



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101203568 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 09

(21) 申请号 200680022277. 8

CO8L 55/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 04. 08

CO8L 25/12 (2006. 01)

(30) 优先权数据

102005018472. 3 2005. 04. 21 DE

(56) 对比文件

EP 219090 A2, 1987. 04. 22, 权利要求, 实施例.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 12. 20

US 5302664 A, 1994. 04. 12, 全文.

US 4548987 A, 1985. 10. 22, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/003233 2006. 04. 08

CN 1813030 A, 2006. 08. 02, 全文.

审查员 金华

(87) PCT申请的公布数据

W02006/111286 DE 2006. 10. 26

(73) 专利权人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 A·塞德尔 T·埃克尔 H·沃思

E·温茨 B·凯勒 D·维特曼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 周铁 林森

(51) Int. Cl.

CO8L 69/00 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

抗冲击韧性改性的聚碳酸酯组合物、其制备方法
及含该组合物的模塑体

(57) 摘要

本发明涉及用于生产复杂构件的具有良好加工稳定性的抗冲击韧性改性的聚碳酸酯组合物, 这些组合物特征在于改善的低温韧性以及在化学品作用下良好的耐应力开裂性的组合。该组合物含有乙烯基芳族化合物和官能化乙烯基化合物的两种共聚物, 该共聚物以特定的定量比率使用, 它们由相同的单体组成并且以特定方式在所使用的单体比率上有差异。

1. 热塑性模塑组合物,其包括:

A) 30-80 重量份的芳族聚碳酸酯和 / 或聚酯碳酸酯,

B) 5-60 重量份的接枝聚合物,和

C) 10-60 重量份的以下共聚物的混合物:

C. 1) 以组分 C) 计 40-92 重量%的按溶液、本体或悬浮聚合方法从下列单体制备的第一种共聚物:

C. 1. 1) 以组分 C. 1) 计 65-75 重量%的至少一种选自乙烯基芳族烃和在环上取代的乙烯基芳族烃中的单体,和

C. 1. 2) 以组分 C. 1) 计 25-35 重量%的至少一种选自乙烯基氰、(甲基)丙烯酸 C₁-C₈-烷基酯、不饱和羧酸类和不饱和羧酸类的衍生物中的官能化乙烯基烯烃单体,

和

C. 2) 以组分 C) 计 8-60 重量%的按溶液、本体或悬浮聚合方法从下列单体制备的第二种共聚物:

C. 2. 1) 以组分 C. 2) 计 75.1-85 重量%的至少一种选自乙烯基芳族烃和在环上取代的乙烯基芳族烃中的单体,和

C. 2. 2) 以组分 C. 2) 计 15-24.9 重量%的至少一种选自乙烯基氰、(甲基)丙烯酸 C₁-C₈-烷基酯、不饱和羧酸类和不饱和羧酸类的衍生物中的官能化乙烯基烯烃单体;

其中在共聚物 C. 1) 中单体 C. 1. 2) 的含量和在共聚物 C. 2) 中单体 C. 2. 2) 的含量彼此相差 2-10 重量%。

2. 根据权利要求 1 的组合物,其中在共聚物 C. 1) 中组分 C. 1. 2) 的含量和在共聚物 C. 2) 中组分 C. 2. 2) 的含量彼此相差 2.5-7 重量%。

3. 根据权利要求 1 到 2 中一项的组合物,其中单体混合物 B. 1) 在接枝基体 B. 2) 上的接枝聚合物用作组分 B:

B. 1) 以 B) 计 5-95 重量%的下列单体的混合物:

B. 1. 1) 以 B. 1 计 65-85 重量%的至少一种选自乙烯基芳族烃、

在环上取代的乙烯基芳族烃和甲基丙烯酸 C₁-C₈-烷基酯中的单体,和

B. 1. 2) 以 B. 1 计 15-35 重量%的至少一种选自乙烯基氰、(甲基)丙烯酸 C₁-C₈-烷基酯和不饱和羧酸类的衍生物中的单体,

和

B. 2) 95-5 重量%的具有 < 0°C 的玻璃化转变温度的至少一种接枝基体,该接枝基体 B. 2 具有 0.05-10 μm 的平均粒度 d₅₀ 值。

4. 根据权利要求 3 的组合物,其中接枝基体 B. 2) 选自二烯橡胶。

5. 根据权利要求 1 到 2 中一项的组合物,其中单体 B. 1. 1)、C. 1. 1) 和 C. 2. 1) 是苯乙烯,单体 B. 1. 2)、C. 1. 2) 和 C. 2. 2) 是丙烯腈。

6. 根据权利要求 5 的组合物,其包括添加剂,后者选自阻燃剂、防滴剂、润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂、填料和增强物质、染料和颜料中的至少一种。

7. 根据权利要求 1 的组合物,其包括:

A) 40-75 重量份的芳族聚碳酸酯和 / 或聚酯碳酸酯,

B) 10-45 重量份的接枝聚合物,该接枝聚合物为下列单体混合物 B. 1) 接枝在接枝基体

B. 2) 上 :

B. 1) 以 B) 计 5-95 重量%的下列单体的混合物 :

B. 1. 1) 以 B. 1 计 65-85 重量%的苯乙烯, 和

B. 1. 2) 以 B. 1 计 15 到 35 重量%的丙烯腈,

和

B. 2) 95-5 重量%的交联的聚丁二烯橡胶, 其中接枝基体 B. 2 具有 0. 2-1 μm 的平均粒度 d_{50} 值,

C) 15-40 重量份的以下共聚物的混合物 :

C. 1) 以组分 C) 计 65-90 重量%的按溶液、本体或悬浮聚合方法从下列单体制备的第一种共聚物 :

C. 1. 1) 以组分 C. 1) 计 65-75 重量%的苯乙烯, 和

C. 1. 2) 以组分 C. 1) 计 25-35 重量%的丙烯腈,

和

C. 2) 以组分 C) 计 10-35 重量%的按溶液、本体或悬浮聚合方法从下列单体制备的第二种共聚物 :

C. 2. 1) 以组分 C. 2) 计 75. 1-85 重量%的苯乙烯,

和

C. 2. 2) 以组分 C. 2) 计 15-24. 9 重量%的丙烯腈。

8. 根据权利要求 1 到 2 中一项的组合物, 其中接枝聚合物 B) 或它的一部分以及至少一种从 C. 1 和 C. 2 中选择的组分或该组分的一部分是以通过在真空脱气条件下配混操作而制备的前体复合物的形式使用。

9. 根据权利要求 1 到 7 中一项的热塑性模塑组合物的制备方法, 特征在于 :

a) 在第一步骤中组分 B 或部分量的组分 B 与组分 C 或与部分量的组分 C 通过在真空脱气条件下的配混操作进行反应, 得到前体复合物, 和

b) 在第二步骤中, 来自 a) 的前体复合物与组分 A 和任选地与其它组分进行混合, 然后在普通装置中在 200°C -300°C 的温度下进行熔体配混或熔体挤出。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其中, 在第一步骤中, 组分 B 或部分量的组分 B 与共聚物 C. 1 或 C. 2 中的一种或与部分量的共聚物 C. 1 或 C. 2 在水存在下通过在真空脱气条件下配混来进行反应, 得到前体复合物。

11. 根据权利要求 9 或 10 的方法, 其中在第二工艺步骤中的配混过程中施加真空。

12. 根据权利要求 9 或 10 的方法, 其中所述普通装置选自密炼机、挤出机和双螺杆挤出机。

13. 根据要求 1 到 8 中一项的组合物用于制备模塑体的用途。

14. 包含根据权利要求 1 到 8 中一项的组合物模塑体。

15. 根据权利要求 14 的模塑体, 特征在于该模塑体是汽车、轨道车辆、飞机或水上交通工具的部件。

抗冲击韧性改性的聚碳酸酯组合物、其制备方法及其含该组合物的模塑体

[0001] 本发明涉及用于生产复杂构件的具有改进加工的稳定性的抗冲击改性聚碳酸酯组合物,其特征在于改进的低温韧性和在化学品作用下的良好耐应力开裂性能的组合。

[0002] 聚碳酸酯和 ABS 聚合物(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)的热塑性模塑组合物长期以来为人们所已知。因此,US 3 130 177A 描述了由聚碳酸酯与丙烯腈和芳族乙烯基烃的单体混合物接枝在聚丁二烯上所得到的接枝聚合物组成的容易加工性模塑组合物。

[0003] EP 0 372 336 A2 公开了在低温下有高韧性的 PC/ABS 组合物(聚碳酸酯/丙烯腈/丁二烯/苯乙烯),其特征就在于接枝聚合物和/或共聚物至少部分地被其中接枝上的材料和/或共聚物含有至少 86 重量%的乙烯基芳族烃的那些接枝聚合物和/或共聚物所替代。

[0004] DE 102 55 825 A1 公开了包含由至少一种由乳液聚合法制得的接枝聚合物 B*1 和至少一种由乳液聚合法制备的热塑性乙烯基(共)聚合物 B*2,以及至少一种由溶液、本体或悬浮聚合法制得的热塑性乙烯基(共)聚合物 C*2 组成的混合物(由共同沉淀获得)的具有改进表面质量的 PC/ABS 组合物,其中,在优选的实施方案中,该乙烯基(共)聚合物 B*2 和 C*2 在丙烯腈含量上相差 1-15 重量%,优选相差 2-10 重量%,特别优选相差 2.5-7.5 重量%。

[0005] EP 0 767 215 A1 公开了包括聚碳酸酯,橡胶改性(无丙烯腈的)苯乙烯树脂和作为相介质的共聚物或接枝共聚物的组合物。在 EP 0 767 215A1 的发明组合物中的共聚物或接枝共聚物的接枝壳的特征在于,在分子水平上,它们具有就基础单体的用量的比率而言的不均匀分布,从而导致了不同的各自溶解度参数。对于苯乙烯/丙烯腈共聚物(SAN)而言,在 EP 0 767 215 A1 中描述的溶解度参数(借助于所述的计算基础)对应于从 2 重量%到约 12.5 重量%的重均丙烯腈含量以及从 8 重量%到 26 重量%的在最低和最高各自分子丙烯腈含量之间的差异。

[0006] 本发明所基于的目的在于提供用于汽车结构的复杂模制品的生产中的具有改进加工稳定性的 PC/ABS 模塑组合物,该组合物特征在于在宽的加工窗口中的良好低温韧性与在化学品作用下良好的耐应力开裂性能的结合。本发明还提供模塑组合物,除了上述的要求之外,它还满足了欧洲汽车工业对于在汽车内部构造中的材料关于限制挥发性有机组分的排放的要求。

[0007] 已经发现抗冲击改性聚碳酸酯组合物具有所期望的性能,该组合物包括由乙烯基芳族化合物和官能化乙烯基烯烃化合物构成的两种共聚物,其中

[0008] a) 这些共聚物以彼此之间一定的用量比率使用,和

[0009] b) 这两种共聚物是从相同的单体构成,但区别在于以下面定义的方式使用的单体的比率。

[0010] 本发明因此提供组合物,其包括:

[0011] A) 30 到 80 重量份,优选 40 到 75 重量份,特别优选 40 到 60 重量份的芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯,

[0012] B) 5 到 60 重量份, 优选 10 到 45 重量份, 特别优选 10 到 30 重量份的接枝聚合物
[0013] 和

[0014] C) 10 到 60 重量份, 优选 15 到 40 重量份, 特别优选 20 到 40 重量份的以下两种共聚物的混合物:

[0015] C. 1) 以组分 C) 为基础计 40 到 92 重量%, 优选 60 到 90 重量%, 特别优选 65 到 90 重量%的由下列单体按溶液、本体或悬浮液方法制备的第一种共聚物:

[0016] C. 1. 1) 以组分 C. 1) 为基础计 65 到 75 重量%, 优选 70 到 74 重量%的至少一种单体, 该单体选自乙烯基芳族烃 (例如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯) 和在环上取代的乙烯基芳族烃 (例如对甲基苯乙烯和对氯苯乙烯), 和

[0017] C. 1. 2) 以组分 C. 1) 为基础计 25 到 35 重量%, 优选 26 到 30 重量%的至少一种单体, 该单体选自乙烯基氰类 (例如不饱和腈, 如丙烯腈和甲基丙烯腈), (甲基) 丙烯酸 (C_1-C_8)-烷基酯 (例如甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯), 不饱和羧酸类和不饱和羧酸的衍生物 (例如马来酸酐和 N-苯基-马来酰亚胺)

[0018] 和

[0019] C. 2) 以组分 C) 为基础计 8 到 60 重量%, 优选 10 到 40 重量%, 特别优选 10 到 35 重量%的从下列单体按溶液、本体或悬浮方法制备的第二种共聚物:

[0020] C. 2. 1) 以组分 C. 2) 为基础计 75. 1 到 85 重量%, 优选 76 到 80 重量%的至少一种单体, 该单体选自乙烯基芳族烃 (例如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯) 和在环上取代的乙烯基芳族烃 (例如对甲基苯乙烯, 对氯苯乙烯), 和

[0021] C. 2. 2) 以组分 C. 2) 为基础计 15 到 24. 9 重量%, 优选 20 到 24 重量%的至少一种单体, 该单体选自乙烯基氰 (例如不饱和腈, 如丙烯腈和甲基丙烯腈), (甲基) 丙烯酸 (C_1-C_8)-烷基酯 (例如甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯), 不饱和羧酸类和不饱和羧酸的衍生物 (例如马来酸酐和 N-苯基-马来酰亚胺)。

[0022] 在优选的实施方案中, 单体 C. 1. 2) 在共聚物 C. 1) 中的含量和单体 C. 2. 2) 在共聚物 C. 2) 中的含量彼此相差 2-10 重量%, 优选 2. 5-7 重量%, 特别优选 3-6 重量%。

[0023] 抗冲击改性聚碳酸酯组合物的根据本发明合适的组分随后举例来解释。

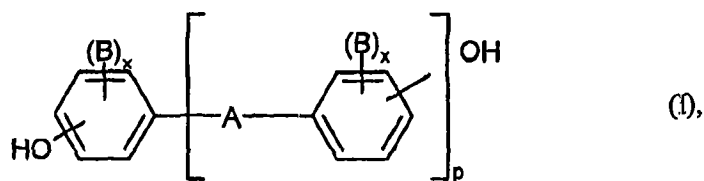
[0024] 组分 A

[0025] 根据本发明合适的属于组分 A 的芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯可从文献中获知或能够通过文献中已知的方法制备 (对于芳族聚碳酸酯的制备参见, 例如, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 年和 DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610 和 DE-A 3 832 396; 对于芳族聚酯碳酸酯的制备参见例如 DE-A 3 077934)。

[0026] 芳族聚碳酸酯的制备例如通过双酚与碳酸卤化物 (优选光气), 和 / 或与芳族二羧酰二卤 (优选苯二甲酰二卤) 的反应, 利用相界面方法, 任选地利用链终止剂例如单酚, 和任选地利用三官能或高于三官能的支化剂例如三酚或四酚来进行。经由熔体聚合方法, 通过双酚与例如碳酸二苯酯的反应所实现的制备也是可能的。

[0027] 用于芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯的制备中的双酚优选是结构式 (I) 的那些

[0028]

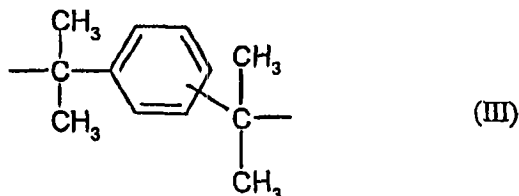
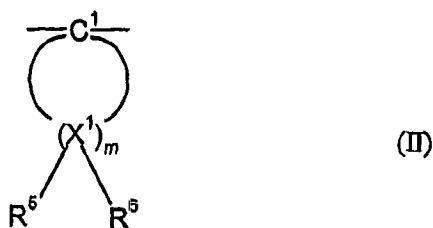


[0029] 其中

[0030] A 是单键, C_1 至 C_5 -亚烷基, C_2 至 C_5 -烷叉基, C_5 至 C_6 -环烷叉基, $-O-$, $-SO-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO_2-$, C_6 至 C_{12} -亚芳基, 其它芳族环 (任选含有杂原子) 能够稠合到该亚芳基上,

[0031] 或结构式 (II) 或 (III) 的基团:

[0032]



[0033] B 分别是 C_1 至 C_{12} -烷基, 优选甲基, 卤素, 优选氯和 / 或溴,

[0034] x 彼此独立地是 0, 1 或 2,

[0035] p 是 1 或 0, 和

[0036] R^5 和 R^6 对于各 X^1 可单独选择并且彼此独立地表示氢或 C_1 至 C_6 -烷基, 优选氢, 甲基或乙基,

[0037] X^1 表示碳, 和

[0038] m 表示 4 到 7, 优选 4 或 5 的整数, 前提条件是在至少一个原子 X^1 上, R^5 和 R^6 同时是烷基。

[0039] 优选的双酚是氢醌, 间苯二酚, 二羟基二苯酚, 双-(羟苯基)- C_1 - C_5 -链烷烃, 双-(羟苯基)- C_5 - C_6 -环烷烃, 双-(羟苯基)醚, 双-(羟苯基)亚砷, 双-(羟苯基)酮, 双-(羟苯基)砷和 α, α -双-(羟苯基)-二异丙基-苯和它们的环上溴化的和 / 或环上氯化的衍生物。

[0040] 特别优选的双酚是 4,4'-二羟基联苯, 双酚-A, 2,4-双-(4-羟苯基)-2-甲基丁烷, 1,1-双-(4-羟苯基)-环己烷, 1,1-双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷, 4,4'-二羟基二苯基硫醚, 4,4'-二羟基二苯基砷和它们的二-和四-溴化或氯化的衍生物, 例如 2,2-双-(3-氯-4-羟苯基)-丙烷, 2,2-双-(3,5-二氯-4-羟苯基)-丙烷或 2,2-双-(3,5-二溴-4-羟苯基)-丙烷, 2,2-双-(4-羟苯基)-丙烷 (双酚-A) 是特别优选的。

[0041] 双酚能够单独使用或作为任何想望的混合物使用。双酚从文献中获知或可通过文献中已知的方法获得。

[0042] 适合于制备热塑性芳族聚碳酸酯的链终止剂是例如苯酚, 对-氯苯酚, 对-叔

丁基苯酚或 2,4,6-三溴苯酚,以及长链烷基酚,如根据 DE-A 2842 005 的 4-(1,3-四甲基丁基)-苯酚或在烷基取代基中具有总共 8-20 个碳原子的单烷基酚或二烷基酚,如 3,5-二-叔丁基苯酚,对-异辛基苯酚,对-叔辛基苯酚,对-十二烷基苯酚和 2-(3,5-二甲基庚基)-苯酚和 4-(3,5-二甲基庚基)-苯酚。链终止剂的用量一般是在 0.5mol% 和 10mol% 之间,基于所使用的具体双酚的摩尔总数计。

[0043] 热塑性芳族聚碳酸酯具有从 10000 到 200000,优选 15000 到 50000,尤其从 20000 到 40000,非常特别优选从 24000 到 32000 的重均分子量 (M_w ,例如由超离心法或散射光测量法测得)。

[0044] 该热塑性芳族聚碳酸酯能够按照已知方式被支化,优选通过引入 0.05-2.0mol% (基于双酚用量总和计)的三官能的或高于三官能的化合物(例如具有三个和更多个酚基的那些化合物)来支化。

[0045] 均聚碳酸酯和共聚碳酸酯都是合适的。还有可能将 1-25 重量%,优选 2.5-25 重量%(基于所使用双酚的总量计)的具有羟基芳氧基端基的聚二有机基硅氧烷用于根据组分 A 的本发明的共聚碳酸酯的制备中。这些是已知的(US-A 3419 634)和能够通过从文献中已知的方法来制备。含有聚二有机基硅氧烷的共聚碳酸酯的制备已描述在 DE-A 3 334 782 中。

[0046] 除双酚-A 均聚碳酸酯之外,优选的聚碳酸酯是双酚-A 与至多 15mol% (基于双酚摩尔数计)的除被提及为优选的或特别优选的双酚之外(尤其 2,2'-双-(3,5-二溴-4-羟苯基)-丙烷)的共聚碳酸酯。

[0047] 用于芳族聚酯碳酸酯的制备中的芳族二羧酰二卤优选是间苯二甲酸,对苯二甲酸,二苯醚-4,4'-二羧酸的以及萘-2,6-二羧酸的二酰氯。

[0048] 间苯二甲酸和对苯二甲酸两者的二酰氯按照在 1 : 20 和 20 : 1 之间的比率的混合物是特别优选的。

[0049] 另外,碳酸卤化物,优选光气,在聚酯碳酸酯的制备中共同用作双官能的酸衍生物。

[0050] 除了已提到的单酚之外,用于芳族聚酯碳酸酯的制备中的可能的链终止剂还可以是所述单酚的氯碳酸酯以及芳族单羧酸的酰氯(可任选地被 C_1 -至 C_{22} -烷基或被卤素原子取代),以及脂族 C_1 至 C_{22} -单羧酰氯。

[0051] 链终止剂在各情况下的用量是 0.1-10mol%,对于酚类链终止剂而言基于双酚的摩尔数计和对于单羧酰氯链终止剂而言基于二羧酰二氯的摩尔数计。

[0052] 芳族聚酯碳酸酯还可以含所有引入的芳族羟基羧酸。

[0053] 该芳族聚酯碳酸酯能够是线性的或按照已知的方式支化的(为此参见 DE-A 2 940 024 和 DE-A 3 007 934)。

[0054] 能够使用的支化剂是,例如,三官能的或高于三官能的羧酰氯,如苯均三甲酰三氯,氰尿酸三氯化物,3,3',4,4'-二苯甲酮-四甲酰四氯,1,4,5,8-萘四甲酰四氯或均苯四甲酰四氯,用量为 0.01 到 1.0mol% (基于所使用的二羧酰二氯计),或三官能的或高于三官能的酚类,如均苯三酚,4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟苯基)-2-庚烯,4,4-二甲基-2,4,6-三-(4-羟苯基)-庚烷,1,3,5-三-(4-羟苯基)-苯,1,1,1-三-(4-羟苯基)-乙烷,三-(4-羟苯基)-甲苯,2,2-双-[4,4-双-(4-羟苯基)-环己基]-丙烷,2,4-双-(4-羟

苯基-异丙基)-苯酚,四-(4-羟苯基)-甲烷,2,6-双-(2-羟基-5-甲基-苄基)-4-甲基-苯酚,2-(4-羟苯基)-2-(2,4-二羟苯基)-丙烷,四-(4-[4-羟苯基-异丙基]-苯氧基)-甲烷,1,4-双-[4,4'-二羟基三苯基]-甲基]-苯,用量为 0.01 到 1.0mol% (基于所使用的双酚计)。酚类支化剂可与双酚一起预先加入,而酰氯支化剂可与二酐二氯一起被引入。

[0055] 碳酸酯结构单元在热塑性芳族聚酯碳酸酯中的含量可任意改变。优选碳酸酯基团的含量是至多 100mol%, 尤其至多 80mol%, 特别优选至多 50mol%, 基于酯基团和碳酸酯基团的总和计。芳族聚酯碳酸酯中酯和碳酸酯的含量可以嵌段的形式或以无规分布存在于该缩聚物中。

[0056] 芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯的相对溶液粘度 (η_{rel}) 是在 1.18 到 1.4, 优选 1.20 到 1.32 范围内 (针对 0.5g 聚碳酸酯或聚酯碳酸酯在 100ml 二氯甲烷中的溶液在 25°C 下测得)。

[0057] 该热塑性芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯能够本身原样使用或以任何所需混合物来使用。

[0058] 组分 B

[0059] 组分 B 包括下面单体混合物 B. 1) 在接枝基体 B. 2) 上的接枝聚合物:

[0060] B. 1) 以 B) 为基础计 5-95 重量%, 优选 30-90 重量%的以下单体的混合物:

[0061] B. 1. 1) 以 B. 1 为基础计 65-85 重量%, 优选 70-80 重量%的至少一种单体, 该单体选自乙烯基芳族烃 (例如苯乙烯, α -甲基苯乙烯), 在环上取代的乙烯基芳族烃 (例如对甲基苯乙烯, 对氯苯乙烯) 和甲基丙烯酸 (C_1-C_8)-烷基酯 (例如甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙酯), 和

[0062] B. 1. 2) 以 B. 1 为基础计 15-35 重量%, 优选 20-30 重量%的至少一种单体, 该单体选自乙烯基氰 (例如不饱和腈, 如丙烯腈和甲基丙烯腈), (C_1-C_8)-烷基酯 (例如甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸正丁酯, 丙烯酸叔丁酯) 和不饱和羧酸类的衍生物 (例如酸酐和酰亚胺, 如马来酸酐和 N-苯基-马来酰亚胺)

[0063] 和

[0064] B. 2) 95-5 重量%, 优选 70-10 重量%的具有 $< 0^\circ\text{C}$, 优选 $< -20^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变温度的至少一种接枝基体。该接枝基体 B. 2 通常具有 0.05 到 10 μm , 优选 0.1 到 5 μm , 特别优选 0.2 到 1 μm 的平均粒度 (d_{50} 值)。

[0065] 优选的单体 B. 1. 1 选自单体苯乙烯, α -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯中的至少一种, 优选的单体 B. 1. 2 选自单体丙烯腈, 马来酸酐和甲基丙烯酸甲酯中的至少一种。

[0066] 特别优选的单体是 B. 1. 1 苯乙烯和 B. 1. 2 丙烯腈。

[0067] 适合于接枝聚合物 B 的接枝基体 B. 2 是例如二烯橡胶, EP(D)M 橡胶即以乙烯/丙烯和任意的二烯烃为基础的那些橡胶, 丙烯酸酯橡胶, 聚氨酯橡胶, 硅氧烷橡胶, 氯丁二烯橡胶和乙烯/乙酸乙烯酯橡胶, 以及此类橡胶的混合物或硅氧烷/丙烯酸酯复合橡胶 (其中硅氧烷和丙烯酸酯组分彼此实现化学连接 (例如通过接枝))。

[0068] 优选的接枝基体 B. 2 是二烯橡胶 (例如以丁二烯、异戊二烯为基础) 或二烯橡胶的混合物或二烯橡胶的共聚物或它们与其它可共聚单体 (例如根据 B. 1. 1 和 B. 1. 2) 的混合物。纯聚丁二烯橡胶是特别优选的。

[0069] 特别优选的聚合物 B 是例如 ABS 聚合物 (乳液、本体和悬浮法 ABS), 如在例如 DE-A 2 035 390 (= US 3 644 574) 中或在 DE-A 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) 中和在 Ullmanns, Enzyklop Ö die der Technischen Chemie, 19 卷 (1980), 280 页及以下的页中所述。接枝基体 B. 2 中凝胶含量是至少 30 重量%, 优选至少 40 重量% (在甲苯中测量)。

[0070] 接枝共聚物 B 是通过自由基聚合法制备的, 例如通过乳液、悬浮液、溶液或本体聚合法, 优选通过乳液或本体聚合法。

[0071] 特别合适的接枝橡胶是根据 US 4 937 285, 用有机氢过氧化物和抗坏血酸的引发剂体系, 由氧化还原引发所制备的 ABS 聚合物。

[0072] 根据聚合物 B 的 B. 2 的合适丙烯酸酯橡胶优选是丙烯酸烷基酯的、任选有至多 40 重量% (以 B. 2 为基础计) 的其它可聚合的烯属不饱和单体的聚合物。优选的可聚合的丙烯酸酯包括 C₁ 到 C₈- 烷基酯, 例如甲酯, 乙酯, 丁酯, 正辛酯和 2- 乙基己酯; 卤代烷基酯, 优选卤代 C₁-C₈- 烷基酯, 如丙烯酸氯乙酯, 和这些单体的混合物。

[0073] 为了交联, 具有一个以上可聚合双键的单体能够进行共聚合。交联用单体的优选实例是具有 3-8 个碳原子的不饱和单羧酸和具有 3-12 个碳原子的不饱和一元醇或具有 2-4 个 OH 基团和 2-20 个碳原子的饱和多元醇的酯, 如二甲基丙烯酸乙二醇酯和甲基丙烯酸烯丙酯; 多不饱和的杂环化合物, 如三乙烯基和三烯丙基氰脲酸酯; 多官能的乙烯基化合物, 如二-和三乙烯基苯, 以及磷酸三烯丙酯和邻苯二甲酸二烯丙酯。

[0074] 优选的交联用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和具有至少三个烯属不饱和基团的杂环化合物。

[0075] 特别优选的交联用单体是环状单体氰脲酸三烯丙酯, 异氰脲酸三烯丙酯, 三丙烯酰基六氢 -s- 三嗪和三烯丙基苯。交联用单体的量优选是 0.02 到 5 重量%, 尤其 0.05 到 2 重量%, 以接枝基体 B. 2 为基础计。

[0076] 对于具有至少三个烯属不饱和基团的环状交联用单体理想的是将其用量限制到低于接枝基体 B. 2 的 1 重量%。

[0077] 除了丙烯酸酯之外, 能够任选用于接枝基体 B. 2 的制备中的优选的“其它”可聚合的烯属不饱和单体是, 例如, 丙烯腈, 苯乙烯, α - 甲基苯乙烯, 丙烯酰胺, 乙烯基 -C₁-C₆- 烷基醚, 甲基丙烯酸甲酯和丁二烯。作为接枝基体 B. 2 的优选丙烯酸酯橡胶是具有至少 60 重量%的凝胶含量的乳液聚合物。

[0078] 根据 B. 2 的其它合适接枝基体是具有接枝活性位的硅酮橡胶, 如在 DE-A 3 704 657, DE-A 3 704 655, DE-A 3 631 540 和 DE-A 3 631 539 中所述的。

[0079] 接枝基体 B. 2 的凝胶含量是在 25°C 下在合适溶剂中测定的 (M, Hoffmann, H. Kr Ö mer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

[0080] 平均粒度 d_{50} 是分别有 50 重量%的颗粒在其之上和之下的直径。它能够通过超离心测量法测定 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796)。

[0081] 组分 C

[0082] 组分 C 是通过溶液、本体或悬浮方法制备的两种热塑性共聚物的混合物。该共聚物是树脂状的、热塑性的和无橡胶的。共聚物优选具有在 15000 和 300000 之间, 优选在 60000 和 250000 之间, 尤其在 80000 和 200000 之间的平均分子量 M_w (重均, 由 GPC、光散射或沉降法测定)。

[0083] 非常特别优选地,组分 C. 1. 1 和 C. 2. 1 是苯乙烯,组分 C. 1. 2 和 C. 2. 2 是丙烯腈。

[0084] 组分 D

[0085] 此外,所述组合物可包括其它可商购的聚合物添加剂,例如阻燃剂(例如有机磷酸酯,聚硅氧烷或卤代有机化合物),防滴剂(例如属于氟化聚烯烃,聚硅氧烷和芳族聚酰胺纤维的物质类型的化合物),润滑剂和脱模剂(例如季戊四醇四硬脂酸酯),成核剂,抗静电剂,稳定剂,填料和增强物质(例如玻璃纤维或碳纤维,云母,滑石,硅灰石,高岭土,CaCO₃和玻璃碎屑)以及染料和颜料。这些添加剂在根据本发明的模塑组合物中是以至多 20 重量%,优选至多 10 重量%,尤其至多 5 重量%(以组合物为基础计)的浓度使用。

[0086] 在本申请中全部重量份数据是归一化的,使得组分 A) 到 C) 和任选的 D) 在组合物中的重量份的总和是 100。

[0087] 根据本发明的模塑组合物是如下制备的,其中具体的成分按照已知的方式进行混合,然后在普通装置如密炼机、挤出机和双螺杆挤出机中在 200°C -300°C 的温度下进行熔体配混和熔体挤出。在优选的实施方案中,为了脱除挥发性成分(如残留单体和残留溶剂)在配混过程中施加真空。

[0088] 各成分的混合是按照已知方式连续或同时进行的,并且在约 20°C (室温)下和在更高温度下均可。

[0089] 在优选的实施方案中,在根据本发明的模塑组合物的制备中组分 B 或部分量的组分 B 与组分 C 或部分量的组分 C 或仅仅与共聚物 C. 1 或 C. 2 中的一种或与部分量的共聚物 C. 1 或 C. 2 在第一步骤中进行反应,得到前体复合物(Pr \ddot{O} compound)。在特别优选的实施方案中,低挥发性前体复合物是在第一步骤中在真空脱气的情况下通过配混操作,从接枝聚合物 B 以及组分 C. 1 和 C. 2 中的至少一种制备的。特别有利的是根据在 EP 0 768 157 A1 和 EP 0 867 463 A1 中描述的方法,在这一脱气配混操作中在潮湿状态下(即在水存在下)使用组分 B。其中挥发性有机化合物的总含量低于 400mg/kg,优选低于 300mg/kg,尤其低于 200mg/kg 的前体复合物是特别合适的。在第二个过程步骤中,其它成分和该前体复合物按照已知方式混合,然后在普通装置如密炼机、挤出机和双螺杆挤出机中在 200°C -300°C 的温度下进行熔体配混或熔体挤出。在优选的实施方案中,为了进一步脱除挥发性成分(例如残留单体和残留溶剂),在第二个配混步骤中施加 < 500 毫巴,优选 < 150 毫巴,尤其 < 100 毫巴的低压。由这一方法能够制备本发明的模塑组合物,其满足欧洲汽车工业对于在汽车内部的材料关于限制挥发性有机组分的排放的要求。用这样的方式能够制备出 PC/ABS 组合物,它具有根据汽车标准 VDA 277 低于 30 μ g 碳当量/g 材料,优选低于 20 μ g 碳当量/g 材料和特别优选低于 15 μ g 碳当量/g 材料的排放值。

[0090] 本发明因此还提供了制备根据本发明的低挥发性组合物的方法。

[0091] 根据本发明的模塑组合物能够用于全部类型的成形制品的生产中。这些能够通过注射模塑法,挤出法和吹塑方法生产。其它加工形式是从先前生产的片材或膜通过深拉生产成形制品。此类成形制品的例子是膜,型材,在汽车领域中的零件,各种外壳部件,例如,用于家用电器如压汁机、咖啡机和混合器;用于办公室机器如监视器、平板屏幕、笔记本电脑、打印机和复印机;片材,管材,电气装置管道,窗,门和建筑领域的其它异型材(内部装修材料和外部使用)以及电气和电子零件如开关、电插头和插座。

[0092] 根据本发明的模塑组合物还可以用于,例如,下列成形制品或模塑制品的生产:轨

道车辆,船舶,飞机,公共汽车和其它机动车辆的内部装饰部件,含有小型变压器的电气设备的外壳,信息处理和传输设备的外壳,医疗设备的外壳和包覆层,按摩设备和其外壳,幼儿用的玩具车辆,平面壁元件,安全设备的外壳,绝热的集装箱,卫生保健用的模制品和浴室配件,通风筒开口的复盖栅以及花园设备外壳。

[0093] 该组合物尤其适合于汽车内部构造用的薄壁型安全相关的部件的生产,特别优选对于机械性能和耐化学品性有更多要求的那些部件的生产。

[0094] 本发明因此还提供组合物的制备方法和该组合物用于模型制品的生产和模型制品本身中的用途。

[0095] 下列实施例用于进一步举例说明本发明。

[0096] 实施例

[0097] 组分 A

[0098] 具有 26kg/mol (由 GPC 测定) 的重均分子量 M_w 的以双酚 -A 为基础的线性聚碳酸酯。

[0099] 组分 B

[0100] 40 重量份的苯乙烯和丙烯腈按照 72 : 28 重量比的共聚物在 60 重量份的由乳液聚合法制备的颗粒状的交联聚丁二烯橡胶 (平均粒径 $d_{50} = 0.3 \mu m$) 上的接枝聚合物。该接枝聚合物具有 85 重量%的凝胶含量。

[0101] 组分 C1

[0102] 由本体方法制备的具有 100kg/mol (由 GPC 测定) 的重均分子量 M_w 的 72 重量份苯乙烯和 28 重量份丙烯腈的共聚物。

[0103] 组分 C2

[0104] 由本体方法制备的具有 130kg/mol 的重均分子量 M_w (由 GPC 测定) 的 77 重量%苯乙烯和 23 重量%丙烯腈的共聚物。

[0105] 组分 D

[0106] 添加剂:D1 :季戊四醇四硬脂酸酯

[0107] D2 :亚磷酸酯稳定剂

[0108] B 和 C1 的前体复合物

[0109] 为了制备低挥发性前体复合物,50 重量份的组分 B 和 50 重量份的组分 C1 (在各情况下以 100 重量份的前体复合物为基础计) 在真空脱挥发分条件下进行配混。准确的程序对应于在 EP 0 768 157 A1 和 EP 0 867463 A1 中描述的脱挥发分配混方法。所得前体复合物具有低于 300ppm 的挥发性有机化合物的总含量。

[0110] 根据本发明的模塑组合物的制备和试验

[0111] 组分的混合在双螺杆挤出机 (ZSK25, 从 Weiner und Pfleiderer 公司获得) 上在 260°C 的熔融温度和 80 毫巴的真空下进行。成形制品是在 Arburg 270E 型的注塑成型机上在 260°C 的熔融温度和 80°C 的模具温度下生产的。

[0112] 多轴式针入度试验是根据 ISO 6603-2, 针对 8cm×8cm×2mm 尺寸的正方形片材在 -30°C 下进行的。每一组测试 10 个片材。评价的性能是 a) 破裂型式和 b) 平均总能量吸收。该破裂型式被评价为是否在 10 个片材之中的一个以上的片材上发生裂开性即脆性的材料破坏。

[0113] 加工稳定性是借助于 IZOD 缺口型冲击强度评价方法,根据 ISO180/1A 在 -30°C 下评价的,它针对尺寸 $80\text{mm}\times 10\text{mm}\times 4\text{mm}$ 的试样测定的,该试样是在其它无变化的注射模塑参数下在 300°C 的提升熔融温度下生产的。

[0114] 在化学品作用下的应力开裂性能 (ESC 性能) 是针对尺寸 $80\text{mm}\times 10\text{mm}\times 4\text{mm}$ 的棒条体考察的。50 体积% 甲苯和 50 体积% 异辛烷的混合物用作试验介质。试样利用圆弧模板进行预伸长 (边缘纤维伸长率是 2.4%) 并在 2.3°C 的试验介质中贮存。测定在这些条件下开裂的时间。

[0115] 维卡 B/120 软化温度是根据 ISO 306 针对尺寸 $80\text{mm}\times 10\text{mm}\times 4\text{mm}$ 的试验棒条体测定的。

[0116] 熔体粘度是根据 DIN 54811 在 1000s^{-1} 的剪切速率下在 260°C 下测定的,

[0117] 挥发性有机化合物 (VOC) 的散发是根据汽车标准 VDA 277 (VW 说明书的 PV 3341) 以 μg 碳当量 /g 材料测定的。该测量是针对在 260°C 的熔融温度下生产的试样进行的。

[0118] 模塑组合物的性能的概述列于表 1 中。

[0119] 实验结果表明,仅仅含有作为组分 C 的有 28 重量% 的丙烯腈含量的 SAN (组分 C1) 的根据对比实施例 1 的 PC/ABS 组合物虽具有良好的 ESC 性能,但是在低温的多轴针入度试验中具有不令人满意的延性。

[0120] 相应的结果也在对比实施例 2 中实现,它含有太低含量的有 2.3 重量% 丙烯腈含量的 SAN (组分 C2)。

[0121] 仅仅含有作为组分 C 的有 23 重量% 丙烯腈含量的 SAN (组分 C1) 的根据对比实施例 3 的 PC/ABS 组合物在低温的多轴针入度试验中具有令人满意的延性,但具有差的 ESC 性能。

[0122] 同时含有 SAN 类型 C1 和 C2 作为组分 C 和其中有 23 重量% 丙烯腈含量的 SAN (组分 C2) 以 15-30 重量% 含量 (基于组分 C1 和 C2 的重量份总和计) 存在的实施例 4-6 的本发明 PC/ABS 组合物显示了在多轴的针入度试验中良好的低温延性与良好 ESC 性能的结合,同时保持了良好熔体流动性,良好加工稳定性和良好热变形温度。此外,根据实施例 6 的组合物特征在于挥发性有机化合物的极低散发 (根据 VDA 277 的方法测定)。

[0123] 表 1: 模塑组合物和它们的性能

[0124]

	1(对比)	2(对比)	3(对比)	4	5	6
组分[重量份]						
A	42.6	42.6	42.6	42.6	42.6	57.5
B	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	17.8 [*]
C1	32.7	30.7	-	27.8	22.8	17.8 [*]
C2	-	2.0	32.7	5.0	9.9	6.0
D1	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
D2	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
C2/(C1 + C2)*100%的计算比率	0	6%	100%	15%	30%	25%
性能						
在针入试验中裂开性材料破坏(-30°C)	是	是	无	无	无	无
在针入试验中能量吸收(-30°C)	38	38	42	43	42	48
缺口冲击强度 α_2 (300°C/-30°C)	13	19	19	17	18	n.b.
ESC(断裂所需时间)	34	32	4	38	25	n.b.
维卡 B/120	112	112	111	112	112	121
熔体粘度	195	197	196	192	195	222
根据 VDA 277 的挥发性	>30 ^{b)}	>30 ^{b)}	>30 ^{b)}	>30 ^{b)}	>30 ^{b)}	11

[0125] *) B 和 C1 用作前体复合物

[0126] #) 根据 VDA 277 的挥发性要求是不超过 30 $\mu\text{g C/g}$ 。大于 30 $\mu\text{g C/g}$ 的值因此没有明确给出。

[0127] n. b. :未测定。