



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97122612.1

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1106429C

[22] 申请日 1997. 11. 28 [21] 申请号 97122612.1

[30] 优先权

[32] 1996. 11. 28 [33] DE [31] 19649249.1

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 H·艾彻劳尔

[56] 参考文献

CN1123290 1996. 05. 29 C08L51/04

US4713420 1987. 12. 15 C08L47/00

WO89105836 1989. 06. 29 C08L55/02

审查员 仲惟兵

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 田舍人

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 改进的热塑性丙烯腈—丁二烯—苯乙烯型模塑组合物

[57] 摘要

本发明提供一种热塑性 ABS 型模塑组合物及其在模制品生产中的用途, 所述热塑性 ABS 型模塑组合物含有: I) 至少一种接枝聚合物, 它是例如苯乙烯和丙烯腈在特殊条件下, 通过乳液聚合获得的, II) 至少一种接枝聚合物, 它是例如苯乙烯和丙烯腈在橡胶存在下, 通过溶液聚合、本体聚合或悬浮聚合获得的, III) 至少一种例如苯乙烯与丙烯腈的无橡胶共聚物。

1. 热塑性 ABS 型模塑组合物, 含有

- I) 至少一种 1-45 重量份的接枝聚合物, 它是通过重量比为 90:10-50:50 的苯乙烯和丙烯腈在丁二烯聚合物乳胶(A)和丁二烯聚合物乳胶(B)的混合物存在下进行乳液聚合获得的, 其中苯乙烯和/或丙烯腈可以全部或部分地用 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基马来酰亚胺代替, 所述丁二烯聚合物乳胶(A)的颗粒直径 d_{50} 为 260-310 nm, 并且按整个颗粒直径分布的 d_{90} - d_{10} 测定, 颗粒直径分布宽度为 30-100 nm, 而凝胶含量 \leq 70%(重量), 所述丁二烯聚合物乳胶(B)的其颗粒直径 d_{50} 为 380-450 nm, 并且按整个颗粒直径分布的 d_{90} - d_{10} 测定, 其颗粒直径分布宽度为 50-500 nm, 凝胶含量 \geq 70%(重量), 在所有情况下丁二烯聚合物乳胶含有通过共聚引入的 0-50%(重量)的其它乙烯基单体, 所用的接枝单体与所用的丁二烯聚合物的质量比为 25:75-70:30,
- II) 至少一种 55-99 重量份的接枝聚合物, 它可以通过重量比为 90:10-50:50 的苯乙烯和丙烯腈在橡胶存在下通过溶液聚合、本体聚合或悬浮聚合获得, 其中苯乙烯和/或丙烯腈能够全部或部分地用 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基马来酰亚胺代替, 该橡胶含有通过共聚引入的 0-50%(重量)的其它乙烯基单体, 所用的接枝单体与所用的丁二烯聚合物的质量比为 50:50-97:3, 以及可选的
- III) 至少一种 0-100 重量份的无橡胶共聚物, 它是通过重量比为 90:10-50:50 的苯乙烯与丙烯腈共聚获得, 苯乙烯和/或丙烯腈能够全部或部分地用 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基马来酰亚胺代替。

2. 按照权利要求 1 的热塑性模塑组合物, 其中通过将单体引入丁二烯聚合物乳胶(A)和(B)的混合物中, 使得在单体加入的前半个时期内, 加入 55-90%(重量)的单体来制备接枝聚合物 I)。

3. 按照权利要求 1 的热塑性 ABS 型模塑组合物, 其特征在于:
 - I) 按整个颗粒直径分布的 d_{90} - d_{10} 测定, 丁二烯聚合物乳胶(A)的颗粒直径分布宽度为 40-80 nm, 凝胶含量为 40-65%(重量), 丁二烯聚合物乳胶(B)的颗粒直径分布宽度为 100-400 nm, 凝胶含量为 75-90%(重量),
 - II) 所用的接枝单体与所用的丁二烯聚合物的质量比为 70:30-95:5。
4. 按照权利要求 3 的热塑性模塑组合物, 其中通过将单体引入丁二烯聚合物乳胶(A)和(B)的混合物中, 使得在单体加入的前半个时期内, 加入 60-80%(重量)的单体来制备接枝聚合物 I)。
5. 按照权利要求 1 的热塑性模塑组合物, 它另外含有至少一种选自芳族聚碳酸酯、芳族聚酯碳酸酯、聚酯、聚酰胺的树脂。
6. 按照权利要求 1 的热塑性模塑组合物在生产模塑制品中的用途。

改进的热塑性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯型模塑组合物

5 ABS 模塑组合物多年来已经广泛用作生产各种类型模制品的热塑性树脂。这些树脂的性能范围从比较脆至非常韧。

使用 ABS 模塑组合物的特殊领域是在缺口冲击强度(特别是在低温下)以及达到表面光泽度(例如在汽车扇形件中或壳体 and 外壳制造件)特殊调整(闪光和无光之间的等级)的可能性方面能够符合严格要求的模制品生产。

使用常规乳液 ABS 时,通过引入大量橡胶可以获得高韧性和较高表面光泽度的 ABS 产品;然而,这些所需性能兼有其它性能(例如弹性模量、耐热性和热塑性流动性)的缺点。

15 例如通过溶液聚合法或本体聚合法,可以生产表面光泽度较低的 ABS 产品;然而,用这些方法不能获得低温韧性性能好的产品。

尽管通过将常规乳液 ABS 型与溶液聚合或本体聚合 ABS 型混合,可以达到特殊的改进(参见例如 US-PS 4 430 478),但这些材料在维持本体聚合 ABS 低表面光泽度类型的同时,不能满足严格的韧性和流动性要求。

20 大家也已知将通过本体聚合生产的 ABS 聚合物与通过乳液聚合生产的大颗粒和小颗粒的各种接枝橡胶聚合物(参见例如 US 4 430 478、US 4 713 420、EP 190 884、EP 390 781、EP 436 381 和其中引用的文献),尽管所得的产品没有改进低温韧性。

25 现已发现,通过混合通过乳液聚合生产的特殊接枝聚合物与通过溶液聚合、本体聚合或悬浮聚合生产的 ABS 聚合物,可以获得具有出色的韧性、特别是低温韧性值非常高的产品。

本发明提供改进的热塑性 ABS 型模塑组合物,它含有

- I) 至少一种接枝聚合物，它是通过重量比为 90:10-50:50 的苯乙烯和丙烯腈(其中苯乙烯和/或丙烯腈可以全部或部分地用 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基马来酰亚胺代替)，在丁二烯聚合物胶乳(A)(其颗粒直径 $d_{50} \leq 320$ nm，最好为 260-310 nm，颗粒直径分布宽度(按整个颗粒直径分布的 d_{90} - d_{10} 测定)为 30-100 nm，最好为 40-80 nm，而凝胶含量 $\leq 70\%$ (重量)，最好为 40-65%(重量))和丁二烯聚合物胶乳(B)(其颗粒直径 $d_{50} \geq 370$ nm，最好为 380-450 nm，颗粒直径分布宽度(按整个颗粒直径分布的 d_{90} - d_{10} 测定)为 50-500 nm，最好为 100-400 nm，凝胶含量 $\geq 70\%$ (重量)，最好为 75-90%(重量))的混合物存在下进行乳液聚合获得的，在所有情况下丁二烯聚合物胶乳含有通过共聚引入的 0-50%(重量)的其它乙烯基单体，所用的接枝单体与所用的丁二烯聚合物的质量比为 25:75-70:30，
- II) 至少一种接枝聚合物，它可以通过重量比为 90:10-50:50 的苯乙烯和丙烯腈(苯乙烯和/或丙烯腈能够全部或部分地用 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基马来酰亚胺代替)，在橡胶存在下通过乳液聚合、本体聚合或悬浮聚合获得，该橡胶含有通过共聚引入的 0-50%(重量)的其它乙烯基单体，所用的接枝单体与所用的丁二烯聚合物的质量比为 70:30-95:5，以及可选的
- III) 至少一种苯乙烯和丙烯腈(重量比为 90:10-50:50)的无橡胶共聚物，苯乙烯和/或丙烯腈能够全部或部分地用 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基马来酰亚胺代替。

一般来说，按照本发明的模塑组合物可以含有：

- 1-50 重量份、优选 2.5-45 重量份、特别优选 5-40 重量份的 I
55-99 重量份、优选 55-97.5 重量份、特别优选 60-95 重量份的 II
0-100 重量份、优选 0-80 重量份、特别优选 0-60 重量份的 III。

按照本发明的模塑组合物也可以含有不由乙烯基单体形成的其它无橡胶热塑性树脂。

不由乙烯基单体形成的其它热塑性树脂的加入量相对于 100 重量份 I + II + III 为 0-500 重量份。

5 在制备成分 I 的接枝聚合中，使用至少两种丁二烯聚合物胶乳、类型(A)和(B)中至少一种的混合物。关于相应的胶乳固体比例，重量比(A):(B)优选 90:10-10:90，特别优选 60:40-30:70。

10 丁二烯聚合物胶乳(A)和(B)可以通过丁二烯的乳液聚合制备。该聚合是已知的，例如在 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Part 1, 第 674 页 (1961), Thieme Verlag, stuttgart. 中进行描述。至多 50%(重量)(基于用来制备丁二烯聚合物的单体总量)的一种或多种可与丁二烯共聚的单体可以用作共聚单体。

15 这类单体的实例是异佛尔酮、氯丁二烯、丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 C_1 - C_4 烷基苯乙烯、丙烯酸 C_1 - C_8 烷基酯、甲基丙烯酸 C_1 - C_8 烷基酯、烷基二醇二丙烯酸酯、烷基二醇二甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯；最好单独使用丁二烯。也可以首先按照已知方法制备细颗粒丁二烯聚合物，然后用已知方法将其附聚，以便调整所需颗粒直径。

20 适当的技术已进行了描述(参见 EP-PS 0 029 613; EP-PS 0 007 810; DD-PS 144 415; DE-AS 1 233 131; DE-AS 1 258 076; DE-OS 2 101 650; US-PS 1 379 391)。

同样可以使用所谓的种子聚合技术，其中首先制备细颗粒丁二烯聚合物，然后进一步聚合，通过用含有丁二烯的单体进一步转化，生成较大的颗粒。

25 原则上，丁二烯聚合物胶乳(A)和(B)也可以通过在含水介质中乳化细碎颗粒丁二烯聚合物进行制备(参见日本专利申请 55 125 102)。

丁二烯聚合物胶乳(A)的平均颗粒直径 $d_{50} \leq 320$ nm，最好为 260-310 nm，颗粒直径分布宽度(按整个颗粒直径分布的 d_{90} - d_{10} 测定)为 30-100 nm，最好为 40-80 nm，凝胶含量 $\leq 70\%$ (重量)，最好为 40-

65%(重量).

丁二烯聚合物胶乳(B)的平均颗粒直径 $d_{50} \geq 370$ nm, 最好为 380-450 nm, 颗粒直径分布宽度(按整个颗粒直径分布的 d_{90} - d_{10} 测定)为 50-500 nm, 最好为 100-400 nm, 凝胶含量 $\geq 70%$ (重量), 最好为 75-90%(重量).

平均颗粒直径 d_{50} 以及 d_{10} 值和 d_{90} 值可以通过超离心测量进行测定(参见 W. Scholtan, H. Lange: Kolloid Z. u. Z. Polymere 250, 第 782-796 页(1972)), 凝胶含量的特定值涉及用笼闭(wire cage)法在甲苯中的测定(见 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Part 1, 第 307 页(1961), Thieme Verlag, Stuttgart).

丁二烯聚合物胶乳(A)和(B)的凝胶含量原则上可以通过使用适宜的反应条件(例如高反应温度和/或聚合直至高转化率水平, 以及可选地加入交联物质, 以便获得高凝胶含量; 或例如低反应温度和/或在发生交联度打太高前中断聚合反应, 以及可选地加入分子量调节剂(例如正月桂硫醇或叔月桂硫醇), 以便获得低凝胶含量), 用已知方法调整。可以使用的乳化剂包括常规的阴离子乳化剂, 诸如硫酸烷基酯、磺酸烷基酯、磺酸芳烷基酯、饱和或不饱和脂肪酸皂、以及碱歧化或氢化松香酸或妥尔油酸; 最好使用含有羧基基团的乳化剂(例如 C_{10} - C_{18} 脂肪酸盐、歧化松香酸).

制备接枝聚合物 I)和 II)的接枝聚合可以通过使得将单体混合物连续加入丁二烯聚合物胶乳(A)和(B)的混合物中进行聚合。

在这方面, 最好维持特定的单体:橡胶之比, 并且以已知方式将单体加入橡胶胶乳中。

为了生产本发明的成分 I), 将优选 25-70 重量份、特别优选 30-60 重量份的苯乙烯和丙烯腈混合物(可以可选地含有至多 50%(重量)(基于接枝聚合中所用的单体总量)的一种或多种共聚单体), 在优选为 30-75 重量份、特别优选 40-70 重量份(都是指固体)的丁二烯聚合物胶乳(A)和(B)的混合物存在下聚合。

在这些接枝聚合中所用的单体最好为苯乙烯和丙烯腈的混合物，其重量比为 90:10-50:50，特别优选为 65:35-75:25，苯乙烯和/或丙烯腈可以全部或部分地用可共聚的单体(最好为 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基马来酰亚胺)代替。

5 另外，分子量控制剂可以用于接枝聚合中，其用量优选为 0.05-2%(重量)，特别优选为 0.1-1%(重量)(均基于接枝聚合步骤中的单体总量计)。

适宜的分子量调节剂的实例是烷基硫醇，诸如正月桂硫醇、叔月桂硫醇之类；二聚 α -甲基苯乙烯；萘品油烯。

10 适宜的引发剂是无机和有机过氧化物，例如 H_2O_2 、过氧化二叔丁基、氢过氧化异丙基苯、过碳酸二环己基、氢过氧化叔丁基、氢过氧化对甲烷、偶氮引发剂(诸如偶氮二异丁腈之类)、无机过酸盐(诸如过硫酸铵、过硫酸钠或过硫酸钾、过硼酸钠之类)以及氧化还原体系。氧化还原体系一般由有机氧化剂和还原剂组成，在反应介质中最好还存在另外的重金属离子(参见 Houben-Weyl, Methoden der Organischen

15 Chemie, 第 14/1 卷, 第 263-297 页)。

聚合温度为 25-160 °C，最好为 40-90 °C。上面给出了适宜的乳化剂。

20 为了生产按照本发明的成分 I)，最好如下进行接枝聚合，即通过引入单体，使得在前半个引入单体的总时间内，加入 55-90%(重量)、优选 60-80%(重量)、特别优选 65-75%(重量)接枝聚合中所用的单体总量；在后半个引入单体的总时间内加入剩余的单体部分。

成分 II)的制备是已知的(参见例如 DE-OS 1 300 241、DE-OS 2 659 175、EP 67 536、EP 103 657、EP 412 801、EP 505 798、US 4 252 911、US 4 362 850、US 5 286 792 以及其中引用的文献)。

25

苯乙烯和丙烯腈可以按 90:10-50:50，最好为 65:35-75:25 的重量比，在可溶性橡胶存在下，按照溶液聚合法、本体聚合法或悬浮聚合法聚合的已知方法进行聚合，苯乙烯和/或丙烯腈能够全部或部分地用

α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基马来酰亚胺代替。

使用玻璃化转变温度 $\leq 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的橡胶，推荐的橡胶是聚丁二烯、丁二烯/苯乙烯共聚物(例如统计共聚物、嵌段共聚物、星形共聚物)、丁二烯/烯丙基共聚物和聚异戊二烯。

5 用来生产成分 II)的橡胶特别推荐聚丁二烯和丁二烯/苯乙烯共聚物。

按照本发明的成分 II)的橡胶含量是 3-50%(重量)，优选 5-30%(重量)，特别优选 6-25%(重量)。

10 橡胶以橡胶相(平均颗粒直径大约为 100 至 010 000 nm 以上)形式存在于成分 II)中，最好使用橡胶相的平均颗粒直径大约为 200-5000 nm、特别优选 400-2000 nm 的 ABS 聚合物。

另外可选使用的无橡胶共聚物 III)最好是重量比为 90:10-50:50 的苯乙烯和丙烯腈的共聚物，苯乙烯和/或丙烯腈能够全部或部分地用 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基马来酰亚胺代替。

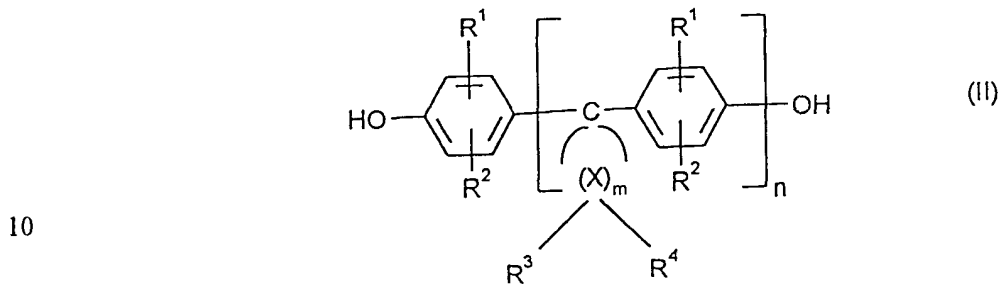
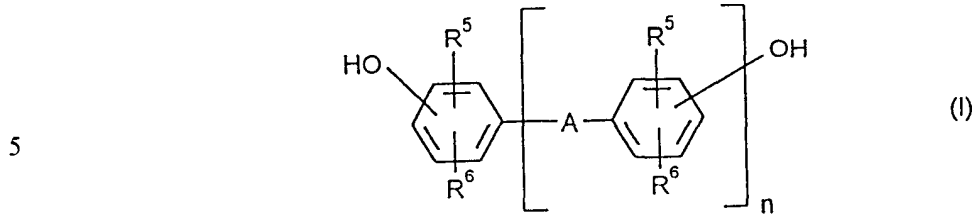
15 这些共聚物的平均分子量 \bar{M}_w 最好为 20 000-200 000，而极限粘度 $[\eta]$ 为 20-110 ml/g(于 25 $^{\circ}\text{C}$ 下，在二甲基甲酰胺中测定)。

例如在 DE-AS 2 420 358 和 DE-AS 2 724 360 中描述了这些树脂的制备细节。通过本体聚合或溶液聚合生产的乙烯基树脂被证明是特别适宜的。

20 除从乙烯基单体形成的热塑性树脂外，在按照本发明的模塑组合物中也可以使用缩聚物(例如芳族聚碳酸酯、芳族聚酯碳酸酯、聚酯或聚酰胺)作为无橡胶共聚物。

25 适宜的热塑性聚碳酸酯和聚酯碳酸酯是已知的(参见例如 DE-AS 1 495 626、DE-OS 2 232 877、DE-OS 2 703 376、DE-OS 2 714 544、DE-OS 3 000 610、DE-OS 3 832 396、DE-OS 3 077 934)，它们可以例如通过相当于式(I)和(II)的双酚与羧酰卤(最好为光气)和/或芳族二甲酰卤(最好是苯二甲酰卤)通过相界面缩聚，或与光气在均相中通过缩聚进行反应而制备(所谓的吡啶法)，所用适量的已知链终止

剂以已知方式调节分子量。



其中

A 为单键、C₁-C₅-亚烷基、C₂-C₅-亚烷基、C₅-C₆-亚环烷基、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-或-CO-

R⁵和 R⁶ 相互独立，表示氢、甲基或卤素、特别是氢、甲基、氯或溴，

R¹和 R² 相互独立，表示氢；卤素，最好是氯或溴；C₁-C₈-烷基，最好是甲基、乙基；C₅-C₆-环烷基，最好是环己基；C₆-C₁₀-芳基，最好是苯基；或 C₇-C₁₂-芳烷基，最好是苯基-C₁-C₄-烷基，特别是苄基，

m 为 4-7 的整数，最好是 4 或 5，

n 为 0 或 1，

R³和 R⁴ 可以单独为每个 X 所选择并且相互独立，表示氢或 C₁-C₆-烷基，以及

X 表示碳。

15 适宜的式(I)和(II)双酚包括例如氢醌、间苯二酚、4,4'-二羟基联苯、2,2-二(4-羟基苯基)-丙烷、2,4-二(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、2,2-二(4-

羟苯基-3,5-二甲苯基)-丙烷、 2,2-二(4-羟苯基-3,5-二氯苯基)-丙烷、
2,2-二(4-羟苯基-3,5-二溴苯基)-丙烷、 1,1-二(4-羟苯基)-环己烷、 1,1-
二(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、 1,1-二(4-羟苯基)-3,3-二甲基环己
烷、 1,1-二(4-羟苯基)-3,3,5,5-四甲基环己烷或 1,1-二(4-羟苯基)-2,4,4-
5 三甲基环戊烷。

推荐的式(I)双酚是 2,2-二(4-羟苯基)-丙烷和 1,1-二(4-羟苯基)-环
己烷, 而推荐的式(II)双酚是 1,1-二(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷。

也可以使用双酚混合物。

适宜的链终止剂是例如酚、对叔丁基酚、长链烷基酚(诸如按照
10 DE-OS 2 842 005 的 4-(1,3-四甲基-丁基)酚之类)、按照 DE-OS 3 506 472
的烷基取代基中共有 8-20 个 C 原子的单烷基酚、二烷基酚, 诸如对壬
基酚、2,5-二叔丁基酚、对叔辛基酚、对月桂基酚、2-(3,5-二甲庚基)
酚和 4-(3,5-二甲庚基)酚之类。链终止剂的必需量相对于双酚(I)与(II)
的总和一般为 0.5-10%(摩尔)。

15 适宜的聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可以是线型或支链的; 最好通过
加入所用双酚总和的 0.05-2.0%(摩尔)三官能或高级官能化合物(例如
具有三个或三个以上的酚 OH 基团的那些化合物), 获得支链产物。

适宜的聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可以含有与芳族连接的卤素, 最好
是溴和/或氯, 但最好是无卤素的。

20 例如通过超离心或散射光测量测定的聚碳酸酯和聚酯碳酸酯的
平均分子量(\bar{M}_w , 重量平均)为 10,000-200,000, 最好为 20,000-
80,000。

适宜的热塑性聚酯最好是聚对苯二甲酸烷二酯, 即由芳族二羧酸
或其反应性衍生物(例如二甲酯或酸酐)和脂族、环脂族或芳脂族二醇
25 的反应产物以及这类反应产物的混合物。

推荐的聚对苯二甲酸烷基二酯可以按照已知方法, 从对苯二甲酸
(或其反应性衍生物)和具有 2-10 个 C 原子的脂族或环脂族二醇制备
(Kunststoff Handbuch, Vol. XIII, pages 695 ff., Carl Hanser Verlag,

Munich, 1973).

在推荐的聚对苯二甲酸烷二酯中, 80-100%(摩尔)、最好为 90-100%(摩尔)的二羧酸基团为对苯二甲酸基团, 而 80-100%(摩尔)、最好为 90-100%(摩尔)的二醇基团为乙二醇基团和/或 1,4-丁二醇基团。

5 推荐的聚对苯二甲酸烷二酯除含有乙二醇基团或 1,4-丁二醇基团外, 还可以含有 0-20%(摩尔)的具有 3-12 个碳原子的其它脂族二醇基团或具有 6-12 个碳原子的环脂族二醇基团, 例如丙二醇-1,3、2-乙基-丙二醇-1,3、新戊二醇、戊二醇-1,5、己二醇-1,6、环己烷二甲醇-1,4、
10 3-甲基戊二醇-1,3 和 3-甲基戊二醇-1,6、2-乙基己二醇-1,3、2,2-二乙基丙二醇-1,3、己二醇-2,5、1,4-二(β -羟乙基)苯、2,2-二(4-羟环己基)丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基环丁烷、2,2-二(3- β -羟基乙氧苯基)丙烷和 2,2-二(4-羟基丙氧基苯基)丙烷(DE-OS 2 407 647、2 407 776 和 2 715 932)。

15 通过加入相对少量的三元醇或四元醇或三元羧酸或四元羧酸(诸如 DE-OS 1 900 270 和 US-PS 3 692 744 中描述的), 可以将聚对苯二甲酸烷二酯支化。推荐的分支剂实例是 1,3,5-苯三酸或 1,2,4-苯三酸、三羟甲基乙烷和三羟甲基丙烷以及季戊四醇。建议使用不多于酸成分 1%(摩尔)的分支剂。

20 特别推荐的是只从对苯二甲酸及其反应性衍生物(例如其二烷基酯)和乙二醇和/或丁二醇-1,4 制备的聚对苯二甲酸烷二酯, 以及这些聚对苯二甲酸烷二酯的混合物。

推荐的聚对苯二甲酸烷二酯也是由至少两种上述醇成分制备的共聚物: 特别推荐的共聚物是聚对苯二甲酸(乙二醇 1,4-丁二醇)二酯。

25 优选的适宜的聚对苯二甲酸烷二酯的特性粘度一般为 0.4-1.5 dl/g, 最好为 0.5-1.3 dl/g, 特别是 0.6-1.2 dl/g, 在所有情况下都于 25 $^{\circ}$ C 下, 在苯酚/邻二氯苯(1:1 重量份)中进行测定。

适宜的聚酰胺是已知的均聚酰胺、共聚酰胺和这些聚酰胺的混合物。这些聚酰胺可以是部分结晶和/或非晶形的。

适宜的部分结晶聚酰胺是例如聚酰胺 6、聚酰胺 6,6 以及这些成分的混合物和相应的共聚物。其酸成分全部或部分由对苯二甲酸和/或间苯二甲酸和/或辛二酸和/或癸二酸和/或壬二酸和/或己二酸和/或环己二甲酸组成，其二胺成分全部或部分由间和/或对苯二甲基二胺和/或六亚甲基二胺和/或 2,2,4-三甲基六亚甲基二胺和/或 2,4,4-三甲基六亚甲基二胺和/或异佛尔酮二胺构成的部分结晶的聚酰胺也是适宜的，其组成原则上是已知的。

也应该提到全部或部分由环中具有 7-12 个碳原子的内酰胺制备的、可选地同时使用一种或多种上述起始成分的聚酰胺。

特别推荐的部分结晶聚酰胺是聚酰胺 6 和聚酰胺 6,6 以及它们的混合物。已知产物可以用作非晶形聚酰胺。这类聚酰胺是通过二胺(诸如乙二胺、六亚甲基二胺、十亚甲基二胺、2,2,4-和/或 2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、间和/或对苯二甲基二胺、二(4-氨基环己基)甲烷、二(4-氨基环己基)丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、3-氨基-3,3,5-三甲基环己胺、2,5-和/或 2,6-二(氨基)降冰片烯和/或 1,4-二氨基甲基环己烷之类)与二羧酸(诸如草酸、己二酸、壬二酸、癸烷二羧酸、十七烷二羧酸、2,2,4-和/或 2,4,4-三甲基己二酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸之类)缩聚获得的。

通过几种单体缩聚获得的共聚物也是适宜的，加入氨基酸(诸如 ϵ -氨基己酸、 ω -氨基癸酸或 ω -氨基月桂酸或它们的内酰胺制备的共聚物也是适宜的。

特别推荐的非晶形聚酰胺是由间苯二甲酸、六亚甲基二胺和其它二胺(诸如 4,4'-二氨基二环己基甲烷、异佛尔酮二胺、2,2,4-和/或 2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、2,5-和/或 2,6-二(氨基)降冰片烯之类)，或由间苯二甲酸、4,4'-二氨基二环己基甲烷和 ϵ -己内酰胺，或由间苯二甲酸、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷和月桂内酰胺，或由对苯二甲酸和 2,2,4-和/或 2,4,4-三甲基六亚甲基二胺异构体混合物制备的聚酰胺。

也可以使用二氨基二环己基甲烷的位置异构体代替纯的 4,4'-二氨基二环己基甲烷, 前者由异构体组成:

70-99%(摩尔)的 4,4'-二氨基异构体

1-30%(摩尔)的 2,4'-二氨基异构体

5 0-2%(摩尔)的 2,2'-二氨基异构体以及

可选的适当的高级缩合胺, 它们是通过氢化工业级质量的二氨基二苯基甲烷获得的。可以用对苯二甲酸代替至多 30%的间苯二甲酸。

聚酰胺的相对粘度(于 25 °C 下, 在 1%(重量)的间苯二酚溶液中测定)优选为 2.0-5.0, 特别优选为 2.5-4.0。

10 推荐的按照本发明的模塑组合物含有 1-50 重量份、优选为 2.5-45 重量份、特别优选为 5-40 重量份的接枝聚合物成分 I), 50-99 重量份、优选为 55-97.5 重量份、特别优选为 60-95 重量份的接枝聚合物成分 II)。

15 另外, 如果使用成分 III), 那么成分 III)的用量至多为 100 重量份、优选至多 80 重量份、特别优选至多 60 重量份。

通过在常规混合装置中(最好在多轧辊炼机、混炼挤塑机或密炼机中)混合成分 I)、II)和 III), 制备按照本发明模塑组合物。

20 可以在它们的制备、再加工、处理和最后成型的过程中, 将必需的或有益的添加剂(例如抗氧剂、UV 稳定剂、过氧化物分解剂、抗静电剂、润滑剂、脱模剂、阻燃剂、填料或增强剂(玻璃纤维、碳纤维等)、着色剂)加入按照本发明的模塑组合物中。

最后成型可以用市售加工设备进行, 最后成型包括例如通过注塑、片材挤塑以及可选的随后的热成型、冷成型、管材挤塑和型材挤塑和压延进行加工。

25 在以下实施例, 特定的份数常常是重量份, 而特定的%值均为%(重量), 除非另外指定。

实施例

成分

ABS 接枝聚合物 1 (成分 I)

29 重量份(按固体物质计算)通过游离基聚合生产的阴离子乳化聚
5 丁二烯胶乳(其 d_{50} 值为 282 nm, $d_{90}-d_{10}$ 值为 48nm, 凝胶含量为 49%(重
量))和 29 重量份(按固体物质计算)通过游离基聚合生产的阴离子乳化
聚丁二烯胶乳(其 d_{50} 值为 432 nm, $d_{90}-d_{10}$ 值为 128 nm, 凝胶含量为
81%(重量))与水混合, 产生大约为 20%(重量)的固体含量, 然后, 将混
合物加热至 63 °C, 加入 0.5 重量份过硫酸钾(溶于水中), 然后将 42 重
10 量份混合物(73%(重量)苯乙烯和 27%(重量)丙烯腈)和 0.1 重量份叔月
桂硫醇在 4 小时内这样加入, 使得在前 2 小时内将 70%(重量)的单体
总量加入反应混合物中。同时, 在 4 小时内加入 1 重量份(按固体物质
计算)树脂酸混合物钠盐(Dresinate 731, 溶于调节的水中, 使其为碱
性)。再经过 4 小时的反应时间后, 加入大约 1.0 重量份的酚类抗氧化剂,
15 接枝胶乳与硫酸镁/乙酸混合物一起凝集, 用水洗涤后, 所得的粉末于
70 °C 下真空干燥。

ABS 接枝聚合物 2 (比较材料, 不按照本发明)

重复“ABS 接枝聚合物 1”下描述的步骤, 但用 58 重量份(按固
体物质计算)聚丁二烯胶乳(其 d_{50} 值为 282 nm, $d_{90}-d_{10}$ 值为 48 nm,
20 凝胶含量为 49%(重量))代替聚丁二烯胶乳混合物。

ABS 接枝聚合物 3 (比较材料, 不按照本发明)

重复“ABS 接枝聚合物 1”下描述的步骤, 只是用 58 重量份(按
固体物质计算)聚丁二烯胶乳(其 d_{50} 值为 432 nm, $d_{90}-d_{10}$ 值为 128
25 nm, 凝胶含量为 81%(重量))代替聚丁二烯胶乳混合物。

ABS 接枝聚合物 4 (成分 II)

通过本体聚合生产 ABS Magnum 3504 (Dow), 其橡胶含量大约为

10%(重量), 橡胶相的平均颗粒直径大约为 900 nm。

ABS 接枝聚合物 5 (成分 II)

5 通过悬浮聚合生产 ABS 聚合物, 其橡胶含量大约为 15%(重量)(苯乙烯:丙烯腈重量比 = 74:26), 橡胶相的平均颗粒直径大约为 800 nm。

树脂成分 I (成分 III)

通过游离基溶液聚合, 获得统计苯乙烯/丙烯腈共聚物(苯乙烯:丙烯腈重量比为 72:28), 其 \bar{M}_w 大约为 85 000, 而 $M_w / M_n - 1 \leq 2$ 。

10

模塑组合物

在密炼机中, 用 2 重量份乙二胺二硬脂酰胺和 0.1 重量份硅油, 按表 1 给出的比例混合上述聚合物成分, 造粒后, 将混合物加工为试样和平片材(以便评价表面)。

15

测定以下数据:

按照 ISO 180/1A, 于室温下(a_k^{RT})和于 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 下($a_k^{-40\text{ }^\circ\text{C}}$)测定缺口冲击强度(单位: kJ/m^2), 按照 DIN 53 456 测定球压入硬度(H_C)(单位: N/mm^2)(参见 F. Johannaber, *Kunststoffe* 74 (1984), 1, 第 2-5 页), 通过在 240 $^\circ\text{C}$ 下测定必需注塑压力测定流动特性(单位: 巴)以及按照 DIN 67 530 测定 20° 反射角的表面光泽度(反射仪值)。

20

从实施例(试验数据参见表 2)可以明显看出, 按照本发明的模塑组合物的特征在于, 光泽度值非常高, 韧性(特别是在低温下), 同时保持其它性能(特别是热塑性加工性能和低水平光泽)。

表 1 模型组合物配方

实施例	ABS 接枝 聚合物 1 (重量份)	ABS 接枝 聚合物 2 (重量份)	ABS 接枝 聚合物 3 (重量份)	ABS 接枝 聚合物 4 (重量份)	ABS 接枝 聚合物 5 (重量份)	树脂成分 1 (重量份)
1	10	-	-	90	-	-
2	20	-	-	80	-	-
3	30	-	-	70	-	-
4 (比较)	-	10	-	90	-	-
5 (比较)	-	20	-	80	-	-
6 (比较)	-	30	-	70	-	-
7 (比较)	-	-	10	90	-	-
8 (比较)	-	-	20	80	-	-
9 (比较)	-	-	30	70	-	-
10	20	-	-	-	80	-
11	30	-	-	-	70	-
12 (比较)	-	20	-	-	80	-

表 1 (续)

实施例	ABS 接枝 聚合物 1 (重量份)	ABS 接枝 聚合物 2 (重量份)	ABS 接枝 聚合物 3 (重量份)	ABS 接枝 聚合物 4 (重量份)	ABS 接枝 聚合物 5 (重量份)	树脂成分 1 (重量份)
13 (比较)	-	30	-	-	70	-
14 (比较)	-	-	20	-	80	-
15 (比较)	-	-	30	-	70	-
16	20	-	-	60	-	20
17 (比较)	-	20	-	60	-	20
18 (比较)	-	-	20	60	-	20
19	20	-	-	-	60	20
20 (比较)	-	20	-	-	60	20
21 (比较)	-	-	20	-	60	20

表 2 模塑组合物的试验数据

实施例	a_k^{RT} (kJ/m ²)	$a_k^{-40^\circ C}$ (kJ/m ²)	H _c (N/mm ²)	注塑压力 (巴)	光泽水平
1	35,9	15,6	76	172	72
2	43,1	26,5	68	182	72
3	45,7	30,2	59	189	67
4 (比较)	32,5	11,4	73	175	70
5 (比较)	35,3	14,8	66	184	70
6 (比较)	38,3	19,6	56	190	71
7 (比较)	31,8	10,9	77	171	67
8 (比较)	33,7	14,5	68	178	73
9 (比较)	30,6	18,4	59	182	71
10	37,6	23,4	61	169	66
11	39,9	27,7	59	179	69
12 (比较)	34,5	15,2	60	170	66
13 (比较)	35,1	15,1	56	181	71

表 2 (续)

实施例	a_k^{RT} (kJ/m ²)	$a_k^{-40^\circ C}$ (kJ/m ²)	H _c (N/mm ²)	注塑压力 (巴)	光泽水平
14 (比较)	33,9	13,0	61	169	53
15 (比较)	32,4	15,9	58	173	70
16	40,1	18,7	80	163	72
17 (比较)	32,4	11,0	76	164	73
18 (比较)	30,0	10,4	79	159	78
19	32,6	13,9	73	153	72
20 (比较)	28,1	8,7	70	155	73
21 (比较)	27,3	9,8	72	147	69