



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103946291 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 23

(21) 申请号 201280056408. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 11. 13

C08K 5/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

11189569. 4 2011. 11. 17 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/072489 2012. 11. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/072310 DE 2013. 05. 23

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 L·波狄埃 T·斯米特 S·施洛

V·弗伦茨 R·范德米尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书3页 说明书18页

(54) 发明名称

用于缩聚物的水解稳定的添加剂

(57) 摘要

本发明涉及一种混合物,其含有至少一种具有至少三个反应性基团的多官能扩链剂以及至少一种单官能或双官能的水解稳定剂,所述扩链剂和水解稳定剂当聚合物处于熔融态或固态时与聚合物的端基反应,从而形成化学键。本发明还涉及这些混合物作为稳定剂用于聚合物的用途,涉及在抵抗分子量损失方面将聚合物稳定的方法,其中向聚合物加入有效量的所述混合物。

1. 一种混合物 (M), 其含有:

- a. 至少一种具有至少三个反应性基团的多官能扩链剂 (K), 和
- b. 至少一种单官能或双官能的水解稳定剂 (H),

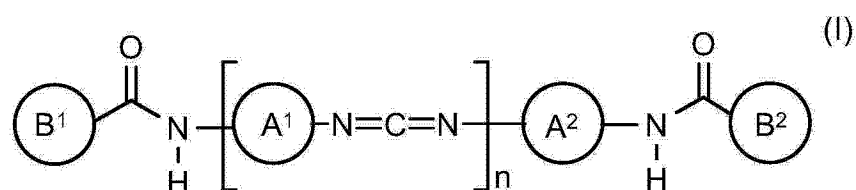
其中, 扩链剂 (K) 和水解稳定剂 (H) 与在处于熔融态或固态的聚合物 (P) 中的聚合物 (P) 端基反应以形成化学键。

2. 根据权利要求 1 的混合物, 其中扩链剂 (K) 是选自含有至少三个环氧基、至少三个氮丙啶基团或至少三个酸酐基团的均聚物或共聚物。

3. 根据权利要求 2 的混合物, 其中含有至少三个环氧基的扩链剂 (K) 包括以聚合形式含有苯乙烯和 (甲基) 丙烯酸单体的环氧基官能化的共聚物。

4. 根据权利要求 1-3 的混合物, 其中水解稳定剂 (H) 是选自:

- a. 通式 (I) 的低聚碳二酰亚胺:



其中 A^1 和 A^2 是相同或不同的, 各自独立地是具有 3-20 个碳原子的烃基团,

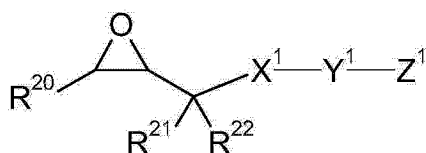
B^1 和 B^2 是相同或不同的, 各自独立地是杂环化合物、 C_1 - C_{30} 醇、聚醚醇、聚酯醇、胺、聚醚胺、聚酯胺、硫醇、聚醚硫醇、聚酯硫醇,

n 是在 2-100 范围内的整数,

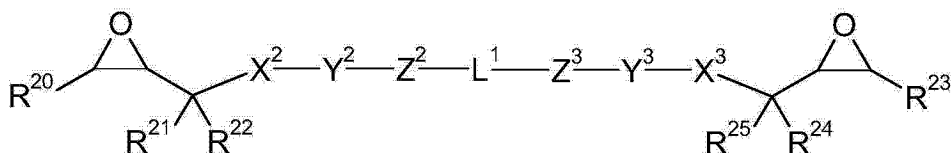
并且, 其中 A^1 、 A^2 、 B^1 和 B^2 各自可以在任何所需的位置被 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 链烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、羰基氧 (=O) 或卤素取代,

- b. 通式 (IIa) 或 (IIb) 的单官能或双官能环氧基化合物:

(IIa)



(IIb)



其中

X^1 、 X^2 和 X^3 是相同或不同的, 各自独立地是 CH_2 、O、 $\text{C}(=\text{O})$ 、 $\text{OC}(=\text{O})$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{NH}$,

Y^1 、 Y^2 和 Y^3 是相同或不同的, 各自独立地是单键、 C_1 - C_{20} 亚烷基、 C_1 - C_{20} 亚烯基、亚芳基,

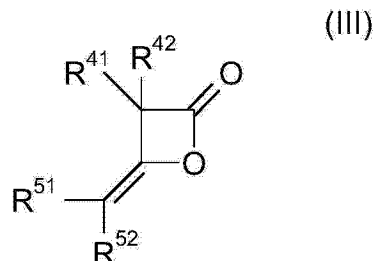
Z^1 是 H、 $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 、 $\text{Si}(\text{OR}^1)\text{R}^2\text{R}^3$ 、 $\text{Si}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)\text{R}^3$ 、 $\text{Si}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)$,

Z^2 和 Z^3 是相同或不同的, 各自独立地是单键、 SiR^1R^2 、 $\text{Si}(\text{OR}^1)\text{R}^2$ 、 $\text{Si}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)$,

L^1 是单键、O、 CH_2 ,

R^1 、 R^2 和 R^3 是相同或不同的, 各自独立地是 C_1 - C_{20} 烷基,

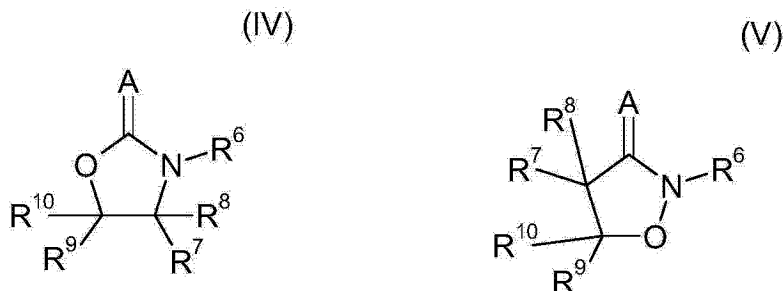
R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 是相同或不同的，各自独立地是 H、 C_1 - C_{20} 烷基，或
 R^{20} 与 R^{21} 或 R^{22} 一起是二亚甲基、三亚甲基或四亚甲基，如此形成 5、6 或 7 元的环体系，
 R^{23} 、 R^{24} 和 R^{25} 是相同或不同的，各自独立地是 H、 C_1 - C_{20} 烷基，或
 R^{23} 与 R^{24} 或 R^{25} 一起是二亚甲基、三亚甲基或四亚甲基，如此形成 5、6 或 7 元的环体系，
 c. 通式 (III) 的烷基烯酮二聚体：



其中

R^{41} 和 R^{42} 是相同或不同的，各自独立地是 H 或 C_1 - C_{30} 烷基，
 R^{51} 和 R^{52} 是相同或不同的，各自独立地是 H 或 C_1 - C_{30} 烷基，

d. 通式 (IV) 或 (V) 的杂环化合物：



其中

A 是 O 或 NR^{16} ，

R^6 是 H、 C_1 - C_{20} 烷基、芳基、 C_3 - C_{15} 环烷基、 $NR^{26}R^{27}$ ，

R^{16} 是 H、 C_1 - C_{20} 烷基、芳基、 C_3 - C_{15} 环烷基、卤素，

R^{26} 和 R^{27} 是相同或不同的，各自独立地是 H、 C_1 - C_{20} 烷基、芳基、 C_3 - C_{15} 环烷基，

优选 H、 C_1 - C_{10} 烷基、芳基，

特别优选 H、 C_1 - C_4 烷基、苯基、甲基，

R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 是相同或不同的，各自独立地是 H、 C_1 - C_{20} 烷基、芳基、 C_3 - C_{15} 环烷基，

其中 R^6 和 R^{16} 各自可以在任何所需的位置被 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 链烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、羰基氧 (=O) 或卤素取代。

5. 根据权利要求 1-4 的混合物，其中聚合物 (P) 是缩聚物或加聚物。

6. 根据权利要求 5 的混合物，其中聚合物 (P) 是选自聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚碳酸酯，以及它们的共聚物，以及所述聚合物的混合物。

7. 根据权利要求 5 的混合物，其中聚合物 (P) 是 PET、PBT、PEN、PC、可生物降解的脂族-芳族共聚酯、生物聚合物或 PA6。

8. 根据权利要求 1-7 的混合物，其中聚合物 (P) 含有羟基端基、胺端基、羧基端基或羧酸端基。

9. 一种混合物 (MP)，其含有：

- a. 至少一种根据权利要求 1-8 的混合物 (M), 和
- b. 另外, 根据权利要求 1-8 的聚合物 (P)。

10. 根据权利要求 1-8 的混合物 (M) 作为稳定剂用于聚合物 (P) 的用途。

11. 根据权利要求 10 的用途, 用于在分子量损失或水解方面的稳定。

12. 一种在分子量损失或水解方面稳定聚合物 (P) 的方法, 包括向聚合物 (P) 加入有效量的根据权利要求 1-8 的混合物 (M)。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其中向混合物 (M) 加入 0.01-10 重量%的聚合物 (P), 基于聚合物 (P) 和混合物 (M) 的总量计。

14. 根据权利要求 12 或 13 的方法, 其中另外向聚合物 (P) 加入有效量的选自以下的添加剂: 着色剂, 抗氧化剂, 其它稳定剂, UV 吸收剂, 镍淬灭剂, 金属钝化剂, 增强材料和填料, 防雾剂, 杀微生物剂, 酸清除剂, 抗静电剂, 用于长波 IR 辐射的 IR 吸收剂, 抗粘连剂, 光散射剂, 以及无机或有机的反射剂。

用于缩聚物的水解稳定的添加剂

[0001] 描述

[0002] 本发明涉及含有多官能扩链剂和单官能或双官能水解稳定剂的混合物，其用于聚合物。本发明还涉及含有多官能扩链剂、单官能或双官能水解稳定剂和聚合物的混合物。本发明还涉及含有多官能扩链剂和单官能或双官能水解稳定剂的所述混合物用于稳定聚合物的用途，以及在分子量损失方面稳定聚合物的方法。

[0003] 在权利要求书、说明书和实施例中可以发现本发明的其它实施方案。显然，上述关于本发明主题的特征以及在下文中要解释的特征不仅可以按照各自所述的特定组合使用，而且可以按照其它组合使用，且不超出本发明的范围。本发明的其它优选的和各自非常优选的实施方案是其中本发明主题的所有特征具有优选和各自非常优选的含义的那些。

[0004] 最初开发扩链剂是为了经由反应性挤出获得具有高分子量的缩聚物。例如，W098/47940A1 描述了双官能己内酰胺扩链剂，其用于制备高分子量的聚酯和聚酰胺。

[0005] 具有三个或更多个反应性基团的多官能扩链剂导致支化的结构。所以，在聚合物基体中使用这种添加剂不仅导致扩链，而且经常导致支化现象，这显著增加了在熔体中加工时的粘度。这种添加剂例如参见 US5, 354, 802，其用于例如聚酯或聚酰胺中。

[0006] W02004/067629A1 描述了稀释形式的扩链剂用于惰性载体聚合物中的用途。

[0007] US6, 984, 694B2 描述了含有环氧基官能化的（甲基）丙烯酸单体、苯乙烯和 / 或（甲基）丙烯酸单体的共聚物作为扩链剂的用途。

[0008] 碳二酰亚胺称为水解稳定剂，例如参见 US5, 439, 952、EP799843A1、或 EP1262511A2。但是，这种应用通常产生毒性的副产物，例如苯基异氰酸酯。关于毒性的问题是通过使用低聚或聚合的碳二酰亚胺来避免的。

[0009] 例如，DE3217440A1 描述了具有改进的耐水解性的聚对苯二甲酸乙二酯，其含有聚碳二酰亚胺。

[0010] DE19809634A1 描述了制备碳二酰亚胺的方法以及含有碳二酰亚胺和聚酯或聚氨酯的混合物。

[0011] W02005/111048A1 描述了含有经由脲基团键接的碳二酰亚胺，以及它们与聚合物的混合物。

[0012] EP0 507 407A1 描述了基于低聚物质的多官能的水分散性交联剂，其含有碳二酰亚胺和其它反应性官能团，例如杂环化合物。另外描述了这些交联剂的水分散体、乳液或溶液，以及制备所述交联剂的方法。

[0013] 本发明人的未公开的专利申请 EP11158914.9 描述了含有至少一个杂环状端基的低聚碳二酰亚胺作为稳定剂用于聚合物的用途。

[0014] US4, 385, 144 描述了具有 10-50 个碳原子的环氧基链烷烃在 PET 中用于改进聚合物的加工性能。

[0015] US4, 393, 156 和 US4, 393, 158 描述了环氧基硅烷和环氧基硅氧烷用于在水解方面稳定聚酯碳酸酯或芳族聚碳酸酯的用途。

[0016] 烷基烯酮二聚体通常用于使纸或纤维疏水化，例如参见 US5, 028, 236 或

W092/15746A1。

[0017] JP2007023100A2 描述了烷基烯酮二聚体在脂族聚酯的稳定中的用途。

[0018] US3, 770, 693 和 US4, 123, 419 描述了噁唑烷作为稳定剂用于酯聚合物（共聚物）的用途，特别是用于聚酯聚氨酯。

[0019] 聚合物，例如缩聚聚合物，例如聚酯，通常在高温下经由水解进行降解。这种类型的状况例如来源于聚合物在加热和同时存在水分的情况下的加工。聚合物的水解导致分子量降低和熔体粘度降低，同时损害聚合物的机械性能。所述效应严重限制了这些可水解聚合物的应用，另外引起在聚合物加工之前的高干燥成本。

[0020] 所以，本发明的目的是提供用于聚合物的稳定剂，其能减少降解和缓解水解。本发明的一个具体目的是抑制聚合物在加工期间熔体粘度的任何降低。

[0021] 所述目的是通过混合物 (M) 实现的，其含有：

[0022] a. 至少一种具有至少三个反应性基团的多官能扩链剂 (K)，和

[0023] b. 至少一种单官能或双官能的水解稳定剂 (H)，

[0024] 其中，扩链剂 (K) 和水解稳定剂 (H) 与在处于熔融态或固态的聚合物 (P) 中的聚合物 (P) 端基反应以形成化学键。优选的是，扩链剂 (K) 与在处于熔融态的聚合物 (P) 中的聚合物 (P) 端基反应，并且水解稳定剂 (H) 与在处于熔融态或固态的聚合物 (P) 中的聚合物 (P) 端基反应。

[0025] 为了本发明的目的，关于 C_a-C_b 类型的表述表示具有特定碳原子数目的化合物或取代基。碳原子数目可以选自 a-b 的整个范围，包括 a 和 b，并且 a 是至少 1，b 总是大于 a。关于化合物或取代基的其它说明是由 C_a-C_b-V 类型的表述来进行。在这里，V 表示化合物的类别或取代基的类别，例如烷基化合物或烷基取代基。

[0026] 卤素表示氟、氯、溴或碘，优选氟、氯或溴，特别优选氟或氯。

[0027] 用于各种取代基的通用表达方式的各自含义如下：

[0028] C_1-C_{20} 烷基：直链或支化的具有至多 20 个碳原子的烃结构部分，例如 C_1-C_{10} 烷基或 $C_{11}-C_{20}$ 烷基，优选 C_1-C_{10} 烷基，例如 C_1-C_3 烷基，例如甲基、乙基、丙基、异丙基；或 C_4-C_6 烷基，正丁基，仲丁基，叔丁基，1, 1-二甲基乙基，戊基，2-甲基丁基，1, 1-二甲基丙基，1, 2-二甲基丙基，2, 2-二甲基丙基，1-乙基丙基，己基，2-甲基戊基，3-甲基戊基，1, 1-二甲基丁基，1, 2-二甲基丁基，1, 3-二甲基丁基，2, 2-二甲基丁基，2, 3-二甲基丁基，3, 3-二甲基丁基，2-乙基丁基，1, 1, 2-三甲基丙基，1, 2, 2-三甲基丙基，1-乙基-1-甲基丙基，1-乙基-2-甲基丙基；或 C_7-C_{10} 烷基，例如庚基、辛基、2-乙基己基、2, 4, 4-三甲基戊基、1, 1, 3, 3-四甲基丁基、壬基或癸基，以及它们的异构体。

[0029] C_2-C_{20} -链烯基：不饱和的、直链或支化的具有 2-20 个碳原子和在任何所需位置具有双键的烃结构部分，例如 C_2-C_{10} 链烯基或 $C_{11}-C_{20}$ 链烯基，优选 C_2-C_{10} 链烯基，例如 C_2-C_4 链烯基，例如乙烯基，1-丙烯基，2-丙烯基，1-甲基乙烯基，1-丁烯基，2-丁烯基，3-丁烯基，1-甲基-1-丙烯基，2-甲基-1-丙烯基，1-甲基-2-丙烯基，2-甲基-2-丙烯基；或 C_5-C_6 -链烯基，例如 1-戊烯基，2-戊烯基，3-戊烯基，4-戊烯基，1-甲基-1-丁烯基，2-甲基-1-丁烯基，3-甲基-1-丁烯基，1-甲基-2-丁烯基，2-甲基-2-丁烯基，3-甲基-2-丁烯基，1-甲基-3-丁烯基，2-甲基-3-丁烯基，3-甲基-3-丁烯基，1, 1-二甲基-2-丙烯基，1, 2-二甲基-1-丙烯基，1, 2-二甲基-2-丙烯基，1-乙基-1-丙烯基，1-乙

基-2-丙烯基, 1-己烯基, 2-己烯基, 3-己烯基, 4-己烯基, 5-己烯基, 1-甲基-1-戊烯基, 2-甲基-1-戊烯基, 3-甲基-1-戊烯基, 4-甲基-1-戊烯基, 1-甲基-2-戊烯基, 2-甲基-2-戊烯基, 3-甲基-2-戊烯基, 4-甲基-2-戊烯基, 1-甲基-3-戊烯基, 2-甲基-3-戊烯基, 3-甲基-3-戊烯基, 4-甲基-3-戊烯基, 1-甲基-4-戊烯基, 2-甲基-4-戊烯基, 3-甲基-4-戊烯基, 4-甲基-4-戊烯基, 1,1-二甲基-2-丁烯基, 1,1-二甲基-3-丁烯基, 1,2-二甲基-1-丁烯基, 1,2-二甲基-2-丁烯基, 1,2-二甲基-3-丁烯基, 1,3-二甲基-1-丁烯基, 1,3-二甲基-2-丁烯基, 1,3-二甲基-3-丁烯基, 2,2-二甲基-3-丁烯基, 2,3-二甲基-1-丁烯基, 2,3-二甲基-2-丁烯基, 2,3-二甲基-3-丁烯基, 3,3-二甲基-1-丁烯基, 3,3-二甲基-2-丁烯基, 1-乙基-1-丁烯基, 1-乙基-2-丁烯基, 1-乙基-3-丁烯基, 2-乙基-1-丁烯基, 2-乙基-2-丁烯基, 2-乙基-3-丁烯基, 1,1,2-三甲基-2-丙烯基, 1-乙基-1-甲基-2-丙烯基, 1-乙基-2-甲基-1-丙烯基, 或 1-乙基-2-甲基-2-丙烯基; 以及 C_7 - C_{10} 链烯基, 例如庚烯基、辛烯基、壬烯基或癸烯基的异构体。

[0030] C_2 - C_{20} 炔基: 直链或支化的具有 2-20 个碳原子和在任何所需位置具有三键的烃基团, 例如 C_2 - C_{10} 炔基或 C_{11} - C_{20} 炔基, 优选 C_2 - C_{10} 炔基, 例如 C_2 - C_4 炔基, 例如乙炔基, 1-丙炔基, 2-丙炔基, 1-丁炔基, 2-丁炔基, 3-丁炔基, 1-甲基-2-丙炔基; 或 C_5 - C_7 炔基, 例如 1-戊炔基, 2-戊炔基, 3-戊炔基, 4-戊炔基, 1-甲基-2-丁炔基, 1-甲基-3-丁炔基, 2-甲基-3-丁炔基, 3-甲基-1-丁炔基, 1,1-二甲基-2-丙炔基, 1-乙基-2-丙炔基, 1-己炔基, 2-己炔基, 3-己炔基, 4-己炔基, 5-己炔基, 1-甲基-2-戊炔基, 1-甲基-3-戊炔基, 1-甲基-4-戊炔基, 2-甲基-3-戊炔基, 2-甲基-4-戊炔基, 3-甲基-1-戊炔基, 3-甲基-4-戊炔基, 4-甲基-1-戊炔基, 4-甲基-2-戊炔基, 1,1-二甲基-2-丁炔基, 1,1-二甲基-3-丁炔基, 1,2-二甲基-3-丁炔基, 2,2-二甲基-3-丁炔基, 3,3-二甲基-1-丁炔基, 1-乙基-2-丁炔基, 1-乙基-3-丁炔基, 2-乙基-3-丁炔基, 或 1-乙基-1-甲基-2-丙炔基, 以及 C_7 - C_{10} 炔基, 例如庚炔基、辛炔基、壬炔基、癸炔基的异构体。

[0031] C_3 - C_{15} 环烷基: 单环的具有 3-15 个碳环原子的饱和烃基团, 优选 C_3 - C_8 环烷基, 例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基或环辛基, 或饱和的或不饱和的环状体系, 例如降冰片基或降冰片烯基。

[0032] 芳基: 单核至三核的含有 6-14 个碳环成员的芳环体系, 例如苯基、萘基或蒽基, 优选单核至双核, 特别优选单核的芳环体系。

[0033] C_1 - C_{20} 烷氧基表示经由氧原子 (-O-) 连接的直链或支化的具有 1-20 个碳原子的烷基 (如上所述), 例如 C_1 - C_{10} 烷氧基或 C_{11} - C_{20} 烷氧基, 优选 C_1 - C_{10} 烷氧基, 特别优选 C_1 - C_3 烷氧基, 例如甲氧基、乙氧基、丙氧基。

[0034] 杂原子是磷、氧、氮或硫, 优选氧、氮、硫, 其中它们的自由价键任选地用 H 原子满足。

[0035] 在本发明的一个具体实施方案中, 扩链剂 (K) 是选自含有至少三个环氧基、至少三个氮丙啶基团或至少三个酸酐基团的均聚物和共聚物。

[0036] 含有至少三个环氧基的均聚物和共聚物特别优选用作扩链剂 (K)。这些扩链剂 (K) 非常特别优选涉及含有至少三个环氧基的共聚物, 特别是以聚合形式含有苯乙烯和 (甲基) 丙烯酸酯单体的环氧基官能化的共聚物。

[0037] 这些非常优选的扩链剂 (K) 及其制备方法的例子参见 US6, 984, 694B2。

[0038] 优选的扩链剂(K)是至少一种具有至少一个环氧基的单体和至少一种苯乙烯和/或(甲基)丙烯酸酯单体的共聚产物。例如这些包括环氧基官能化的(甲基)丙烯酸酯单体与非环氧基官能化的苯乙烯单体和/或与(甲基)丙烯酸酯单体的组合。为了本发明目的,术语(甲基)丙烯酸酯单体不仅包括丙烯酸酯单体(丙烯酸酯单体),而且包括甲基丙烯酸酯单体(甲基丙烯酸酯单体)。

[0039] 环氧基官能化的(甲基)丙烯酸酯单体的例子包括含有1,2-环氧基的那些,例如丙烯酸缩水甘油基酯和甲基丙烯酸缩水甘油基酯。其它环氧基官能化的单体包括烯丙基缩水甘油基醚、乙基丙烯酸缩水甘油基酯和衣康酸缩水甘油基酯。

[0040] 可以用于本发明的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体包括(忽略环氧基官能化):丙烯酸甲基酯,丙烯酸乙基酯,丙烯酸正丙基酯,丙烯酸正己基酯,丙烯酸正辛基酯,甲基丙烯酸甲基酯,甲基丙烯酸乙基酯,甲基丙烯酸正丙基酯,甲基丙烯酸甲基环己基酯,甲基丙烯酸异冰片基酯,丙烯酸丁基酯,甲基丙烯酸丁基酯,甲基丙烯酸异丁基酯,丙烯酸环己基酯,甲基丙烯酸环己基酯,丙烯酸异冰片基酯,甲基丙烯酸异冰片基酯,以及它们的混合物。

[0041] 优选的非官能化的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯包括丙烯酸丁基酯,甲基丙烯酸丁基酯,甲基丙烯酸甲基酯,甲基丙烯酸异丁基酯,丙烯酸环己基酯,甲基丙烯酸环己基酯,丙烯酸异冰片基酯,甲基丙烯酸异冰片基酯,以及它们的混合物。

[0042] 可以用于本发明的苯乙烯单体包括苯乙烯, α -甲基苯乙烯,乙烯基甲苯,对甲基苯乙烯,叔丁基苯乙烯,邻-氯苯乙烯,乙烯基吡啶,以及它们的混合物。在一个具体实施方案中,单体是选自苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。

[0043] 特别优选的共聚产物含有至少一种选自丙烯酸缩水甘油基酯和甲基丙烯酸缩水甘油基酯的单体,和含有至少一种选自苯乙烯、甲基丙烯酸甲基酯、丙烯酸甲基酯、丙烯酸丁基酯和丙烯酸乙基己基酯的单体。

[0044] 优选的是,至少一种具有至少一个环氧基的单体和至少一种苯乙烯和/或(甲基)丙烯酸酯单体的共聚产物具有180-2800g/mol的环氧基当量重量(EEW),优选190-1400g/mol,特别优选200-700g/mol。优选的是,所述共聚产物的 E_{fn} 值($E_{fn} = M_n/EEW$)是小于30,优选是2-20,特别优选是3-10。另外优选的是,所述共聚产物的 E_{fw} 值($E_{fw} = M_w/EEW$)是小于140,优选是3-65,特别优选是6-45。 E_{fn} 是数均环氧基官能度, E_{fw} 是重均环氧基官能度。

[0045] 优选的是,至少一种具有至少一个环氧基的单体和至少一种苯乙烯和/或(甲基)丙烯酸酯单体的共聚产物的数均摩尔质量(M_n)是小于6000g/mol,优选是1000-5000g/mol,特别优选是1500-4000g/mol。另外优选的是,这些共聚产物的重均摩尔质量(M_w)是小于25000g/mol,优选是1500-18000g/mol,特别优选3000-13000g/mol,特别是4000-8500g/mol。

[0046] EEW值对应于具有1当量环氧基官能度的共聚产物的质量,其是根据ASTM D1652-90检测(用于环氧树脂的环氧基含量的标准检测方法(1990)检测方法B),或例如根据US6,552,144B1从所用的具有环氧基的单体的质量平衡来检测。

[0047] 共聚产物的分子量分布是通过凝胶渗透色谱法(GPC)检测。为此,先将共聚产物溶解在四氢呋喃(THF)中,然后注入GPC设备。可以使用的GPC设备的例子是Waters2695

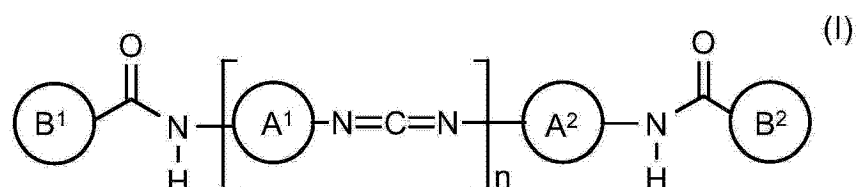
设备,其具有 Waters2410 折光指数 (RI) 检测器。可以使用的柱是 PLGEL MIXED B 柱,其具有监控柱,允许尤其检测 Mn 和 Mw 值。

[0048] 至少一种具有至少一个环氧基的单体和至少一种苯乙烯和 / 或 (甲基) 丙烯酸酯单体的共聚产物可以商购,例如作为 **Joncryl®** 产品从 BASF SE 获得。

[0049] 在本发明混合物的另一个优选实施方案中,水解稳定剂 (H) 是选自:

[0050] a. 通式 (I) 的低聚碳二酰亚胺:

[0051]



[0052] 其中 A^1 和 A^2 是相同或不同的,各自独立地是具有 3-20 个碳原子的烃基团,优选含有环状烃结构部分,特别是 C_3 - C_{14} 亚环烷基、亚芳基,

[0053] B^1 和 B^2 是相同或不同的,各自独立地是杂环化合物、 C_1 - C_{30} -醇、聚醚醇、聚酯醇、胺、聚醚胺、聚酯胺、硫醇、聚醚硫醇、聚酯硫醇,

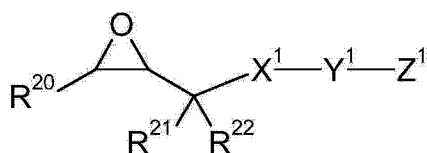
[0054] n 是在 2-100 范围内的整数,优选在 2-50 的范围内,特别优选在 2-20 的范围内,特别是在 2-10 的范围内,

[0055] 并且,其中 A^1 、 A^2 、 B^1 和 B^2 各自可以在任何所需的位置被 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 链烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、羰基氧 (=O) 或卤素取代,优选被 C_1 - C_4 烷基取代,

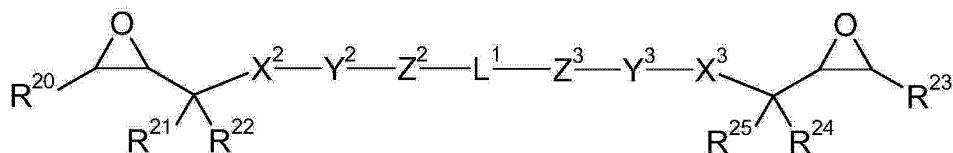
[0056] b. 通式 (IIa) 或 (IIb) 的单官能或双官能的环氧基化合物:

[0057]

(IIa)



(IIb)



[0058] 其中

[0059] X^1 、 X^2 和 X^3 是相同或不同的,各自独立地是 CH_2 、O、 $\text{C}(=\text{O})$ 、 $\text{OC}(=\text{O})$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{NH}$, 优选 O 或 CH_2 ,特别优选 O,

[0060] Y^1 、 Y^2 和 Y^3 是相同或不同的,各自独立地是单键、 C_1 - C_{20} 亚烷基、 C_1 - C_{20} 亚烯基、亚芳基,优选是单键或 C_1 - C_{20} 亚烷基,特别优选是 C_1 - C_{20} 亚烷基,

[0061] Z^1 是 H、 $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 、 $\text{Si}(\text{OR}^1)\text{R}^2\text{R}^3$ 、 $\text{Si}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)\text{R}^3$ 、 $\text{Si}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)$, 优选 $\text{Si}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)$,

[0062] Z^2 和 Z^3 是相同或不同的,各自独立地是单键、 SiR^1R^2 、 $\text{Si}(\text{OR}^1)\text{R}^2$ 、 $\text{Si}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)$,

[0063] L^1 是单键、O、 CH_2 ，

[0064] R^1 、 R^2 和 R^3 是相同或不同的，各自独立地是 C_1 - C_{20} 烷基，优选 C_1 - C_{10} 烷基，特别优选 C_1 - C_4 烷基，特别是 C_1 - C_2 烷基，

[0065] R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 是相同或不同的，各自独立地是 H、 C_1 - C_{20} 烷基，优选 H，或

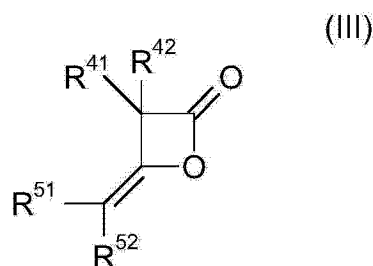
[0066] R^{20} 与 R^{21} 或 R^{22} 一起是二亚甲基、三亚甲基或四亚甲基，如此形成 5、6 或 7 元的环体系，

[0067] R^{23} 、 R^{24} 和 R^{25} 是相同或不同的，各自独立地是 H、 C_1 - C_{20} 烷基，优选 H，或

[0068] R^{23} 与 R^{24} 或 R^{25} 一起是二亚甲基、三亚甲基或四亚甲基，如此形成 5、6 或 7 元的环体系，

[0069] c. 通式 (III) 的烷基烯酮二聚体：

[0070]



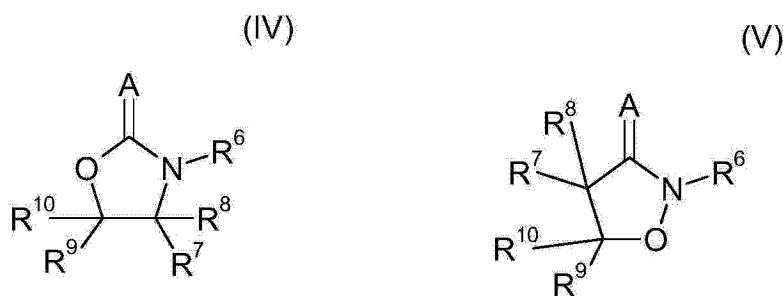
[0071] 其中

[0072] R^{41} 和 R^{42} 是相同或不同的，各自独立地是 H 或 C_1 - C_{30} 烷基，优选是 H 或 C_4 - C_{20} 烷基，特别优选是 H 或 C_6 - C_{18} 烷基，

[0073] R^{51} 和 R^{52} 是相同或不同的，各自独立地是 H 或 C_1 - C_{30} 烷基，优选是 H 或 C_4 - C_{20} 烷基，特别优选是 H 或 C_6 - C_{18} 烷基，

[0074] d. 通式 (IV) 或 (V) 的杂环化合物：

[0075]



[0076] 其中

[0077] A 是 O 或 NR^{16} ，

[0078] R^6 是 H、 C_1 - C_{20} 烷基、芳基、 C_3 - C_{15} 环烷基、 $NR^{26}R^{27}$ ，

[0079] 优选 H、 C_1 - C_{10} 烷基、丙酰基、乙酰基、巴豆酰基，特别优选 H、 C_1 - C_4 烷基，

[0080] 特别是 H、 C_1 - C_2 烷基，

[0081] R^{16} 是 H、 C_1 - C_{20} 烷基、芳基、 C_3 - C_{15} 环烷基、卤素，

[0082] 优选是 H、 C_1 - C_{10} 烷基、芳基，

[0083] 特别优选 H、 C_1 - C_4 烷基、苯基、甲基，

[0084] R^{26} 和 R^{27} 是相同或不同的，各自独立地是 H、 C_1 - C_{20} 烷基、芳基、 C_3 - C_{15} 环烷基，

[0085] 优选 H、C₁-C₁₀ 烷基、芳基，

[0086] 特别优选 H、C₁-C₄ 烷基、苯基、甲基，

[0087] R⁷、R⁸、R⁹ 和 R¹⁰ 是相同或不同的，各自独立地是 H、C₁-C₂₀ 烷基、芳基、C₃-C₁₅ 环烷基，

[0088] 优选 H、C₁-C₁₈ 烷基、芳基、C₅-C₈ 环烷基，

[0089] 特别优选 H、C₁-C₄ 烷基，

[0090] 特别是 H、C₁-C₂ 烷基，

[0091] 其中 R⁶ 和 R¹⁶ 各自可以在任何所需的位置被 C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 链烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₁-C₂₀ 烷氧基、羰基氧 (=O) 或卤素取代，优选被 C₁-C₄ 烷基、C₂-C₁₀ 链烯基、羰基氧 (=O) 取代。

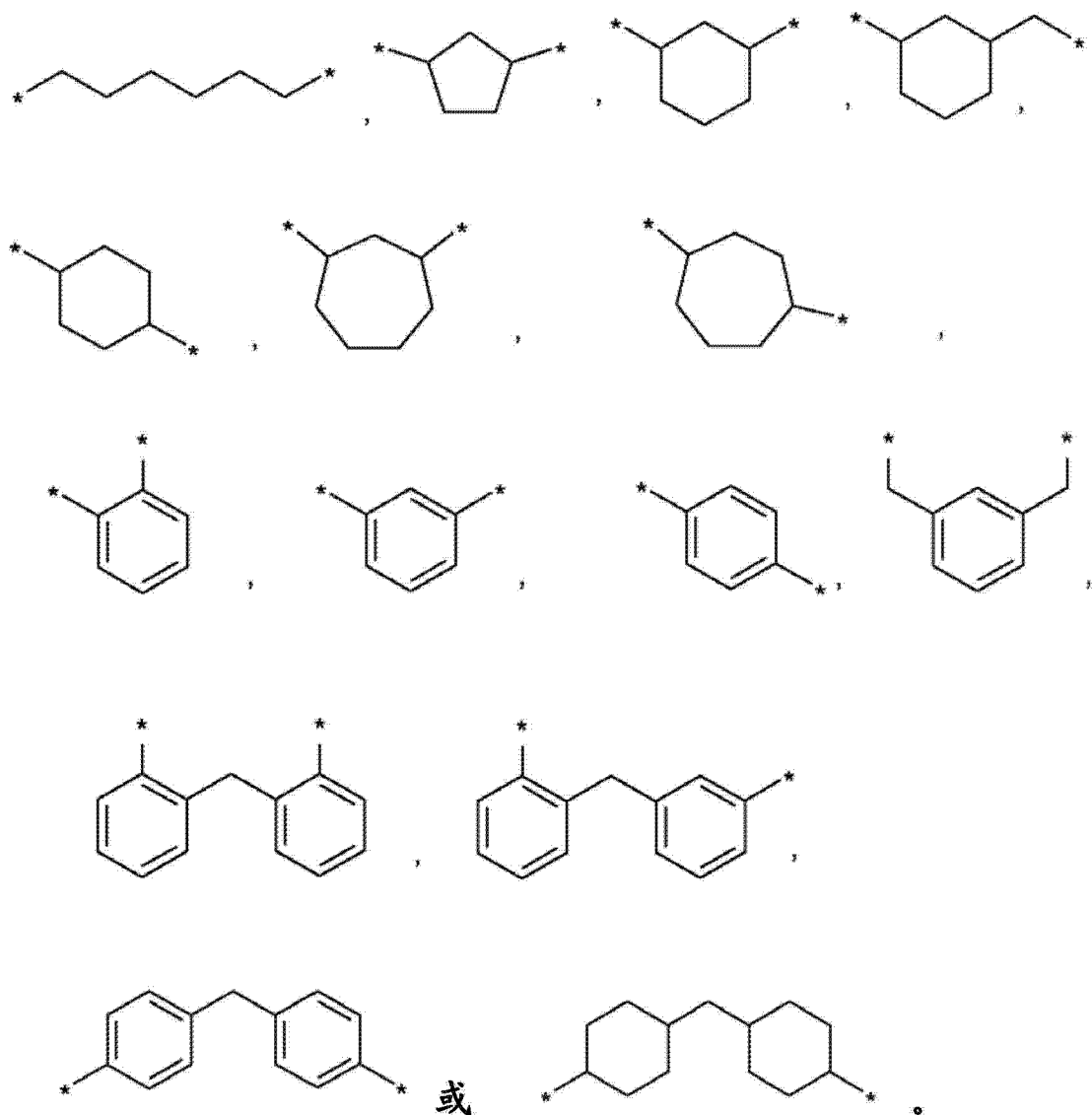
[0092] 这些水解稳定剂 (H) 的其它优点是它们对聚合物的熔体粘度、颜色、雾度或气味没有不利影响。

[0093] 优选的是，水解稳定剂 (H) 的选择使得熔体粘度不会在挤出期间显著增加，优选增加小于 20%，特别优选小于 10%，以此方式通过添加扩链剂 (K) 来实质上实现目标粘度。

[0094] 通式 (I) 的低聚碳二酰亚胺 c 可以例如参见 EP0 507 407A1 或本发明人的未公开专利申请 EP11158914，通过本领域技术人员公知的方法制备。一般的制备含有至少一个杂环状端基的低聚碳二酰亚胺的方法包括例如二异氰酸酯与聚醚醇和与杂环化合物反应。

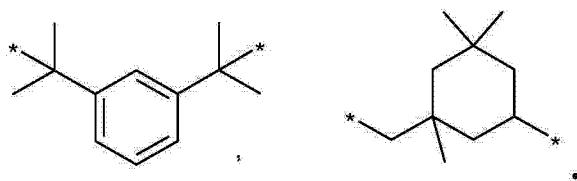
[0095] 在另一个优选实施方案中，通式 (I) 低聚碳二酰亚胺的取代基 A¹ 和 A² 含有以下烃基团：

[0096]



[0097] 优选的是,低聚碳二酰亚胺的取代基 A^1 和 A^2 含有以下烃基团:

[0098]

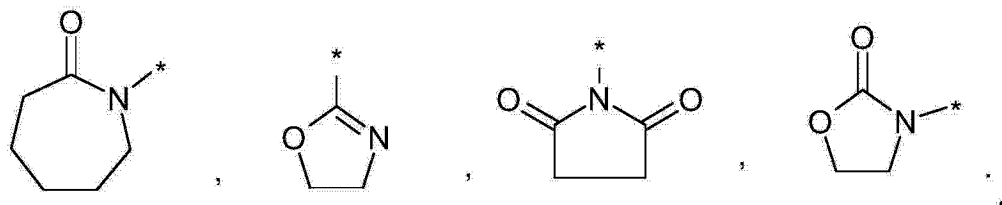


[0099] 在本发明混合物的一个优选实施方案中,碳二酰亚胺的取代基 B¹ 和 B² 是选自 3-12 元、优选 3-9 元、特别优选 5-7 元的环体系,其具有氧原子、氮原子和 / 或硫原子和具有一个或多个环(杂环化合物,杂环状端基),例如氮丙啶,环氧化物,硫杂丙环,环氮乙烷,环氧乙烷,硫杂丙烯环,氮杂环丁烷,氧杂环丁烷,噻丁环,β-内酰胺,β-内酯,噻丁环酮(thiethanone),呋喃,吡咯啉,二氢呋喃,二氢噻吩,吡咯烷,四氢呋喃,四氢噻吩,噁唑烷,二氧戊环,氧杂硫杂环,噻唑烷,咪唑啉,二硫杂环,吡唑烷,吡唑啉,噁唑啉,噻唑啉,咪唑啉,间二氧杂环戊烯,噁唑酮,吡咯烷酮,丁内酯,硫代丁内酯,硫代丁内酯,硫代

丁酰硫代内酯 (thiobutyrothiolactone), 噁唑烷酮, 二氧戊环-2-酮, 噻唑烷酮, 二氢吡啶, 四氢吡啶, 吡喃, 二氢吡喃, 四氢吡喃, 琥珀酸酐, 琥珀酰亚胺, 硫代吡喃, 二氢硫代吡喃, 四氢硫代吡喃, 二氢嘧啶, 四氢嘧啶, 六氢嘧啶, 二噁烷, 吗啉, 硫杂吗啉, 二噻烷, 三嗪, 其中它们在通式 (I) 中具有按照任何所需方式的化学键连, 例如与杂环的碳原子连接或与杂原子之一连接。

[0100] 特别优选的是 5、6 或 7 元的饱和含氮环体系, 其具有经由环氮原子或环碳原子的连接, 也可以具有一个或两个其它氮原子或氧原子。它们非常特别优选选自以下:

[0101]



[0102] 在一个特别优选的实施方案中, 以下适用于碳二酰亚胺的取代基: $A^1 = A^2$ 和 $B^1 = B^2$ 。

[0103] 通式 (IIa) 和 (IIb) 的环氧基化合物 b 及其制备方法是本领域技术人员的公知常识, 例如参见 US4, 385, 144、US4, 393, 156 或 US4, 393, 158。通式 (IIa) 和 (IIb) 的环氧基化合物可以商购。

[0104] 通式 (III) 的烷基烯酮二聚体 c 及其制备方法是本领域技术人员的公知常识, 例如参见 US5, 028, 236 或 W092/15746A1。通式 (III) 的烷基烯酮二聚体可以商购。

[0105] 通式 (IV) 和 (IV) 的杂环化合物 d (噁唑烷酮及其衍生物或异构体) 及其制备方法是本领域技术人员的公知常识, 例如参见 US3, 770, 693 或 US4, 123, 419。通式 (IV) 和 (IV) 的杂环化合物可以商购。

[0106] 在混合物 (M) 中, 至少一种多官能扩链剂 (K) 和至少一种单官能或双官能的水解稳定剂 (H) 之间的定量比率可以根据应用而在宽范围内变化。例如较大量的扩链剂 (K) 用于需要较高的初始粘度的应用中, 例如 PET 循环。在其中聚合物必须暴露于较高温度和较高湿度下的应用中, 水解稳定剂的比例相应地增加。本领域技术人员可以使用合适的实验来设定合适的比率。K 与 H 之间的定量比率 (重量) 通常是在 1:100-100:1 的范围内, 优选 1:50-50:1, 非常优选 1:20-20:1, 特别是 1:10-10:1。

[0107] 在本发明混合物的另一个实施方案中, 聚合物 (P) 是缩聚物或加聚物。优选的是, 聚合物是选自聚酯, 聚酰胺, 聚氨酯, 聚碳酸酯, 以及它们的共聚物和 / 或混合物。特别是, 要被稳定的聚合物是选自以下: PET (聚对苯二甲酸乙二酯), PBT (聚对苯二甲酸丁二酯), PEN (聚萘二甲酸乙二酯), PC (聚碳酸酯), 可生物降解的脂族-芳族共聚酯, 生物聚合物, 以及 PA6 (尼龙-6)。特别合适的可生物降解的脂族-芳族共聚酯是聚亚丁基己二酸酯-共聚-对苯二甲酸酯, 以及可以特别使用的生物聚合物是 PLA (聚乳酸) 和 PHA (聚羟基链烷酸酯)。特别合适的混合物是 PC/ABS (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物) 混合物。被稳定的聚合物当然也可以含有循环或再生的聚合物。在本发明混合物的一个优选实施方案中, 聚合物 (P) 另外含有羟基端基、胺端基、羧基端基或羧酸端基, 特别是羧酸端基。

[0108] 本发明还提供混合物 (MP), 其含有:

[0109] a. 至少一种上述混合物 (M), 和

[0110] b. 另外, 至少一种上述聚合物 (P)。

[0111] 在本发明混合物 (MP) 的一个优选实施方案中, 将至少一种混合物 (M) 加入至少一种聚合物 (P) 中的量是 0.01-10 重量%, 优选 0.1-5 重量%, 特别是 0.1-2 重量%, 基于聚合物 (P) 和混合物 (M) 的总量计。

[0112] 将混合物 (M) 引入聚合物 (P) 的操作通常通过混合各组分实现。例如, 混合是通过本领域技术人员公知的方法进行, 这些是通常用于向聚合物提供添加剂的方法。处于固体、液体或溶解形式的混合物 (M) 优选用于改性加聚物或缩聚物。为此, 当它们通过常规方法被引入聚合物时, 混合物 (M) 可以是固体或液体配制剂的形式, 或是粉末。例如, 在这里可以提到混合物 (M) 在挤出步骤、捏合、压延、膜挤出、纤维挤出或吹塑之前或期间与聚合物 (P) 的混合。可以将各组分在引入工艺之前进行混合, 这在溶剂的帮助下或在不使用溶剂的情况下进行。溶剂可以任选地在引入工艺之前除去。用于用添加剂改进或稳定聚合物的其它例子可以参见塑料添加剂手册 (Plastics Additive Handbook), 第 5 版, Hanser Verlag, ISBN1-56990-295-X。含有添加剂的聚合物可以例如是造粒材料、丸料、粉末、膜或纤维的形式。

[0113] 含有混合物 (M) 的聚合物模制品是通过本领域技术人员公知的方法生产。特别是, 聚合物模制品可以经由挤出或共挤出、化合、造粒材料或丸料的加工、注塑、吹塑或捏合生产。优选的是经由挤出或共挤出加工以得到膜 (参见 Saechtling Kunststoff Taschenbuch [塑料手册], 第 28 版, Karl Oberbach, 2001)。

[0114] 聚合物或聚合物模制品可以另外含有至少一种其它的通常可商购的添加剂, 优选选自: 着色剂, 抗氧化剂, 其它稳定剂例如位阻胺光稳定剂 (HALS), UV 吸收剂, 镍淬灭剂, 金属钝化剂, 增强材料和填料, 防雾剂, 杀微生物剂, 酸清除剂, 抗静电剂, 用于长波 IR 辐射的 IR 吸收剂, 抗粘连剂例如 SiO_2 , 光散射剂例如 MgO 或 TiO_2 , 以及无机或有机的反射剂 (例如铝片)。同样可以使用其它的不在混合物 (M) 范围内的扩链剂或水解稳定剂。

[0115] 本发明还提供上述混合物 (M) 的用途, 其中它们作为稳定剂用于上述聚合物 (P), 特别是提供用于在分子量损失和 / 或水解方面起稳定作用的用途。

[0116] 本发明还提供一种稳定聚合物 (P) 的方法, 特别是对于分子量损失和 / 或水解方面的稳定, 其中将有效量的混合物 (M) 加入聚合物 (P)。优选的是, 加入聚合物 (P) 中的所述 (M) 的量是 0.01-10 重量%, 基于聚合物 (P) 和的混合物 (M) 的总量计。为了本发明稳定方法的目的, 将上述添加剂另外加入聚合物 (P) 中。

[0117] 本发明提供对聚合物具有稳定效果的混合物 (M), 其中它们减少了聚合物的降解和缓解了聚合物的水解, 特别是在它们的加工期间。

[0118] 以下实施例进一步解释本发明, 但是不限制本发明的范围。

实施例:

[0119] 用于生产双轴取向膜的具有特性粘数 69ml/g 的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 是购自 Mitsubishi Polyester Film GmbH, Wiesbaden。PET 具有低浓度的羧基端基 (约 21mmol/kg)。酸值是通过在由氯仿 / 甲酚制成的溶剂混合物滴定相应的 PET 溶液得到的。

[0120] 将添加剂在各种浓度下在 260°C 的温度下与 PET 一起挤出。然后将所得的膜暴露于升高的温度 (110°C) 和高湿度 (100%) 下, 并储存 2 天或 5 天。聚合物的降解是通过检测在储存之前和之后特性粘数 (IV) 和 / 或在 PET 中的酸端基的浓度测定的。IV 的检测 (单位是 mg/l) 是通过使用微型 Ubbelohde 毛细管粘度计进行的, 其中使用苯酚和邻二氯苯的 1:1 混合物作为溶剂。

[0121] 所用的 PBT 基体含有特性粘数为 118ml/g 且酸值为约 25mmol/kg 的 **Ultradur®** B4520 (BASF SE)。共挤出是用于将添加剂加入 PBT 中, 并且制备模制品以进行拉伸试验。特性粘数和酸端基是用部分试样在储存之前和在 110°C 和 100% 湿度下储存之后检测的。

[0122] 除非另有说明, 所用的参比样品 (Ref.) 含有相应的聚合物, 例如 PET 或 PBT, 其进行挤出, 但不含水解稳定剂或扩链剂。

[0123] 对比实施例 1: Joncryl 产品

[0124] 此实施例使用两种 Joncryl:

[0125] **Joncryl®** ADR4368 (苯乙烯 / 丙烯酸酯共聚物, $M_w = 6800\text{g/mol}$, $EEW = 285\text{g/mol}$)

[0126] **Joncryl®** ADR4300 (苯乙烯 / 丙烯酸酯共聚物, $M_w = 5500\text{g/mol}$, $EEW = 445\text{g/mol}$)

[0127] 表 1.1 比较了与参比样品 (Ref.) 相比的特性粘度和酸端基浓度。

[0128] 表 1.1

[0129]

聚合物 基体	Joncryl [重量%]	IV [ml/g]		COOH [mmol/kg]		
		0	2 天	0	2 天	5 天
PET	参比	69	53	25	43	92
PET	0.2% ADR4300	71	60	24	42	90
PET	0.4% ADR4300	78	62	21	38	82
PET	0.2% ADR4368	78	58	23	39	88
PBT	参比	118	92	29	47	110
PBT	0.2% ADR4300	120	93	25	38	72
PBT	0.4% ADR4300	130	104	23	35	68

[0130] 所述 **Joncryl®** 的用量是基于 **Joncryl®** 和聚合物的总量计。酸端基的浓度是基于 **Joncryl®** 和聚合物的总量计。

[0131] **Joncryl®** 产品显著增加了在膜挤出之后的粘度。但是, 如果要避免在加工期间的不利粘度上升, 仅仅能使用低浓度的 **Joncryl®** (例如 0.2 重量%的 **Joncryl®** 4300), 并且这些浓度不能防止在储存期间的酸端基的增加。

[0132] 表 1.2 列出了在膜的储存期间特性粘数的变化。这些数据是与表 1.1 相同的。但是, 所选择的参比 (参比量) 现在是各试样在储存之前的特性粘数。

[0133] 表 1.2

[0134]

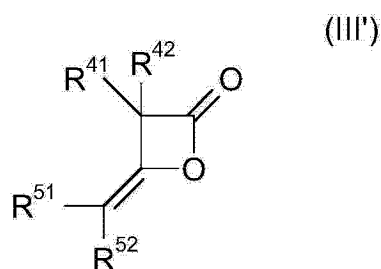
	PET	ADR 4300	ADR 4368
挤出的 PET 膜的 IV [mL/g]	69	78	78
在 110°C/100% 湿度下储存 2 天之后的 Δ IV [%]	- 23	- 21	- 26
PBT 试样的 IV [mL/g]	118	130	-
在 110°C/100% 湿度下储存 2 天之后的 Δ IV [%]	- 22	- 20	-

[0135] 显然单独使用 **Joncryl®** 不能有效地抑制聚合物在储存期间的降解。在所有情况下,特性粘数在储存两天后降低了 20-25%,与不添加 **Joncryl®** 时的聚合物没有区别。

[0136] 本发明实施例 2: 烷基烯酮二聚体 (AKD) 化合物

[0137] 表 2.1 和 2.2 显示用具有式 (III') 的 AKD 来进行聚合物例如 PET 和 PBT 在水解方面的稳定:

[0138]



[0139] 其中

[0140] R^{41} 、 R^{42} 是 H, $(CH_2)_{15}-CH_3$,

[0141] R^{51} 、 R^{52} 是 H, $(CH_2)_{15}-CH_3$,

[0142] 其中式 (III') 表示异构体的混合物,其中 R^{41} 和 R^{42} 以及各自 R^{51} 和 R^{52} 不同时是 H 或 $(CH_2)_{15}-CH_3$ 。

[0143] 表 2.1 比较了单独使用 AKD 的效果。

[0144] 表 2.1

[0145]

聚合物	AKD [重量%]	COOH [mmol/kg]		
		储存之前	两天后	五天后
PET	参比	24	54	150
PET	0.4	21	43	95
PET	0.8	19	45	100
PBT	参比	29	47	110
PBT	0.4	26	43	88
PBT	0.8	25	41	79

[0146] 所述 AKD 的量是基于 AKD 和聚合物的总量计。

[0147] 酸端基的浓度是基于 AKD 和聚合物的总量计。

[0148] AKD 抑制了在储存期间酸端基的增加。但是,特性粘数在挤出期间不会显著增加。

[0149] 表 2.2 比较了单独使用 AKD 以及其与扩链剂 **Joncaryl®** ADR4300 组合使用的效果。显然,水解稳定剂 (H) 和扩链剂 (H) 的组合具有协同效果。

[0150] 表 2.2

AKD [重量%]	Joncaryl ADR 4300 [重量%]	IV [mL/g]		COOH [mmol/kg]		
		0	两天 后	0	两天 后	五天后
参比	参比	118	92	29	47	110
0.4	-	119	99	26	43	88
0.4	0.2	125	104	20	34	65

[0152] 所述 AKD 和 **Joncaryl®** ADR4300 的量是在每种情况下基于 AKD 和 / 或 **Joncaryl®** ADR4300 和聚合物的总量计。

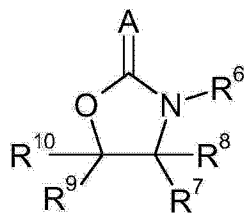
[0153] 酸端基的浓度是基于 AKD 和 / 或 **Joncaryl®** ADR4300 和聚合物的总量计。

[0154] 本发明实施例 3: 噁唑烷酮

[0155] 表 3.1 显示显示了用式 (IV') 的噁唑烷酮在 PBT 中实现的结果:

[0156]

(IV')



[0157] 其中 $A = O$, $R^6 = R^7 = R^8 = R^9 = R^{10} = H$ 。

[0158] 表 3.1

[0159]

2-噁唑烷酮 (IV')[重量%]	IV [mL/g]			COOH [mmol/kg]		
	0	两天后	五天后	0	两天后	五天后
参比	118	92	57	29	47	110
0.4	117	98	64	27	45	89
1.0	-	-	-	29	42	80

[0160] 所述噁唑烷酮的量是基于噁唑烷酮和聚合物的总量计。

[0161] 酸端基的浓度是基于噁唑烷酮和聚合物的总量计。

[0162] 表 3.1 中显示的对于噁唑烷酮在 PBT 中的效果, 即其对于初始粘度以及减少在储存期间酸端基浓度的小效果, 可以与扩链剂 (**Joncaryl®** ADR4300) 的效果协同, 正如在本发明实施例 2 中的 AKD 那样。

[0163] 本发明实施例 4: 单环氧基和单环氧基硅烷化合物

[0164] 表 4.1 和 4.2 显示了 PET 或 PBT 在一种环氧基硅烷、即 3- 环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷存在下挤出的结果, 所述硅烷化合物可以作为 **Geniosil®** GF82 (Wacker Chemie AG) 获得。这些表也包括使用 1,2- 环氧基癸烷作为水解稳定剂的结果。

[0165] 这两种添加剂 (水解稳定剂) 都显著缓解了聚酯在储存期间的降解, 且不会增加初始特性粘数。

[0166] 表 4.1 (PET)

[0167]

添加剂	浓度 [重量%]	COOH [mmol/kg]		
		储存之前	两天后	五天后
参比	-	24	45	107
3-环氧丙氧基-丙基三乙氧基-硅烷	0.2	23	36	74
	1.0	14	22	46
	2.0	12	10	40
参比	-	26	46	114
3-环氧丙氧基-丙基三乙氧基-硅烷(重复以检测可重现性)	1.0	13	23	59
参比	-	24	54	147
1,2-环氧基癸烷	0.8	22	39	98
参比	-	24	43	95
1,2-环氧基癸烷	0.2	25	41	91
	1.0	22	37	82
	2.0	20	34	75

[0168] 所述添加剂的浓度是基于添加剂和聚合物的总量计。

[0169] 酸端基的浓度是基于添加剂和聚合物的总量计。

[0170] 表 4. 2 (PBT)

[0171]

添加剂	浓度 [重量%]	COOH [mmol/kg]		
		储存之前	两天后	五天后
参比	-	29	47	110
3-环氧丙氧基-丙基三乙氧基-硅烷	0.4	17	27	52
	2.0	18	22	40
		IV [mL/g]		
参比	-	118	92	57
3-环氧丙氧基-丙基三乙氧基-硅烷	0.4	118	102	73

[0172] 所述添加剂的浓度是基于添加剂和聚合物的总量计。

[0173] 酸端基的浓度是基于添加剂和聚合物的总量计。

[0174] 也可以将添加剂以母料的形式加入,从而获得在最终产物中作为水解稳定剂的有利效果。为此,第一步是制备母料,其中在约 800g 的 PBT 中挤出水解稳定剂,所述水解稳定剂的量是为了提供经由与酸端基(约 30mmol/kg)反应以完全稳定 5kg 的已挤出的 PBT 所必需的量。

[0175] 在母料中的酸端基浓度是在储存之前和在 110°C 和 100%湿度下储存两天后检测的。

[0176] 然后将母料在第二步中在 PBT(原料的总量是 5kg)中再次挤出。在最终产物中的酸端基浓度也是在储存之前和在 110°C 和 100%湿度下储存两天后检测的。表 4.3 列出以下结果:

[0177] 表 4.3(PBT 母料和最终产物)

[0178]

添加剂	母料 COOH [mg/kg]		最终产物 COOH [mmol/kg]	
	储存之前	两天后	储存之前	两天后
参比	-	-	27	42
3-环氧丙氧基丙基三 乙氧基硅烷	15	12	21	30
1,2-环氧基癸烷	14	10	22	31
双酚 A 二缩水甘油醚	17	18	22	33

[0179] 所述添加剂的浓度是基于添加剂和聚合物的总量计。

[0180] 酸端基的浓度是基于添加剂和聚合物的总量计。

[0181] 单环氧基化合物特别引起在挤出期间初始粘度的极小增加,所以可以有利地与上述本发明实施例 2 和 3 中的扩链剂协同组合使用。

[0182] 表 4.4 比较了单独使用 1,2-环氧基癸烷和其与 **Joncryl®** ADR4300 组合使用时的效果。

[0183] 表 4.4

[0184]

添加剂	浓度 [重量%]	COOH [mmol/kg]		
		储存之前	两天后	五天后
参比	-	24	43	95
1,2-环氧基癸烷	0.2	25	41	91
1,2-环氧基癸烷	0.8	22	37	82
1,2-环氧基癸烷 /Joncaryl® ADR 4300	0.2 / 0.2	23	38	86

[0185] 所述添加剂的浓度是基于添加剂和聚合物的总量计。

[0186] 酸端基的浓度是基于添加剂和聚合物的总量计。