



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I730110 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：106118386

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 03 日

(51)Int. Cl. : C08K5/5313 (2006.01)

C08K5/3492 (2006.01)

C08L67/02 (2006.01)

(30)優先權：2016/09/01 歐洲專利局

16186758.5

(71)申請人：德商朗盛德意志有限公司 (德國) LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (DE)

德國

(72)發明人：邊穆勒 馬提亞 BIENMUELLER, MATTHIAS (DE) ; 恩特納 喬成 ENDTNER, JOCHEN (DE)

(74)代理人：陳彥希；何愛文

(56)參考文獻：

TW 201141941A

CN 101218305A

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 49 頁

(54)名稱

熱塑性模製複合物

(57)摘要

本發明涉及組成物並且涉及可由其生產的模製複合物並且進而涉及基於其的產品，包含至少一種來自聚對苯二甲酸伸烷基酯或聚對苯二甲酸環伸烷基酯之群組的聚酯、至少一種有機膦酸鹽、至少一種縮合的三聚氰胺衍生物以及至少一種無機磷酸鹽。

The invention relates to compositions and to moulding compounds producible therefrom and to products based in turn thereon, comprising at least one polyester from the group of the polyalkylene terephthalates or polycycloalkylene terephthalates, at least one organic phosphinic salt, at least one condensed melamine derivative and at least one inorganic phosphate salt.

I730110

發明摘要

※ 申請案號：106118386

※ 申請日：106/06/03

※IPC 分類：

【發明名稱】（中文/英文）

熱塑性模製複合物

THERMOPLASTIC MOULDING COMPOUNDS

【中文】

本發明涉及組成物並且涉及可由其生產的模製複合物並且進而涉及基於其的產品，包含至少一種來自聚對苯二甲酸伸烷基酯或聚對苯二甲酸環伸烷基酯之群組的聚酯、至少一種有機膦酸鹽、至少一種縮合的三聚氰胺衍生物以及至少一種無機磷酸鹽。

【英文】

The invention relates to compositions and to moulding compounds producible therefrom and to products based in turn thereon, comprising at least one polyester from the group of the polyalkylene terephthalates or polycycloalkylene terephthalates, at least one organic phosphinic salt, at least one condensed melamine derivative and at least one inorganic phosphate salt.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 無 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 (中文/英文)

熱塑性模製複合物

THERMOPLASTIC MOULDING COMPOUNDS

【技術領域】

【0001】 本發明涉及組成物並且涉及可由其生產的模製複合物並且進而涉及基於其的產品，它們包含至少一種來自聚對苯二甲酸伸烷基酯或聚對苯二甲酸環伸烷基酯之群組的聚酯、至少一種有機膦酸鹽、至少一種縮合的三聚氰胺衍生物以及至少一種無機磷酸鹽。

【先前技術】

【0002】 尤其由於其良好的電子指數，例如關於介電強度和比擊穿電阻，聚酯係電子和電氣應用中通用的材料。由於電流傳導部件附近發生火災的風險，所以經常使用阻燃的材料。根據使用領域，正在尋求的不僅是以UL94 V-0分類形式的良好自熄性 (**Underwriters Laboratories Inc.** , **Standard of Safety** , “**Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances**” , 第14至18頁, **Northbrook 1998**) , 而且還有低可燃性。例如, IEC 60335-1, 針對距離電流 > 0.2 A 的電流傳導部件 3 mm 的距離內的無人操作的家用電器中的部件, 指定了成品部件上根據 IEC 60695-2-11 的灼熱絲測試, 其中在 750°C 的灼熱絲溫度下必須沒有超過兩秒鐘的火焰出現。經驗表明, 由於成品部件的未定義幾何形狀或另外損壞熱流的金屬觸點, 成品部件上的測試結果不直接對應於在相同的灼熱絲溫度下在定義的圓形基板上根據 IEC 60695-2-13 進行的測試結果, 特別是因為根據 IEC 60695-2-13, 即使火焰出現持續少於 5 秒, 樣品也被認為係“未點燃”。

的”。

【0003】 為了確保同樣在成品部件中的材料，並且不管幾何形狀，即使在灼熱絲溫度為750°C下，不顯示出具有長於2秒的燃燒時間的火焰，對於根據IEC 60695-2-13在基板測試中具有更大的安全餘量的材料存在增加的希望，這意味著超過標準要求仍然沒有可燃性，即使在比750°C明顯更高的灼熱絲溫度下，在該背景下“不可燃性”不被解釋為意味著，根據IEC 60695-2-13，火焰的形狀持續< 5秒，而是被解釋為意味著按照字面意思根本沒有火焰，即燃燒時間為0秒。為了考慮成品部件的可變厚度，這理想地應該在具有至少3 mm的壁厚的測試基板中以及還有在具有0.75 mm的最大壁厚的薄測試基板中實現。

【0004】 附加因素係，近年來，尤其是出於生態原因並且特別是1996年杜塞爾多夫機場的火災後，就阻燃性而言對於無鹵解決方案存在不斷增加的需求。然而，重要的是，在使用無鹵阻燃劑的情況下，其絕不是很少不可熔化的固體，對於在應用中使用重要的其他特性未被忽視。該等特別包括足夠的機械性能並藉由與無鹵阻燃劑包裝的相互作用非常實質地避免了聚合物系統的熱降解。

【0005】 DE 112007001618 T5揭露了基於鹵化阻燃劑的聚對苯二甲酸丁二醇酯（PBT）基組成物，其中當加入1至100質量份的氮化合物時，在壁厚0.75 mm下根據IEC 60695-2-13的灼熱絲起燃溫度GWIT提高到高達825°C的值。除了藉由實例引用的三聚氰酸三聚氰胺之外，還引用了蜜勒胺作為氮化合物的實例，但是沒有具體地解決其關於包含無鹵阻燃劑的組成物中的灼熱絲可燃性和機械特性的影響。

【0006】 EP 2 927 279 A1描述了包含PBT、磷酸鹽、按重量計> 4%的磷腈化合物和環狀氮化合物的組成物，其達到了根據IEC 60695-2-13在具

有不同厚度的基板上至少775°C的灼熱絲起燃溫度GWIT。EP 2 927 279 A1還提到了在環狀氮化合物的實例的描述中的蜜勒胺。然而，沒有指示高於800°C的GWIT值或者穩定包含蜜勒胺的化組成物至不必接受機械特性的顯著損失的結果的手段。

【0007】 DE 11 2006 001 824 T5描述了具有含鹵素阻燃劑的阻燃樹脂組成物。實例17包括聚對苯二甲酸丁二酯（PBT）、聚對苯二甲酸乙二酯（PET）、溴化阻燃劑和磷酸二氫鈣作為熱穩定劑。

【0008】 WO 01/94472 A1揭露了尤其基於聚對苯二甲酸乙二酯和聚對苯二甲酸丁醇酯的阻燃樹脂組成物（實例28-30），其使用甲基乙基膦酸鋁作為阻燃劑，與作為實例29中的氮化合物的三聚氰胺多磷酸鹽組合，以及另外磷酸氫鈣，但沒有明確解決灼熱絲起燃特徵或機械特性。

【0009】 由於上述原因，使用鹵化阻燃劑係不需要的，並且本發明所解決的問題在於分配使用鹵化阻燃劑並且仍然提供基於至少一種聚對苯二甲酸伸烷基酯和/或聚對苯二甲酸環伸烷基酯的阻燃組成物和模製複合物或由其可生產的產品，其在 ≥ 0.75 mm的壁厚下在灼熱絲測試中根據IEC 60695-2-13，即使在 $\geq 800^\circ\text{C}$ 的灼熱絲溫度下也不顯示任何起燃並且其中相應的阻燃劑的加入對機械特性沒有任何顯著效果。此外，加入應導致用作聚合物的聚對苯二甲酸伸烷基酯和/或聚對苯二甲酸環伸烷基酯的最小水平的熱降解。

【0010】 灼熱絲測試中沒有起燃不應被理解為意味著沒有火焰，即火焰的燃燒時間為0秒。

【0011】 對機械特性沒有顯著效果根據本發明應理解為使得由於使用可燃性抑制添加劑的結果，機械水平不會顯著降低到低於沒有相應的可燃性抑制添加劑的組成物的水平，機械水平基於ISO 180-1U基於ISO 178和

109年6月22日修正

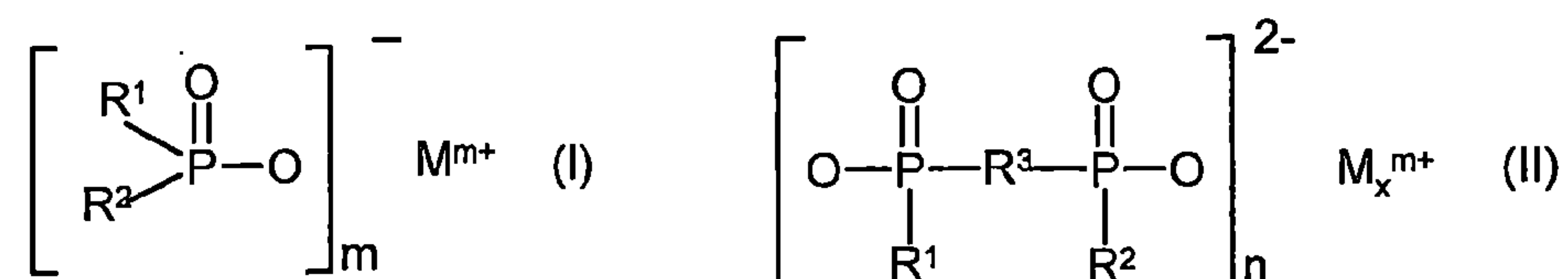
Izod抗衝擊性關於撓曲強度進行評估。用於所使用的聚合物的熱降解的量度（“鏈降解”）係根據ISO 1133的MVR。

【發明內容】

【0012】 該問題的解決方案和本發明的主題係組成物、模製複合物和產品，包含

A) 至少一種聚對苯二甲酸伸烷基酯或聚對苯二甲酸環伸烷基酯，

B) 至少一種式 (I) 的有機磷酸鹽和/或至少一種式 (II) 的有機二磷酸鹽和/或其聚合物，



其中

R^1 ， R^2 係相同或不同的並且各自是直鏈或支鏈的 C_1 - C_6 -烷基，和/或 C_6 - C_{14} -芳基，

R^3 係直鏈或支鏈的 C_1 - C_{10} 伸烷基、 C_6 - C_{10} 伸芳基或 C_1 - C_6 烷基- C_6 - C_{10} 伸芳基或 C_6 - C_{10} 芳基- C_1 - C_6 伸烷基，

M係鋁、鋅或鈦，

m係在從1至4的範圍內的整數；

n係在從1至3的範圍內的整數，並且

x係1或2，

其中式(II)中的n、x和m可以同時僅採用該等整數值，使得具有式(II)的二磷酸鹽作為整體不帶電，

C) 至少一種縮合的三聚氰胺衍生物，

D) 至少一種來自三(磷酸二氫)鋁、雙(磷酸二氫)鎂、雙(磷酸二氫)鋅和

雙(磷酸二氫)鋅二水合物，較佳的是雙(磷酸二氫)鎂或雙(磷酸二氫)鋅二水合物，尤其是雙(磷酸二氫)鎂之群組的無機磷酸鹽，以及

E) 至少一種不同於組分C) 的三聚氰胺衍生物。

【0013】 出人意料地，與先前技術相比，基於根據本發明的無鹵組成物的產品具有非常高的灼熱絲可燃性值，而不會在機械特性方面表現出缺點並且在聚合物（組分A）中沒有較高的鏈降解。在使用組分C）、組分D）和組分E）的組合的情況下，因此有可能在已經藉由組分B）阻燃的組分A）的聚酯中以無鹵素的方式實現高GWIT值和同時高耐熱性二者（由耐撓曲性和耐衝擊性的高值證明的）。如果兩種組分C）和/或D）中的至少一種不存在，則機械指數下降亦或阻燃性降低，這藉由實例部分中的相應實驗來證明。

【0014】 為避免疑問，應指出的是本發明的範圍包括在一般意義上或在較佳的範圍內以任何所希望的組合提及的所有以下引用的定義和參數。標準引用係指在本發明的提交日期有效的版本。

【0015】 此外，為了清楚起見，應指出的是，過程機械學中的撓曲強度係經受彎曲的部件的撓曲應變值，如果超過該值則伴隨有該部件的斷裂失效。它描述了工件提供的對於撓曲或斷裂的耐受性。在ISO 178加速撓曲試驗中，將呈束形式的試樣（目前在末端具有80 mm • 10 mm • 4.0 mm的尺寸）置於兩個支持物上並且在中心處載入撓曲沖模（**Bodo Carlowitz: Tabellarische Übersicht über die Prüfung von Kunststoffen**，第6版，**Giesel-Verlag für Publizität**，1992，第16-17頁）。

【0016】 根據“<http://de.wikipedia.org/wiki/Biegeversuch>”，藉由將測試樣品定位在兩個支持物上並且在其中心處載入測試沖頭，以3點彎曲測試來確定撓曲模量。對於平的樣品，然後根據式 (III) 如下計算撓曲模量：

$$E = l_v^3 (X_H - X_L) / 4 D_L b a^3 \quad (\text{III})$$

其中 E = 以kN/mm²計的撓曲模量； l_v = 以mm計的跨度； X_H = 以kN計的撓曲模量的測定的結束； X_L = 以kN計的撓曲模量的測定的開始； D_L = 以mm計的 X_H 與 X_L 之間的撓曲； b = 以mm計的樣品寬度； a = 以mm計的樣品厚度。

【0017】 抗衝擊性描述了結構材料在不斷裂的情況下吸收衝擊能量的能力。抗衝擊性被計算為衝擊能量與樣品截面的比值（計量單位：kJ/m²）。可以藉由各種種類的缺口衝擊撓曲試驗（Charpy、Izod）來測定抗衝擊性。與缺口抗衝擊性相比，在試驗樣品的抗衝擊性的情況下不進行切口。在本發明的上下文中，Izod抗衝擊性係根據ISO 180-1U在尺寸為80 mm • 10 mm • 4 mm的新射出成型試驗樣品上測定的。

【0018】 熔體體積流動速率（MVR，以前並且經常還至今口語地被稱為熔體體積速率或MVI = 熔體體積指數）用來表徵在特定的壓力和溫度條件下熱塑性塑膠的流動行為（模製組成物試驗）。關於熔體體積流動速率測定熔體質量流動速率，並且該測量的結果不同在於熔體密度。MVR係聚合物熔體的黏度的量度。考慮到所使用的聚合物的相同的起始黏度，MVR也可以被認為係在處理步驟期間聚合物降解的量度。在這種情況下，升高的MVR表示熔體的較低黏度並且因此表明聚合物的降解更大。

【0019】 在本發明的上下文中，借助於毛細管流變儀，根據ISO 1133測定MVR，其中在可加熱的量筒中熔化該材料（粒料或粉末）並且在由所施加的負載產生的壓力下將其擠壓穿過限定的噴嘴（毛細管）。進行該聚合物熔體（所謂的押出物）隨著時間變化所出現的體積/質量的測定。該熔體體積流動速率的關鍵優勢係測量已知活塞直徑的活塞行程的簡易性以便確定已經出現的熔體的體積。相關的方程如下：MVR = 體積/10 min。MVR

的單位係 $cm^3/10\ min$ 。

【0020】 在本發明的上下文中，“烷基”識別為直鏈或支鏈的飽和烴基。在某些具體實例中，使用具有1至6個碳原子的烷基。然後可以將其稱為“低級烷基”。較佳的烷基係甲基（Me）、乙基（Et）、丙基（特別是正丙基和異丙基）、丁基（特別是正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基）、戊基（特別是正戊基、異戊基、新戊基）、己基等。就術語“聚伸烷基”而言適用相似的注釋。

【0021】 在本發明的上下文中，“芳基”表示單環芳香烴環系統或者其中兩個或更多個芳香烴環稠合或者與一個或多個環烷基和/或環雜烷基環稠合的至少一個芳香單環烴環的多環環系統。在根據本發明的具體實例中，芳基或伸芳基係具有6至14個碳原子的芳基。具有芳香族碳環系統的較佳的芳基係苯基、1-萘基（二環的）、2-萘基（二環的）、蒽基（三環的）、菲基（三環的）、并五苯基（五環的）、以及類似基團。其他較佳的芳基係苯并二噁咄基、苯并二氧雜環戊烯基（benzodioxolyl）、苯并二氫吡喃基（chromanyl）、二氫吡啶基和類似物。在一些具體實例中，如在此描述的芳基可以是取代的。在一些具體實例中，芳基可具有一個或多個取代基。

【0022】 在本發明的意義上，“烷芳基”表示烷基-芳基，藉由烷基將該烷芳基共價鍵合到限定的化學結構上。根據本發明較佳的一個烷芳基係苄基（ $-CH_2-C_6H_5$ ）。根據本發明的烷芳基可以可替代地是取代的，意味著芳基和/或烷基任一者可以是取代的。與此相對照，在本發明的意義上，“芳烷基”表示芳基-烷基，其中藉由芳基將該芳烷基共價鍵合到限定的化學結構上。

【0023】 關於本申請中的d50和d97值，其測定以及其意義，也參見 **Chemie Ingenieur Technik (72)**，第273-276頁，3/2000，Wiley-VCH Verlags

GmbH, Weinheim, 2000，根據該文獻，d50係50%的量的顆粒位於該粒徑之下的粒徑（中值）並且d97係97%的量的顆粒位於該粒徑之下的粒徑。

【0024】 在本發明的上下文中，用於粒徑分佈或粒徑的數字涉及所謂的基於表面的粒徑（在每種情況下，在結合至模製複合物之前）。粒徑係在本發明的上下文中藉由雷射衍射測定的；參見**C.M. Keck, Moderne Pharmazeutische Technologie [Modern Pharmaceutical Technology] 2009, Free University of Berlin, 第 3.1. 章 或 QUANTACHROME PARTIKELWELT NO 6, 2007年6月, 第1至16頁**。基礎標準係ISO 13317-3。

【0025】 較佳的是，本發明涉及組成物、模製複合物和產品，包含，基於100質量份的組分A），

10至70質量份的組分B），

1至30質量份的組分C），

0.01至5質量份的組分D），以及

2至50質量份的組分E）。

【0026】 在一個具體實例中，根據本發明的組成物、模製複合物和產品包含，除了組分A）至E）之外，還有F）至少一種金屬硫酸鹽，其量為基於100質量份的組分A），較佳的是1至40質量份。

【0027】 在一個具體實例中，根據本發明的組成物、模製複合物和產品包含，除了組分A）至F）之外或替代F），還有G）至少一種不同於組分B）至F）的填充劑或增強劑，其量為基於100質量份的組分A），較佳的是以0.1至300質量份。

【0028】 在一個具體實例中，根據本發明的組成物、模製複合物和產品包含，除了組分A）至G）之外或替代F）和/或G），還有H）至少一種不同於組分B）至G）的額外添加劑，其量為基於100質量份的組分A），較佳

的是以0.01至80質量份。

【0029】 根據本發明，組分F)、G)和H)可以存在於組成物、模製複合物和產品中，但它們也可以不存在。較佳的是，對於組成物、模製複合物和產品，組分的以下組合產生：A)、B)、C)、D)、E)； A)、B)、C)、D)、E)、F)； A)、B)、C)、D)、E)、G)； A)、B)、C)、D)、E)、H)； A)、B)、C)、D)、E)、F)、G)； A)、B)、C)、D)、E)、F)、H)； A)、B)、C)、D)、E)、F)、G)、H)。

【0030】 根據本發明的組成物，總體上在塑膠工業中還被稱為模製複合物，係在加工組分A)至E)以及視情況還有組分F)、G)或H)中的至少一種時獲得的，較佳的是作為以押出物形式的粒化材料或者作為粉末。藉由在至少一個混合裝置、較佳的是混練機、特別較佳的是同向旋轉雙螺桿押出機中混合根據本發明的組成物進行配製。生產根據本發明的以粉末、粒化材料或押出物形式的組成物的組分A)至E)以及視情況至少一種額外組分F)和/或G)和/或H)的混合程式在塑膠工業中還被稱為混練。這基於根據本發明的組成物提供作為中間體的模製複合物。該等模製複合物-還被稱為熱塑性模製複合物-可或者僅由組分A)至E)組成或者另外可包含，除了組分A)至E)之外，另外組分，較佳的是組分F)和/或G)和/或H)中的至少一種。在另一個步驟中，然後使本發明的模製複合物作為基質材料經受射出成型或押出操作，較佳的是射出成型操作，以便由其生產根據本發明的產品。因此，根據本發明的產品包含相同的組分A)至E)和視情況另外組分F)、G)或H)中的至少一種。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】**組分A)**

【0031】 根據本發明的用作組分A)的聚對苯二甲酸伸烷基酯或聚對苯二甲酸環伸烷基酯可以藉由各種方法製備，可以由各種結構單元合成，並且在具體應用場景中，可以單獨地或與加工助劑、穩定劑、聚合物合金共組分（例如彈性體）或另外增強材料（例如像礦物填充劑或玻璃纖維）以及視情況額外添加劑組合提供，從而給出具有定制的特性組合的材料。還適合的是與其他聚合物部分的共混物，在此情況下，有可能視情況使用一種或多種增容劑。根據需要並且在需要時藉由加入彈性體可以改進該等聚合物的特性。

【0032】 較佳的用作組分A)的聚對苯二甲酸伸烷基酯或聚對苯二甲酸環伸烷基酯可以由對苯二甲酸（或其反應性衍生物）以及具有2到10個碳原子的脂肪族或脂環族二醇藉由已知方法製備（**Kunststoff-Handbuch [Plastics Handbook]**，第VIII卷，第695頁及其後，**Karl Hanser Verlag**，慕尼黑 1973）。

【0033】 較佳的用作組分A)的聚對苯二甲酸伸烷基酯或聚對苯二甲酸環伸烷基酯包含基於二羧酸至少80 mol%、較佳的是至少90 mol%的對苯二甲酸基團，以及基於二醇組分至少80 mol%、較佳的是至少90 mol%的1,4-環己烷二甲醇和/或乙二醇和/或丙-1,3-二醇（在聚對苯二甲酸丙二酯的情況下）和/或丁-1,4-二醇基團。

【0034】 較佳的用作組分A)的聚對苯二甲酸伸烷基酯或聚對苯二甲酸環伸烷基酯，除對苯二甲酸基團之外，可以包含高達20 mol%的具有8到14個碳原子的其他芳香族二羧酸基團或具有4到12個碳原子的脂肪族二羧酸基團，更特別是鄰苯二甲酸基團、間苯二甲酸基團、萘-2,6-二甲酸基團、

4,4'-聯苯二甲酸基團、琥珀酸基團、己二酸基團、癸二酸基團、壬二酸基團、環己烷二乙酸基團、環己烷二甲酸基團。

【0035】 較佳的用作組分A)的聚對苯二甲酸伸烷基酯或聚對苯二甲酸環伸烷基酯，除1,4-環己烷二甲醇和/或乙二醇和/或1,3-丙二醇和/或1,4-丁二醇之外，可以包含高達20 mol%的具有3至12個碳原子的其他脂肪族二醇或高達20 mol%的具有6至21個碳原子的脂環族二醇，較佳的是丙-1,3-二醇、2-乙基丙-1,3-二醇、新戊二醇、戊-1,5-二醇、己-1,6-二醇、3-甲基戊-2,4-二醇、2-甲基戊-2,4-二醇、2,2,4-三甲基戊-1,3-二醇、2,2,4-三甲基戊-1,5-二醇、2-乙基己-1,3-二醇、2,2-二乙基丙-1,3-二醇、己-2,5-二醇、1,4-二(β-羥基乙氧基)苯、2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷、2,4-二羥基-1,1,3,3-四甲基環丁烷、2,2-雙(3-β-羥基乙氧基苯基)丙烷和2,2-雙(4-羥基丙氧基苯基)丙烷的基團。

【0036】 特別較佳的是作為組分A)的是僅由對苯二甲酸和其反應性衍生物（特別是其二烷基酯）以及1,4-環己烷二甲醇和/或乙二醇和/或1,3-丙二醇和/或1,4-丁二醇製備的聚對苯二甲酸伸烷基酯或聚對苯二甲酸環伸烷基酯，特別較佳的是聚-對苯二甲酸1,4-環己烷二甲醇酯、聚對苯二甲酸乙二酯和聚對苯二甲酸丁二酯以及其混合物。

【0037】 用作組分A)的聚對苯二甲酸乙二酯還可以是回收物。回收物總體上應理解為係指：

1) 所謂的工業後回收物（也稱為消費前回收物）：這包括來自聚縮、混練（例如不合格材料）或加工的生產廢料，例如射出成型中的澆口物，藉由射出成型或押出的加工中的啟動材料，或從押出的片材或薄膜切割的邊緣物。

2) 消費後回收物：這包括在終端消費者使用之後被收集和處理的塑膠

109年6月22日修正

物品。到目前為止品質方面佔優勢的物品係用於礦泉水、軟飲料和果汁的吹塑模製的PET瓶。

【0038】 根據本發明較佳的是用作組分A)的來自回收的PET瓶的PET回收物較佳的是藉由根據DE 103 24 098 A1、WO 2004/009315 A1或根據WO 2007/116022 A2的方法獲得。

【0039】 較佳的是用作組分A)的聚對苯二甲酸伸烷基酯或聚對苯二甲酸環伸烷基酯也是從上述酸組分中的至少兩種和/或從上述醇組分中的至少兩種製備的共聚酯。特別較佳的共聚酯係聚對苯二甲酸(乙二醇/丁-1,4-二醇)酯。

【0040】 用作組分A)的聚對苯二甲酸伸烷基酯或聚對苯二甲酸環伸烷基酯較佳的是具有在每種情況下在25°C下在苯酚/鄰二氯苯(1:1重量份)中測量的在從30至150 cm³/g範圍內、更較佳的是在從40至130 cm³/g的範圍內、最較佳的是在從50至100 cm³/g的範圍內的特性黏度。根據Mark-Houwink方程式，特性黏度IV(也稱為史陶丁格指數(Staudinger Index)或極限黏度)與平均分子質量成比例，並且對於難以察覺地小的聚合物濃度的情況是黏度數VN的外推。特性黏度可以由一系列測量或藉由使用合適的近似方法(例如Billmeyer)來估計。VN [ml/g]由毛細管黏度計、較佳的是烏氏黏度計中的溶液黏度的測量獲得。溶液黏度係聚合物的平均分子量的量度。在溶解的聚合物上使用各種溶劑(較佳的是甲酸、間甲苯酚、四氯乙烷、苯酚、1,2-二氯苯)和濃度進行測定。黏度數VN使得有可能監測塑膠的加工和性能特徵。聚合物上的熱負荷，老化過程或者暴露於化學品、風化和光可以借助於比較測定法來研究。對於常見聚合物將該方法標準化：在本發明的上下文中，根據用於聚酯的DIN ISO1628-5。在此方面，還參見：
<http://de.wikipedia.org/wiki/Viskosimetrie> 和

<http://de.wikipedia.org/wiki/Mark-Houwink-Gleichung>。

【0041】 根據本發明用作組分A)的聚對苯二甲酸伸烷基酯或聚對苯二甲酸環伸烷基酯還能夠以與其他聚酯和/或額外聚合物的混合物使用。

【0042】 慣用的添加劑，特別是脫模劑，可以在混練過程中以熔體混合到用作組分A)的聚對苯二甲酸伸烷基酯或聚對苯二甲酸環伸烷基酯中。熟習該項技術者將混練理解為來自塑膠技術的術語，該術語可以等同於塑膠加工並且描述藉由混合助劑（填充劑、添加劑等等）用於特性特徵曲線的定向優化的塑膠的改良過程。混練較佳的是在押出機、更較佳的是在同向旋轉雙螺桿押出機、反向旋轉雙螺桿押出機、行星式滾筒押出機或共捏合機中進行並且包括輸送、熔化、分散、混合、脫氣和壓力積聚的過程操作。

【0043】 較佳的是用作組分A)的是選自聚對苯二甲酸乙二酯[CAS編號25038-59-9]或聚對苯二甲酸丁二酯[CAS編號24968-12-5]的至少一種聚對苯二甲酸伸烷基酯，特別地聚對苯二甲酸丁二酯（PBT）。作為組分A)，給予較佳的是使用聚對苯二甲酸丁二酯（PBT）[CAS編號24968-12-5]，從科隆的朗盛德國有限責任公司（Lanxess Deutschland GmbH, Cologne）以Pocan®商標可獲得的。

【0044】 用作組分A)的替代物較佳的是作為聚對苯二甲酸環伸烷基酯的聚-對苯二甲酸1,4-環己烷二甲醇酯[CAS編號25037-99-4]。

組分B)

【0045】 以上指出的根據本發明用作組分B)的式 (I) 的有機膦酸鹽和/或以上指出的式 (II) 的有機二膦酸鹽和/或其聚合物在本發明的上下文中也被稱為膦酸鹽。

【0046】 在式 (I) 或 (II) 中，M較佳的是鋁。在式 (I) 和 (II) 中，

109 年 6 月 22 日修正

R^1 和 R^2 較佳的是相同或不同的並且表示直鏈或支鏈的 C_1 - C_6 烷基和/或苯基。特別較佳的是， R^1 和 R^2 係相同或不同的並且表示甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、三級丁基、正戊基和/或苯基。

【0047】 較佳的是，式 (II) 中的 R^3 係亞甲基、伸乙基、正伸丙基、異伸丙基、正伸丁基、三級伸丁基、正伸戊基、正伸辛基、正伸十二烷基、伸苯基、伸萘基、甲基伸苯基、乙基伸苯基、三級丁基伸苯基、甲基伸萘基、乙基伸萘基、三級丁基伸萘基、苯基亞甲基、苯基伸乙基、苯基伸丙基或苯基伸丁基。 R^3 特別較佳的是係伸苯基或伸萘基。用作組分B)的磷酸鹽在WO-A 97/39053中描述，其中有關磷酸鹽的內容被本申請完全結合。在本發明的上下文中，特別較佳的磷酸鹽係二甲基磷酸鹽的、乙基甲基磷酸鹽的、二乙基磷酸鹽的以及甲基正丙基磷酸鹽的鋁鹽和鋅鹽以及還有其混合物。

【0048】 在式 (I) 中， m 較佳的是2或3，更較佳的是3。

【0049】 在式 (II) 中， n 較佳的是1或3，更較佳的是3。

【0050】 在式 (II) 中， x 較佳的是1或2，更較佳的是2。

【0051】 給予非常特別較佳的是使用三(二乙基磷酸)鋁[CAS編號225789-38-8]作為組分B)，其係，例如，由瑞士穆頓茲的科萊恩國際有限公司 (Clariant International Ltd. Muttens, Switzerland) 以Exolit® OP1230或Exolit® OP1240商品名供給的。

組分C)

【0052】 根據本發明，使用至少一種縮合的三聚氰胺衍生物作為組分C)。較佳的三聚氰胺的縮合產物係蜜白胺 (melam) [CAS編號3576-88-3]、蜜勒胺 (melem) [CAS編號1502-47-2]或蜜隆 (melon) [CAS編號32518-77-7]、以及其混合物。

【0053】 根據[https://de.wikipedia.org/wiki/Melem_\(Verbindung\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Melem_(Verbindung))，製備係可能的，例如藉由氰胺、雙氰胺銨、雙氰胺或三聚氰胺的縮合，合成以幾個階段進行。雙氰胺首先由氰胺或雙氰胺銨形成並且然後環化以得到三聚氰胺。三聚氰胺的縮合，具有氨的釋放，直接導致或藉由中間體化合物蜜白胺導致目標化合物。

【0054】 根據本發明給予特別較佳的是使用蜜勒胺作為組分C)，給予非常特別較佳的是具有按重量計小於1.0%的三聚氰胺含量的蜜勒胺量，三聚氰胺的含量藉由NIR FT-IR測定。

【0055】 根據本發明用作組分C)的蜜勒胺例如由英國德比的Delamin公司(Delamin Ltd., Derby, UK)以Delacal[®] NFR供給。

組分D)

【0056】 作為組分D)，使用至少一種來自金屬磷酸氫鹽、金屬磷酸二氫鹽、金屬焦磷酸二氫鹽和/或金屬焦磷酸鹽之群組的無機磷酸鹽，其中組分D)中的金屬係鈉、鉀、鎂、鈣、鋅、銅和/或鋁。根據本發明用作組分D)的無機磷酸鹽包括相應的水合物。

【0057】 組分D)的較佳的金屬係鎂、鈣、鋅、或鋁。特別較佳的金屬係鎂和/或鋅。鎂係尤其較佳的。

【0058】 給予較佳的是使用具有在從2至6.5範圍內、更較佳的是在從3.5至6範圍內的pH的無機磷酸鹽作為組分D)，該等pH數字在此係基於在20°C和10 g/升的磷酸鹽濃度下的水性介質。

【0059】 從金屬焦磷酸二氫鹽和金屬焦磷酸鹽的組中，給予較佳的是使用焦磷酸鎂[CAS編號13446-24-7]和焦磷酸鋅[CAS編號7446-26-6]。焦磷酸鋅係尤其較佳的。

【0060】 從金屬磷酸氫鹽的組中，給予較佳的是使用磷酸氫鎂[CAS

編號7757-86-0]、磷酸氫鋅[CAS編號7664-38-2]或磷酸氫鈣。後者較佳的是以其二水合物（磷酸氫鈣二水合物 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [CAS編號7789-77-7]）的形式使用。

【0061】 從特別較佳的是用作組分D)的金屬磷酸二氫鹽的組中，給予較佳的是使用三(磷酸二氫)鋁[CAS編號13530-50-2]、雙(磷酸二氫)鎂[CAS編號13092-66-5]、雙(磷酸二氫)鋅[CAS編號13598-37-3]以及雙(磷酸二氫)鋅二水合物[CAS編號13986-21-5]。特別較佳的是雙(磷酸二氫)鎂和雙(磷酸二氫)鋅二水合物。非常特別較佳的是雙(磷酸二氫)鎂。

【0062】 組分D)的化合物可以單獨地或者作為混合物使用。給予較佳的是使用以與焦磷酸鈣[CAS編號7790-76-3]或與磷酸氫鈣或磷酸氫鈣二水合物的混合物形式的組分D)的化合物。

組分E)

【0063】 作為組分E)，使用至少一種不同於組分C)的三聚氰胺衍生物。給予較佳的是使用三聚氰胺與酸的反應產物作為組分E)。給予特別較佳的是使用三聚氰酸三聚氰胺、聚磷酸三聚氰胺或三聚氰胺嵌入的縮合磷酸鹽的鋁鹽、鋅鹽或鎂鹽作為組分E)。後者在**WO2012/025362 A1**中描述，其內容在此被完全涵蓋。

【0064】 給予非常特別較佳的是使用三聚氰酸三聚氰胺、聚磷酸三聚氰胺、鋅二磷酸雙三聚氰胺 (**EP 2 609 173 A1**) 或鋁三磷酸雙三聚氰胺 (**EP 2 609 173 A1**) 作為組分E)。

【0065】 給予特別較佳的是使用聚磷酸三聚氰胺或三聚氰酸三聚氰胺作為組分E)。給予非常特別較佳的是使用三聚氰酸三聚氰胺作為組分E)。

【0066】 聚磷酸三聚氰胺[CAS編號218768-84-4]係以各種產品等級可商購的。它的實例包括來自德國路德維希港的巴斯夫公司 (BASF,

Ludwigshafen, Germany) 的Melapur® 200/70、以及還有來自德國布登海姆的布登海姆公司 (Budenheim, Budenheim, Germany) 的Budit® 3141。三聚氰酸三聚氰胺[CAS編號37640-57-6]係以各種產品等級可商購的。該等的實例包括來自德國路德維希港的巴斯夫公司的Melapur® MC25。

組分F)

【0067】 作為組分F)，使用至少一種金屬硫酸鹽。較佳的金屬硫酸鹽係硫酸鎂、硫酸鈣[CAS編號7778-18-9]或硫酸鋇。給予特別較佳的是使用硫酸鎂[CAS編號7487-88-9]或硫酸鋇作為組分F)。

【0068】 特別較佳的是用作組分F) 的硫酸鋇[CAS編號7727-43-7]可以以天然存在的重晶體形式或以藉由已知的工業方法合成生產的硫酸鋇的形式使用。例如，在<http://de.wikipedia.org/wiki/Bariumsulfat>中傳授的硫酸鋇的慣用製備方法係用硫酸鈉沈澱硫化鋇或氯化鋇。這種情況下的平均粒徑[d50]較佳的是在從0.1 μm至50 μm的範圍內、更較佳的是在從0.5 μm至10 μm的範圍內並且非常較佳的是在從0.6 μm至2 μm的範圍內。這裡的硫酸鋇可以是未處理的，或者可以配備有機和/或無機表面處理。無機或有機表面處理以及還有將其應用於表面的方法的實例在例如**WO 2008/023074 A1**中傳授。合適的合成硫酸鋇例如從德國杜伊斯堡的莎哈利本化學公司 (Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg, Germany) 以商品名Blanc fixe F和Blanc Fixe Super F可獲得。

【0069】 另外合適的硫酸鋇品質係例如來自德國哈茨山區巴特勞特貝格 (Bad Lauterberg im Harz, Germany) Deutsche Baryt Industrie Dr. Rudolf Alberti GmbH&Co. KG的Albasoft® 90和/或Albasoft® 100。

組分G)

【0070】 作為組分G)，組成物、模製複合物和產品包含至少一種除了組

分A)至F)之外的填充劑和/或增強劑。還給予較佳的是兩種或更多種不同的填充劑和/或增強劑的混合物。

【0071】 給予較佳的是使用至少一種來自下組的填充劑和/或增強劑：雲母、矽酸鹽、石英（特別是石英粉）、二氧化鈦、矽灰石、霞石正長岩、高嶺土、無定形二氧化矽、碳酸鎂、白堊、長石、玻璃纖維、玻璃珠、磨碎的玻璃和/或纖維填充劑和/或增強劑（基於碳纖維）作為組分G）。

【0072】 給予較佳的是使用基於雲母、矽酸鹽、石英、矽灰石、高嶺土、無定形二氧化矽、碳酸鎂、白堊或長石的微粒礦物填充劑和/或增強劑。另外還給予特別較佳的是使用針狀礦物填充劑。根據本發明，針狀礦物填充劑和/或增強劑應理解為係指具有非常顯著的針狀特徵的礦物填充劑。該針狀礦物填充劑和/或增強劑較佳的是具有在從2:1至35:1的範圍內、更較佳的是在從3:1至19:1的範圍內、最較佳的是在從4:1至12:1的範圍內的長度:直徑比。藉由雷射衍射根據ISO 13320:2009用CILAS GRANULOMETER測定的根據本發明使用的針狀礦物的中值粒徑d50較佳的是小於20 μm ，更較佳的是小於15 μm ，尤其較佳的是小於10 μm 。

【0073】 作為將其加工為模製複合物或產品的結果，可以被用作組分G)的所有填充劑和/或增強劑在該等模製複合物或產品內可以具有比最初使用的填充劑和/或增強劑和/或玻璃纖維更小的d97或d50。

【0074】 該等填充劑和增強劑可以單獨地或者作為兩種或更多種不同的填充劑和/或增強劑的混合物使用。

【0075】 在一個較佳的具體實例中，用作組分G)的填充劑和/或增強劑可以是表面改性的、更較佳的是用黏合促進劑或黏合促進劑系統表面改性的、特別較佳的是用基於環氧化物的黏合促進劑或黏合促進劑系統表面改性的。然而，預處理不是絕對必需的。

【0076】 在一個特別較佳的具體實例中，使用玻璃纖維作為組分G)。根據“<http://de.wikipedia.org/wiki/Faser-Kunststoff-Verbund>”，在具有在從0.1至1 mm範圍內的長度的短切纖維(也稱為短纖維)、具有在從1至50 mm範圍內的長度的長纖維、以及具有長度 $L > 50$ mm的連續纖維之間進行區分。短纖維用於射出模製技術中並且可以直接借助於押出機加工。長纖維同樣地仍可以在押出機內加工。所述纖維廣泛地用於纖維噴射中。長纖維經常被加入熱固性材料中作為填充劑。連續纖維以粗紗或織物的形式用於纖維增強塑膠中。包含連續纖維的產品獲得最高的剛度和強度值。其他可供使用的是磨制玻璃纖維，該等在磨制後的長度典型地在從70至200 μm 的範圍內。

【0077】 根據本發明給予較佳的是使用具有在從1至50 mm的範圍內、更較佳的是在從1至10 mm的範圍內並且非常較佳的是在從2至7 mm的範圍內的初始長度的短切長玻璃纖維作為組分G)。起始長度係指在根據本發明的一種或多種組成物的配混之前存在的玻璃纖維的平均長度，以得到根據本發明的模製複合物。在模製複合物或者在產品中，作為加工、特別是混練以得到模製複合物或產品的結果，較佳的是用作組分G)的玻璃纖維可以具有比最初使用的玻璃纖維更小的 d_{97} 和/或 d_{50} 。因此，加工後的玻璃纖維長度的算術平均值經常還僅在從150 μm 至300 μm 的範圍內。

【0078】 在本發明的上下文中，在加工後的玻璃纖維的情況下，根據ISO 22314測定玻璃纖維長度和玻璃纖維長度分佈，ISO 22314規定首先在625°C下使樣品灰化。隨後，將該灰放置到適合的結晶皿中的覆蓋有軟化水的顯微鏡載片上，並且在沒有機械力作用的情況下在超音波浴中使該灰分散。下一步驟包括在130°C下於烘箱中進行乾燥，然後借助於光學顯微鏡圖像來測定玻璃纖維長度。為此目的，在三幅圖像中測量了至少100根玻璃纖

維，並且因此總計300根玻璃纖維用於確定長度。玻璃纖維長度或者可以根據以下方程計算為算術平均值 l_n

$$l_n = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n l_i$$

其中 l_i = 第 i 根纖維的長度並且 n = 所測量的纖維的數目，並且適當地表示為長條圖，或者另外，在所測量的玻璃纖維長度 l 的假定的常態分佈的情況下，可以根據以下方程借助高斯函數來測定

$$f(l) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{l-l_c}{\sigma} \right)^2}$$

在此方程中， l_c 和 σ 係常態分佈的特定參數； l_c 係平均值並且 σ 係標準差（參見：M. Schoßig, **Schädigungsmechanismen in faserverstärkten Kunststoffen [Damage Mechanisms in Fibre-Reinforced Plastics]**, 1, 2011, Vieweg und Teubner Verlag, 第35頁, ISBN 978-3-8348-1483-8）。未結合入聚合物基質中的玻璃纖維藉由以上方法關於其長度進行分析，但沒有藉由灰化的加工以及從灰中分離。

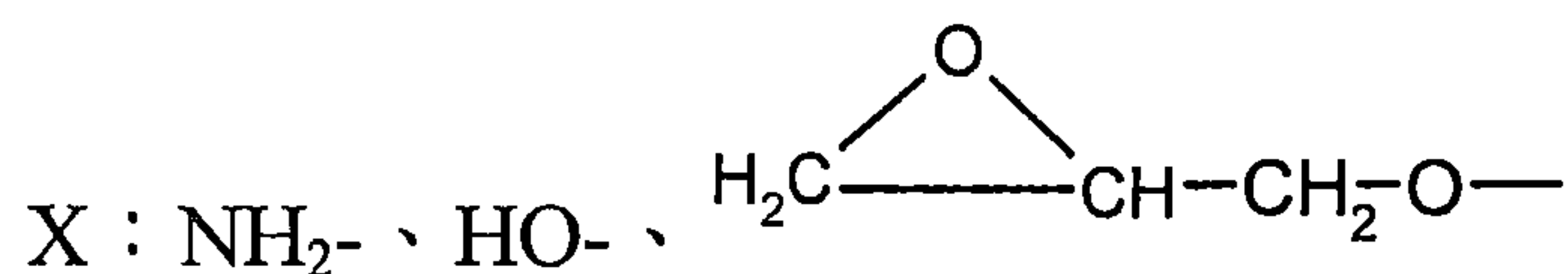
【0079】 根據本發明較佳的是用作組分G) 的玻璃纖維[CAS編號65997-17-3]較佳的是具有的纖維直徑在從7至18 μm 的範圍內，更較佳的是在從9至15 μm 的範圍內，這可以藉由熟習該項技術者可用的至少一種設備來測定，特別地藉由與以下文獻類似的電腦x射線顯微斷層攝影術來測定：“**Quantitative Messung von Faserlängen und -verteilung in faserverstärkten Kunststoffteilen mittels μ -Röntgen-Computertomographie**” [Quantitative measurement of fibre lengths and fibre distribution in fibre-reinforced plastic components by computer x-ray microtomography], J. KASTNER等人, **DGZfP-Jahrestagung 2007 - 論文47**。較佳的是用作組分G) 的玻璃纖維較佳的是作為連續纖維或者作為短切或磨制玻璃纖維添加。

【0080】 在一個具體實例中，用作組分G)的填充劑和/或增強劑、更特別地玻璃纖維，較佳的是配備有合適尺寸的系統以及黏合促進劑或黏合促進劑系統、更較佳的是基於矽烷的黏合促進劑或黏合促進劑系統。

【0081】 用於預處理的特別較佳的矽烷基黏合促進劑係通式 (IV) 的矽烷化合物



其中的取代基定義如下：



q：從2至10、較佳的是從3至4的整數，

r：從1至5、較佳的是從1至2的整數，

k：從1至3的整數，較佳的是1。

【0082】 尤其較佳的黏合促進劑係來自下組的矽烷化合物：胺基丙基三甲氧基矽烷、胺基丁基三甲氧基矽烷、胺基丙基三乙氧基矽烷、胺基丁基三乙氧基矽烷、以及含有縮水甘油基作為取代基X的相應的矽烷。

【0083】 為了對該等玻璃纖維進行改性，基於按重量計100%的用於表面塗層的填充劑和/或增強劑、更特別地玻璃纖維，較佳的是以在按重量計從0.05%至2%的範圍內，更較佳的是在按重量計從0.25%至1.5%的範圍內並且更尤其是在按重量計從0.5%至1%的範圍內的量使用該等矽烷化合物。

組分H)

【0084】 用作組分H) 的除組分B) 至G) 之外的較佳的額外添加劑係潤滑劑和脫模劑，UV穩定劑，著色劑，鏈增長添加劑，抗氧化劑，塑化劑，流動助劑，熱穩定劑， γ 射線穩定劑，水解穩定劑，彈性體改性劑，抗靜電劑，乳化劑，成核劑，加工助劑，防滴劑和除組分B)、C) 和 (如果

合適的話) E) 之外的額外阻燃劑。

【0085】 該等添加劑可以單獨地或以混合物/以母料的形式使用。

【0086】 出於上述原因，較佳的是使用無鹵添加劑。

【0087】 潤滑劑和脫模劑較佳的是選自長鏈脂肪酸、長鏈脂肪酸的鹽、長鏈脂肪酸的酯衍生物和褐煤蠟的系列中的至少一種。

【0088】 較佳的長鏈脂肪酸為硬脂酸或山嶺酸。較佳的長鏈脂肪酸的鹽為硬脂酸鈣或硬脂酸鋅。長鏈脂肪酸的較佳的酯衍生物係基於季戊四醇的那些，更具體是季戊四醇的C₁₆-C₁₈脂肪酸酯[CAS編號68604-44-4]或[CAS編號85116-93-4]。

【0089】 在本發明的上下文中的褐煤蠟係具有從28至32個碳原子的鏈長的直鏈飽和的羧酸的混合物。根據本發明，給予特別較佳的是使用來自具有8至40個碳原子的飽和的或不飽和的脂肪族羧酸與具有2至40個碳原子的脂肪族飽和醇的酯之群組的潤滑劑和/或脫模劑，以及包括8至40個碳原子的飽和的或不飽和的脂肪族羧酸的金屬鹽，在此給予非常特別較佳的是季戊四醇四硬脂酸酯、硬脂酸鈣[CAS號1592-23-0]和/或乙二醇二褐煤酸酯(dimontanate)，在此特別是來自巴塞爾穆頓茲的科萊恩公司(Clariant, Muttenez, Basle) Licowax® E [CAS號74388-22-0]，並且特別地非常特別較佳的是季戊四醇四硬脂酸酯[CAS編號115-83-3]，例如從德國杜塞爾多夫的意慕利油脂化學公司(Emery Oleochemicals GmbH, Düsseldorf, Germany)可獲得的Loxiol® P861。

【0090】 較佳使用的UV穩定劑係取代的間苯二酚、水楊酸酯、苯并三唑、三吡啉衍生物或二苯甲酮。

【0091】 較佳使用的著色劑係有機顏料，較佳的是酞青素、喹吖酮、茈，以及染料，較佳的是苯胺黑或蒽醌，以及還有無機顏料，特別是二氧

化鈦（如果還沒有用作填充劑的話）、群青、氧化鐵、硫化鋅或炭黑。

【0092】 用於根據本發明較佳的是用作顏料的二氧化鈦的有用的二氧化鈦顏料係其母體氧化物可以藉由硫酸鹽（SP）或氯化物（CP）法產生並且具有銳鈦礦和/或金紅石型結構，較佳的是金紅石型結構的那些。該母體氧化物不必穩定化，但是特定的穩定化係較佳的：在CP母體氧化物中，藉由按重量計0.3-3.0%的Al摻雜（作為 Al_2O_3 計算）以及在氧化四氯化鈦以形成二氧化鈦中在氣相中至少2%的過量的氧氣；在SP母體氧化物的情況下，例如藉由用Al、Sb、Nb或Zn摻雜。給予特別較佳的是用Al進行“輕微”穩定化，或在更大量的Al摻雜的情況下用銻進行補償。當使用二氧化鈦作為漆和塗料、塑膠材料等中的白色顏料時，已知的是由紫外吸收引起的不想要的光催化反應導致該著色材料的分解。這涉及近紫外範圍內的光被二氧化鈦顏料吸收，形成電子-空穴對，該等電子-空穴對在二氧化鈦表面產生了高度反應性的自由基。該等形成的自由基導致了有機介質內的黏合劑分解。根據本發明較佳的是，二氧化鈦的光活性藉由其無機後處理，更較佳的是用Si和/或Al和/或Zr的氧化物和/或藉由使用Sn化合物降低。

【0093】 這在二氧化鈦顏料的表面具有該等化合物 SiO_2 和/或 Al_2O_3 和/或氧化鋇的氧化物水合物的非晶沈澱的覆蓋時係較佳的。 Al_2O_3 殼有助於顏料在聚合物基質中的分散； SiO_2 殼使電荷交換更難在顏料表面處發生並且因此防止聚合物分解。

【0094】 根據本發明，二氧化鈦較佳的是配備有親水和/或疏水的有機塗層，特別是配備有矽氧烷或多元醇。

【0095】 根據本發明較佳的是用作組分H)的著色劑的二氧化鈦[CAS編號13463-67-7]較佳的是具有在從90 nm至2000 nm的範圍內、更較佳的是在從200 nm至800 nm的範圍內的中值粒徑d50。中值粒徑d50係從粒徑分佈

來確定的值，在其下按重量計50%的顆粒具有小於此d50值的當量球體直徑。基礎標準係ISO 13317-3。

【0096】 二氧化鈦的粒徑分佈以及平均粒徑的陳述係基於所謂的基於表面的粒徑，在每種情況下，在結合至熱塑性模製複合物之前。粒徑係根據本發明藉由雷射衍射法測定的；參見 **C.M. Keck, Moderne Pharmazeutische Technologie [Modern Pharmaceutical Technology] 2009, Free University of Berlin, 第3.1.章或者 QUANTACHROME PARTIKELWELT NO 6, 2007年6月, 第1至16頁。**

【0097】 可商購的二氧化鈦的實例包括來自美國達拉斯的柯諾斯公司 (Kronos, Dallas, USA) Kronos® 2230、Kronos® 2233、Kronos® 2225和 Kronos® vlp7000。

【0098】 給予較佳的是使用二氧化鈦用作顏料，在每種情況下基於100質量份的組分A)，其量為在從0.1至60質量份的範圍內、更較佳的是其量為在從1至35質量份的範圍內、最較佳的是其量為在從2至20質量份的範圍內。

【0099】 作為組分H)，有可能較佳的是使用每分子包含至少兩個並且不多於15個分枝或鏈增長官能團的二官能或多官能的分枝或鏈增長添加劑。合適的分枝或鏈增長添加劑包括低分子量或低聚物化合物，它們每分子具有至少兩個並且不多於15個具有分枝或鏈增長活性的官能團，並且它們能夠與一級和/或二級胺基、和/或醯胺基和/或羧酸基進行反應。鏈增長官能團較佳的是異氰酸酯、醇、封端的異氰酸酯、環氧化合物、馬來酸酐、噁唑啉、噁吡、噁唑酮，給予較佳的是環氧化合物。

【0100】 特別較佳的二或多官能的分枝或鏈增長添加劑係該等雙環氧化物：基於二縮水甘油基醚（雙酚和環氧氯丙烷）、基於胺-環氧樹脂（苯

胺和環氧氯丙烷)、基於單獨的或呈混合物的二縮水甘油基酯(脂環族二羧酸和環氧氯丙烷)以及還有2,2-雙[對羥基苯基]丙烷二縮水甘油基醚、雙[對(N-甲基-N-2,3-環氧丙基胺基)苯基]甲烷、以及每分子中含有至少兩個且不大於15個環氧基團的甘油的環氧化的脂肪酸酯。

【0101】 特別較佳的二或多官能的分枝或鏈增長添加劑係縮水甘油醚，非常特別較佳的是雙酚A二縮水甘油醚[CAS編號98460-24-3]或甘油的環氧化的脂肪酸酯，並且再者非常特別較佳的是環氧化的大豆油[CAS編號8013-07-8]。

【0102】 再者特別較佳的是適合於分枝/鏈增長的是：

1. 多聚或低聚的縮水甘油醚或聚(β -甲基縮水甘油)醚，藉由包含至少兩個游離的醇羥基基團和/或酚羥基基團的化合物與適當取代的環氧氯丙烷在鹼性條件下、或在酸性催化劑的存在下進行反應與隨後進行鹼性處理可獲得的。

【0103】 多聚或低聚的縮水甘油醚或聚(β -甲基縮水甘油)醚，較佳的是衍生自非環醇，特別是乙二醇、二乙二醇以及更高級的聚(氧伸乙基)二醇，丙烷-1,2-二醇，聚(氧伸丙基)二醇，丙烷-1,3-二醇，丁烷-1,4-二醇，聚(氧四亞甲基)二醇，戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇，己烷-2,4,6三醇，甘油，1,1,1-三甲基丙烷，雙三羥甲基丙烷，季戊四醇，山梨糖醇、或衍生於聚環氧氯丙烷。

【0104】 然而，所述醚還較佳的是衍生自脂環族醇，特別是1,3-或1,4-二羥基環己烷、雙(4-羥基環己基)甲烷、2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷或1,1-雙(羥甲基)環己-3-烯，或者它們包括芳香族核，特別是N,N-雙(2-羥乙基)苯胺或p,p'-雙(2-羥乙基胺基)二苯基甲烷。

【0105】 該環氧化合物還可以較佳的是衍生自單環酚，特別是衍生自

間苯二酚或氫醌；或者是基於多環酚，特別是基於雙(4-羥苯基)甲烷，2,2-雙(4-羥苯基)丙烷，2,2-雙(3,5-二溴-4-羥苯基)丙烷，4,4'-二羥基二苯基醚或基於酚與甲醛在酸性條件下獲得的縮合產物，特別是苯酚酚醛清漆。

【0106】 2. 多聚或低聚(N-縮水甘油基)化合物，進一步藉由環氧氯丙烷與含有至少兩個胺基氮原子的胺的反應產物的脫氯化氫作用可獲得。該等胺較佳的是苯胺、甲苯胺、正丁胺、雙(4-胺基苯基)甲烷、間苯二甲二胺或雙(4-甲基胺基苯基)甲烷或者還有N,N,O-三縮水甘油基-間胺基苯基或N,N,O-三縮水甘油基-對胺基苯酚。

【0107】 然而，聚(N-縮水甘油基)化合物還較佳的是包括環伸烷基脲（特別較佳的是伸乙基脲或1,3-伸丙基脲）的N,N'-二縮水甘油基衍生物，以及乙內醯脲（特別是5,5-二甲基乙內醯脲）的N,N'-二縮水甘油基衍生物。

【0108】 3. 多聚或低聚(S-縮水甘油基)化合物，特別是二-S-縮水甘油基衍生物，衍生自二硫醇類、較佳的是乙烷-1,2-二硫醇或雙(4-巯基甲基苯基)醚。

【0109】 4. 甘油的環氧化的脂肪酸酯，特別是環氧化的植物油。所述酯藉由不飽和脂肪酸的甘油三酯的反應性烯烴基團的環氧化作用獲得。甘油的環氧化的脂肪酸酯可以從甘油的不飽和脂肪酸酯、較佳的是從植物油、以及有機的過氧碳酸（Prilezhaev反應）而生產。用於生產環氧化的植物油的方法例如在Smith，March及March的進階有機化學（第5版，Wiley-Interscience，紐約，2001）中描述。較佳的甘油的環氧化的脂肪酸酯係植物油。根據本發明特別較佳的甘油的環氧化的脂肪酸酯係環氧化的大豆油[CAS編號8013-07-8]。

【0110】 5. 藉由苯乙烯、甲基丙烯酸縮水甘油酯和丙烯酸和/或甲基

丙烯酸聚合可獲得的甲基丙烯酸縮水甘油酯改性的苯乙烯-丙烯酸酯聚合物。

【0111】 較佳的是用作組分H)的**塑化劑**係鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二苄酯、鄰苯二甲酸丁基苄酯、烴油、或N-(正丁基)苯磺醯胺。

【0112】 較佳的是用作組分H)的**流動助劑**係含有至少一種 α -烯烴與至少一種脂肪醇的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯的共聚物。給予特別較佳的是至少一種 α -烯烴與至少一種脂肪醇的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯的共聚物。給予非常特別較佳的是 α -烯烴和脂肪醇的丙烯酸酯的共聚物。在此特別較佳的是共聚物，其中該 α -烯烴係由乙烯和/或丙烯形成的，並且該甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯包含具有6到20個碳原子的直鏈或支鏈的烷基作為其醇組分。非常特別較佳的是乙烯和2-乙基己基丙烯酸酯的共聚物。根據本發明適合作為流動助劑的共聚物不僅因組成而且因低分子量係值得注意的。因而，特別給予較佳的是具有如在190°C下在2.16 kg負載量下測量的至少100 g/10 min、較佳的是至少150 g/10 min、更較佳的是至少300 g/10 min的MFI。MFI（熔體流動指數）用來表徵熱塑性塑膠的熔體的流動並且遵從標準ISO 1133或ASTM D 1238。在本發明的背景下的MFI和與MFI有關的所有數字涉及以下標準方式或者以以下標準方式根據ISO 1133在190°C下、以2.16 kg的試驗重量測量或測定。

【0113】 較佳的是用作組分H)的**彈性體改性劑**包括一種或多種由以下各項構成的接枝聚合物：

H.1 按重量計5%至95%、較佳的是按重量計30%至90%的至少一種乙烯基單體

H.2 按重量計95%至5%、較佳的是按重量計70%至10%的一種或多種接枝基體，該等基體具有 $< 10^{\circ}\text{C}$ ，較佳的是 $< 0^{\circ}\text{C}$ ，更較佳的是 $< -20^{\circ}\text{C}$ 的

玻璃化轉變溫度。在這種情況下重量百分比係基於按重量計100%的組分H)。

【0114】 接枝基體H.2通常具有在從0.05至10 μm 範圍內、較佳的是在從0.1至5 μm 範圍內、更較佳的是在從0.2至1 μm 範圍內的中值粒徑(d50)。

【0115】 單體H.1較佳的是以下項的混合物

H.1.1 按重量計50%至99%的乙烯基芳香族化合物和/或環取代的乙烯基芳香族化合物(尤其苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、對氯苯乙烯)和/或(C₁-C₈)-烷基甲基丙烯酸酯(尤其甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯)，以及

H.1.2 按重量計1%至50%的丙烯腈(尤其不飽和腈，諸如丙烯腈和甲基丙烯腈)和/或(C₁-C₈)-烷基(甲基)丙烯酸酯(尤其甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸三級丁酯)和/或不飽和羧酸的衍生物(尤其酸酐和鹽亞胺)，尤其馬來酸酐或N-苯基馬來鹽亞胺。在這種情況下重量百分比係基於按重量計100%的組分H)。

【0116】 較佳的單體H.1.1係選自該等單體苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的至少一種；較佳的單體H.1.2係選自該等單體丙烯腈、馬來酸酐、甲基丙烯酸縮水甘油酯和甲基丙烯酸甲酯中的至少一種。

【0117】 特別較佳的單體為H.1.1苯乙烯和H.1.2丙烯腈。

【0118】 適合用於在彈性體改性劑中使用的接枝聚合物的接枝基體H.2的實例係二烯橡膠，EPDM橡膠，即基於乙烯/丙烯的那些，以及視情況二烯、以及還有丙烯酸酯、聚胺甲酸酯、矽酮、氯丁二烯和乙烯/乙酸乙烯酯橡膠。EPDM代表乙烯-丙烯-二烯橡膠。

【0119】 較佳的接枝基體H.2係二烯橡膠(尤其基於丁二烯、異戊二烯等)或二烯橡膠的混合物，或二烯橡膠或其混合物與另外可共聚單體(尤

其如同H.1.1和H.1.2)的共聚物，其前提係組分H.2的玻璃化轉變溫度為< 10°C，較佳的是< 0°C，更較佳的是< -10°C。

【0120】 特別較佳的接枝基體H.2為ABS聚合物（乳化、塊狀和懸浮ABS），其中ABS代表丙烯腈-丁二烯-苯乙烯，例如像描述於DE-A 2 035 390或在DE-A 2 248 242中，或Ullmann，Enzyklopädie der Technischen Chemie，第19卷（1980），第280頁及其後中。

【0121】 該等彈性體改性劑/接枝聚合物係藉由自由基聚合來生產的，較佳的是藉由乳化、懸浮、溶液或塊狀聚合，特別藉由乳液或塊狀聚合。

【0122】 特別合適的接枝橡膠還包括ABS聚合物，它們係根據US-A 4 937 285使用由有機過氧化氫以及抗壞血酸組成的起始劑系統藉由氧化還原引發來產生的。

【0123】 如眾所周知的，因為在接枝反應中接枝單體未必完全接枝到接枝基體上，根據本發明，接枝聚合物還應理解為係指在接枝基體的存在下藉由接枝單體的（共）聚合所生產的以及在工作進程中獲得的產物。

【0124】 同樣合適的丙烯酸酯橡膠係基於接枝基體H.2，較佳的是丙烯酸烷基酯、視情況與基於H.2最高達按重量計40%的其他可聚合的乙烯式不飽和單體的聚合物。較佳的可聚合的丙烯酸酯包括C₁-C₈-烷基酯，較佳的是甲基、乙基、丁基、正辛基和2-乙基己基酯；鹵代烷基酯，較佳的是鹵代-C₁-C₈烷基酯，較佳的是丙烯酸氯乙酯、縮水甘油酯以及該等單體的混合物。在此上下文中特別較佳的是具有作為芯的丙烯酸丁酯和作為殼的甲基丙烯酸甲酯的接枝聚合物，更特別地是美國密西根州米德蘭的道康寧公司（Dow Corning Corporation, Midland Michigan, USA）Paraloid® EXL2300。

【0125】 根據H.2，額外優先合適的接枝基體係具有活性接枝位點的

矽酮橡膠，如描述於**DE-A 3 704 657**、**DE-A 3 704 655**、**DE-A 3 631 540**和**DE-A 3 631 539**中。

【0126】 具有矽酮部分的較佳的接枝聚合物係具有作為殼的甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯-丙烯腈和作為芯的矽酮/丙烯酸酯接枝的那些。例如，可以使用的具有苯乙烯-丙烯腈作為殼的那些包括Metablen[®] SRK200。例如，可以使用的具有甲基丙烯酸甲酯作為殼的那些包括Metablen[®] S2001、Metablen[®] S2030和/或Metablen[®] SX-005。特別較佳使用的是Metablen[®] S2001。具有商品名Metablen[®]的產品係從日本東京的三菱麗陽有限公司（Mitsubishi Rayon Co., Ltd., Tokyo, Japan）可獲得的。

【0127】 交聯可以藉由共聚包含多於一個可聚合的雙鍵的單體來實現。交聯單體的較佳的實例係具有3至8個碳原子的不飽和一元羧酸與具有3至12個碳原子的不飽和一元醇、或具有2至4個OH基團以及2至20個碳原子的飽和多元醇的酯，較佳的是二甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸烯丙酯；多不飽和的雜環化合物，較佳的是三聚氰酸三乙烯酯和三聚氰酸三烯丙酯；多官能乙烯基化合物，較佳的是二-和三-乙烯基苯，而且還有磷酸三烯丙酯和鄰苯二甲酸二烯丙酯。

【0128】 較佳的交聯單體係甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯以及具有至少3個乙烯式不飽和基團的雜環化合物。

【0129】 特別較佳的交聯單體係環狀單體三聚氰酸三烯丙酯、異氰尿酸三烯丙酯、三丙烯醯六氫-s-三吡、三烯丙苯。該等交聯的單體的量基於按重量計100%的接枝基體H.2較佳的是按重量計0.02%至5%，特別是按重量計0.05%至2%。

【0130】 在具有至少3個乙烯式不飽和基團的環狀交聯單體的情況

下，有利的是將該量限制為基於按重量計100%的接枝基體H.2低於按重量計1%。

【0131】 較佳的“其他”可聚合的、乙烯式不飽和單體（除了丙烯酸酯之外，視情況可以用於製備該接枝基體H.2）為丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯醯胺、乙烯基C₁-C₆-烷基醚、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、丁二烯。作為接枝基體H.2較佳的丙烯酸酯橡膠係具有按重量計至少60%的凝膠含量的乳液聚合物。

【0132】 可以同樣使用（與基於接枝聚合物的彈性體改性劑一起）的其他材料係不基於接枝聚合物並且具有 $< 10^{\circ}\text{C}$ 、較佳的是 $< 0^{\circ}\text{C}$ 、特別較佳的是 $< -20^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化轉變溫度的彈性體改性劑。該等較佳的是包括具有嵌段共聚物結構的彈性體，以及另外地熱塑性可熔的彈性體，特別是EPM、EPDM和/或SEBS橡膠（EPM = 乙烯-丙烯共聚物，EPDM = 乙烯-丙烯-二烯橡膠以及SEBS = 苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物）。

【0133】 用作組分H)的較佳的額外阻燃劑不同於組分C)和E)並且是無鹵的。

【0134】 較佳的是用作組分H)的額外含磷阻燃劑包括例如來自單和低聚磷酸酯和膦酸酯的無機金屬膦酸鹽，特別是膦酸鋁和膦酸鋅的磷化合物，特別是三苯基磷酸酯（TPP）、間苯二酚雙(二苯基磷酸酯)（RDP）、雙酚A雙(二苯基磷酸酯)（BDP），包括低聚物，聚膦酸酯，特別是雙酚A-二苯基甲基膦酸酯共聚物，例如來自美國切姆斯福德的FRX聚合物公司（FRX Polymers, Chelmsford, USA）NofiaTM HM1100 [CAS 編號 68664-06-2]），以及還有9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲10-氧化物的衍生物（DOPO衍生物），膦酸酯胺，金屬膦酸鹽，特別是膦酸鋁和膦酸鋅，膦氧化物和磷腈。這裡特別較佳的磷腈係苯氧基磷腈低聚物。磷腈以及其製備

例如描述於**EP-A 728 811**、**DE-A 1961668**和**WO-A 97/40092**中。根據本發明給予特別較佳的是使用環狀苯氧基磷腈，如2,2,4,4,6,6-六氫-2,2,4,4,6,6-六苯氧基三氮雜三磷雜苯[CAS編號1184-10-7]和/或那些可獲得者，例如由日本香川縣的伏見製藥有限公司（Fushimi Pharmaceutical Co. Ltd, Kagawa, Japan）名為Rabitle® FP110 [CAS編號1203646-63-2]。

【0135】 同樣可以使用不同於組分C)和E)的單獨或呈混合物的含氮阻燃劑作為組分H)的額外阻燃劑。

【0136】 較佳的是胍鹽，特別地碳酸胍、三聚氰酸一級胍、磷酸一級胍、磷酸二級胍、硫酸一級胍、硫酸二級胍、季戊四醇硼酸胍、新戊二醇硼酸胍、磷酸脲和三聚氰酸脲。此外，可能的是使用蜜勒胺、蜜白胺和蜜隆與縮合磷酸的反應產物。同樣合適的是三(羥乙基)異氰尿酸酯或其與羧酸的反應產物、苯基胍胺以及其加合物和/或鹽、以及還有其在氮上被取代的產物、以及還有該等的鹽和加合物。額外合適的含氮組分包括尿囊素化合物，以及還有其與磷酸、硼酸或焦磷酸的鹽，以及還有其甘脲或鹽。其他較佳的不同於組分C)和E)的含氮阻燃劑係三氯三吡啶、吡啶和咪啉的反應產物（按照CAS編號1078142-02-5），特別地，來自瑞士比爾-本肯市的MCA技術股份有限公司（MCA Technologies GmbH, Biel-Benken, Switzerland）MCA PPM Triazin HF。

【0137】 在此不特別地提及的其他阻燃劑或阻燃增效劑也可以作為組分H)使用。該等包括，除其他之外，不同於組分B)的純的無機磷化合物，更特別地紅磷或磷酸硼水合物。此外，還有可能使用礦物阻燃劑添加劑或脂肪族和芳香族磺酸的鹽，特別地1-全氟丁烷磺酸的金屬鹽。此外，適合的是來自下組的阻燃增效劑：含氧、含氮或含硫的金屬化合物，其中金屬係銻、鋅、鋁、鈣、鈦、鎂或硼，較佳的是三氧化銻、五氧化銻、銻酸

鈉、氧化鋅、硼酸鋅、錫酸鋅、羥基錫酸鋅、硫化鋅、氧化鋁，以及（如果尚未被用作著色劑）二氧化鈦、碳酸鎂、碳酸鈣、氧化鈣、氮化鈦、氮化硼、氮化鎂、氮化鋅、硼酸鈣、硼酸鎂或其混合物。

【0138】 適合的並且較佳的是用作組分H)的額外阻燃劑添加劑係成炭劑(char former)，更較佳的是聚(2,6-二苯基-1,4-苯基)醚，特別是聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基)醚[CAS編號25134-01-4]、苯酚-甲醛樹脂、聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚砜、聚醚砜或聚醚酮、以及還有抗滴落劑（特別是四氟乙烯聚合物）。該等四氟乙烯聚合物可以以純的形式或者另外以與其他樹脂（較佳的是苯乙烯-丙烯腈(SAN)）或丙烯酸酯（較佳的是甲基丙烯酸甲酯和/或丙烯酸丁酯）結合使用。四氟乙烯-苯乙烯-丙烯腈樹脂的特別較佳合適的實例係例如來自沙烏地阿拉伯利雅德的沙特基礎工業公司集團(Sabir Corp., Riyadh, Saudi Arabia) Cycolac® INP 449 [CAS編號1427364-85-9]；四氟乙烯-丙烯酸酯樹脂的特別較佳適合的實例係例如來自日本東京的三菱麗陽有限公司(Mitsubishi Rayon Co., Ltd., Tokyo, Japan) Metablen A3800 [CAS編號639808-21-2]。包含四氟乙烯聚合物的抗滴落劑根據本發明作為組分H)使用，其量為在每種情況下基於100質量份的組分A)，較佳的是在從0.01至5質量份的範圍內、更較佳的是在從0.05至2質量份的範圍內。

【0139】 如果需要使用，還有可能在本發明的一個具體實例中使用除組分C)和E)以外的鹵化阻燃劑作為組分H)。該等包括具有或不具有增效劑的標準有機鹵素化合物。鹵化的、尤其是溴化的和氯化的，化合物較佳的是包括伸乙基-1,2-雙四溴鄰苯二甲醯亞胺、十溴二苯乙烷、四溴雙酚A環氧低聚物、四溴雙酚A低聚碳酸酯、四氯雙酚A低聚碳酸酯、聚丙烯酸五溴苄酯、溴化聚苯乙烯以及溴化聚苯醚類。

【0140】 附加的用作組分H)的阻燃劑能夠以純的形式、並且還藉由

母料或壓實的製劑加入到聚對苯二甲酸伸烷基酯或聚對苯二甲酸環伸烷基酯中。

【0141】 較佳的是用作組分H)的熱穩定劑選自含硫穩定劑的組，特別是硫化物、二烷基硫代胺基甲酸酯或硫代二丙酸，以及還有選自鐵鹽和銅鹽（在後一種情況下特別是碘化亞銅（I））之群組的那些（較佳的是與碘化鉀和/或次磷酸鈉 NaH_2PO_2 結合使用），以及還有空間位阻胺（特別是四甲基哌啶衍生物）、芳香族二級胺（特別是二苯胺）、氫醌、取代的間苯二酚、水楊酸酯、苯并三唑和苯甲酮，以及還有空間位阻酚和脂肪族地或芳香族地取代的亞磷酸酯，以及還有該等基團的不同取代的代表。

【0142】 在空間位阻酚中，給予較佳的是使用具有至少一個3-三級丁基-4-羥基-5-甲基苯基結構單元和/或至少一個3,5-二(三級丁基-4-羥基苯基)結構單元的那些，給予特別較佳的是1,6-己二醇雙[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯] [CAS編號35074-77-2]（來自德國路德維希港的巴斯夫公司（BASF SE）Irganox® 259）、季戊四醇四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯] [CAS編號6683-19-8]（來自巴斯夫公司的Irganox® 1010）和3,9-雙[2-[3-(3-三級丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷 [CAS編號90498-90-1]（ADK Stab® AO 80）。ADK Stab® AO 80係從法國牟羅茲Adeka-Palmerole SAS公司（Adeka-Palmerole SAS, Mulhouse, France）可商購的。

【0143】 在所使用的脂肪族地或芳香族地取代的亞磷酸酯之中，給予較佳的是雙(2,4-二異丙苯基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯[CAS編號154862-43-8]，其例如係從美國多佛的多佛化學公司（Dover Chemical Corp., Dover, USA）在商品名Doverphos® S9228下可獲得的，以及四(2,4-二-三級丁基苯基)-1,1-聯苯基-4,4'-二基二亞磷酸酯[CAS編號38613-77-3]，其可以是

例如作為Hostanox® P-EPQ從瑞士穆頓茲的科萊恩國際有限公司（Clariant International Ltd., Muttenz, Switzerland）獲得的。

【0144】 在較佳的具體實例中，本發明另外涉及無鹵組成物和由其可生產的模製複合物和產品，包含A) 聚對苯二甲酸丁二醇酯、B) 三(二乙基磷酸)鋁、C) 蜜勒胺、D) 雙(磷酸二氫)鎂和E) 三聚氰酸三聚氰胺。

【0145】 在較佳的具體實例中，本發明另外涉及無鹵組成物和由其可生產的模製複合物和產品，包含A) 聚對苯二甲酸丁二醇酯、B) 三(二乙基磷酸)鋁、C) 蜜勒胺、D) 雙(磷酸二氫)鎂、E) 三聚氰酸三聚氰胺和F) 硫酸鋇。

【0146】 在較佳的具體實例中，本發明另外涉及無鹵組成物和由其可生產的模製複合物和產品，包含A) 聚對苯二甲酸丁二醇酯、B) 三(二乙基磷酸)鋁、C) 蜜勒胺、D) 雙(磷酸二氫)鎂、E) 三聚氰酸三聚氰胺、F) 硫酸鋇和G) 玻璃纖維、較佳的是E玻璃的玻璃纖維、更較佳的是具有在10 μm 至12 μm 範圍內的平均纖維直徑和/或具有4.5 mm的平均纖維長度的玻璃纖維。

【0147】 在較佳的具體實例中，本發明另外涉及無鹵組成物和由其可生產的模製複合物和產品，包含A) 聚對苯二甲酸丁二醇酯、B) 三(二乙基磷酸)鋁、C) 蜜勒胺、D) 三(磷酸二氫)鋁和E) 三聚氰酸三聚氰胺。

【0148】 在較佳的具體實例中，本發明另外涉及無鹵組成物和由其可生產的模製複合物和產品，包含A) 聚對苯二甲酸丁二醇酯、B) 三(二乙基磷酸)鋁、C) 蜜勒胺、D) 三(磷酸二氫)鋁、E) 三聚氰酸三聚氰胺和F) 硫酸鋇。

【0149】 在較佳的具體實例中，本發明另外涉及無鹵組成物和由其可生產的模製複合物和產品，包含A) 聚對苯二甲酸丁二醇酯、B) 三(二乙基

磷酸)鋁、C) 蜜勒胺、D) 三(磷酸二氫)鋁、E) 三聚氰酸三聚氰胺、F) 硫酸鋇和G) 玻璃纖維、較佳的是E玻璃的玻璃纖維、更較佳的是具有在10 μm 至12 μm 範圍內的平均纖維直徑和/或具有4.5 mm的平均纖維長度的玻璃纖維。

【0150】 在較佳的具體實例中，本發明另外涉及無鹵組成物和由其可生產的模製複合物和產品，包含A) 聚對苯二甲酸丁二醇酯、B) 三(二乙基磷酸)鋁、C) 蜜勒胺、D) 雙(磷酸二氫)鋅和E) 三聚氰酸三聚氰胺。

【0151】 在較佳的具體實例中，本發明另外涉及無鹵組成物和由其可生產的模製複合物和產品，包含A) 聚對苯二甲酸丁二醇酯、B) 三(二乙基磷酸)鋁、C) 蜜勒胺、D) 雙(磷酸二氫)鋅、E) 三聚氰酸三聚氰胺和F) 硫酸鋇。

【0152】 在較佳的具體實例中，本發明另外涉及無鹵組成物和由其可生產的模製複合物和產品，包含A) 聚對苯二甲酸丁二醇酯、B) 三(二乙基磷酸)鋁、C) 蜜勒胺、D) 雙(磷酸二氫)鋅、E) 三聚氰酸三聚氰胺、F) 硫酸鋇和G) 玻璃纖維、較佳的是E玻璃的玻璃纖維、更較佳的是具有在10 μm 至12 μm 範圍內的平均纖維直徑和/或具有4.5 mm的平均纖維長度的玻璃纖維。

【0153】 在較佳的具體實例中，本發明另外涉及無鹵組成物和由其可生產的模製複合物和產品，包含A) 聚對苯二甲酸丁二醇酯、B) 三(二乙基磷酸)鋁、C) 蜜勒胺、D) 雙(磷酸二氫)鋅二水合物和E) 三聚氰酸三聚氰胺。

【0154】 在較佳的具體實例中，本發明另外涉及無鹵組成物和由其可生產的模製複合物和產品，包含A) 聚對苯二甲酸丁二醇酯、B) 三(二乙基磷酸)鋁、C) 蜜勒胺、D) 雙(磷酸二氫)鋅二水合物、E) 三聚氰酸三聚氰

胺和F) 硫酸鋇。

【0155】 在較佳的具體實例中，本發明另外涉及無鹵組成物和由其可生產的模製複合物和產品，包含A) 聚對苯二甲酸丁二醇酯、B) 三(二乙基膦酸)鋁、C) 蜜勒胺、D) 雙(磷酸二氫)鋅二水合物、E) 三聚氰酸三聚氰胺、F) 硫酸鋇和G) 玻璃纖維、較佳的是E玻璃的玻璃纖維、更較佳的是具有在10 μm 至12 μm 範圍內的平均纖維直徑和/或具有4.5 mm的平均纖維長度的玻璃纖維。

用途

【0156】 本發明還涉及組分B)、C)、D)和E)用於生產基於無鹵聚酯的組成物、模製複合物和產品，較佳的是耐洩漏電流的產品，更較佳的是電氣或電子元件和部件之用途，其中該聚酯選自聚對苯二甲酸伸烷基酯和聚對苯二甲酸環伸烷基酯的組。

【0157】 本發明還涉及組分B)、C)、D)和E)用於增強基於無鹵聚酯的產品、較佳的是電氣或電子工業的產品的耐洩漏電流性之用途，其中所使用的聚酯係至少一種聚對苯二甲酸伸烷基酯和/或至少一種聚對苯二甲酸環伸烷基酯，特別地至少聚對苯二甲酸丁二醇酯。

方法

【0158】 根據本發明的用於進一步使用的無鹵模製複合物的配製藉由將至少一種組分A)、B)、C)、D)和E)在至少一種混合裝置、較佳的是混練器中混合來實現。這基於根據本發明的組成物提供作為中間體的模製複合物。模製複合物最終用於藉由適合的方法生產產品。

【0159】 本發明還涉及一種用於生產無鹵產品、較佳的是用於電氣或電子工業、更較佳的是電子或電元件和部件之方法，該方法藉由將根據本發明的組成物混合以得到模製複合物，將它以押出物形式的排出，冷卻該

押出物直到它為可粒化的並且對其進行造粒，並且最終使處於基質材料形式的粒化材料經受射出成型或押出操作，較佳的是射出成型操作。在一個具體實例中，可以將模製複合物直接送入射出成型或押出而不將其排出以形成押出物並對其進行造粒。

【0160】 給予較佳的是在熔體中在從240°C至310°C的範圍內、較佳的是在從260°C至300°C的範圍內、更較佳的是在從270°C至295°C的範圍內的溫度下進行混合。尤其較佳的是，為此目的，使用雙軸押出機。

【0161】 在一個具體實例中，在作為基質材料經受射出成型或押出方法以生產根據本發明的產品之前，將包含本發明的組成物的粒料在真空乾燥箱中或在乾燥空氣乾燥器中較佳的是在約120°C範圍內的溫度下乾燥2小時範圍內的持續時間。

【0162】 本發明還涉及一種用於提高基於聚酯係無鹵產品的耐洩漏電流性之方法，該方法藉由將與組分A)一起的至少組分B)、C)、D)和E)加工成組成物以得到模製複合物並使它們經受射出成型或押出操作，所使用的聚酯係至少一種聚對苯二甲酸伸烷基酯和/或至少一種聚對苯二甲酸環伸烷基酯、更特別地至少聚對苯二甲酸丁二醇酯。

【0163】 熱塑性模製複合物的射出成型和押出方法係熟習該項技術者已知的。

【0164】 根據本發明的用於藉由押出或射出成型生產基於聚酯的無鹵產品的方法在從240°C至330°C的範圍內、較佳的是在從260°C至300°C的範圍內、更較佳的是在從270°C至290°C的範圍內的熔化溫度下，以及還有視情況在不大於2500巴的壓力下、還較佳的是在不大於2000巴的壓力下、更較佳的是在不大於1500巴的壓力下並且非常較佳的是在不大於750巴的壓力下操作。

【0165】 順序共押出包括按交替的順序對兩種不同的材料依次地押出。以此方式，形成了在押出方向上具有不同的逐段材料組成的預成型件。可以藉由相應的材料選擇使物品的特定區段配備確切要求的特性，例如像對於具有軟的端部以及硬的中央部分、或具有一體化的軟的波紋區的物品（Thielen，Hartwig及Gust，“Blasformen von Kunststoffhohlkörpern”，Carl Hanser Verlag，慕尼黑 2006，第127-129頁）。

【0166】 在射出成型的方法中，將包含根據本發明的組成物的模製複合物（較佳的是呈球粒的形式）在加熱的圓柱形空腔中熔化（即塑化）並作為射出成型模製複合物在壓力下注入溫度控制的空腔中。在材料的冷卻（凝固）之後，將射出成型品脫模。

【0167】 區分以下操作：

1. 塑煉/熔融
2. 射出階段（填充操作）
3. 保持壓力階段（由於在結晶過程中的熱收縮）
4. 脫模。

【0168】 在 此 方 面 ， 參 見 <http://de.wikipedia.org/wiki/Spritzgie%C3%9Fen>。射出成型機包括閉合單元、射出單元、驅動器以及控制系統。該閉合單元包括固定的和可動的用於模具的台板、端板、以及多個拉杆和用於該可動的模具台板的驅動器（肘杆（toggle joint）或液壓閉合元件）。

【0169】 射出單元包括可電加熱的桶、用於螺桿的驅動器（電動機、傳動器）、以及用於使該螺桿以及射出元件移動的液壓裝置。該射出單元用於熔化、計量、射出並施加保持壓力（由於收縮）在該粉末/該粒化材料上。在該螺桿內的熔體逆流的問題（泄流）藉由止回閥得以解決。

【0170】 在該注塑模具中，所進入的熔體接著被分離並且冷卻，並且因此生產出待生產的製品。對此始終需要兩個半模具。在射出成型中，區分以下功能系統：

- 流道系統
- 成型插入件
- 排氣
- 機器支架（mounting）和力吸收
- 脫模系統和運動傳動器
- 溫度控制

與射出成型相比，押出涉及在押出機中使用根據本發明的模製複合物的連續塑膠押出物，該押出機係用於生產成型熱塑性模製品的機器。在此參考<http://de.wikipedia.org/wiki/Extrusionsblasformen>。在單螺桿押出機和雙螺桿押出機之間，以及還有在常規的單螺桿押出機、輸送單螺桿押出機、反向旋轉雙螺桿押出機和同向旋轉雙螺桿押出機的相應的子組之間進行區分。

【0171】 押出裝置包括元件押出機、模具、下游設備、押出吹塑模具。用於生產型材的押出設備包括以下元件：押出機、型材模具、校準單元、冷卻區、履帶式移送裝置（take-off）以及輥式移送裝置、分離裝置以及傾斜溜槽。

【0172】 因此，本發明還涉及藉由根據本發明的組成物可獲得的模製複合物的押出、較佳的是異型押出（profile extrusion）或射出成型可獲得的無鹵產品、特別地耐洩漏電流性的無鹵產品。

實例

【0173】 為了證實本發明描述的灼熱絲耐受性和機械特性的改進，首

先藉由混練製成相應的無鹵模製複合物。為此，將該等單獨的組分在雙螺桿押出機（ZSK 26 Mega混料器，來自科倍隆•沃納與弗萊德爾股份有限公司（Coperion Werner & Pfleiderer）（斯圖加特，德國））中在從260°C至290°C範圍內的溫度下混合、以押出物的形式排出、冷卻直至可粒化的並且對其進行造粒。在乾燥（在120°C時在真空乾燥箱內大體乾燥2小時）後將該等顆粒加工以形成試驗樣品。

【0174】 將表1中列出的用於研究的試驗樣品在260°C熔化溫度和80°C的模具溫度下在Arburg 320-210-500射出成型機中射出模製：

- 試驗棒80 mm • 10 mm • 4 mm（根據ISO 178或ISO180/1U）
- 用於根據IEC 60695-2-13的灼熱絲測試的試驗樣品

【0175】 撓曲強度係從根據ISO178的撓曲試驗在尺寸80 mm • 10 mm • 4 mm的試驗樣品上獲得的。

【0176】 抗衝擊性係藉由IZOD法根據ISO180-1U在尺寸80 mm • 10 mm • 4 mm的試驗樣品上獲得的。

【0177】 灼熱絲耐受性係在根據IEC 60695-2-13的GWFI（灼熱絲起燃溫度）的基礎上確定的。在GWIT試驗的上下文中，所報告的數字係比最大灼熱絲溫度高25 K（或在從900°C至960°C範圍內的溫度的情況下30 K）的灼熱絲起燃溫度，該最大灼熱絲溫度即使在暴露於灼熱絲的時間期間在三個連續的測試中也不造成引燃。引燃在此被以為具有≥ 5秒的燃燒時間的火焰。為了試驗，使用具有80 mm直徑和0.75 mm厚度的圓形基板。關於本發明的基礎目標，目的是根本不具有可燃性，即燃燒時間為0秒，除了根據IEC 60695-2-13的分類之外，還報導了在800°C的灼熱絲溫度下的燃燒時間。

【0178】 根據ISO1133-1在每種情況下在260°C的溫度下在粒料上具有2.16 kg的施加重量以熔體體積流動速率（MVR）的形式測定熔體黏度。

考慮到所使用的聚合物的可比較的初始黏度，作為熱負載的結果，MVR係聚合物降解的量度。MVR的高數值表示低熔體黏度以及因此更大的熱降解。

反應物：

【0179】 組分A）：具有 $93 \text{ cm}^3/\text{g}$ （ 25°C 下在苯酚：1,2-二氯苯 = 1 : 1 中測量）的固有黏度的直鏈的聚對苯二甲酸丁二酯（Pocan® B 1300，德國勒沃庫森的朗盛德國公司（Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen, Germany）的商業產品）

【0180】 組分B）：三(二乙基膦酸)鋁，[CAS編號225789-38-8]（來自瑞士穆頓茲的科萊恩公司（Clariant SE, Muttensz, Switzerland）的Exolit® OP1230）

【0181】 組分C）蜜勒胺[CAS編號1502-47-2]具有< 1%的三聚氰胺含量（來自英國德比的Delamin公司的Delacal NFR）

【0182】 組分D）：雙(磷酸二氫)鎂[CAS編號13092-66-5]

【0183】 組分E）：三聚氰酸三聚氰胺（Melapur® MC25，來自德國路德維希港的巴斯夫公司）

【0184】 組分F）：硫酸鋇[CAS編號7727-43-7]（來自德國杜伊斯堡的莎哈利本化學公司的BLANC FIXE Super F）

【0185】 組分G）：使用含矽烷的化合物上膠的並具有 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 的直徑的玻璃纖維（CS 7967，來自比利時安特衛普的朗盛公司（Lanxess N.V., Antwerp, Belgium）的商業產品）

【0186】 在該等實例中使用的額外**組分H）**添加劑係，作為組分H/1），慣用於阻燃熱塑性聚酯的以下組分：

【0187】 脫模劑：季戊四醇四硬脂酸酯（PETS）[CAS編號115-83-3]（Loxiol® VPG 861，來自德國杜塞爾多夫的科寧德國有限責任公司（Cognis

Deutschland GmbH, Düsseldorf, Germany))

【0188】 熱穩定劑：四(2,4-二-三級丁基苯基)-1,1-聯苯基-4,4'-二基雙亞膦酸酯[CAS編號38613-77-3]（來自瑞士穆頓茲的科萊恩國際有限公司的Hostanox® P-EPQ）

【0189】 添加劑：聚四氟乙烯[CAS編號9002-84-0]（來自德國諾伊斯Dyneon有限兩合公司（Dyneon GmbH & Co KG, Neuss, Germany）的Dyneon® PA 5932）

【0190】 所使用的額外添加劑（組分H/1）在每種情況下就性質和量而言對應對於相應的本發明的和比較的實例。

表1

		實例1	對比1	對比2
組分A/1	[質量份]	100.0	100.0	100.0
組分B/1	[質量份]	31.3	31.0	27.5
組分C/1	[質量份]	12.9	12.8	0.0
組分D/1	[質量份]	0.6	0.0	0.0
組分E/1	[質量份]	12.9	12.8	11.4
組分F/1	[質量份]	2.6	2.6	2.3
組分G/1	[質量份]	53.9	53.5	47.4
組分H/1	[質量份]	1.3	1.3	1.1
GWIT(IEC 60695-2-13)	[°C]	≥ 825	≥ 825	< 825
IEC60695-2-13： 在800°C下的燃燒時間	[s]	0	0	> 5
MVR260/2,16/5	cm ³ /10 min	10.5	19.8	23.2

IZOD	[kJ/m ²]	> 20	14	> 20
撓曲強度	[MPa]	> 145	124	> 145

【0191】 作為熔體中的破壞的量度，MVR測量在5分鐘的停留時間後根據ISO 1133使用Zwick/Roell B4106.200流動測試裝置進行。在流動測試裝置中5分鐘的停留時間之後的測試允許在雙軸押出機中的現有配混期間比較評估熔體中的降解。

【0192】 與對比1和對比2的較高MVR值相比，儘管相同的組分A），根據ISO 1133在260°C和2.16 kg的重量下測定的實例1中的MVR值更低，在使用包含組分C/1和組分D/1的本發明組合的情況下，係較低聚合物降解的證據。如果所提到的兩種組分中的至少一種不存在，則不僅MVR值更高，而且關於本發明所解決的所述問題，或者機械特性或灼熱絲耐受性也是不足的。

【符號說明】

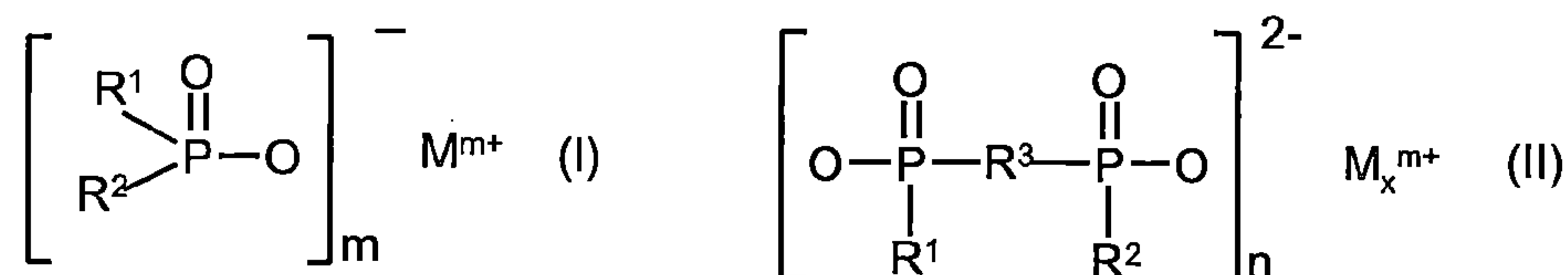
無

申請專利範圍

1. 一種組成物，包含

A) 至少一種聚對苯二甲酸伸烷基酯或聚對苯二甲酸環伸烷基酯，

B) 至少一種式(I)的有機磷酸鹽和/或至少一種式(II)的有機二磷酸鹽和/或其聚合物，



其中

R^1 ， R^2 係相同或不同的並且各自是直鏈或支鏈的 C_1 - C_6 -烷基，和/或 C_6 - C_{14} -芳基，

R^3 係直鏈或支鏈的 C_1 - C_{10} 伸烷基、 C_6 - C_{10} 伸芳基或 C_1 - C_6 烷基- C_6 - C_{10} 伸芳基或 C_6 - C_{10} 芳基- C_1 - C_6 伸烷基，

M係鋁、鋅或鈦，

m係在從1至4的範圍內整數；

n係在從1至3的範圍內整數，並且

x係1或2，

其中式(II)中的n、x和m可以同時僅採用該等整數值，使得該式(II)的二磷酸鹽整體不帶電，

C) 至少一種選自於蜜白胺 (melam)、蜜勒胺 (melem) 或蜜隆 (melon) 及其混合物之縮合的三聚氰胺衍生物，

D) 至少一種來自三(磷酸二氫)鋁、雙(磷酸二氫)鎂、雙(磷酸二氫)鋅和雙(磷酸二氫)鋅二水合物之群組的無機磷酸鹽，以及

E) 至少一種選自三聚氰胺與酸之反應產物的三聚氰胺衍生物；其

109 年 06 月 22 日修正

中

該組成物包含，基於100質量份的組分A)，

10至70質量份的組分B)，

1至30質量份的組分C)，

0.01至5質量份的組分D)，以及

2至50質量份的組分E)。

2. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其特徵在於包含，除了組分A)至E)之外，還有F)至少一種金屬硫酸鹽，基於100質量份的組分A)其量為1至40質量份。
3. 如申請專利範圍第2項所述之組成物，其特徵在於包含，除了組分A)至F)之外，或替代F)，還有G)至少一種不同於組分B)至F)的填充劑或增強劑，基於100質量份的組分A)其量為0.1至300質量份。
4. 如申請專利範圍第3項所述之組成物，其特徵在於包含，除了組分A)至G)之外或替代F)和/或G)，還有H)至少一種不同於組分B)至G)的額外添加劑，基於100質量份的組分A)其量為0.01至80質量份。
5. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其特徵在於組分A)為聚-對苯二甲酸1,4-環己烷二甲醇酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯以及其混合物。
6. 如申請專利範圍第5項所述之組成物，其特徵在於用作該組分A)之聚對苯二甲酸乙二酯為回收物。
7. 如申請專利範圍第1至6項中任一項所述之組成物，其特徵在於在式(I)或(II)中M為鋁。
8. 如申請專利範圍第1至6項中任一項所述之組成物，其特徵在於在式(I)或(II)中， R^1 ， R^2 係相同或不同的並且代表直鏈或支鏈的 C_1 - C_6 -烷基，和

109 年 06 月 22 日修正

/或苯基。

9. 如申請專利範圍第1至6項中任一項所述之組成物，其特徵在於 R^1 ， R^2 係相同或不同的並且代表甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、三級丁基、正戊基和/或苯基。
10. 如申請專利範圍第1至6項中任一項所述之組成物，其特徵在於式(II)中的 R^3 係亞甲基、伸乙基、正伸丙基、異伸丙基、正伸丁基、三級伸丁基、正伸戊基、正伸辛基、伸苯基、伸萘基、甲基伸苯基、乙基伸苯基、三級丁基伸苯基、甲基伸萘基、乙基伸萘基、三級丁基伸萘基、苯基亞甲基、苯基伸乙基、苯基伸丙基或苯基伸丁基。
11. 如申請專利範圍第10項所述之組成物，其特徵在於 R^3 係伸苯基或伸萘基。
12. 如申請專利範圍第1至6項中任一項所述之組成物，其特徵在於式(I)中的m係2或3。
13. 如申請專利範圍第1至6項中任一項所述之組成物，其特徵在於式(II)中的n係1或3。
14. 如申請專利範圍第1至6項中任一項所述之組成物，其特徵在於式(II)中的x係1或2。
15. 如申請專利範圍第1至6項中任一項所述之組成物，其特徵在於係以三(二乙基膦酸)鋁用作組分B)。