



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 112105682 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 08

(21) 申请号 201980030838.6	专利权人 可隆塑胶株式会社
(22) 申请日 2019.05.08	(72) 发明人 T·海茨 J·迪莫特 J-S·崔
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 112105682 A	(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
(43) 申请公布日 2020.12.18	专利代理师 周志明 李慧
(30) 优先权数据 18171636.6 2018.05.09 EP	(51) Int.Cl. C08J 3/20 (2006.01) C08L 59/04 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2020.11.06	(56) 对比文件 JP H11241000 A,1999.09.07 US 2008037175 A1,2008.02.14 CN 103881041 A,2014.06.25 CN 101273073 A,2008.09.24 JP 2005232394 A,2005.09.02
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/EP2019/061880 2019.05.08	审查员 梁俊实
(87) PCT国际申请的公布数据 W02019/215266 EN 2019.11.14	权利要求书2页 说明书17页 附图1页
(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司 地址 德国莱茵河畔路德维希港	

(54) 发明名称
制备有色聚甲醛共聚物的方法

(57) 摘要
本发明涉及通过在脱气装置中将包括2至30重量%的未反应残余单体的颗粒形式的粗聚甲醛共聚物与颗粒形式的着色剂混合来制备有色聚甲醛共聚物的方法。此外,本发明涉及通过该方法可获得的有色聚甲醛共聚物以及有色聚甲醛共聚物用于制备模制部件的用途。

1. 制备有色聚甲醛共聚物的方法, 包括以下步骤:

a) 提供组分 (A1) 和组分 (A2), 其中

组分 (A1) 包含颗粒形式的粗聚甲醛共聚物, 所述粗聚甲醛共聚物包括聚甲醛共聚物和相对于所述粗聚甲醛共聚物总重量的2至30重量%的未反应的残余单体, 并且

组分 (A2) 包含颗粒形式的着色剂,

b) 将组分 (A1) 和组分 (A2) 同时进料至脱气装置, 在所述脱气装置中, 所述粗聚甲醛共聚物被熔融并与组分 (A2) 混合, 并借此将所述未反应的残余单体至少部分地从所述粗聚甲醛共聚物去除, 以获得所述有色聚甲醛共聚物,

c) 将所述有色聚甲醛共聚物从所述脱气装置移除, 其中, 沿流动方向观察, 所述脱气装置包括熔融器件和脱气器件, 并且其中, 沿流动方向观察, 所述脱气器件包括第一脱气区、第二脱气区和任选地第三脱气区。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述组分 (A1) 和 (A2) 被同时进料至脱气装置的熔融器件。

3. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, 在流动方向上, 所述熔融器件是所述脱气装置的最先部分。

4. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述脱气装置由熔融器件和脱气器件组成, 所述熔融器件由熔融区组成, 所述脱气器件由第一脱气区、第二脱气区和第三脱气区组成。

5. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中至少所述脱气器件以双螺杆挤出机实施。

6. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述熔融器件也以双螺杆挤出机实施。

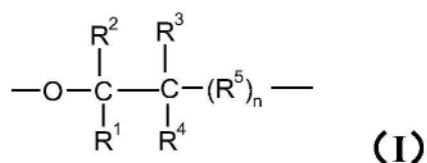
7. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述脱气器件的所述第一脱气区具有在80至20体积%范围内的气态相体积, 所述脱气器件的所述第二脱气区具有在70至30体积%范围内的气态相体积, 并且所述脱气器件的所述第三脱气区具有在30至0体积%范围内的气态相体积。

8. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述熔融器件在130至220°C的温度下工作, 而不施加真空。

9. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述脱气器件在155至270°C的温度下和0.1mbara至10bara的压力下工作。

10. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述着色剂是选自碳黑、活性碳、碳纳米管、石墨烯黑、黑色有机颜料和黑色有机染料的至少一种黑色着色剂。

11. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述聚甲醛共聚物包括至少50mol%的-CH₂O-重复单元和至多50mol%的根据式(I)的重复单元



其中R¹至R⁴各自彼此独立地是氢原子、C₁-C₄烷基基团或烷氧基取代的具有1至4个碳原子的烷基基团, 并且R⁵是-CH₂-、-CH₂O-、C₁-C₄烷基取代或C₁-C₄烷氧基取代的亚甲基基团或者相应的氧亚甲基基团, 并且n是0至3。

12. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述未反应的残余单体是三氧杂环己烷、甲醛

和/或可在C-C链中被取代的 α - ω -羟基乙二醇的甲缩醛。

13.根据权利要求8所述的方法,其中所述熔融器件在150℃至200℃的温度下工作,而不施加真空。

14.根据权利要求9所述的方法,其中所述脱气器件在170至230℃的温度下工作。

15.根据权利要求9所述的方法,其中所述脱气器件在10m bara至400mbara的压力下工作。

16.由根据权利要求1至15中任一项所述的方法获得的有色聚甲醛共聚物。

17.根据权利要求16所述的有色聚甲醛共聚物用于制备模制部件的用途。

制备有色聚甲醛共聚物的方法

[0001] 本发明涉及通过在脱气装置中将包括2至30重量%的未反应残余单体的颗粒形式的粗聚甲醛共聚物与颗粒形式的着色剂混合来制备有色聚甲醛共聚物的方法。

[0002] 此外,本发明涉及通过该方法可获得的有色聚甲醛共聚物以及有色聚甲醛共聚物用于制备模制部件的用途。

[0003] 聚甲醛共聚物已为人所知已经很长时间了。聚合物具有多种出色性能,所以它们适合于各种工业应用。聚甲醛共聚物可以通过甲醛的环状低聚物与一种或多种共聚单体在催化剂和任选地活化剂的存在下进行阳离子聚合来获得。

[0004] 聚合反应通常在熔体捏合机(melt kneader)中进行。聚合反应后,获得粗聚甲醛共聚物,该粗聚甲醛共聚物包括大量未反应的残余单体。而且,通常粗聚甲醛共聚物在聚甲醛共聚物的链末端处包含不稳定的末端基团。

[0005] 因此,在现有技术中所述的制备方法中,粗聚甲醛共聚物被热处理以便去除未反应的残余单体并且,此外,以便使不稳定的末端基团解聚合。随后,将经热处理的聚甲醛共聚物干燥、脱臭,并且将完成的聚甲醛共聚物以粒化形式储藏在筒仓(silo)中。

[0006] 完成的聚甲醛共聚物(下文也称为“聚甲醛共聚物”或“POM”)被用于制备例如汽车工业和卫生器具工业中的模制品。通过现有技术中所述的制备方法获得的聚甲醛共聚物是非有色的,其适合于制备非有色模制品。

[0007] 对于现有技术中有色模制品的制备,颗粒形式的完成的聚甲醛共聚物在惯常设计的加工机器(如挤出机)中与着色剂混合。在现有技术中,有色聚甲醛共聚物可以以颗粒形式获得,并且然后可以用于有色模制品的制备。现有技术中所述的用于制备有色聚甲醛共聚物模制品的另一种方法是使用已添加色料计量设备的惯常设计的加工机器。完成聚甲醛共聚物在加工机器中与色料混合并被进料至注塑模具以获得有色模制品。

[0008] 现有技术的有色聚甲醛共聚物以及由现有技术的有色聚甲醛共聚物所获得的模制品的性能不能满足所有情况下的高要求应用。模制品经常不能显示出在所获得的模制品中令人满意的均匀分布。而且,在一些情况下,有色模制品显示出不适当的甲醛散发。因此,本发明的目的是提供制备不保留或仅以减弱形式保留现有技术缺点的有色聚甲醛共聚物的方法。由有色聚甲醛共聚物所获得的模制品应当显示出着色剂的均匀分布和鲜明的颜色。而且,模制品应当呈现出低的甲醛散发。此外,制备有色聚甲醛共聚物的方法应当有成本效益且简单。

[0009] 该目的是通过包括以下步骤的制备有色聚甲醛共聚物的方法来实现的:

[0010] a) 提供组分(A1)和组分(A2), 其中

[0011] 组分(A1)包含颗粒形式的粗聚甲醛共聚物,该粗聚甲醛共聚物包括聚甲醛共聚物和相对于该粗聚甲醛共聚物总重量的2至30重量%的未反应的残余单体,并且

[0012] 组分(A2)包含颗粒形式的着色剂,

[0013] b) 将组分(A1)和(A2)同时进料至脱气装置,在脱气装置中粗聚甲醛共聚物被熔融并且与组分(A2)混合,并借此将未反应的残余单体至少部分地从粗聚甲醛共聚物去除,以获得有色聚甲醛共聚物,

[0014] c)将有色聚甲醛共聚物从脱气装置移除。

[0015] 已经出乎意料地发现,有色聚甲醛共聚物(cPOM)可以通过在脱气装置中将包括未反应残余单体、颗粒形式的粗聚甲醛共聚物(rPOM)与着色剂混合来制备。通过制备该有色聚甲醛共聚物的方法,可以以简单且有成本效益的方式获得有色聚甲醛共聚物。而且,由通过本发明方法获得的有色聚甲醛共聚物所制成的模制品显示出着色剂的均匀分布,并且从而显示出鲜明的颜色。此外,所获得的模制品出乎意料地显示出低的甲醛散发。

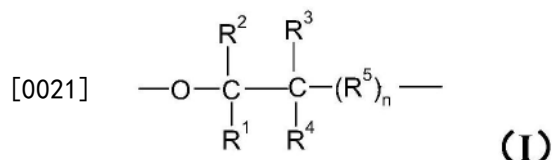
[0016] 下文将更为详细地说明本发明。

[0017] 粗聚甲醛共聚物(rPOM);组分(A1)

[0018] 在步骤a)中,提供了包含粗聚甲醛共聚物(rPOM)的组分(A1)。

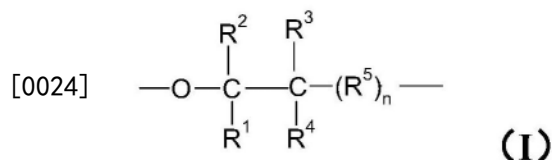
[0019] 粗聚甲醛共聚物(rPOMs)本身是已知的。该共聚物优选地通过三氧杂环己烷(作为单体)与一种或更多种共聚单体的聚合来制备。

[0020] 通常,组分(A1)中,包含在粗聚甲醛共聚物(rPOM)中的聚甲醛共聚物(POM)具有至少50mol%的在聚合物主链中的-CH₂O-重复单元和至多50mol%,优选0.01至20mol%,特别是0.1至10mol%并且非常特别优选0.5至6mol%的式(I)的重复单元



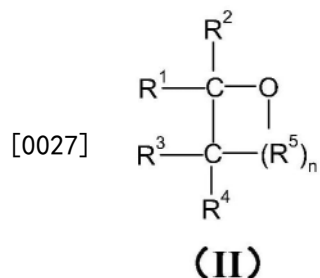
[0022] 其中,R¹至R⁴各自彼此独立地是氢原子、C₁-C₄烷基基团或烷氧基取代的具有1至4个碳原子的烷基基团,并且R⁵是-CH₂-、-CH₂O-、C₁-C₄烷基取代或C₁-C₄烷氧基取代的亚甲基基团或者相应的氧亚甲基基团,并且n是0至3。

[0023] 在其他实施方案中,组分(A1)中,包含在粗聚甲醛共聚物(rPOM)中的聚甲醛共聚物(POM)具有至少50mol%的在聚合物主链中的-CH₂O-重复单元和至多50mol%,优选0.01至20mol%,特别是0.1至10mol%并且非常特别优选0.5至6mol%的式(I)的重复单元



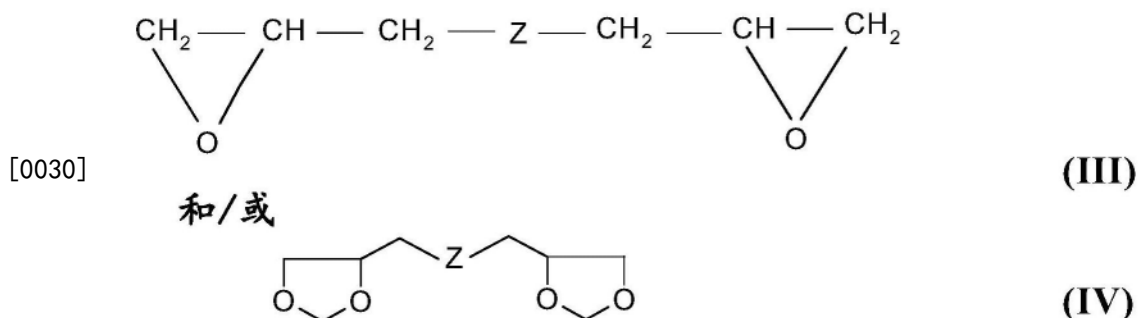
[0025] 其中R¹至R⁴各自彼此独立地是氢原子、C₁-C₄烷基基团或烷氧基取代的具有1至4个碳原子的烷基基团,并且R⁵是化学键、-CH₂-、-OCH₂-、C₁-C₄烷基取代或C₁-C₄烷氧基取代的亚甲基基团或相应的氧亚甲基基团,并且n是0至3。

[0026] 通过作为共聚单体的环醚的开环,可以将这些基团有利地引入共聚物中。优选的环醚(共聚单体)是具有式(II)的那些



[0028] 其中 R^1 至 R^5 以及 n 如上文定义。仅作举例,可提及环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、1,3-环氧丁烷、1,3-二氧六环、1,3-二氧戊环和1,3-二氧庚环(=丁二醇甲缩醛, BUFO)为环醚,和线性寡聚甲缩醛或聚甲缩醛诸如聚二氧戊环或聚二氧庚环作为共聚单体。

[0029] 甲醛三聚物同样适用,该甲醛三聚物是例如通过三氧杂环己烷(上文所述的具有式(II)的环醚之一)与第三单体(优选为式(III)和/或式(IV)的双官能团化合物)的反应来制备的



[0031] 其中 Z 是化学键、-O-、-OR- (R 是 C_1 - C_8 亚烷基或 C_3 - C_8 环亚烷基)。

[0032] 优选的这类共聚单体是乙烯二缩水甘油、二缩水甘油醚和由缩水甘油与甲醛、二氧六环或三氧杂环己烷以2:1的摩尔比衍生的二醚,以及由2mol缩水甘油基化合物与1mol具有2至8个碳原子的脂肪族二醇衍生的二醚,例如乙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、环丁-1,3-二醇、1,2-丙二醇和环己-1,4-二醇的二缩水甘油醚,仅举几例。

[0033] 组分(A1)中,包含在粗聚甲醛共聚物(rPOM)中的聚甲醛共聚物(POM)的熔点至少可在150至200°C的范围内,更优选的熔点是在160至180°C的范围内。这些熔点是按照DIN EN ISO 11357-3 (2013年-04)用20K/Min的加热冷却速度和重量为约8.5mg的样品来测定的。

[0034] 粗聚甲醛共聚物(rPOM)中所包含的聚甲醛共聚物(POM)的分子量(重均分子量 M_w ;如下文所述测定的)可以在宽的范围内调整。分子量 M_w 优选地在10 000至240 000g/mol $\pm$ 10%的范围内,而数均分子量 M_n (如下文所述测定的)可优选地在8 000至85 000的范围内。优选地,粗聚甲醛共聚物(rPOM)中所包含的聚甲醛共聚物(POM)具有在80 000至220 000g/mol $\pm$ 10%范围内的分子量(M_w),而其分子量(M_n) 在9 000至38 000g/mol范围内。粗聚甲醛共聚物(rPOM)中所包含的聚甲醛共聚物(POM)的 M_w/M_n 比(多分散系数)优选是在1.4至14范围内, M_w/M_n 更优选地在2.1至14范围内。

[0035] 聚合物的分子量是通过SEC装置中的尺寸排阻色谱(尺寸排阻色谱法)来测定的。该SEC装置由以下分离柱组合组成:长5cm直径7.5mm的初步柱(preliminary column),长30cm直径7.5mm的第二线性柱。两柱中的分离材料均是来自Polymer Laboratories的PL-HFIP凝胶。所使用的检测器包括来自Agilent G1362 A的差示折射计。由六氟异丙醇与0.05%的三氟乙酸钾组成的混合物被用作洗脱液。流速为0.5ml/min,柱温为40°C。注入60微升浓度为1.5g样品每升洗脱液的溶液。该样品溶液已提前经Millipor Millex GF(孔宽0.2微米)过滤。使用来自PSS(Mainz,DE)的、分子量 M 为505至2.740.000g/mol的窄分散PMMA标准物来校准。多分散系数被定义为重均分子量除以数均分子量。

[0036] 在其他实施方案中,聚合物的分子量是通过在以下SEC装置中的尺寸排阻色谱(尺寸排阻色谱法)测定的:该SEC装置由以下分离柱组合组成:长5cm直径8mm的初步柱,长30cm

直径7.5mm的第二线性柱和长30cm直径7.5mm的第三柱。柱1中的分离材料是HFIP-LG Guard,柱2和3中是PL-HFIP凝胶。所使用的检测器包括来自Agilent1100的差示折射计。由六氟异丙醇与0.05%的三氟乙酸钾组成的混合物被用作洗脱液。流速为1ml/min,柱温为35℃。注入50微升浓度为1.5g样品每升洗脱液的溶液。该样品溶液已提前经Millipor Millex GF(孔宽0.2微米)过滤。使用来自PSS(Mainz,DE)的、分子量M为800至2.200.000g/mol的窄分散PMMA标准物来校准。多分散系数被定义为重均分子量除以数均分子量。

[0037] 粗聚甲醛共聚物(rPOM)所包含的聚甲醛共聚物(POM)的分子量分布可为单峰的或基本上单峰的。其也可以具有多峰分子量分布。rPOM可能具有双峰分子量分布。

[0038] 为制备粗聚甲醛(rPOM),聚合通常在至少一种路易斯酸的存在下进行。路易斯酸通常充当用于聚合的引发剂或催化剂。在本情况下,术语“至少一种路易斯酸”被理解为意为就一种路易斯酸以及两种或更多种路易斯酸的混合物。

[0039] 因此,可能优选的是其在两种路易斯酸的存在下进行,更优选地在一种路易斯酸的存在下进行。

[0040] 该至少一种路易斯酸可优选地是至少一种,例如两种,更优选地是硼、锡、钛、磷(phosphorous)、锑或砷的一种卤化物。因此,可能优选的是,卤化物是氯化物或氟化物,或是含这两者的卤化物。其例子是三氟化硼、四氯化锡、四氯化钛、五氟化磷、五氯化磷、五氟化锑和五氟化砷,以及尤其是其络合物。

[0041] 该至少一种路易斯酸可优选地是至少一种硼的卤化物(特别是三氟化硼,例如三氟化硼水合物),或者至少一种、更优选为一种卤化硼的配位化合物,以及至少一种、更优选为一种包括至少一个氧原子或硫原子或两者均有的有机化合物。因此,可能更优选的是,该有机化合物包括至少一个、特别是一个氧原子。欲形成卤化硼的配位化合物的所述有机化合物可例如是醇、醚或硫化物。在卤化硼的至少一种配位化合物之中,具有醚——特别是烷基醚如C1至C4烷基醚——的配位化合物可能是最优选的。具有醚——特别是二烷基醚如C1至C4二烷基醚——的三氟化硼的配位化合物可能是最优选的,特别是三氟化硼二丁基醚合物、三氟化硼二乙基醚合物或三氟化硼二甲基醚合物,或其混合物。最优选可使用三氟化硼二乙基醚合物。

[0042] 不具体限定本文所公开的方法中至少一种路易斯酸可使用的量。通常,在任何情况下,基于单体和共聚单体的总重量,该至少一种路易斯酸的量可为10至150ppm,如20至140ppm。以基于至少一种单体的重量的30至130ppm的量使用该至少一种路易斯酸可能是优选的。特别地,以基于单体和共聚单体总重量的40至100ppm的量使用该至少一种路易斯酸可能是有利的。较低的量可导致较慢的反应引发,而较高的量通常不会导致更快的反应,并且可能使得最后需要付出较高努力才能将路易斯酸从聚合物分离出来。

[0043] 通常,聚合可以使用多种方法来进行。这样的方法或是本领域技术人员已知的,或是对其而言通过应用其一般知识而可实现的。通过阳离子聚合来制备rPOM可能是优选的。在阳离子聚合期间,rPOM可以批量形成(即,没有溶剂或基本没有溶剂)。

[0044] 聚合可在本领域技术人员已知或对其而言通过应用其一般知识而可实现的温度、压力下及设备中。例如,可在挤出机或两台或更多台(诸如双螺杆型、诸如自洁型)挤出机的串联中进行。在捏合机或两台或更多台(诸如自洁型)捏合机的串联中进行本文公开的方法也是可能的。通常,在尽可能低以便避免能量浪费温度下和足够高以维持聚合并保证良好

共混——特别是通过将至少一种单体和(如果存在的话)至少一种共聚单体维持在液体状态——的温度下进行聚合可能是有利的。因此,在50至150℃的温度下进行聚合可为优选的,由此60至120℃的温度可为更优选的。因此,温度指代整体温度。

[0045] 一般地,在聚合反应完成时使路易斯酸减活化可能是有利的。

[0046] 因此,加入至少一种减活化剂可能是优选的。加两种或最优选地加一种减活化剂可能是更优选的。该至少一种减活化剂(deactivating agent)可能例如是氨、脂肪族胺(如三乙基胺、三正丁基胺、三乙醇胺)、季铵盐(如氢氧化四丁基铵)、碱金属或碱土金属的氢氧化物、无机弱酸盐或有机酸盐。

[0047] 至少一种减活化剂可以以不掺水的形式加入或作为溶于有机溶剂的溶液加入。后者在停止聚合反应方面可能是更为高效的,并且因此是优选的。在该情况下使用的有机溶剂可能是脂肪族烃(如正己烷、环己烷或正庚烷),或者醇(如甲醇或乙醇),或者酮(如丙酮或甲基乙基酮),或者酯。

[0048] 至少一种减活化剂的量,一般取决于减活化剂中活性位点的当量和待减活性的至少一种路易斯酸的当量;因此,例如氮原子的当量和硼原子的当量。至少一种减活化剂可以有利地以对至少一种路易斯酸摩尔过量来使用,如50:1至至少2:1。

[0049] 粗聚甲醛共聚物(rPOM)可以可选的包括至少一种选自抗氧化剂、甲醛清除剂、UV吸收剂、脱模剂、酸清除剂和成核剂的添加剂。

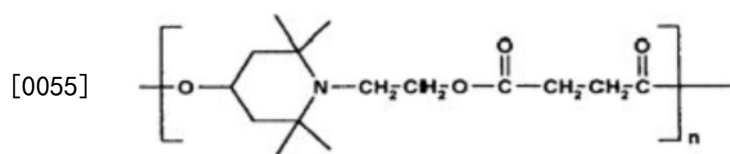
[0050] 上文所提及的添加可以在聚合之前、期间或之后加入。优选在聚合之后并在加入减活化剂之后将添加剂加入粗聚甲醛共聚物(rPOM)。添加剂可以被加入任何已知装置中。添加剂优选地加入混合装置中。

[0051] 合适的抗氧化剂是例如空间位阻的酚如三乙二醇双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯,例如BASF SE的Irganox 245。如果使用了抗氧化剂,则以这样的量添加以使得有色聚甲醛共聚物(cPOM)包括基于有色聚甲醛共聚物(cPOM)总重量的0.001至10重量%,优选0.002至5重量%,更优选地0.005至3重量%的抗氧化剂。

[0052] 合适的甲醛清除剂是例如蜜胺与甲醛的缩合物和聚酰胺。如果使用了甲醛清除剂,则以这样的量添加以使得有色聚甲醛共聚物(cPOM)包括基于有色聚甲醛共聚物(cPOM)总重量的0.001至10重量%,优选0.002至5重量%,更优选0.005至3重量%甲醛清除剂。

[0053] 合适的聚酰胺是例如基于内己酰胺、六亚甲基二胺、p,p'-二氨基二环己基甲烷和肥酸的共聚酰胺,其可进一步包括单官能聚合的化合物(如丙酸或三丙酮二胺)作为组分来调节摩尔质量。例子是来自BASF SE的 **Ultramid® 1C**和 **Ultramid® C31**。如果使用了聚酰胺,则以这样的量添加以使得有色聚甲醛共聚物(cPOM)包括基于有色聚甲醛共聚物(cPOM)总重量的0.001至2重量%,优选0.005至1.99重量%,更优选0.01至0.08重量%的聚酰胺。

[0054] 合适的UV吸收剂是例如有位阻的胺类光稳定剂,如有位阻的聚合物结构的胺,其中n是在5至50范围内的整数,



[0056] 如果使用了有位阻的胺,则以这样的量添加以使得有色聚甲醛共聚物(cPOM)包括基于有色聚甲醛共聚物(cPOM)总重量的0.001至10重量%,优选0.002至5重量%,更优选地可能是0.005至2重量%的有位阻的胺。

[0057] 合适的脱模剂是例如具有10至40个碳原子,优选16至22个碳原子的饱和或不饱和的脂肪族羧酸与具有2至40个碳原子,优选2至6个碳原子的多元醇或脂肪族饱和醇或胺形成的酯或酰胺。如果使用了酯或酰胺,则以这样的量添加以使得有色聚甲醛共聚物(cPOM)包括基于有色聚甲醛共聚物(cPOM)总重量的0.01至5重量%,优选0.09至2重量%并且特别是0.1至0.7重量%的脱模剂。因此优选的酯或酰胺是硬脂酸甘油酯、三硬脂酸甘油酯、乙烯二胺二硬脂酸酯、单棕榈酸甘油酯、三月桂酸甘油酯、单山嵛酸甘油酯和四硬脂酸季戊四醇酯。

[0058] 合适的酸清除剂是例如碱金属或碱土金属碳酸盐、氢氧化物或硅酸盐。如果使用了酸清除剂,则以这样的量添加以使得有色聚甲醛共聚物(cPOM)包括基于有色聚甲醛共聚物(cPOM)总重量的0.001至2重量%,优选0.002至1重量%,并且特别是0.003至0.7重量%的酸清除剂。

[0059] 合适的成核剂是例如蜜胺氰尿酸酯(cyanurate)、硅酸、支链聚甲醛和滑石粉。如果使用了成核剂,则以这样的量添加以使得有色聚甲醛共聚物(cPOM)包括基于有色聚甲醛共聚物(cPOM)总重量的0.005至5重量%,优选0.01至2重量%,并且特别是0.02至0.7重量%的成核剂。

[0060] 添加剂(如果存在的话)以惯常方式加入,例如作为溶液或悬浮液,作为母体混合物(masterbatch)单独加或一起加。

[0061] 在步骤a)中,以颗粒形式提供组分(A1)。因此,聚合之后并任选地在加入添加剂之后,粗聚甲醛共聚物(rPOM)可以例如被磨碎以便获得颗粒形式的粗聚甲醛共聚物(rPOM)。如果粗聚甲醛共聚物(rPOM)被磨碎,则获得粉末形式的粗聚甲醛共聚物(rPOM)。颗粒则具有不规则的形式,组分(A1)的颗粒尺寸则例如是在10 μ m至2mm的范围内。平均颗粒尺寸是通过使用Mastersizer 3000,使用夫琅和费(Fraunhofer)衍射来测定的。

[0062] 为了提供颗粒形式的组分(A1),每一种已知的碾磨机都可能是合适的。尤其合适的碾磨机的例子是例如滚筒碾磨机或棒碾磨机。

[0063] 着色剂;组分(A2)

[0064] 此外,在步骤a)中,提供了包含着色剂的组分(A2)。

[0065] 着色剂可能是具有任何颜色的着色剂。然而,在本发明的上下文中,组分(A2)优选包含至少一种黑色着色剂。至少一种黑色着色剂在本情况下被理解为意为就一种黑色着色剂以及两种或更多种黑色着色剂的混合物。至少一种黑色着色剂优选选自碳黑、活性碳、碳纳米管、石墨烯黑、苯胺黑(nigrosine)和二萘嵌苯(perylene)染料。优选的黑色着色剂选自碳黑和活性碳,其中碳黑是尤其优选的。着色剂可能以纯的形式提供,一般以粉状(pulverized)形式或以压实形式提供。在本实施方案中,组分(A2)由着色剂组成。

[0066] 在优选的实施方案中,以母体混合物形式来提供组分(A2),其中着色剂被分散在聚合物中,其中该聚合物形成连续相而着色剂形成分散相。

[0067] 在更优选的实施方案中,使用聚甲醛共聚物(POM)作为用于母体混合物的聚合物。在甚至更优选的实施方案中,使用聚甲醛共聚物(POM)作为用于母体混合物的聚合物,该甲

醛共聚物(POM)形成由本发明方法制备的有色聚甲醛共聚物(cPOM)的主要部分(basis)。

[0068] 优选地,组分(A2)包含着色剂和聚甲醛共聚物(母体混合物)。更优选地,组分(A2)包含5至30重量%的前述的至少一种黑色着色剂和95至70重量%的聚甲醛共聚物。

[0069] 该母体混合物可以在例如挤出机中制备,着色剂在该挤出机中与聚合物混合。优选地,黑色着色剂是碳黑,并且聚合物是聚甲醛共聚物。

[0070] 在优选的实施方案中,以微粒(granule)形式提供组分(A2)。该微粒的颗粒尺寸优选地在2至3mm范围内。颗粒尺寸如上文针对组分(A1)的颗粒尺寸测定所述那样测定。

[0071] 脱气装置

[0072] 脱气装置优选在流动方向上包括熔融器件(device)和脱气器件。

[0073] 熔融器件

[0074] 熔融器件包括至少一个熔融区。在本发明的上下文中至少一个熔融区意为就一个熔融区,以及两个或更多个熔融区。优选地,熔融器件包含就一个熔融区。在该优选实施方案中,熔融器件等同于熔融区。

[0075] 熔融器件在130至220℃,优选150至210℃并且最优选150至200℃的温度下工作。能够将组分(A1)和组分(A2)熔融并混合的每种已知器件都可能用作熔融器件。显然,在熔融器件中,只有可熔融的组分被熔融。如果着色剂是例如碳黑,则本领域技术人员理解,碳黑仅是被分散而不是被熔融。如果组分(A1)包含非可熔融添加剂,如填料或增强剂,也同样如此。

[0076] 用于熔融器件在130至220℃的温度下工作的能量来源于摩擦。因此,在优选的实施方案中,熔融器件并不需要外部加热。

[0077] 在熔融器件中,不施加真空。在优选的实施方案中,熔融器件的优选的一个熔融区在流动方向上包含传送元件、捏合元件、任选地混合元件和限流元件。优选熔融器件被实现为挤出机。在这种情况下,熔融器件在流动方向上包括传送元件、捏合元件、任选地混合元件和限流元件。合适的传送元件、捏合元件、混合元件和限流元件是本领域技术人员已知的。

[0078] 传送元件用于向前运送挤出机内所包括的组分。通过传送元件而作用于挤出机中的组分上的剪切率通常小于通过捏合元件或通过混合元件而作用于挤出机中的组分上的剪切率。合适的传送元件是本领域技术人员已知的,并且是例如螺杆传送元件,优选为双螺杆传送元件。

[0079] 捏合元件用于混合挤出机中所包括的单个组分。同时,它们可能将例如着色剂碳黑或添加剂如例如填料或增强剂粉碎。

[0080] 通过捏合元件而作用在挤出机中的组分上的剪切率通常高于通过混合元件和通过传送元件而作用在组分上的剪切率。合适的捏合元件是本领域技术人员已知的,并且是例如捏合螺杆。更优选的是双螺杆捏合机。

[0081] 混合元件用于混合挤出机中所包括的单个组分。通过混合元件而作用在挤出机中的组分上的剪切率通常小于通过捏合元件而作用在组分上的剪切率。合适的混合元件是本领域技术人员已知的,并且是例如双混合元件或螺杆混合元件。优选的混合元件是双螺杆混合元件。

[0082] 限流元件与输送元件的不同之处在于具有反向输送效果,因此限制了挤出机中包

含的组分的流动。通常使用的限流元件是以这样方式安装的传送元件：其传送方向与流动方向相反。

[0083] 可以通过以下参数来限定挤出机：

[0084] d 是挤出机螺杆的直径，

[0085] N 是挤出机螺杆的旋转速率，以及

[0086] Δ 是螺杆（螺杆尖端）外壁与挤出机内壁之间的空隙的宽度。

[0087] 熔融器件中螺杆的直径(d)通常是在70至360mm范围内，优选在120至250mm范围内，并且特别优选在150至230mm范围内。

[0088] 熔融器件中螺杆的旋转速率(N)是例如在80至200rpm范围内，优选在110至180rpm范围内并且特别优选在130至160rpm范围内。

[0089] 熔融器件中空隙的宽度(Δ)通常是在3至12mm范围内，优选在4至8mm范围内。

[0090] 在熔融器件中，熔融器件的壁，优选挤出机（优选双螺杆挤出机）的壁（外壳）是闭合的。因此，在熔融器件中，不施加真空。因为没有能够排掉气态组分的器件。熔融器件优选具有70至360mm范围内的螺杆直径。

[0091] 熔融器件（如果熔融器件等同于熔融区，则优选熔融区）的长度(L)与熔融器件（如果熔融器件等同于熔融区，则优选熔融区）的挤出机螺杆直径(d)之商 L/d 通常是3至10。

[0092] 在熔融器件中，组分(A1)和组分(A2)在上文所述的温度下被熔融。上文所提及的温度是在挤出机外壳处测得的。

[0093] 在步骤b)中，组分(A1)和组分(A2)优选被同时进料至脱气装置的熔融区。优选它们以颗粒形式被同时进料至脱气装置的熔融区。组分(A2)优选以这样的量被进料至脱气器件的熔融区，使得有色聚甲醛共聚物(cPOM)以基于该有色聚甲醛共聚物(cPOM)总重量，在0.01至2重量%范围内，优选在0.01至1.5重量%范围内，更优选在0.05至1.0重量%范围内并且最优选在0.1至0.3重量%范围内的量包含着色剂。

[0094] 优选地，组分(A1)和组分(A2)同时被进料至脱气装置的熔融器件。

[0095] 在优选的实施方案中，在流动方向上，熔融器件是脱气装置的最先部分。优选地，脱气装置的熔融器件由一个熔融区组成。一般地，组分(A1)和组分(A2)通过进料区段被进料至熔融区，该进料区段不是脱气装置的一部分。

[0096] 脱气器件

[0097] 沿流动方向观察，脱气器件一般包括第一脱气区、第二脱气区和任选地第三脱气区。在优选的实施方案中，沿流动方向观察，脱气器件包括第一脱气区、第二脱气区和第三脱气区。

[0098] 优选地，脱气装置的脱气器件由第一脱气区、第二脱气区和第三脱气区组成。因此，本发明的另一个目的是用于制备有色聚甲醛共聚物的方法，其中脱气装置由熔融器件和脱气器件组成，该熔融器件由熔融区组成，该脱气器件由第一脱气区、第二脱气区和第三脱气区组成。

[0099] 第一脱气区在流动方向上通常包括传送元件、任选地捏合区、混合元件和限流元件。对于第一脱气区中的传送元件、捏合元件、混合元件和限流元件，相应适用上文中对熔融器件（熔融区）所作的说明。对于优选的实施方案，亦是如此。

[0100] 因此，第一脱气区中的传送元件、混合元件和限流元件优选地以双螺杆挤出机实

施。

[0101] 第一脱气区优选以双螺杆挤出机实施。第一脱气区的双螺杆挤出机可以由以下参数来限定：

[0102] 前文提及的第一脱气器件的参数 d 、 N 和 Δ 如下：

[0103] 第一脱气区中螺杆的直径(d)通常是在70至360mm范围内,优选在120至250mm范围内,并且特别优选在150至230mm范围内。

[0104] 第一脱气区中螺杆的旋转速率(N)是例如在80至200rpm范围内,优选在110至180rpm范围内并且特别优选在130至160rpm范围内。

[0105] 第一脱气区中空隙的宽度(Δ)通常是在3至12mm范围内,优选在4至8mm范围内。

[0106] 第一脱气区的长度(L)与第一脱气区的挤出机螺杆直径(d)之商 L/d 通常是3至15。

[0107] 第一脱气区在155至270℃,优选160至240℃并且特别是170至230℃的温度下工作。第一脱气区优选在0.1mbara至10bara,优选10mbara至2bara,特别是10mbara至1bara,并且最特别是10mbara至400mbara的压力下工作。

[0108] 在本发明的上下文中,“bara”意为绝对压力(巴绝对(bar absolute))。使用绝对温标(absolute scale),绝对压力bara是以完全真空为0参照。通常bara等于表压(gauge pressure)+大气压。

[0109] 脱气器件的第一脱气区具有在80至20体积%范围内,优选70至30体积%并且更优选50至40体积%的气态相体积。气态相体积定义如下：

[0110] 气态相体积=第一脱气区的有效体积(available volume)-第一脱气区中熔体的有效体积。

[0111] 在上述式中,有效体积定义如下：

[0112] 有效体积=第一脱气区外壳内侧体积-第一脱气区中所包含的元件(传送元件、任选地捏合元件、混合元件和限流元件)的体积。

[0113] 如上所述,优选第一脱气区以双螺杆挤出机实施。双螺杆挤出机的外壳优选包含一个或更多个脱气开口,以便向第一脱气区施加真空。在第一脱气区中,粗聚亚甲基共聚物(rPOM)的不稳定的末端基团被解聚合。被解聚合的末端基团的反应产物是气态的并且通过第一脱气区的一个或更多个脱气开口被抽掉。

[0114] 因此,真空被施加于第一脱气区。在第一脱气区中,基于粗聚亚甲基共聚物(rPOM)中所包含的不稳定末端基团的总摩尔量(mol-amount),至少50mol-%,更优选60mol-%并且特别是至少70mol-%的不稳定末端基团被解聚合并被抽掉。解聚合产物(甲醛)通过第一脱气区的一个或更多个脱气开口被抽掉。此外,在第一脱气区中,未反应的残余单体也被抽掉。未反应的残余单体包含三氧杂环己烷和甲醛。

[0115] 至少部分解聚合的熔体从第一脱气区被运送至第二脱气区。

[0116] 第二脱气区的设置基本上与第一脱气区的设置相同。然而,元件的螺杆设计、温度、压力和真空度可变化。第二脱气区的参数 d 、 N 、 Δ 和 L/d 在上文针对第一脱气区所定义的范围内。第二脱气区的这些参数可以与第一脱气区相同,或者它们可变化,只要这些参数保持在上文定义的范围内。

[0117] 第二脱气区中气态相的体积优选是在70至30体积%范围内,更优选地在50至30体积%范围内,其中气态相的体积分别如上文中针对第一脱气区所述定义。

[0118] 在第二脱气区中,剩余的不稳定末端基团被解聚合并通过一个或更多个脱气开口被抽掉。

[0119] 此外,在第二脱气区中,未反应的残余单体通过一个或更多个脱气开口被抽掉。残余单体通常是三氧杂环己烷和甲醛,此外,其还可以包含可在C-C链上被取代的 α - ω -羟基乙二醇的甲缩醛。

[0120] 在第二脱气区中,基于粗聚甲醛共聚物(rPOM)中所包含残余未反应的单体的总量的至少50%,优选至少75%,更优选至少85%并且特别是至少95%的未反应的残余单体被去除。

[0121] 第三脱气区的设置基本上与第一脱气区的设置相同。然而,元件的螺杆设计、温度、压力和真空度可变化。第三脱气区的参数 d 、 N 、 Δ 和 L/d 在上文针对第一脱气区所定义的范围。第三脱气区的这些参数可以与第一脱气区相同,或者它们可变化,只要这些参数保持在上文所定义的范围。

[0122] 第三脱气区的气态相体积优选是在30至0体积%范围内,优选在10至0体积%范围内。在第三脱气区的末端,气态相的体积优选是0。第三脱气区中的气态相体积如上文针对第一脱气区定义。

[0123] 在另一个优选的实施方案中,脱气器件的第一脱气区具有在80至20体积%范围内的气态相体积,脱气器件的第二脱气区具有在70至30体积%范围内的气态相体积,并且脱气器件的第三脱气区具有在30至0体积%范围内的气态相体积。

[0124] 被解聚合并至少部分被脱气的熔体优选地从第二脱气区被运送至第三脱气区。

[0125] 在第三脱气区中,剩余的残余未反应单体通过一个或更多个脱气开口被去除。

[0126] 对脱气装置优选的设置如图1所述。

[0127] 在优选地形成脱气器件(优选为脱气装置)的最后部分的第三脱气区后面,根据步骤c),有色聚甲醛共聚物(cPOM)从脱气装置移除。

[0128] 在优选的实施方案中,有色聚甲醛共聚物(cPOM)随后被造粒。因此,有色聚甲醛共聚物(cPOM)优选从第三脱气区被进料至造粒机。更优选地,有色聚甲醛共聚物(cPOM)从第三脱气区被进料至熔体泵(优选进料至齿轮泵)然后通过熔体过滤器,并且随后被进料至造粒机。

[0129] 根据步骤(c),有色聚甲醛共聚物(cPOM)从脱气装置,优选从脱气器件的第三脱气区被移除。一般地,在第三脱气区之后,有色聚甲醛共聚物(cPOM)被造粒。

[0130] 经造粒的有色聚甲醛共聚物(cPOM)可以任选地被干燥和脱臭。随后,有色聚甲醛共聚物(cPOM)被储藏在筒仓中。

[0131] 本发明的另一个目的是由本发明方法所获得的有色聚甲醛共聚物(cPOM)。

[0132] 有色聚甲醛共聚物(cPOM)通常包含

[0133] 60至99.9重量%的至少一种聚甲醛共聚物,

[0134] 0.01重量%至2重量%的至少一种着色剂和任选地,

[0135] 0至39.99重量%的至少一种添加剂,该添加剂选自抗氧化剂、甲醛清除剂、UV吸收剂、脱模剂、酸清除剂和成核剂。

[0136] 本发明的另一个目的是由本发明方法所获得的有色聚甲醛共聚物(cPOM)用于制备模制部件的用途。本发明的用途产生显示着色剂均匀分布并因此显示鲜明颜色的模制部

件。而且,本发明的用途产生显示低甲醛散发的模制品。

[0137] 下文中通过参考实施例,而不限定于实施例来说明本发明。

[0138] 分析方法

[0139] 重量损失 N_2 (在氮气氛下测定重量损失)

[0140] 为了测试热稳定性,测定了在222℃、 N_2 下的重量损失。经称重的约1.2g微丸状样品在氮气下、于222℃加热两小时的重量损失(以百分比计)。冷却后,样品被再次称重,并且计算重量损失。

[0141] MVR (DIN EN ISO 1133-1:2012-03)

[0142] 在预先设定的温度(190℃)和载样量(2.16kg或10kg)条件下,经具有指定长度和直径的模具从塑度计的圆筒挤出熔融材料来测定熔体体积流速(MVR)。

[0143] 残余甲醛含量 (GC顶空色谱)

[0144] 有色聚甲醛共聚物微丸中的残余甲醛含量是通过顶空气相色谱来测定的。使用氦作为载气、装备有自动进样器(PAL COMBI-xt, CTC Analytics)、热导检测器和熔融石英毛细管(聚二甲基硅氧烷, DB-1, Agilent)的毛细管气相色谱(GC 7890 B, Agilent)。3.00g测试物被称重装入提前充氦气的20ml顶空小瓶(vial)。然后,将小瓶用隔膜盖(septum cap)密封。将小瓶保持在140℃下30min。然后,用15:1的分流比将500 μ l的气体体积注入。

[0145] 柱箱温度:40℃恒温5min

[0146] 40℃ $\rightarrow$ 200℃, 8K/min

[0147] 200℃恒温2min

[0148] 基于甲醛的检测器信号(峰面积,以mVs计)和校准曲线来计算甲醛的量。借助5份甲醛的乙醇储备溶液的总蒸发量,来完成校准曲线。相对于微丸的干重来给出甲醛含量(μ g/g=ppm)。

[0149] 甲醛散发 (按照VDA 275, 1994版, 1994年7月1日)

[0150] 样品(测试样品)制备如下进行:在注模机(Arburg Allrounder320M)中,将有色聚甲醛共聚物微丸形成注模平板(40x 100x 2,5mm³, 冷流道(cold-runner), 1模穴(cavity))。注模机以以下参数工作:块(mass)温度:200℃, 工具壁温:90℃;螺杆直径:30mm, 螺杆速度:170 1/min, 注入速度:50mm/sec。测试样品在检查前在PE袋中储藏1天。

[0151] 为了测定,样品在封闭的(闭合的)1L聚乙烯瓶中与恒定温度(60℃)下通过蒸馏水固定3小时。然后,将该1L聚乙烯瓶冷却,并如下测定蒸馏水中的甲醛含量。用所谓乙酰丙酮法进行光度分析。因此,用乙酰丙酮和醋酸铵将甲醛转化为二乙酰基二羟基卢剔啶(diacetyldihydrolutidine)。以光度测定方式测量二乙酰基二羟基卢剔啶的浓度(二乙酰基二羟基卢剔啶的最大吸收在412nm)。

[0152] 甲醛含量以ppm给出,通过甲醛(以mg计)除以样品的干重(以kg计)来计算。

[0153] 由尺寸排阻色谱法测定分子量

[0154] 聚合物的分子量通过SEC装置中的尺寸排阻色谱(尺寸排阻色谱法)来测定。该SEC装置由分离柱的以下组合组成:长度5cm直径8mm的初步柱,长度30cm直径7.5mm的第二线性柱,和长度30cm直径7.5mm第三柱。柱1中的分离材料是HFIP-LG Guard,而柱2和柱3为PL-HFIP凝胶。所使用的检测器包括来自Agilent 1100的差示折射计。包括六氟异丙醇与0.05%三氟乙酸钾的混合物被用作洗脱液。流速是1ml/min,柱温是35℃。注入浓度为1.5g

样品每升洗脱液的50微升溶液。该样品溶液已提前经Milleripor Millerex GF(孔宽0.2微米)过滤。来自PSS(Mainz,DE)、分子量M为800至2 200 000g/mol的窄分散PMMA标准物被用于校准。多分散系数被定义为重均分子量除以数均分子量。

[0155] 平均颗粒尺寸

[0156] 用Mastersizer 3000测定基于体积的平均颗粒尺寸(Dv50),以mm计。

[0157] 关于粗聚甲醛共聚物的总重量(rPOM)的残余单体含量(以wt%计)

[0158] 粗聚甲醛共聚物(rPOM)中的残余单体含量通过在索氏提取器中用氯仿将50g样品萃取6小时来测定。氯仿萃出物用FID(火焰电离检测)通过气相色谱来分析。使用相应的参比样品,应用校准曲线来测定甲醛、1,3,5-三氧杂环己烷和1,3-二氧戊环的含量。表1中给出的残余单体含量(以wt%计)是关于粗聚甲醛共聚物的总重量(rPOM)的甲醛、1,3,5-三氧杂环己烷和1,3-二氧戊环的总量。

[0159] 碳黑含量(以%计)

[0160] 按照DIN EN ISO 3451-1:2008通过在625℃下将3.0g样品焚烧9min来测定碳黑含量。碳黑含量(以%计)是基于焚烧后测定的残余物相比于样品量再乘以100来计算的。

[0161] 用于光泽度和颜色测量的黑色有色样品的模制品

[0162] 样品(测试样品)的制备如下进行:在注模机(Arburg Allrounder320M)中,将有色聚甲醛共聚物微丸形成注模平板(60x 60x 2mm³,冷流道,2模穴)。注模机以以下参数工作:块温度:200℃,工具壁温:90℃;螺杆直径:30mm,螺杆速度:100 1/min,注入速度:90mm/sec。

[0163] 模制板块(plaque)的光泽度

[0164] 黑色有色模制板块的光泽度按照ISO 2813:2014(=DIN EN ISO 2813:2015)使用“Byk-Gardner Haze-Gloss”装置来测量。通过使用反射测量模式,将样品表面上所测定的光泽度值与目测光泽度印象相关联。通过样品的光泽度与具有固定折射率(在587,6nm波长下为1.567)的光亮黑色玻璃平板之比乘以100来确定样品的光泽度。测量角为60°,其适合于半光滑表面,如注模板块。

[0165] 模制板块的颜色

[0166] 模制板块的颜色按照DIN 53236:2018来测定。DIN 53236:2018描述了针对塑料的颜色差异测定的测量和评估条件。测量样品的颜色坐标X、Y、Z并转移至CIE 1976L*a*b*色空间。CIE 1976L*a*b*色空间被规定在ISO 11664-4:2008中。使用DIN 53236的方法B来测量颜色坐标:在Byk-Gardner分光光度计Color-View上,以白色标准物作为样品背景,在日光D65-10下测量几何R45/0。

[0167] 所使用的添加剂和化学品

[0168] -Irganox 245FF/亚乙基双(氧亚乙基)双(3-(5-叔丁基-4-羟基-间甲苯基)-丙酸酯)(CAS no.36443-68-2),BASF SE

[0169] -合成硅酸镁(CAS no.1343-88-0),PQ公司

[0170] -滑石粉(CAS no.14807-96-6):水合硅酸镁,Mondo Minerals B.V.

[0171] -EBS/N,N'-亚乙基二硬脂酰胺(CAS no.110-30-5),Lonza Ltd.

[0172] -BF₃OEt₂,三氟化硼-二乙基醚,BASF SE

[0173] -三异丙醇胺(CAS no.122-20-3),GC测定含量>99%,BASF SE

[0174] -甲缩醛,GC测定含量>99%,Lambiotte Cie s.a.

[0175] -氢氧化钙(含量>90%)和乙酸乙酯(GC测定含量>99%),本地化学品经销商销售)。

[0176] 粗聚甲醛共聚物(rPOM)的制备;组分(A1)

[0177] 为制备粗聚甲醛共聚物,使用了基于所用单体总量的96.5重量%的1,3,5-三氧杂环己烷和3.5重量%的1,3-二氧戊环。使用相对于1,3,5-三氧杂环己烷的1wt.-%的乙酸乙酯作为溶剂。使用基于1,3,5-三氧杂环己烷的85ppm $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 来启动聚合,并且使用二甲氧基甲烷作为分子量调节剂。在捏合机反应器中,以60至80℃的聚合温度曲线进行聚合。反应器的出口处,相对于1,3,5-三氧杂环己烷的400ppm的三异丙醇胺以10wt.-%的乙酸乙酯溶液的形式被加入,以使聚合停止。粗POM被碾磨,并伴随氮气被运送至储藏容器。rPOM表征如下。

[0178] 表1:rPOM的表征;组分(A1)

[0179]	rPOM	A1a	A1b
	平均颗粒尺寸(Dv50), 以 mm 计	0.45	0.51
	残余单体, 以 wt.-% 计	4.5	4.0
	M_w , 以 kg/mol 计	151	136

[0180] 向表1的粗聚甲醛共聚物(rPOM)加入以下添加剂(相对于105份POM),并混合均匀:0.01份 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,0.35份Irganox 245FF;0.15份N,N'-乙烯二硬脂酰胺、0.05份滑石粉和0.05份合成硅酸镁。

[0181] 着色剂;组分(A2)

[0182] 组分(A2)被用作碳黑母体混合物(master batch),其具有限定的微丸形状,尺寸为2-3mm。通过在双螺杆挤出机ZS60MAXX中,将79.92wt.-%的聚甲醛共聚物($\text{MVR}=25\text{cm}^3/10\text{min}$,按照ISO 1133,在190℃/2.16kg下)与20.0wt.-%的碳黑细粒(bead)和0.08wt.-%的碳酸钾在以下条件下进行熔融捏合来制备碳黑母体混合物:筒温165-220℃,螺杆速度400rpm,总吞吐量400kg/hr。离开双螺杆挤出机的聚合物熔体用水环造粒机(water-ring-pelletizer)制成微丸。在最终步骤中,通过热空气将微丸加热至120℃持续4小时来脱臭,以获得终产物中低水平的残余挥发性组分,尤其是甲醛。碳黑——**PRINTEX®F 80**细粒(A2b)和**PRINTEX®90**细粒(A2a)——购自Orion。

[0183] 表2:着色剂的表征;组分(A2)

[0184]

着色剂	A2a	A2b
碳黑的类型	PRINTEX® 90 细粒	PRINTEX® F 80 细粒
MVR, 以 $\text{cm}^3/10\text{min}$ 计, 按照 ISO 1133 (190°C/10kg)	33	49
N_2 (222°C/2hr) 下的重量损失, 以%计	2.5	1.4
残余甲醛含量, 以 ppm 计	310	330
按照 DIN EN ISO 3451, 碳黑含量, 以%计	19.7	19.6

[0185] 有色聚甲醛共聚物(cPOM)的制备

[0186] 本发明实施例1-4

[0187] 将包括添加剂的粗聚甲醛共聚物(rPOM;组分(A1))以2000kg/hr的进料速率,和着色剂(A2)以20kg/hr的进料速率加入来自JSW的双螺杆挤出机的筒C1——总L/D为56,螺杆直径 $d=196\text{mm}$ 。双螺杆挤出机包括如下被定义的区,如表3所示。在第一、第二和第三脱气区上施加真空度($p=40\text{mbara}$)。

[0188] 表3:所用双螺杆挤出机的说明

[0189]

挤出机的筒编号	C4 至 C5	C6 至 C8	C9 至 C12	C13 至 C15
L/D:	7	14	14	10.5
功能:	熔融区	第一脱气区	第二脱气区	第三脱气区

[0190] 离开双螺杆挤出机的聚合物熔体用水环造粒机制成微丸。在最终步骤中,通过热空气将微丸加热至140°C持续6小时来脱臭,以获得终产物中低水平的残余挥发性组分,尤其是甲醛。

[0191] 表4:制备有色聚甲醛共聚物(cPOM)和表征微丸的参数(实施例1至4)

[0192]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
rPOM (A1)	A1a	A1a	A1b	A1b
着色剂 (A2)	A2a	A2b	A2a	A2b
螺杆速度, 以 rpm 计	165	165	180	180
筒温, 以℃计				
熔融区	205-220	205-220	205-220	205-220
第一脱气区	240-190	240-190	240-230	240-230
第二脱气区	185-140	185-140	190-150	190-150
第三脱气区	140-140	140-140	150-150	150-150
MVR , 以 cm³/10min 计, 按照 ISO 1133 (190℃/2.16kg)	7.6	7.7	11.3	11.5
在 N₂ (222℃/2hr) 下, 质量损失, 以 %计	0.18	0.20	0.19	0.18
残余甲醛含量, 以 ppm 计	10	13	11	14

[0193] 对比例1a、2a、3a、4a

[0194] 通过将完成的非有色聚甲醛共聚物在双螺杆挤出机中于着色剂 (A2) 一起进行二次配混来制备对比例1a、2a、3a、4a。

[0195] 完成的非有色聚甲醛共聚物的制备:

[0196] 在第一步中,在与A1a/实施例1(POM UN(1))和A1b/实施例3(POM UN(3))相同的条件下制备完成的非有色聚甲醛共聚物,但没有配入着色剂 (A2)。所得性能示于表5。

[0197] 表5:完成的非有色聚甲醛共聚物的微丸性能

[0198]

	POM UN (1)	POM UN (3)
除了没配入着色剂 (A2), 制备条件相同于	A1a/实施例 1	A1b/实施例 3
MVR, 以 cm³/10min 计, 按照 ISO 1133 (190℃/2.16kg)	7.3	10.9
N₂ (222℃/2hr) 下的质量损失, 以%计	0.14	0.16
残余甲醛含量, 以 ppm 计	8	9

[0199] 在第二步中,在ZSK90型双螺杆挤出机中,99wt.-%的POM UN与1.0wt.-%的着色剂 (A2) 在如下条件下被熔融捏合:筒温140-210℃,螺杆速度150rpm,总吞吐量350kg/hr。离

开双螺杆挤出机的聚合物熔体用水环造粒机制成微丸。在最终步骤中,通过热空气将微丸加热至120℃持续4小时来脱臭,以获得终产物中低水平的残余挥发性组分,尤其是甲醛。表征所得材料,如表6所示。

[0200] 表6:黑色有色微丸的表征

	对比例 1a	对比例 2a	对比例 3a	对比例 4a
POM UN	(1)	(1)	(3)	(3)
着色剂 (A2)	A2a	A2b	A2a	A2b
MVR, 以 cm ³ /10min 计, 按照 ISO 1133 (190℃/2.16kg)	7.8	7.9	11.5	11.8
N ₂ (222℃/2hr) 下的重量损失, 以%计	0.27	0.25	0.24	0.22
残余甲醛含量, 以 ppm 计	10	13	11	14

[0202] 对比例1b、2b、3b、4b

[0203] 通过使表5的完成的非有色聚甲醛共聚物用着色剂 (A2) 在注模机处自着色 (self coloring) 来制备对比例1b、2b、3b、4b。因此,具有99wt.-%的POM UN和1.0wt.-%的组分 (A2) 的均匀干混微丸混合物被制备,如表7概述。

[0204] 表7:POM UN与着色剂 (A2) 的干混微丸混合物

	对比例1b	对比例2b	对比例3b	对比例4b
POM UN	(1)	(1)	(3)	(3)
着色剂 (A2)	A2a	A2b	A2a	A2b

[0206] 表8显示了本发明实施例1-4、对比例1a-4a和对比例1b-4b的模制部件的最终性能。

[0207] 表8:在注模的黑色有色样品上测得的性能

[0208]

	本发明实施例（初次配混）				对比例 1a 至 4a (二次配混步骤)				对比例 1b 至 4b (自着色注塑模制)			
	1	2	3	4	1a	2a	3a	4a	1a	2a	3a	4a
颜色 L	5.7	6.7	5.9	6.8	6.9	7.7	6.7	7.9	7.1	8.0	7.1	8.1
颜色 a	-0.5	-0.6	-0.6	-0.7	-0.7	-0.7	-0.6	-0.7	-0.7	-0.7	-0.6	-0.7
颜色 b	-1.6	-1.3	-1.7	-1.4	-1.4	-1.0	-1.3	-0.9	-1.3	-0.9	-1.3	-0.8
光泽度	83.9	84.0	84.9	85.2	82.1	82.2	83.0	83.2	81.8	81.7	82.4	82.3
甲 醛 散 发 ， 以 ppm 计， 按 照 VDA 275	19	21	16	17	25	26	22	21	20	20	17	16

[0209] 相比于对比例1a至4a和1b至4b,基于有色rPOM的实施例呈现较低的L值和较高的光泽度值。因此,相比于对比例1a至4a和1b至4b,基于有色rPOM的实施例显示了更强烈和更鲜明的黑颜色。此外,基于有色rPOM的本发明的实施例显示出低水平的甲醛散发。

[0210] 因此,本发明的方法为有色聚甲醛共聚物的制备提供了简单且有成本效益的方式。并且,由该有色聚甲醛共聚物获得的模制品呈现出显著深且鲜明的黑颜色以及低甲醛散发。

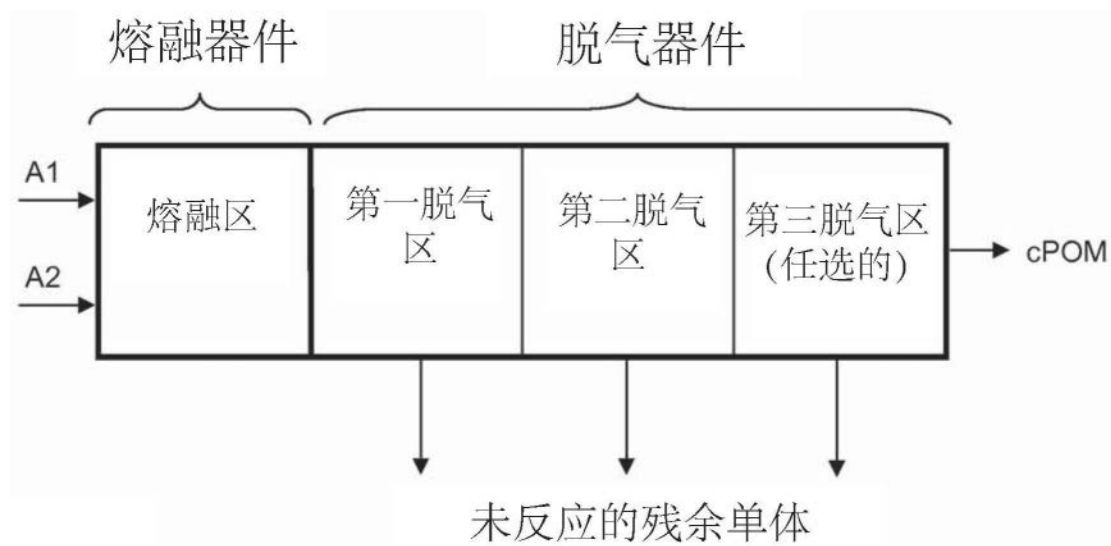


图1