无机磷化合物的情况下配混的试件一般具有大于 3 的泛黄指数。

[0058] 代替泛黄指数,也可以采用尺寸 60×45×3mm 的注塑板的透光率表征光学性能。根据本发明制备的板的透光率接近于 92% 透光率的理论值,即根据酰亚胺化程度而处于 86-92%。优选透光率值 > 90%,非常特别优选在从 > 90% 到 92% 的范围内,更加优选 90.5% 或在 90.5% -92% 的范围内。

[0059] 然而,根据本发明的方法的决定性优点是成型体在延续热负荷下的优异的颜色稳定性,结合优异的雾度,同时具有高的透明性。虽然泛黄指数的增加不总是可完全避免的,

但是它一般明显低于现有技术。另外,本发明非常显著地降低雾度的不希望地增加。在强制空气干燥箱中在 160℃ 下通过试验板的热负荷直至 1000 小时的存储时间而测试成型体 FK 的颜色稳定性。在特定的时间间隔内检测泛黄指数,其中可以编制泛黄指数增加量的曲线。本发明成型体显示平均仅 < 0.02 / 小时的泛黄指数增加量。甚至小于 0.01 / 小时的泛黄指数增加量是可能的。在申请人的试验中,参见实施例,在经过 800 小时的 160℃ 的热负荷过程中达到 < 1.5 ,在多数情况下 < 1.0 的泛黄指数。

[0060] 本发明模塑料 FM 还在光学上要求高的模塑件的生产中获得应用。恰好在尤其长的流路和 / 或复杂的模塑件几何结构的情况下,需要高的加工温度。在此,本发明还原性有机磷化合物 OP 相对于在模塑件生产过程中模塑件的泛黄而稳定化。

[0061] 本发明还提供可由模塑料 FM 获得的成型体 FK,如可根据上述方法获得的那些。

[0062] 在一个优选的实施方案中,此种成型体的特征在于它具有 < 2 ,优选 < 1 的泛黄指数。雾度优选 $< 1.5\%$,更优选 $< 1\%$ 。

[0063] 在有利的构型中,本发明的成型体的特征在于它具有从 $> 89\%$ 至 92% ,优选从 $> 90.5\%$ 至 92% 的透明度。

[0064] 非常特别优选地,所述成型体 FK 是用于光导体应用的成型体,非常尤其适当地是光波导。

[0065] 下文中将借助实施例和非必要的对比实施例详细地说明本发明。

具体实施方式

[0066] 实施例 1 (没有添加稳定剂的对比实施例)

[0067] 在由具有高度有效的混合部件的反应型挤出机和具有两个排气区和连接的真空管线的排气挤出机构成的反应型挤出系统上,进行聚合物相似转变反应,即酰亚胺化。每小时将 10kg 的 PMMA 模塑料引入该反应型挤出机。在混合区的第一部分中,存在液体的进料点。将 3000g 甲胺 /h 作为反应介质供入这一进料点。平均反应时间在 250℃ 的温度下是 5 分钟。在反应结束后,在该排气挤出机中将反应混合物卸压,除去气态和挥发性级分,最后挤出线料,将其冷却并切成粒料。

[0068] 在 Arburg 221 注塑机上使用所得的产物注塑一系列 $65 \times 40 \times 3\text{mm}$ 的试件,并对其根据 DIN 6167 和 ISO 14782 测定泛黄指数、透明度和雾度。根据 ISO 306 方法 B 50 测定的维卡软化温度是 172.4℃。将注塑试件中的四件放入强制空气烘箱中并在 160℃ 下存储 1000 小时。分别在 144h, 336h, 504h, 768h 和 1008h 的存储时间后,取出一个试件并冷却。随后测量泛黄指数、透明度和雾度。获得以下结果:

[0069]

实施例 (对比)	泛黄指数	透明度 [%]	雾度 [%]
1	3.9	89.5	0.6

[0070] 表 1: 在 160℃ 下热储存 (没有稳定剂)

[0071]

持续时间 [h]	0	144	336	504	768	1008
泛黄指数	3.9	5.48	7.73	10.85	15.93	23.91
透明度 [%]	89.5	89.2	88.9	—	87	85.2
雾度 [%]	0.6	—	—	—	—	1.1

[0072] 可看出,在没有稳定剂的情况下甚至未存储的样品的泛黄指数就已经明显太高。然而,雾度和透明度的值仍在可接受的范围内变动。在热储存的过程中,泛黄指数明显上升。透明度和雾度还随着样品的热负荷的持续时间增加而劣化。

[0073] 实施例 2(根据本发明)

[0074] 将有机次磷酸盐添加到成品 PMMI 粒料中

[0075] 重复实施例 1 的程序,不同之处在于将苯次磷酸(BHPS)的 10.4%(重量%)甲醇溶液以 0.2kg/h 的计量速率添加到下游排气挤出机中。计量位置经选择满足向已经清除了挥发性和可脱挥发性成分的熔体中添加。PMMI 模塑料中的 BHPS 的最终浓度是 3000ppm。根据实施例 1,由所得的粒料制备试件并在 160℃下在 1000h 的期间内施加热负荷。获得以下结果:

[0076]

实施例	泛黄指数	透明度 [%]	雾度 [%]
2	1.1	90.6	0.8

[0077] 表 2:在 160℃下热储存(有机次磷酸盐游离酸)

[0078]

时间 [h]	0	144	336	504	768	1008
泛黄指数	1.1	1.92	2.47	3.27	5.26	7.76
透明度 [%]	90.6	90.5	90.4	90	89.7	89.1
雾度 [%]	0.8	—	—	—	—	0.7

[0079] 可看出,通过苯次磷酸的使用可以达到良好的透明度,和较低雾度和泛黄指数。在热储存过程中,透明度和雾度的值仅发生次要改变。虽然泛黄指数上升,但是可获得的水平是可接受的。

[0080] 实施例 3(根据本发明)

[0081] 将有机次磷酸盐添加到成品 PMMI 粒料中

[0082] 重复实施例 2 的程序,不同之处在于将苯次磷酸钠盐的 8.4%(重量%)甲醇溶液以 0.2kg/h 的计量速率添加到下游排气挤出机中。PMMI 模塑料中的 BHPS 钠盐的最终浓度是 2200ppm。获得以下结果:

[0083]

实施例	泛黄指数	透明度 [%]	雾度 [%]
3	0.8	90.8	0.7

[0084] 表 3 :在 160℃下热储存 (有机次磷酸盐钠盐)

[0085]

持续时间 [h]	0	264	528	768	1032
泛黄指数	0.8	2	3.57	5.98	9.02
透明度 [%]	90.8	90.7	90.4	89.91	89.34
雾度 [%]	0.7	—	—	—	0.8

[0086] 可看出,通过苯次磷酸钠盐的使用同样可以达到良好的透明度,和较低雾度和泛黄指数。

[0087] 实施例 4 (对比实施例)

[0088] 将无机次磷酸盐添加到成品 PMMI 粒料中

[0089] 重复实施例 2 的程序,不同之处在于以 0.08kg/h 的计量速率将次磷酸钠的 3.75% (重量%) 甲醇溶液添加到下游排气挤出机中。PMMI 模塑料中的次磷酸钠的最终浓度是 250ppm。获得以下结果:

[0090]

实施例	泛黄指数	透明度 [%]	雾度 [%]
4	3.2	90.3	0.7

[0091] 表 4 在 160℃下热储存 (无机次磷酸盐最终浓度 1)

[0092]

持续时间 [h]	0	100	300	700	1008
泛黄指数	3.2	4.1	5.0	10.3	—
透明度 [%]	90.2	90.2	90.0	89.0	—
雾度 [%]	0.7	—	—	0.89	—

[0093] 实施例 5 (对比实施例)

[0094] 将无机次磷酸盐添加到成品 PMMI 粒料中

[0095] 重复实施例 2 的程序,不同之处在于以 0.26kg/h 的计量速率将次磷酸钠的 3.75% (重量%) 甲醇溶液添加到下游排气挤出机中。PMMI 模塑料中的次磷酸钠的最终浓度是 750ppm。获得以下结果:

[0096]

实施例	泛黄指数	透明度 [%]	雾度 [%]
5	2.2	90.4	0.9

[0097] 表 5 : 在 160℃ 下热储存 (无机次磷酸盐最终浓度 2)

[0098]

持续时间 [h]	0	100	300	700	1008
泛黄指数	2.2	3.1	4.5	8.5	—
透明度 [%]	90.4	90.3	90.0	89.3	—
雾度 [%]	0.9	—	—	1.3	—

[0099] 在实施例 4 和 5 (对比实施例) 中可看出, 次磷酸钠和 PMMI 熔体 - 与和 PMMI 熔体具有良好相容性并因此可以按分子水平均匀分布在该熔体中的有机稳定剂 (实施例 2 和 3) 相对照 - 彼此不相容。当将所述无机稳定剂结合到 PMMI 中时, 次磷酸钠的晶体在该聚合物中形成。由此引起的光散射造成成形体的雾度增加并阻止其用作光导体。

[0100] 实施例 6-8 (根据本发明) 和实施例 9-11 (对比实施例)

[0101] 稳定剂的后续配混

[0102] 将所得粒料中的 15kg 装入 301 不锈钢容器并称量加入适当量的稳定剂 (参见表 5-6)。在此, 在酰亚胺化反应结束后但是在配混之前添加稳定剂。在转鼓混合器上将组分紧密混合 4 分钟并引入 25mm (= d) 双螺杆挤出机的漏斗中。在长度 32×d 的双螺杆挤出机上将该混合物配混。

[0103] 表 6 : PMMI 用苯次磷酸的后续稳定化

实施例	BHPA [ppm]	透明度 [%]	泛黄指数	雾度 [%]
6	0	88.9	6.4	1.0
7	1000	89.7	2.3	1.9
8	1500	89.9	1.8	1.3

[0105] 表 7 : PMMI 用次磷酸钠的后续稳定化

[0106]

实施例	次磷酸钠 [ppm]	透明度 [%]	泛黄指数	雾度 [%]
9	100	89.5	3.2	2
10	1000	87.8	2.9	2.5
11	2000	83.5	2.9	10

[0107] 参考实施例 6-8, 可以看出, PMMI 用有机稳定剂的后续稳定化虽然导致泛黄指数降低。然而, 当例如, 将实施例 2 (3000ppm BHPS 游离酸) 与实施例 7 (1000ppm BHPS 游离酸) 和 8 (1500BHPS 游离酸) 相比时, 雾度增加。由此可以得出, 将稳定剂计量加入排气挤出机 (实施例 2 和 3) 是有利的。

[0108] 再次从实施例 9-11 可以看出, 雾度也随次磷酸钠的含量增加而增加并且与其中使用 BHPS 作为稳定剂的实施例相比雾度较差。