



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102190866 A

(43) 申请公布日 2011. 09. 21

(21) 申请号 201110056832. 1

C08L 67/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 03. 09

C08K 5/29 (2006. 01)

C08K 5/5313 (2006. 01)

(30) 优先权数据

102010053483. 8 2010. 12. 04 DE

10156098. 5 2010. 03. 10 EP

(71) 申请人 朗盛德国有限责任公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 约亨·恩特尔 马蒂亚斯·比恩米勒

沃尔夫冈·万巴赫

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 李丙林 张英

(51) Int. Cl.

C08L 67/00 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

用于在熔融物中防止热降解的包
括 $-N=C=N-$ 的化合物

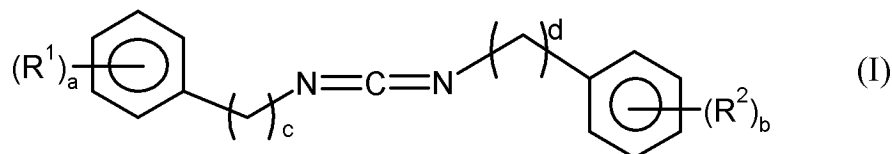
(57) 摘要

本发明涉及用于在熔融物中防止热降解的包
括 $-N=C=N-$ 的化合物。本发明一方面涉及包
括 $-N=C=N-$ 的化合物用于防止或减轻包括金
属二烷基次膦酸盐的聚对苯二甲酸亚烷基酯在熔
融物中的热降解的用途。本发明还涉及使用包
括 $-N=C=N-$ 的多种化合物用于防止或减轻包
括金属二烷基次膦酸盐的聚对苯二甲酸亚烷基酯
熔融物的热降解的方法, 其中, 基于 100 重量份包
括 $-N=C=N-$ 与金属二烷基次膦酸盐的化合物
整体, 使用 0. 03 到 83 重量份包括 $-N=C=N-$ 的
化合物, 熔融物在 230℃ 到 330℃ 温度范围内, 并
经受最大 2500 巴的压力。本发明使包括金属二烷
基次膦酸盐的聚对苯二甲酸亚烷基酯熔融物是稳
定的、或完全防止热降解。

1. 包括 $-N=C=N-$ 的多种化合物用于防止或减轻包括金属二烷基次膦酸盐的聚对苯二甲酸亚烷基酯在熔融物中的热降解的用途。

2. 根据权利要求 1 所述的用途,其特征在于,将包括 $-N=C=N-$ 的这些化合物用在与双[二烷基次膦酸]锌或三[二烷基次膦酸]铝的一个物质混合物中,其中烷基是一个 C_1-C_{10} -烷基部分,优选 C_2-C_6 -烷基部分,特别是优选乙基。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途,其特征在于,所使用的包括 $-N=C=N-$ 的化合物包括具有以下通式 (I)、(II)、或 (III) 的多种化合物

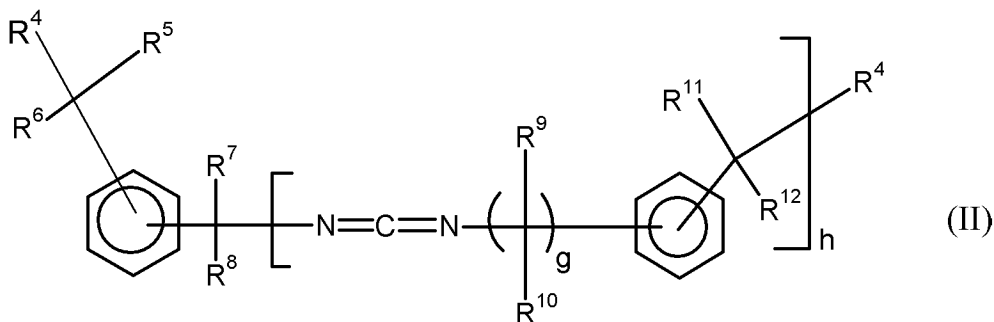


其中

R^1 与 R^2 互相独立地是氢或一个 C_1-C_{10} -烷基部分、 C_6-C_{12} -芳基部分、 C_7-C_{13} -芳烷基部分、或 C_7-C_{13} -烷芳基部分,

a 与 b 互相独立地是从 1 到 5 的一个整数,并且

c 与 d 互相独立地是从 0 到 10 的一个整数;



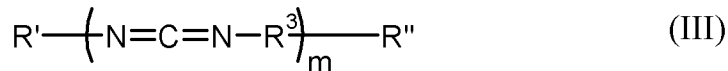
其中

R^4 为 NCO ,

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 互相独立地是氢或在这些系列 C_1-C_{10} -烷基、 C_6-C_{12} -芳基、 C_7-C_{13} -芳烷基、以及 C_7-C_{13} -烷芳基中的一个部分,

g 是从 0 到 5 的一个整数,

h 是从 1 到 100 的一个整数;



其中,在式 (III) 中

m 为从 1 至 5000 的一个整数,优选从 2 至 500 的一个整数,

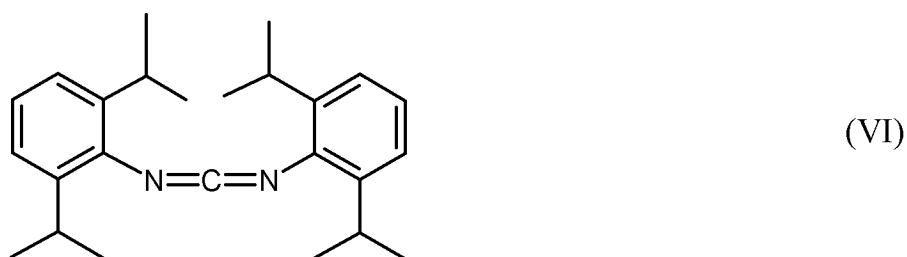
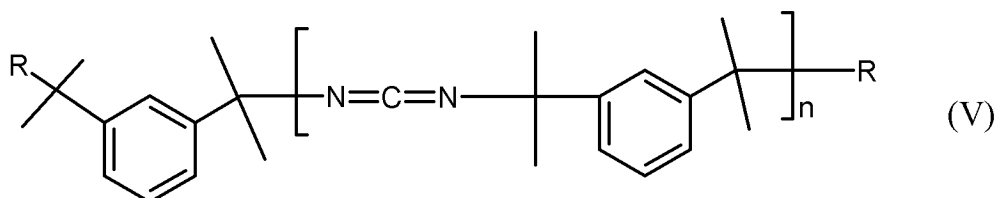
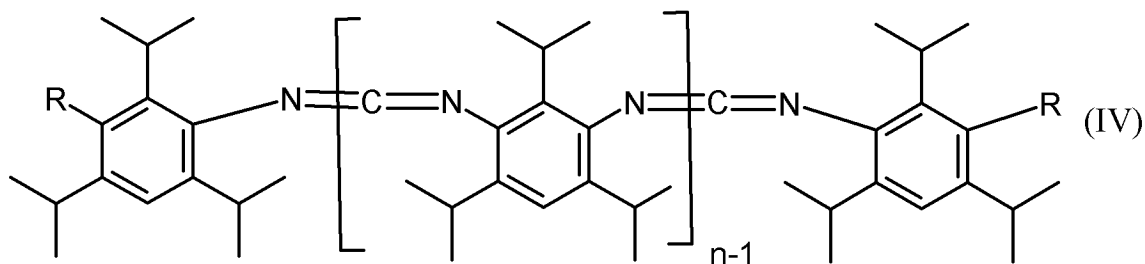
R^3 是一个芳基部分或对应地 4,4'-亚甲基二(2,6-二烷基苯基)部分,该部分在相对于携带该 $-N=C=N-$ 基团的芳香碳原子的至少一个邻位、优选在两个邻位携带具有至少 2 个碳原子的脂肪族的和 / 或脂环族的取代基、优选具有至少 3 个碳原子的支链的或环的脂肪族的部分,

R' 是芳基、芳烷基或 $R-NCO$,

R'' 是 $-N=C=N-$ 芳基、 $-N=C=N-$ 芳烷基、或 $-NCO$ 。

4. 根据权利要求 1 至 3 所述的用途,其特征在于,所使用的包括 $-N=C=N-$ 的化合物

包括具有以下式 (IV) 至 (VI) 的多种化合物



其中 $R = \text{NCO}$

其中

n 是从 1 到 200 的一个整数。

5. 根据权利要求 4 所述的用途,其特征在于,所使用的包括 $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ 的化合物包括具有式 (IV) 的多种化合物与三[二乙基次膦酸]铝的组合。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的用途,其特征在于,所使用的碳二亚胺还包括多种聚合物,这些聚合物包括 $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$,并且它们是经由与涉及的单体的自由基聚合可获得的,这些单体包含一个双键并且它们包括至少一个 $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ 基团。

7. 根据权利要求 3 所述的用途,其特征在于,这些聚对苯二甲酸亚烷基酯是与以下物质使用

具有式 (I) 的多种化合物与双[二烷基次膦酸]锌,优选双[二乙基次膦酸]锌,或与具有式 (I) 的多种化合物与三[二烷基次膦酸]铝,优选三[二乙基次膦酸]铝,或与具有式 (II) 的多种化合物与双[二烷基次膦酸]锌,优选双[二乙基次膦酸]锌,或与

具有式 (II) 的多种化合物与三[二烷基次膦酸]铝,优选三[二乙基次膦酸]铝,或与

具有式 (III) 的多种化合物与双[二烷基次膦酸]锌,优选双[二乙基次膦酸]锌,或与

具有式 (III) 的多种化合物与三[二烷基次膦酸]铝,优选三[二乙基次膦酸]铝。

8. 根据权利要求 4 所述的用途,其特征在于,这些聚对苯二甲酸亚烷基酯是与以下物质使用

具有式 (IV) 的多种化合物与双[二烷基次膦酸]锌,优选双[二乙基次膦酸]锌,或

与

具有式 (IV) 的多种化合物与三 [二烷基次膦酸] 铝, 优选三 [二乙基次膦酸] 铝, 或

与

具有式 (V) 的多种化合物与双 [二烷基次膦酸] 锌, 优选双 [二乙基次膦酸] 锌, 或与
具有式 (V) 的多种化合物与三 [二烷基次膦酸] 铝, 优选三 [二乙基次膦酸] 铝, 或与
具有式 (VI) 的多种化合物与双 [二烷基次膦酸] 锌, 优选双 [二乙基次膦酸] 锌, 或

与

具有式 (VI) 的多种化合物与三 [二烷基次膦酸] 铝, 优选三 [二乙基次膦酸] 铝。

9. 根据权利要求 3 至 8 所述的用途, 其特征在于, 这些化合物 (II) 至 (V) 的这些 -NCO 端基同样互相独立地代表 -NCO 反应产物。

10. 用于防止或减轻包括金属二烷基次膦酸盐的聚对苯二甲酸亚烷基酯熔融物的热降解的方法, 其特征在于, 基于包括 $-N=C=N-$ 与金属二烷基次膦酸盐的化合物的整体的按重量计的 100 份, 使用按重量计从 0.03 到 83 份的包括 $-N=C=N-$ 的化合物, 并且该熔融物是在从 230°C 到 330°C 范围内的温度, 并且经受最大 2500 巴的压力。

11. 根据权利要求 10 所述的方法, 其特征在于, 所涉及的这些熔融物是优选地在配料工序中通过在这些热塑性模制组合物的生产过程中将这些单独的组分进行熔化并且混合来产生的。

12. 根据权利要求 10 所述的方法, 其特征在于, 所涉及的这些熔融物是在热塑性模制组合物的注塑模制、捏合或挤出中的那些熔融物。

用于在熔融物中防止热降解的包括 $-N = C = N-$ 的化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包括 $-N = C = N-$ 的多种化合物用于防止或减轻包括金属二烷基次膦酸盐的聚对苯二甲酸亚烷基酯熔融物的热降解的用途,并且涉及一种使用包括 $-N = C = N-$ 的多种化合物用于防止或减轻包括金属二烷基次膦酸盐的聚对苯二甲酸亚烷基酯熔融物的热降解的方法。

背景技术

[0002] EP 1400549A1 描述了用于基于一种磷-金属盐(具体而言当该金属是铝时)的聚酯类的聚合催化剂,并且这给出具有改进的热稳定性并且在熔融过程期间具有抑制该相同物热降解的聚酯薄膜。

[0003] EP 1719790A1 还描述了用于基于一种由一种铝化合物以及一种磷化合物(它优选具有一个酚基)制成的混合物的聚酯类的缩聚作用催化剂。然而,如在 EP 1400549A1 中,为了增加该聚酯在它的进一步处理期间的热稳定性,必须在该缩聚作用过程之后使该催化剂灭活(例如通过使用磷化合物)。

[0004] EP 1818352A1 通过在聚对苯二甲酸亚烷基酯树脂中使用羧基端基团而实现热稳定性。如在以上引述的现有技术中所说明的,额外的改进是通过添加苯酚化合物类而获得的。

[0005] US 2006/0293491A1 描述了一种方法,该方法用于通过将一种具有至少一个酚基的一种酰化的化合物与一种芳香族羧酸进行反应来改进聚酯类的热稳定性,其中在聚酯的一种固相聚合方法的背景下通过微波进行辐射。

[0006] DE-A-19920276 披露了由一种聚对苯二甲酸烷基酯制成的热塑性模制组合物并且还有一种由至少一种磷化合物以及至少一种稳定剂化合物制成的混合物,其中一些包括一种 $-N = C = N-$ 单位。

[0007] EP-A 1522551 要求了低堆密度的包含磷的阻燃剂团聚体,它们包括由次膦酸盐类和/或二次膦酸盐类和/或这些的聚合物制成的凝聚物和/或初级颗粒,并且它们在一种助剂的帮助下粘合,并且还要求了一种用于生产所述包含磷的阻燃剂团聚体的方法、以及这些作为阻燃剂在聚合物中的用途。

[0008] 现有技术的这些方法的一个缺点是将这些在聚合反应阶段过程中最初抑制了热降解的物质额外灭活。结果是,用于抑制热降解的物质在该聚酯的处理过程中不再是可供使用的,其中同样使用高温和可任选的高压。

发明内容

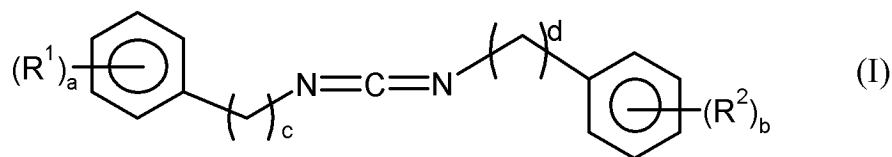
[0009] 本发明涉及包括 $-N = C = N-$ 的多种化合物用于防止或减轻包括金属二烷基次膦酸盐的聚对苯二甲酸亚烷基酯在熔融物中的热降解的用途。

[0010] 优选地,将包括 $-N = C = N-$ 的这些化合物用在与双[二烷基次膦酸]锌或三[二烷基次膦酸]铝的一个物质混合物中,其中烷基是一个 C_1-C_{10} -烷基部分,优选 C_2-C_6 -烷基

部分,特别是优选乙基。

[0011] 优选地,所使用的包括 $-N=C=N-$ 的化合物包括具有以下通式 (I)、(II)、或 (III) 的多种化合物

[0012]



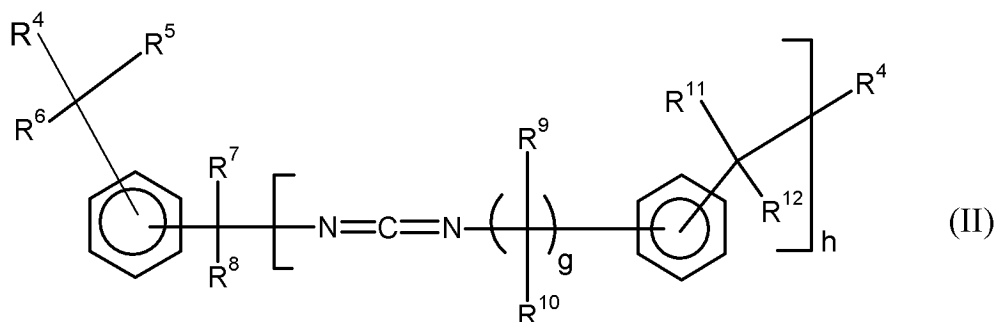
[0013] 其中

[0014] R^1 与 R^2 互相独立地是氢或一个 C_1 - C_{10} -烷基部分、 C_6 - C_{12} -芳基部分、 C_7 - C_{13} -芳烷基部分、或 C_7 - C_{13} 烷芳基部分,

[0015] a 与 b 互相独立地是从 1 到 5 的一个整数,并且

[0016] c 与 d 互相独立地是从 0 到 10 的一个整数;

[0017]



[0018] 其中

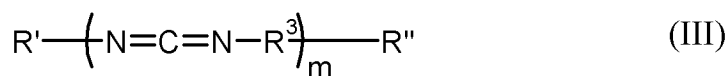
[0019] R^4 为 NCO ,

[0020] R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 互相独立地是氢或在这些系列 C_1 - C_{10} -烷基、 C_6 - C_{12} -芳基、 C_7 - C_{13} -芳烷基、以及 C_7 - C_{13} -烷芳基中的一个部分,

[0021] g 是从 0 到 5 的一个整数,

[0022] h 是从 1 到 100 的一个整数;

[0023]



[0024] 其中,在式 (III) 中

[0025] m 为从 1 至 5000 的一个整数,优选从 2 至 500 的一个整数,

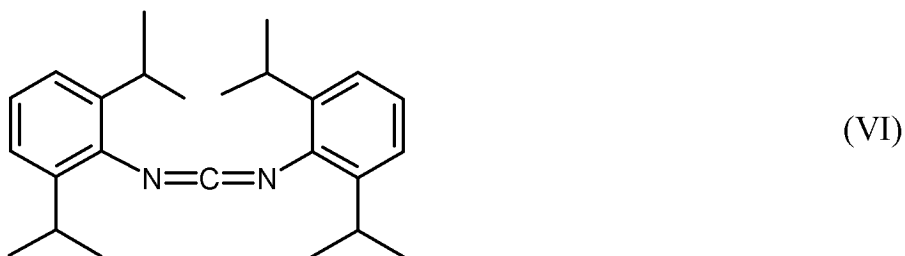
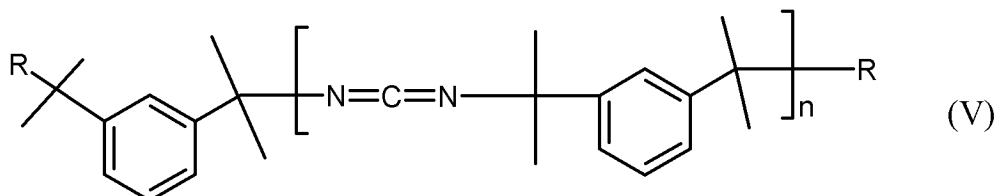
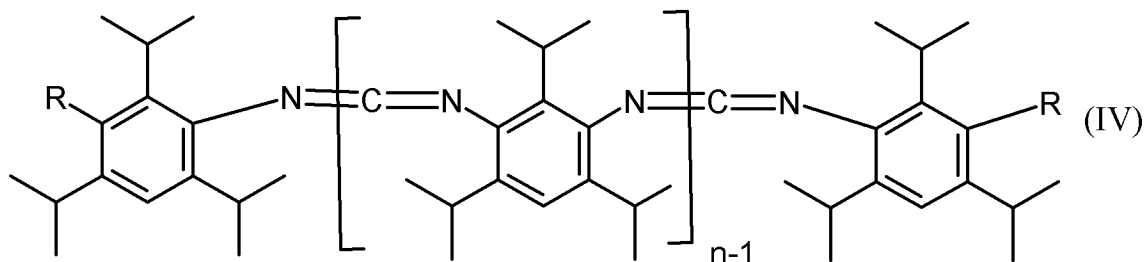
[0026] R^3 是一个芳基部分或对应地 4,4'-亚甲基二(2,6-二烷基苯基)部分,该部分在相对于携带该 $-N=C=N-$ 基团的芳香碳原子的至少一个邻位、优选在两个邻位携带具有至少 2 个碳原子的脂肪族的和 / 或脂环族的取代基、优选具有至少 3 个碳原子的支链的或环的脂肪族的部分,

[0027] R' 是芳基、芳烷基或 $R\text{---NCO}$,

[0028] R'' 是 $-N=C=N-$ 芳基、 $-N=C=N-$ 芳烷基、或 ---NCO 。

[0029] 优选地,所使用的包括 $-N=C=N-$ 的化合物包括具有以下式 (IV) 至 (VI) 的多种化合物

[0030]



[0031] 其中 R = NCO

[0032] 其中

[0033] n 是从 1 到 200 的一个整数。

[0034] 优选地,所使用的包括 $-N=C=N-$ 的化合物包括具有式 (IV) 的多种化合物与三[二乙基次膦酸]铝的组合。[0035] 优选地,所使用的碳二亚胺还包括多种聚合物,这些聚合物包括 $-N=C=N-$, 并且它们是经由与涉及的单体的自由基聚合可获得的,这些单体包含一个双键并且它们包括至少一个 $-N=C=N-$ 基团。

[0036] 优选地,这些聚对苯二甲酸亚烷基酯是与以下物质使用

[0037] 具有式 (I) 的多种化合物与双[二烷基次膦酸]锌,优选双[二乙基次膦酸]锌,或与

[0038] 具有式 (I) 的多种化合物与三[二烷基次膦酸]铝,优选三[二乙基次膦酸]铝,或与

[0039] 具有式 (II) 的多种化合物与双[二烷基次膦酸]锌,优选双[二乙基次膦酸]锌,或与

[0040] 具有式 (II) 的多种化合物与三[二烷基次膦酸]铝,优选三[二乙基次膦酸]铝,或与

[0041] 具有式 (III) 的多种化合物与双[二烷基次膦酸]锌,优选双[二乙基次膦酸]锌,或与

[0042] 具有式 (III) 的多种化合物与三[二烷基次膦酸]铝,优选三[二乙基次膦酸]铝。

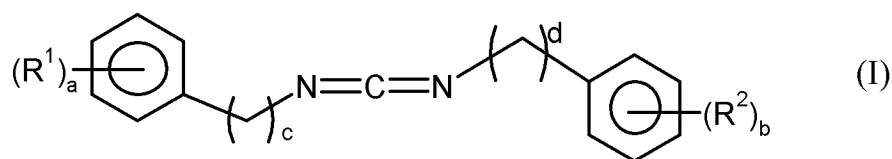
- [0043] 优选地,这些聚对苯二甲酸亚烷基酯是与以下物质使用
- [0044] 具有式 (IV) 的多种化合物与双[二烷基次膦酸]锌,优选双[二乙基次膦酸]锌,或与
- [0045] 具有式 (IV) 的多种化合物与三[二烷基次膦酸]铝,优选三[二乙基次膦酸]铝,或与
- [0046] 具有式 (V) 的多种化合物与双[二烷基次膦酸]锌,优选双[二乙基次膦酸]锌,或与
- [0047] 具有式 (V) 的多种化合物与三[二烷基次膦酸]铝,优选三[二乙基次膦酸]铝,或与
- [0048] 具有式 (VI) 的多种化合物与双[二烷基次膦酸]锌,优选双[二乙基次膦酸]锌,或与
- [0049] 具有式 (VI) 的多种化合物与三[二烷基次膦酸]铝,优选三[二乙基次膦酸]铝。
- [0050] 优选地,这些化合物 (II) 至 (V) 的这些 -NCO 端基同样互相独立地代表 -NCO 反应产物。
- [0051] 本发明还涉及用于防止或减轻包括金属二烷基次膦酸盐的聚对苯二甲酸亚烷基酯熔融物的热降解的方法,其特征在于,基于包括 $-N=C=N-$ 与金属二烷基次膦酸盐的化合物的整体的按重量计的 100 份,使用按重量计从 0.03 到 83 份的包括 $-N=C=N-$ 的化合物,并且该熔融物是在从 230°C 到 330°C 范围内的温度,并且经受最大 2500 巴的压力。
- [0052] 优选地,所涉及的这些熔融物是优选地在配料工序中通过在这些热塑性模制组合物的生产过程中将这些单独的组分进行熔化并且混合来产生的。
- [0053] 优选地,所涉及的这些熔融物是在热塑性模制组合物的注塑模制、捏合或挤出中的那些熔融物。
- [0054] 本发明使包括金属二烷基次膦酸盐的聚对苯二甲酸亚烷基酯熔融物就这些熔融物的热降解而言是稳定的、或的确完全防止热降解,这样使得包括金属二烷基次膦酸盐的聚对苯二甲酸亚烷基酯熔融物不仅经得起生产工艺(混合)而且经得起下一工序(例如注塑模制)并且不遭受任何、或至少遭受显著降低的热降解。

具体实施方式

- [0055] 于是本申请的目的在于使包括金属二烷基次膦酸盐的聚对苯二甲酸亚烷基酯熔融物就这些熔融物的热降解而言是稳定的、或的确完全防止热降解,这样使得包括金属二烷基次膦酸盐的聚对苯二甲酸亚烷基酯熔融物不仅经得起生产工艺(混合)而且经得起下一工序(例如注塑模制)并且不遭受任何、或至少遭受显著降低的热降解。
- [0056] 该目标的实现是通过,并且本发明提供了,包括 $-N=C=N-$ 的多种化合物用于防止或减轻包括金属二烷基次膦酸盐的聚对苯二甲酸亚烷基酯熔融物的热降解的用途。
- [0057] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯是聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 和聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)。依照本发明,特别优选地是使用包括 $-N=C=N-$ 的多种化合物用于防止或减轻各自包括金属二烷基次膦酸盐的 PET 熔融物和 PBT 熔融物的热降解。具体而言将包括 $-N=C=N-$ 的多种化合物用于防止或减轻包括金属二烷基次膦酸盐的 PBT 熔融物的热降解。
- [0058] 将要优选的根据本发明使用的包括 $-N=C=N-$ 的多种化合物是具有通式 (I)、

(II) 或 (III) 的化合物

[0059]



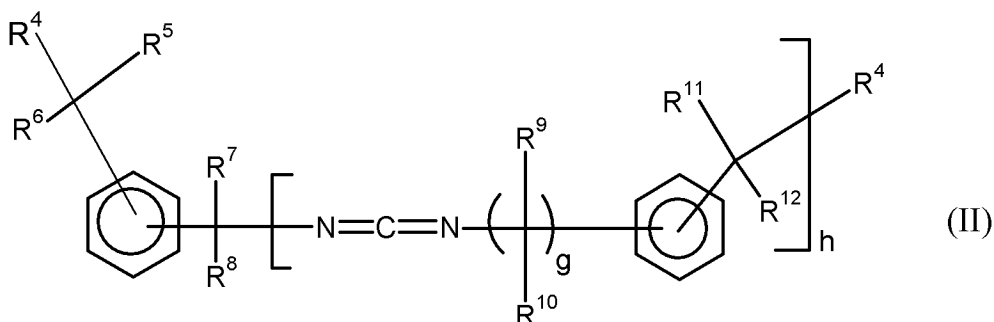
[0060] 其中

[0061] R^1 与 R^2 互相独立地是氢或一个 C_1 - C_{10} -烷基部分、 C_6 - C_{12} -芳基部分、 C_7 - C_{13} -芳烷基部分、或 C_7 - C_{13} -烷芳基部分，

[0062] a 与 b 互相独立地是从 1 到 5 的一个整数，并且

[0063] c 与 d 互相独立地是从 0 到 10 的一个整数；

[0064]



[0065] 其中

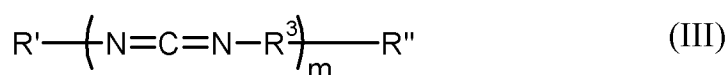
[0066] R^4 为 NCO ，

[0067] R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 互相独立地是氢或在这些系列 C_1 - C_{10} -烷基、 C_6 - C_{12} -芳基、 C_7 - C_{13} -芳烷基、以及 C_7 - C_{13} -烷芳基中的一个部分，

[0068] g 是从 0 到 5 的一个整数，

[0069] h 是从 1 到 100 的一个整数；

[0070]



[0071] 其中，在式 (III) 中

[0072] m 为从 1 至 5000 的一个整数，优选从 2 至 500 的一个整数，

[0073] R^3 是一个芳基部分或对应地 4,4'-亚甲基二(2,6-二烷基苯基)部分，该部分在相对于携带该 $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -基团的芳香碳原子的至少一个邻位、优选在两个邻位携带具有至少 2 个碳原子的脂肪族的和 / 或脂环族的取代基、优选具有至少 3 个碳原子的支链的或环的脂肪族的部分，

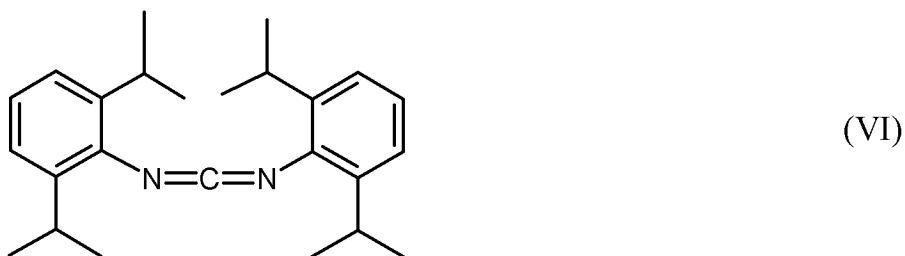
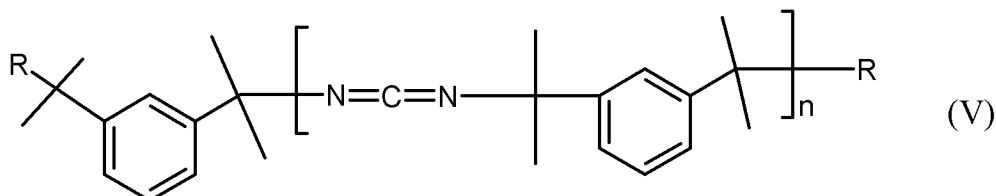
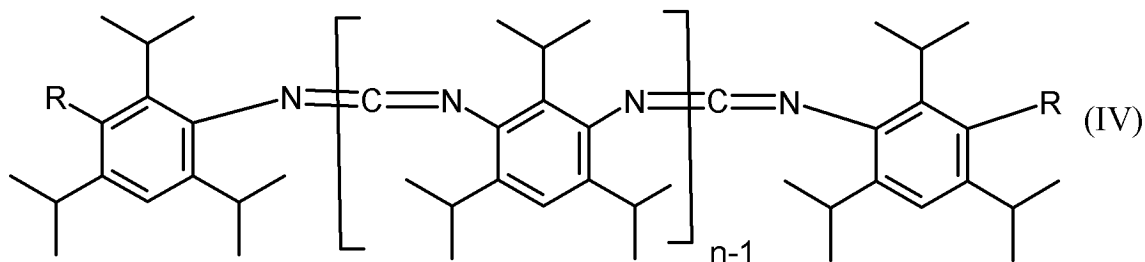
[0074] R' 是芳基、芳烷基或 R-NCO ，

[0075] R'' 是 $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -芳基、 $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -芳烷基、或 NCO 。

[0076] 根据本发明，该术语包括 $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -的多种化合物还包含包括 $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -的多种聚合物，它们是经由与涉及的多个单体的自由基聚合而获得，这些单体包含一个双键并且它们包括至少一个 $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -基团。

[0077] 特别优选的包括 $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -的多种化合物是具有式 (IV) 至 (VI) 的化合物

[0078]



[0079] 其中 R = NCO

[0080] 其中

[0081] n 是从 1 到 200 的一个整数。

[0082] 在一个可替代的实施方案中,这些化合物 (II) 至 (V) 的这些 -NCO 端基还可以互相独立地代表 NCO 反应产物。

[0083] 在此的这些反应是与醇类反应以给出具有该通式 -NHC00X 的尿烷,其中 -OX 代表一种烷基聚醚多元醇、一种聚酯多元醇、具有从 1 到 20 个碳原子的一种醇或一种聚酯部分,并且

[0084] 与胺类反应以给出具有该通式 -NHCONY 的脲衍生物,其中 -NY 代表具有烷基部分、具有环烷基部分、或具有芳烷基部分的伯胺或仲胺、否则代表氨烷基三烷氧基硅烷,并且还有与缩水甘油醚反应以给出噁唑烷酮。

[0085] 根据本发明,与醇类用于给出尿烷的反应产物是优选的。

[0086] 根据本发明,给予非常特别优选的是包括 -N = C = N- 并且具有式 (IV) 的化合物,其中 R = NCO,并且这些是作为 **Stabaxol®** P 能够从 Rhein Chemie GmbH 获得的。

[0087] 在一个优选的实施方案中,将包括 -N = C = N- 的这些化合物用于包括金属二烷基次膦酸盐的聚对苯二甲酸亚烷基酯熔融物,并且其中该金属二烷基次膦酸盐是三[二烷基次膦酸]铝或双[二烷基次膦酸]锌。本发明因此还提供了一种包括包含 -N = C = N- 的多种化合物的物质混合物、并且该物质混合物包括三[二烷基次膦酸]铝或双[二烷基次膦酸]锌,以及还有包括 -N = C = N- 的这些化合物用于抑制包括三[二烷基次膦酸]铝或包括双[二烷基次膦酸]锌的聚对苯二甲酸亚烷基酯熔融物的热降解的用途。

[0088] 根据本发明,在三[二烷基次膦酸]铝或双[二烷基次膦酸]锌中的烷基是

C₁-C₁₀- 烷基, 优选 C₂-C₆- 烷基, 特别是优选乙基。

[0089] 本发明优选地提供了以下列出的这些物质混合物用于防止或减轻包括金属二烷基次膦酸盐的聚对苯二甲酸亚烷基酯熔融物的热降解的用途, 其中给予优选的是聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 或聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT), 并且给予特别优选的是 PET, 与

[0090] 具有式 (I) 的多种化合物与双 [二烷基次膦酸] 锌, 优选双 [二乙基次膦酸] 锌, 或与

[0091] 具有式 (I) 的多种化合物与三 [二烷基次膦酸] 铝, 优选三 [二乙基次膦酸] 铝, 或与

[0092] 具有式 (II) 的多种化合物与双 [二烷基次膦酸] 锌, 优选双 [二乙基次膦酸] 锌, 或与

[0093] 具有式 (II) 的多种化合物与三 [二烷基次膦酸] 铝, 优选三 [二乙基次膦酸] 铝, 或与

[0094] 具有式 (III) 的多种化合物与双 [二烷基次膦酸] 锌, 优选双 [二乙基次膦酸] 锌, 或与

[0095] 具有式 (III) 的多种化合物与三 [二烷基次膦酸] 铝, 优选三 [二乙基次膦酸] 铝。

[0096] 本发明特别优选地提供了以下列出的这些物质混合物用于防止或减轻包括金属二烷基次膦酸盐的聚对苯二甲酸亚烷基酯熔融物的热降解的用途, 其中给予优选的是聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 或聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT), 并且给予特别优选的是 PET, 与

[0097] 具有式 (IV) 的多种化合物与双 [二烷基次膦酸] 锌, 优选双 [二乙基次膦酸] 锌, 或与

[0098] 具有式 (IV) 的多种化合物与三 [二烷基次膦酸] 铝, 优选三 [二乙基次膦酸] 铝, 或与

[0099] 具有式 (V) 的多种化合物与双 [二烷基次膦酸] 锌, 优选双 [二乙基次膦酸] 锌, 或与

[0100] 具有式 (V) 的多种化合物与三 [二烷基次膦酸] 铝, 优选三 [二乙基次膦酸] 铝, 或与

[0101] 具有式 (VI) 的多种化合物与双 [二烷基次膦酸] 锌, 优选双 [二乙基次膦酸] 锌, 或与

[0102] 具有式 (VI) 的多种化合物与三 [二烷基次膦酸] 铝, 优选三 [二乙基次膦酸] 铝。

[0103] 所使用的包括 $-N = C = N-$ 的这些化合物的量是按重量计的从 0.03 至 83 份, 特别优选按重量计的从 0.79 至 19 份, 并且非常特别优选按重量计的从 1.5 至 15 份, 各自基于包括 $-N = C = N-$ 以及金属二烷基次膦酸盐的化合物的全部的按重量计的 100 份。

[0104] 就热塑性物质在熔融物中的热降解而言, 根据本发明的这些热塑性物质将得以改进, 这些热塑性物质相应地包括

[0105] 按重量计从 1% 至 95% 的聚对苯二甲酸亚烷基酯

[0106] 按重量计从 0.01% 至 5% 的包括 $-N = C = N-$ 的化合物

[0107] 按重量计从 1% 至 35% 的双 [二烷基次膦酸] 锌或三 [二烷基次膦酸] 铝。

[0108] 优选地是就热塑性塑料在熔融物中的热降解而言, 根据本发明的这些热塑性塑料

将得以改进,这些热塑性物质包括

[0109] 按重量计从 5%至 95%的聚对苯二甲酸亚烷基酯

[0110] 按重量计从 0.1%至 3%的包括 $-N = C = N-$ 的化合物

[0111] 按重量计从 5%至 30%的双[二烷基次膦酸]锌或三[二烷基次膦酸]铝。

[0112] 特别优选地是就热塑性塑料在熔融物中的热降解而言,根据本发明的这些热塑性塑料将得以改进,这些热塑性物质包括

[0113] 按重量计从 10%至 92%的聚对苯二甲酸亚烷基酯

[0114] 按重量计从 0.2%至 2%的包括 $-N = C = N-$ 的化合物

[0115] 按重量计从 8.5%至 25%的双[二烷基次膦酸]锌或三[二烷基次膦酸]铝。

[0116] 此外,本发明还提供了用于防止或减轻包括金属二烷基次膦酸盐的聚对苯二甲酸亚烷基酯熔融物的热降解的一种方法。

[0117] 本发明优选地提供了用于防止或减轻包括金属二烷基次膦酸盐的聚对苯二甲酸亚烷基酯熔融物在经由这些单独组分的熔化和混合而生产聚对苯二甲酸亚烷基酯模制组合物过程中(优选在配料工序中)的热降解的一种方法,特别优选使用一种双螺杆挤出机。

[0118] 其中特别优选的是,本发明提供了用于防止或减轻包括金属二烷基次膦酸盐的聚对苯二甲酸亚烷基酯熔融物的热降解的一种方法,并且在注塑模制中、在捏合中、或在挤出中使用聚对苯二甲酸亚烷基酯粒料时使用它们。

[0119] 注塑模制方法的一种特征是将原料(优选以粒料的形式)熔化(塑炼)在一种加热的圆柱形腔中并且以可注射的熔融物的形式在压力下注入一种温度-控制的腔内。一旦该熔融物已冷却(固化的),将该注塑模制脱模。

[0120] 在以下之间进行分配

[0121] 1. 塑炼/熔化

[0122] 2. 注入阶段(装料步骤)

[0123] 3. 保持压力阶段(在结晶期间热收缩的结果)以及

[0124] 4. 脱模。

[0125] 一种注塑机由一种合模单元、注射单元、驱动以及控制系统组成。在该合模单元之内有用于该模子的固定的并且可移动的台板、一个端板、并且还有用于该可移动的模具台板的拉杆和驱动装置。(连接杆(Articulated lever)或液压式合模单元。)

[0126] 一个注射单元包括电子加热圆筒、用于螺杆的驱动(电动机、变速箱)、以及用于该螺杆移动的液压系统、以及注射装置。该注射单元的功能在于将粉末或粒料熔融、并且将它们计量并且注入、并且提供它们的保持压力(由于收缩)。在该螺杆内的该熔融物的逆流问题(泄流)通过止回阀得以解决。

[0127] 在该注塑模具之内,然后将所流入的熔融物分离并且冷却,并且因此制造出所要求的部件。对于此目的通常需要两个模具阀。在该注塑模制工艺中所使用的这些不同的功能系统如下:

[0128] - 进料系统

[0129] - 成型插入物

[0130] - 除气系统

[0131] - 机械装片以及力的吸收

[0132] - 脱模系统和移动的传输件

[0133] - 温度控制。

[0134] 与注塑模制工艺形成对比,该挤出工艺使用在该挤出机之内一种连续模制塑料带条(在这样的情况下一种聚酯),其中该挤出机是一种用于生产模制的热塑性组段的机器。在以下之间进行区分

[0135] 单螺杆挤出机与双螺杆挤出机,以及还有各自的亚类,

[0136] 常规的单螺杆挤出机与传输单螺杆挤出机,

[0137] 反转的双螺杆挤出机与顺转的双螺杆挤出机。

[0138] 挤出系统由挤出机、模口、下游装置、以及挤出吹模装置构成。用于生产型材的挤出系统由以下组成:挤出机、型材模口、校准系统、冷却部分、履带式取材和滚筒式取材、分离装置、以及倾斜槽。

[0139] 根据本发明的用于防止或减轻热塑性模制组合物热降解的方法在从 230℃ 到 330℃、优选从 250℃ 到 300℃ 范围内的熔融温度下操作,并且还任选地处于高达 2500 巴的压力,优选处于高达 2000 巴的压力,特别是处于高达 1500 巴的压力,并且非常特别优选处于高达 750 巴的压力。

[0140] 本发明因此非常特别优选地提供了用于防止或减轻包括金属二烷基次膦酸盐的聚对苯二甲酸亚烷基酯在熔融物中的热降解的一种方法,其特征在于,基于按重量计的 100 份的包括 $-N=C=N-$ 与金属二烷基次膦酸盐的化合物的整体,使用按重量计从 0.03 到 83 份的包括 $-N=C=N-$ 的化合物,并且该熔融物是在从 230℃ 到 330℃ 范围内的温度,并且经受最大 2500 巴的压力。

[0141] 在一个优选的实施方案中,根据本发明有待在熔融物中被保护免于热降解的模制组合物除组分 A) 至 C) 之外,还可以包括 D) 按重量计从 0.001% 到 25%、优选按重量计从 0.01% 到 20% 的氰脲酸三聚氰胺酯和 / 或三聚氰胺聚磷酸盐,其中给予优选的是单独使用氰脲酸三聚氰胺酯。

[0142] 在一个进一步优选的实施方案中,根据本发明有待被处理的模制组合物除组分 A) 到 C) 以及可任选的 D)、或代替的 D) 之外,还可以包括, E) 按重量计从 0.001% 至 70%、优选按重量计从 5% 至 50%、特别优选按重量计从 9% 至 47% 的至少一种填充剂或增强材料。

[0143] 然而,还可以使用由两种或更多种不同填充剂和 / 或增强材料构成的混合物,例如基于滑石、云母、硅酸盐、石英、二氧化钛、硅灰石、高岭土、无定型硅石、碳酸镁、白垩、长石、硫酸钡、玻璃珠粒和 / 或纤维填充剂和 / 或基于碳纤维和 / 或玻璃纤维的增强材料。优选使用基于滑石、云母、硅酸盐、石英、二氧化钛、硅灰石、高岭土、无定形硅石、碳酸镁、白垩、长石、硫酸钡和 / 或玻璃纤维的矿物颗粒填充剂。根据本发明,特别优选使用基于滑石、硅灰石、高岭土和 / 或玻璃纤维的矿物颗粒填充剂。

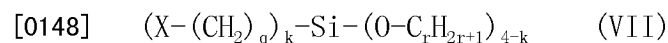
[0144] 另外还特别优选使用针状的矿物填充剂。根据本发明,针状矿物填充剂是具有突出的针状特征的矿物填充剂。可提及的一个例子是针状硅灰石。该矿物的长度与直径之比优选是从 2 : 1 到 35 : 1,特别优选从 3 : 1 到 19 : 1,最优选从 4 : 1 到 12 : 1。本发明的针状矿物的平均颗粒大小优选小于 20 μm ,特别优选小于 15 μm ,而又特别优选小于 10 μm ,这是使用 CILAS 粒度计来测定的。

[0145] 在一个优选的实施方案中,可将填充剂和 / 或增强材料专门进行表面改性,例如

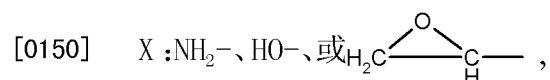
使用一种偶联剂或偶联剂体系（优选基于硅烷）。然而，预处理不是绝对必需的。特别是当使用玻璃纤维时，除硅烷之外还可以使用聚合物分散剂、成膜剂、支化剂和 / 或玻璃纤维加工助剂。

[0146] 根据本发明特别优选的有待使用的玻璃纤维（其纤维直径通常是从 $7\mu\text{m}$ 到 $18\mu\text{m}$ 、优选从 $9\mu\text{m}$ 到 $15\mu\text{m}$ ）是以长丝纤维的形式或以剁碎的或磨碎的玻璃纤维的形式加入的。这些纤维可以装备有一个合适的胶料体系以及一种偶联剂或偶联剂体系（优选基于硅烷）。

[0147] 特别优选的基于硅烷的用于预处理的偶联剂是具有以下通式 (VII) 的硅烷化合物



[0149] 其中，取代基如以下所示：



[0151] q : 从 2 到 10 的一个整数，优选从 3 到 4，

[0152] r : 从 1 到 5 的一个整数，优选从 1 到 2，

[0153] k : 从 1 到 3 的一个整数，优选 1。

[0154] 具体而言，优选的偶联剂是来自下组的硅烷类化合物：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，以及还有含有一个缩水甘油基作为取代基 X 的相应的硅烷类。

[0155] 基于该矿物填充剂，用于对填充剂进行表面涂覆的硅烷化合物的通常的使用量总体为按重量计从 0.05% 到 2%，优选按重量计从 0.25% 到 1.5% 并且特别是按重量计从 0.5% 到 1%。

[0156] 作为进行加工以给出模制组合物或模制品的结果，模制组合物或模制品中的颗粒填充剂的 d_{97} 值或 d_{50} 值可以小于最初使用的填充剂中的值。作为进行加工以给出模制组合物或模制品的结果是模制组合物或模制品中的玻璃纤维的长度分布可以短于最初使用的材料中的那些值。

[0157] 在一个进一步优选的实施方案中，有待被处理的这些模制组合物除组分 A) 到 E) 或代替的 D) 和 / 或 E) 之外，还可以包括，

[0158] F) 按重量计从 0.001% 至 65%，优选按重量计从 0.01% 至 30%，特别按重量计从 0.1% 至 10% 的至少一种添加剂。

[0159] 为了本发明的目的，组分 F) 的添加剂优选地是稳定剂类（具体而言为紫外线稳定剂类、热稳定剂类、 γ 射线稳定剂类、水解稳定剂类）、抗静电剂类、助流剂类、脱模剂类、防火添加剂类、乳化剂类、成核剂类、增塑剂类、润滑剂类、染料类、颜料类、用于增加导电性的添加剂类、增容剂或弹性体改性剂。所提及的添加剂和另外的适合的添加剂通过举例在 Gächter, Müller, Kunststoff-Additive [Plastics Additives], 第三版, Ausgabe, Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1989 以及在 Plastics Additives Handbook, 第五版, Hanser-Verlag, Munich, 2001 中进行了描述。这些添加剂可以单独地或以一种混合物、或以母料的形式进行使用。

[0160] 可以优选使用的稳定剂是位阻酚以及亚磷酸酯、以及还有氢醌、芳香族的仲胺，例

如二苯胺、取代的间苯二酚、水杨酸酯、苯并三唑、二苯甲酮类,以及双酚 A 表氯醇共聚物,例如 CAS 号 25068-38-6 的那些,以及还有这些所述基团的不同取代的代表,以及这些的混合物。

[0161] 可以优选使用的颜料或染料类优选是二氧化钛、硫化锌、群青蓝、氧化铁、碳黑、酞菁、喹吖啶酮、二萘嵌苯、苯胺黑和蒽醌。

[0162] 可使用的成核剂类优选地是苯基次膦酸钠或苯基次膦酸钙、氧化铝、二氧化硅,以及还有优选地滑石。

[0163] 可以使用的润滑剂和脱模剂类优选地是酯蜡、四硬脂酸季戊四醇酯 (PETS),长链的脂肪酸(例如硬脂酸或山嵛酸),以及它们的酯、盐(例如硬脂酸钙或硬脂酸锌)以及还有酰胺衍生物(例如亚乙基二硬脂酰胺)或褐煤蜡(由具有从 28 到 32 个碳原子长度的链的多种直链的饱和羧酸构成的混合物),以及还有低分子量的聚乙烯蜡以及低分子量的聚丙烯蜡,并且在此特别优选地是使用 PETS。

[0164] 可以优选使用的增塑剂是邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二苄酯、邻苯二甲酸丁苄酯、烃油类、以及 N-(正丁基)苯磺酰胺。

[0165] 可以优选地加入的用于增加电导率的添加剂是有传导性的以及其他碳黑、碳纤维、纳米级石墨纤维和纳米级碳纤维、石墨、传导性的聚合物、金属纤维、以及还有其他常规的用于增加电导率的添加剂类。其中可以特别优选使用的纳米纤维是称为“单壁碳纳米管”或“多壁碳纳米管”的那些(例如购自 Hyperion Catalysis)。

[0166] 所使用的增容剂优选的是具有极性基团的热塑性聚合物类。

[0167] 根据本发明,所用的聚合物类因此为含有以下的那些

[0168] F.1 乙烯基芳香族单体,

[0169] F.2 至少一种单体,该单体选自下组: C_2-C_{12} -烷基的甲基丙烯酸酯类、 C_2-C_{12} -烷基的丙烯酸酯类、甲基丙烯腈类、以及丙烯腈类,以及

[0170] F.3 含有二羧酸酐的 α , β -不饱和的组分。

[0171] 优选地作为组分 F.1、F.2 以及 F.3 使用所提及的单体的三聚物。因此,优选使用苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐的三聚物。特别地,这些所述三聚物有助于机械性能上的改进,如拉伸强度和断裂时的拉伸应变。在三聚物中的马来酸酐的量可以在很大程度上变化。该量优选为从 0.2mol% 至 5mol%。给予特别优选的是在 0.5% 与 1.5mol% 之间的量。在所述范围内,实现了与拉伸强度和断裂时的拉伸应变相关的特别好的机械性能。

[0172] 可按已知的方法生产三聚物。在一种合适的方法中,将三聚物的单体组分,例如苯乙烯、马来酸酐或丙烯腈溶解在合适的溶剂(例如甲基乙基酮 (MEK))中。向所述溶液中加入一种或(可任选的)多种化学引发剂。合适的引发剂的实例为过氧化物类。然后,使该混合物在升高的温度下聚合数小时。然后,以一种本身已知的方式将溶剂和未反应的单体去除。

[0173] 在三聚物中的组分 F.1(乙烯基芳香族单体)与组分 F.2(例如丙烯腈单体)的比例优选为从 80 : 20 至 50 : 50。

[0174] 苯乙烯作为乙烯基芳香族单体 F.1 是特别优选的。

[0175] 丙烯腈对于组分 F.2 是特别优选适合的。

[0176] 马来酸酐作为组分 F.3 是特别优选适合的。

[0177] EP-A 0785234(=US 5756576)和EP-A 0202214(=US 4713415)描述了根据本发明可使用的增容剂的实例。根据本发明特别优选的是在EP-A0785234中提及的聚合物。

[0178] 这些增容剂可单独地或以任何所希望的与另一种的混合物的形式存在。

[0179] 另一种特别优选作为增容剂的物质是含有 1mol% 的马来酸酐的、苯乙烯和丙烯腈按重量比为 2.1 : 1 的三聚物,或否则为乙烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、以及甲基丙烯酸酯的三聚物,例如CAS号308079-07-4的那些。

[0180] 当模制组合物包括接枝聚合物时专门使用增容剂类。

[0181] 可以使用的阻燃剂或防火添加剂是可商购的含有增效剂的卤素化合物、或是可商购的氮化合物,或除了组分C)外,还可以单独地或以混合物的形式使用有机或无机磷化合物。还有可能使用矿物阻燃添加剂,诸如氢氧化镁或Ca Mg碳酸盐水合物(例如,DE-A 4236122(=CA 2109024A1))。还有可能使用脂肪族或芳香族磺酸的盐类。可以提及的含卤的、特别是溴化的和氯化的化合物的例子是:亚乙基-1,2-双四溴邻苯二甲酰亚胺、环氧化的四溴双酚A树脂、四溴双酚A低聚碳酸酯、四氯双酚A低聚碳酸酯、五溴聚丙烯酸酯、溴化的聚苯乙烯以及十溴二苯醚。适合的多种有机磷化合物的实例是根据WO-A 98/17720A(=US 6538024)的磷化合物,例如磷酸三苯酯(TPP)、间苯二酚双(磷酸二苯酯)(RDP)以及由此衍生的低聚物类,以及还有双酚A双(磷酸二苯酯)(BDP)以及由此衍生的低聚物类,以及此外有机和无机磷酸衍生物类及其盐类,无机次磷酸衍生物及不同于组分C)的可任选的有机次磷酸衍生物类及其盐类,特别是不同于组分C)的金属二烷基次膦酸盐类,其中组分C)是三[二烷基次膦酸]铝或双[二烷基次膦酸]锌。此外,红磷、亚磷酸酯、次磷酸盐、氧化膦、磷腈、焦磷酸三聚氰胺以及这些的混合物是此外的可能的阻燃剂或防火添加剂类。可以使用的氮化合物类是来自下组的那些,该组是:尿囊素衍生物、氰尿酸衍生物、双氰胺衍生物、甘脲衍生物、胍衍生物、铵衍生物以及三聚氰胺衍生物,优选尿囊素、苯基胍胺、甘脲、三聚氰胺的缩合物,例如,蜜勒胺、蜜白胺或氰尿酸胺(melom),以及对应地具有更高缩合程度的这种类型的化合物以及三聚氰胺与其他酸,除了与氰尿酸(氰脲酸三聚氰胺酯)、以及与多磷酸(聚磷酸三聚氰胺)的加合物。适合的协同剂的例子是锑化合物,特别是三氧化二锑、锑酸钠和五氧化二锑,锌化合物,例如硼酸锌、氧化锌、磷酸锌、锡酸锌以及硫化锌,锡化合物,例如锡酸锡和硼酸锡,以及还有镁化合物,例如,氧化镁、碳酸镁和硼酸镁。作为碳化剂已知的这些材料也可以添加至阻燃剂中,例子是苯酚-甲醛树脂类、聚碳酸酯类、聚苯醚类、聚酰亚胺类、聚砜类、聚醚砜类、聚苯硫醚类、和聚醚酮类,以及还有防滴剂,例如四氟乙烯聚合物类。

[0182] 根据本发明可任选地作为添加剂使用的弹性体改性剂包括一种或多种具有以下接枝聚合物:

[0183] F.4按重量计从5%至95%、优选按重量计从30%至90%的至少一种乙烯基单体,

[0184] F.5按重量计从95%至5%、优选按重量计从70%至10%的一种或多种接枝基体,这些基体的玻璃化转变温度为 $< 10^{\circ}\text{C}$,优选 $< 0^{\circ}\text{C}$,特别优选 $< -20^{\circ}\text{C}$ 。

[0185] 接枝基体F.5的中值粒径(d_{50} 值)总体上为从 $0.05\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$,优选为从 $0.1\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$,特别优选为 $0.2\mu\text{m}$ 至 $1\mu\text{m}$ 。

[0186] 单体F.4优选是由以下各项构成的混合物

[0187] F.4.1按重量计从50%至99%的乙烯基芳香族类和/或环取代的乙烯基芳香族

类（诸如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对氯苯乙烯）和 / 或 C_1 - C_8 -烷基的甲基丙烯酸酯类（例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯），以及

[0188] F. 4. 2 按重量计从 1% 至 50% 的丙烯腈类（不饱和腈类，诸如丙烯腈和甲基丙烯腈）和 / 或 (C_1 - C_8)-烷基的（甲基）丙烯酸酯类（例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯）和 / 或不饱和羧酸类（例如马来酸酐类和 N-苯基马来酰亚胺）的衍生物（例如酸酐类和酰亚胺类）。

[0189] 优选的单体 F. 4. 1 选自以下单体中的至少一种：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯，并且优选的单体 F. 4. 2 选自以下单体中的至少一种：丙烯腈、马来酸酐、甲基丙烯酸缩水甘油酯以及甲基丙烯酸甲酯。

[0190] 特别优选的单体是 F. 4. 1 苯乙烯以及 F. 4. 2 丙烯腈。

[0191] 对于有待在弹性体改性剂中使用的接枝聚合物，合适的接枝基体 F. 5 的实例是二烯基橡胶、EP(D)M 橡胶（即基于乙烯 / 丙烯的橡胶），以及若适当的话，二烯、丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶、氯丁二烯橡胶以及乙烯乙酸乙烯酯橡胶。

[0192] 优选的接枝基体 F. 5 是二烯基橡胶类（例如，基于丁二烯、异戊二烯等）或二烯基橡胶类的混合物，或是二烯基橡胶类的共聚物，或它们与进一步可共聚的单体（例如根据 F. 4. 1 和 F. 4. 2）的混合物，其条件是组分 F. 5 的玻璃化转变温度为 $< 10^{\circ}\text{C}$ 、优选 $< 0^{\circ}\text{C}$ ，特别优选 $< -10^{\circ}\text{C}$ 。

[0193] 特别优选的接枝基体 F. 5 的例子为 ABS 聚合物（乳液、本体和悬浮 ABS），作为举例，描述于 DE-A 2035390 (= US-A 3644574) 或在 DE-A 2248242 (= GB-A 1409275) 中，或 Ullmann, *Enzyklopädie der Technischen Chemie* [Encyclopaedia of Industrial Chemistry], Vol. 19 (1980), pp. 280 et seq 中。接枝基体 F. 5 的凝胶含量优选是按重量计至少 30%、特别优选按重量计至少 40%（在甲苯中测量）。

[0194] 这些弹性体改性剂或接枝共聚物是通过自由基聚合反应来制备的，例如通过乳液、悬浮液、溶液或本体聚合反应，优选通过乳液或本体聚合反应。

[0195] 其他特别合适的接枝橡胶还有 ABS 聚合物，它们是根据 US-A 4937285 使用由有机氢过氧化物以及抗坏血酸组成的引发剂系统通过氧化还原引发来制备的。

[0196] 由于已知在接枝反应过程中，接枝单体不必完全接枝到接枝基体上，在接枝基体的存在下通过接枝单体的（共）聚合所获得的并且在操作过程中伴随产生的产物，也是根据本发明的接枝聚合物 B）。

[0197] 合适的丙烯酸酯橡胶是基于接枝基体 F. 5，这些接枝基体优选是由丙烯酸烷基酯类、如果适当时与基于 F. 5 高达按重量计 40% 的其他可聚合的烯键式不饱和单体组成的聚合物。在优选的可聚合丙烯酸酯类之中的是 C_1 - C_8 -烷基酯类，诸如甲基、乙基、丁基、正辛基以及 2-乙基己基酯类；卤烷基酯类，优选卤- C_1 - C_8 -烷基酯类，诸如丙烯酸氯乙酯，缩水甘油酯以及还有这些单体的混合物。

[0198] 为了交联，可以将具有多于一个可聚合双键的单体进行共聚合。交联单体的优选实例是具有从 3 个至 8 个碳原子的不饱和一元羧酸类的酯类，以及具有从 3 个至 12 个碳原子的不饱和一元醇的、或具有从 2 个至 4 个 OH 基团以及从 2 个至 20 个碳原子的饱和的多元醇的酯类，例如二甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸烯丙酯；多不饱和的杂环化合物，例如氰尿酸三乙烯酯和三烯丙酯；多官能化乙烯基化合物，诸如二-和三-乙烯基苯；以及还

有磷酸三烯丙酯和邻苯二甲酸二烯丙酯。

[0199] 优选的交联单体是甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、邻苯二甲酸二烯丙酯以及具有至少 3 个烯键式不饱和基团的杂环化合物。

[0200] 特别优选的交联剂单体是环状单体氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、三丙烯酰六氢 -s- 三嗪、三烯丙苯。交联单体的量优选是基于该接枝基体 F. 5 按重量计从 0.02% 至 5%、特别是按重量计从 0.05% 至 2%。

[0201] 在具有至少 3 个烯键式不饱和基团的环状交联单体的情况下,有利的是将该量限制为低于接枝基体 F. 5 的按重量计 1%。

[0202] 优选的“其他”可聚合的烯键式不饱和单体(适当时,与丙烯酸酯类一起用于接枝基体 F. 5 的制备)的例子是丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酰胺类、乙烯基 C_1-C_6 -烷基醚类、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丁二烯。作为接枝基体 F. 5 优选的丙烯酸酯橡胶是其凝胶含量为按重量计至少 60% 的乳液聚合物。

[0203] 根据 F. 5, 额外的合适的接枝基体是具有对于接枝的目的呈活性的位点的硅橡胶类,如描述于 DE-A 3704657 (= US 4859740)、DE-A 3704655 (= US 4861831)、DE-A 3631540 (= US 4806593) 以及 DE-A 3631539 (= US 4812515) 中。

[0204] 与基于接枝聚合物的弹性体改性剂一起,还有可能使用并非基于接枝聚合物但具有 $< 10^\circ\text{C}$ 、优选 $< 0^\circ\text{C}$ 、特别优选 $< -20^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变温度的弹性体改性剂。作为举例,在这些之中的可以是具有嵌段共聚物结构的弹性体。作为举例,在这些之中的还可以是能进行热塑性熔融的弹性体。作为举例在此提及的优选材料是 EPM 橡胶类、EPDM 橡胶类和 / 或 SEBS 橡胶类。

[0205] 根据本发明将要使用的助流剂类是从文献中已知的,例如从 *Kunststoffe* 2000, 9, pp. 116-118 中,并且通过举例的方式,它们可以是多元醇的脂肪酸酯类或者可以是衍生自脂肪酸或胺的酰胺类。

[0206] 作为表面活性剂助流剂的替代方案,可能使用内部助流剂,这些助流剂能够与这些聚合物树脂相容。适合于这个目的的材料实例为低分子量化合物或(高度)支化的或树枝状的聚合物,这些聚合物具有与该聚合物树脂相似的极性。这种类型的高度支化的或树枝状的系统可从文献中得知,并且例如可基于支化聚酯类或聚酰胺类、或聚酯酰胺类或聚醚类、或聚胺类,如在 *Kunststoffe* 2001, 91, 第 179-190 页,或在 *Advances in Polymer Science* 1999, 143 (Branched Polymers II (支化聚合物 II)), 第 1-34 页中描述。

[0207] 根据本发明将要优选使用的助流剂类可以是共聚物,优选无规共聚物,其由至少一种烯烃(优选为 α -烯烃)与一种脂肪醇的至少一种甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯构成,其中该共聚物的 MFI 不小于 100g/10 分钟,优选 150g/10 分钟,特别优选 300g/10 分钟。在一个优选的实施方案中,该共聚物是由按重量计小于 4%、特别优选按重量计小于 1.5%、并且非常特别优选按重量计为 0% 的单体单元所组成,这些单体单元包含其他的反应性官能团(选自下组,该组的构成为:环氧化物类、氧杂环丁烷类、酸酐类、酰亚胺类、氮丙啶类、呋喃类、酸类、胺类、噁唑啉类)。

[0208] 适合作为这些共聚物的组分的烯烃类、优选 α -烯烃类,优选具有 2 个至 10 个碳原子并且可以是未取代的或可以用一个或多个脂肪族、脂环族或芳香族基团取代。

[0209] 优选的烯烃是选自下组,该组的构成为:乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、

1-辛烯、3-甲基-1-戊烯。特别优选的烯烃类是乙烯和丙烯,并且乙烯是非常特别优选的。

[0210] 所说明的这些烯烃的混和物也是同样适用的。

[0211] 在一个给予更优选的实施方案中,该共聚物的其他反应性官能团(选自下组,其构成为:环氧化物类、氧杂环丁烷类、酸酐类、酰亚胺类、氮丙啶类、呋喃类、酸类、胺类、噁唑啉类)是经由烯烃类而专有性地引入该共聚物中。

[0212] 该共聚物中的烯烃的含量是按重量计从 50%至 90%,优选按重量计从 55%至 75%。

[0213] 将要作为助流剂使用的共聚物在一个优选的实施方案中进一步通过与烯烃一起的第二组分来定义。一种合适的第二组分是由丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯类或芳烷基酯类提供的,其中这些的烷基或芳烷基基团是由从 5 至 30 个碳原子形成的。在此的烷基基团或芳烷基基团可以是直链或支链的,并且还可以包含脂环族或芳香族的基团,并且与此一起还可具有一个或多个醚或硫醚官能团的取代。在这种连接中其他合适的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯是由基于仅具有一个羟基以及最多 30 个碳原子的低聚乙二醇或低聚丙二醇的醇组分所合成的那些。

[0214] 甲基丙烯酸或丙烯酸酯的烷基基团或芳烷基基团可以优选地选自下组,其构成为:1-戊基、1-己基、2-己基、3-己基、1-庚基、3-庚基、1-辛基、1-(2-乙基)己基、1-壬基、1-癸基、1-十二烷基、1-月桂基或 1-十八烷基。优选地是给出具有 6 至 20 个碳原子的烷基基团或具有 6 至 20 个碳原子的芳烷基基团。还特别优选地是给出支链烷基基团,其中在它们与具有相同碳原子数的直链烷基基团相比时这些导致更低的玻璃转化温度 T_g 。

[0215] 根据本发明特别优选作为助流剂使用的是一种共聚物,其中该烯烃是与 2-丙烯酸乙基己酯共聚的。所描述的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的混合物同样是适合的。

[0216] 在此优选地是给出基于该共聚物中的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的总量、按重量计大于 60%、特别是按重量计大于 90%、并且非常特别是按重量计 100%的丙烯酸-2-乙基己酯的用途。

[0217] 在一个给予更优选的实施方案中,该共聚物的其他反应性官能团(选自下组,其构成为:环氧化物类、氧杂环丁烷类、酸酐类、酰亚胺类、氮丙啶类、呋喃类、酸类、胺类、噁唑啉类)是经由丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯而专有性地引入该共聚物中

[0218] 在该共聚物中丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的含量是按重量计从 10%到 50%,优选按重量计从 25%到 45%。

[0219] 适合作为根据本发明的助流剂类的共聚物与它们的组分一起的一个特征是低分子量。因此,适用于这些模制组合物(将受到保护免于根据本发明的热降解)的这些仅有的共聚物是具有至少 100g/10 分钟,优选至少 150g/10 分钟,特别优选至少 300g/10 分钟的 MFI 值(在 190℃下由一个 2.16kg 的负载测量)的那些模制组合物。

[0220] 特别适合用作根据本发明的助流剂类的共聚物类可以选自由 Atofina 所提供的商标名为 Lotryl® EH 的这些材料所组成的组,这些通常被用作热熔融粘合剂。

[0221] 为了清晰起见,应注意到本发明的范围包括在一般意义上或在优选的范围内所提到的所有定义及参数的任何所希望的组合。根据本发明,优选的用于这些热塑性模制组合物得以保护免于热降解的组分的组合的这些生成物如下:

[0222] A, B, C ;A, B, C, D ;A, B, C, E ;A, B, C, F ;A, B, C, D, E ;A, B, C, D, F ;A, B, C, D, E, F。

[0223] 全部组分的这些比例之和始终为按重量计 100%。

[0224] 为了清晰起见,应注意到本发明的范围包括在一般意义上或在优选的范围内所提到的所有定义及参数的任何所希望的组合。

[0225] 实例

[0226] 为了证明在熔融物中配料材料的稳定性中根据本发明所说明的改进,将这些单独的组分在熔融物中在一台双螺杆挤出机(ZSK 26Mega 配料机,来自 Coperion Werner & Pfleiderer(斯图加特,德国))中在从 260°C 至 290°C 的温度下进行混合,以聚合物铸带条的形式排出,冷却直至可粒化的并且将它们制粒。

[0227] 使这些粒料在进一步的步骤之前在 120°C 下在一个真空干燥箱中干燥大约 2 小时。

[0228] 根据 ISO1133 的一种 MVR 测量是在 5 和 20 分钟的停留时间之后在一个 Zwick/Roell B4106.200 流动测试器中进行的,作为在熔融物中降解的测量。

[0229] 在 5 分钟的停留时间之后在该流动测试器中该测试允许在该熔融物中在该双螺杆挤出机中进行配料工序期间降解的比较评估。在 20 分钟的停留时间之后该测试最终给出在该熔融物中该组合物降解的直接比较,并且因此涉及在进行配料工序(例如注塑模制)之后在该熔融物中进行的多个步骤。在此可以通过在熔体粘度中的更大减少显示一种更高水平的降解以及在 MVR 值中伴随的更大的增大。

[0230] 所使用的试验:

[0231] 组分 A1:特性粘度为约 0.93cm³/g(25°C 下在苯酚:1,2-二氯苯=1:1 中测量)的直链聚对苯二甲酸丁二酯(Pocan[®] B 1300,自 Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen, 德国可商购的产品);

[0232] 组分 A2:直链的聚对苯二甲酸乙二酯(PET V004 聚酯切屑,Invista, Wichita, 美国);

[0233] 组分 B:具有式 IV 的包括 -N=C=N- 的聚合物的化合物(购自德国 Rhein Chemie Rheinau GmbH, Mannheim 的 Stabaxol P100);

[0234] 组分 C1:三[二乙基次膦酸]铝(Exolit[®] OP1240,购自德国 Clariant GmbH, Frankfurt am Main);

[0235] 组分 C2:双[二乙基次膦酸]锌(Exolit[®] OP950,购自德国 Clariant GmbH, Frankfurt am Main);

[0236] 组分 D1:氰脲酸三聚氰胺酯(Melapur[®] MC25,购自瑞士 CIBA, Basle);

[0237] 组分 D2:聚磷酸三聚氰胺(Melapur[®] 200/70,购自瑞士 CIBA, Basle);

[0238] 组分 E:直径 10 μm 的玻璃纤维,它已使用含硅烷的化合物(CS7967,自 Lanxess N. V., Antwerp, Belgium 可商购的产品)上胶;

[0239] 组分 F1:常见地用于热塑性聚酯的脱模剂,例如碲铋华酯(montanicester)(Licowax[®] E,购自德国 Clariant GmbH, Frankfurt am Main)或四硬脂酸季戊四醇酯(PETS)(Loxiol[®] VPG 861,购自德国 Cognis Deutschland GmbH, Dusseldorf)。

[0240] 所使用的这些脱模剂(组分 F1)就类型和量而言对应地等同于对应的对比实例和发明的实例。

[0241] 组分 F2:成核剂:滑石[CAS 号 14807-96-6]。所使用的这些成核剂就类型和量而

言对应地等同于对应的对比实例和发明的实例。

[0242] 组分 F3 :热稳定剂 :四 (2,4- 二 - 叔 - 丁基苯基) [1,1- 联苯基]-4,4' - 二基双亚膦酸盐 (酯) (Irgafos® P-EPQ, 购自瑞士 CIBA, Basle)。

[0243] N. B. :在此所列的这些组分 F1、F2、以及 F3 涉及表 1 和 2,但不涉及在组分 F 下定义的这些添加剂 F. 1、F. 2、以及 F. 3)。

[0244] 这些组分的比例之和始终为按重量计 100%。

[0245] 表 1

[0246]

组分	单位	IE x 1	CE x1	IE x 2	CE x 2	IE x 3	CE x 3	IE x 5	CE x5
A1	[%]	77.7	79.7	83.85	84.6	61.25	61.7	30.1	30.6
A2	[%]							20	20
B	[%]	2		0.75		0.45		0.5	
C1	[%]	13.3	13.3	10	10	18	18	12	12
D1	[%]	6.7	6.7	5	5	7	7	12	12
E	[%]					13	13	25	25
F1	[%]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
F3	[%]			0.1	0.1			0.1	0.1
260°C/2.16 kg 下 5 分钟后 MVR	[cm³/10 分钟]	31	41	41	65	26	28	9	13
260°C/2.16 kg 下 20 分钟后 MVR	[cm³/10 分钟]	31	70	50	96	35	41	12	18

[0247] 组分的数据为按重量计%,基于整个模制组合物

[0248] 表 2

[0249]

组分	单位	IE x 6	CE x6
A1	[%]	26.4	27.9
A2	[%]	19	19
B	[%]	1.5	
C2	[%]	11	11
D2	[%]	11	11
E	[%]	30	30
F1	[%]	0.5	0.5
F2	[%]	0.5	0.5
F3	[%]	0.1	0.1
270°C/2.16 kg 下 5 分钟后 MVR	[cm³/10 分钟]	12	26
270°C/2.16 kg 下 20 分钟后 MVR	[cm³/10 分钟]	35	90

[0250] 组分的数据为按重量计%,基于整个模制组合物

[0251] 表 1 和 2 揭示 :在本发明的这些实例中,对应地在 5 分钟以后更低的 MVR 值表明在该双螺杆挤出机中进行熔体挤出工艺期间显著减少的降解。与在非创造性的对比实例的情

况相比,在 20 分钟以后 MVR 值还与该 5 分钟值稍有不同,并且这提供了比在非创造性的对比实例中在该熔融物中降解更低的证据。