

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480012586.8

[51] Int. Cl.

B32B 27/08 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

C09D 151/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100528554C

[22] 申请日 2004.5.5

[21] 申请号 200480012586.8

[30] 优先权

[32] 2003.5.9 [33] DE [31] 10321081.4

[86] 国际申请 PCT/EP2004/004749 2004.5.5

[87] 国际公布 WO2004/098878 德 2004.11.18

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.9

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 M·布罗曼 M·乌斯伦吉

G·E·麦基 F·乌尔霍恩

S·弗里德里希斯 J·D·布兰德

[56] 参考文献

DE4211415A1 1993.10.7

WO0022045A1 2000.4.20

审查员 朱 岩

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

包含热塑性聚氨酯和丙烯腈 - 苯乙烯 - 丙烯酸酯共聚物 (ASA) 的混合物

[57] 摘要

本发明涉及一种包含 1 - 40 重量%的 (A) 基于脂族异氰酸酯的热塑性聚氨酯和 60 - 99 重量%的 (B) 丙烯腈 - 苯乙烯 - 丙烯酸酯共聚物 (ASA) 和/或丙烯腈 - 乙烯均聚物或共聚物 - 苯乙烯 (AES) 材料的混合物 (1), 在每种情况下基于混合物 (1) 的总重量。

1. 一种用包含(A)基于脂族异氰酸酯的热塑性聚氨酯和(B)丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物(ASA)的混合物(1)涂敷的车身部件和/或木材,其中丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物(B)基于如下组分(B1)和(B2):

(B1) 10-90 重量%的至少一种接枝橡胶,其基于如下组分(B11)和(B12):

(B11) 50-95 重量%的使用如下组分(B111)、(B112)和(B113)制备的接枝基质:

(B111) 70-99.9 重量%的至少一种丙烯酸酯,

(B112) 0.1-30 重量%的至少一种至少双官能交联剂,

(B113) 0-29.9 重量%的至少一种其他可共聚单体,

(B12) 5-50 重量%的接枝壳,其基于如下组分(B121)、(B122)和(B123):

(B121) 65-90 重量%的至少一种乙烯基芳族单体,

(B122) 10-35 重量%的至少一种极性可共聚不饱和单体,

(B123) 0-25 重量%的至少一种其他可共聚共聚单体,

(B2) 10-90 重量%的至少一种使用下列组分(B21)、(B22)和(B23)制备的共聚物:

(B21) 60-85 重量%的至少一种乙烯基芳族单体,

(B22) 15-40 重量%的至少一种极性可共聚不饱和单体,

(B23) 0-9 重量%的至少一种共聚单体,

其中,(B1)和(B2)的重量数据基于(B)的重量,(B11 和 B12)的重量数据基于(B1)的重量,(B111)、(B112)和(B113)的重量数据基于组分(B11)的重量,(B121)、(B122)和(B123)基于组分(B12)的重量,(B21)、(B22)和(B23)的重量数据基于组分(B2)的重量。

2. 如权利要求 1 所要求的车身部件和/木材,其中混合物(1)包含 1-40 重量%的(A)和 60-99 重量%的(B),在每种情况所述重量数据基于混合物(1)的总重量。

3. 如权利要求 1 所要求的车身部件和/或木材,其中热塑性聚氨酯基于 1,6-己二异氰酸酯。

4. 如权利要求 1 所要求的车身部件和/或木材，其中除(A)和(B)外，混合物(1)还包含 1-50 重量%的添加剂，所述重量数据基于混合物(1)的总重量。

5. 如权利要求 1-4 中任一项所要求的车身部件，其具有基于塑料且用包含混合物(1)的薄片涂敷的支撑物。

6. 用如权利要求 1-4 中任一项所要求的混合物(1)涂敷的家具产品。

7. 一种生产用如权利要求 1-4 中任一项所要求的混合物(1)涂敷的车身部件和/或木材的方法，包括将混合物挤出，得到薄片，并使用热成型法、烧结法、层压和/或真空成型将薄片施用于待涂敷表面。

包含热塑性聚氨酯和
丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物(ASA)的混合物

本发明涉及包含如下组分的混合物(1): 1-40 重量%, 优选 3-30 重量%, 特别优选 5-25 重量%的(A)基于脂族异氰酸酯的热塑性聚氨酯和 60-99 重量%, 优选 70-97 重量%, 特别优选 75-95 重量%的(B)丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物(ASA)和/或丙烯腈-乙烯均聚物或共聚物-苯乙烯(AES)材料, 优选丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物(ASA), 在每种情况下基于混合物(1)的总重量, 优选基于混合物(1)中(A)和(B)的总重量。本发明还涉及涂敷材料, 其优选使用包含混合物(1)的薄片, 所述混合物(1)包含 1-40 重量%, 优选 3-30 重量%, 特别优选 5-25 重量%的(A)基于脂族异氰酸酯的热塑性聚氨酯和 60-99 重量%, 优选 70-97 重量%, 特别优选 75-95 重量%的(B)丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物(ASA)和/或丙烯腈-乙烯均聚物或共聚物-苯乙烯(AES)材料, 优选丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物(ASA), 在每种情况下基于混合物(1)的总重量, 优选基于混合物(1)中(A)和(B)的总重量。本发明进一步涉及优选在可见的表面, 优选以薄片形式用包含(A)基于脂族异氰酸酯的热塑性聚氨酯和(B)丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物(ASA)和/或丙烯腈-乙烯均聚物或共聚物-苯乙烯(AES)材料, 优选丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物(ASA)材料的混合物(1)涂敷的车身部件, 尤其是汽车或卡车的车顶、后挡板、车轮外包层(wheel surround)、车门、行李舱盖、铰链式发动机罩、多用途运载车、割草机、任何尺寸的拖拉机、摩托车、雪地汽车、喷气式划水板(jet-ski)、艇、旅宿汽车, 优选汽车; 和/或木材, 例如紧密木材或刨花板(particle board), 优选家具或建筑材料, 例如: 建筑物墙、窗框、梁。本发明还涉及一种生产用包含(A)基于脂族异氰酸酯的热塑性聚氨酯(TPU)和(B)丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物(ASA)和/或丙烯腈-乙烯均聚物或共聚物-苯乙烯(AES)材料的本发明混合物涂敷的车身部件和/或木材的方法。

基于 ASA 的薄片由现有技术已知很长时间。基于 ASA 的薄片的特征在于具有不同寻常的耐风化性和优异的机械性能。该性能组合有助于使基于 ASA 的薄片在用于非常多的材料种类如木材、金属、塑料等的涂料领域中，尤其在不能接受任何外观损害的室外应用中具有广泛的应用领域。用薄片涂敷表面的方法有很多种，例如热成型法，烧结法，真空成型法等。然而该不同寻常的 ASA 材料的缺点在于断裂拉伸应变较低。该性能尤其在用于具有特别突出的表面结构如尖锐的边缘、角或突起且在环境条件改变时其尺寸还可能改变的材料的涂层情况下可能具有不利的影响。这里可以例如提及木材，其可以在风化时吸收显著量的水。该类溶胀可以超过木材体积的两倍。ASA 涂敷材料的这种体积改变可以导致涂层断裂，尤其是在具有突出的表面结构的模制品的角和边缘，因为基于 ASA 的涂层薄片的断裂拉伸应变不足。

本发明的目的是提供优选以薄片形式用于涂敷材料，特别优选用于尤其是木材和车身部件用涂料的塑性物质，其具有优异的风化性能和耐划性，其在加工以得到薄片时性能非常好，适用于涂敷很宽范围的材料，具有具有显著改进的断裂拉伸应变，尤其是同时具有优异的耐光性。

我们已经发现通过开头所描述的混合物(1)按照本发明实现该目的，这些混合物优选用于涂敷材料，尤其是用于涂敷的车身部件和/或木材。由热塑性聚氨酯(下文也称为 TPU)和丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物(下文也称为 ASA)组成的混合物由 EP-B 1 121 392、DD-A 301 057、DE-A 2 854 407、DE-A 4 211 415 和 DE-A 3 938 817 等公知。EP-A 475 220 描述了由 TPU、ASA 和热塑性树脂组成且意欲具有非常好的固有稳定性，非常好的耐光性、耐热性、耐化学品性，并且不产生任何气体释放的薄片。已经惊人地发现由 ASA 和脂族 TPU 组成的本发明混合物可以可靠的方法制备并可加工成薄片，该混合物的特征在于不同寻常的机械性能和 ASA 的耐风化性，此外具有比纯 ASA 要好的断裂拉伸应变，因此非常适用于涂敷具有突出的表面结构且在暴露于空气中时其尺寸可改变的材料。

丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物(B)优选基于如下组成：

(B1) 10-90 重量%的至少一种接枝橡胶，其基于：

(B11) 50-95 重量%的使用如下组分制备的接枝基质:

(B111) 70-99.9 重量%的至少一种丙烯酸酯,

(B112) 0.1-30 重量%的至少一种至少双官能交联剂,

(B113) 0-29.9 重量%的至少一种其他可共聚单体,

(B12) 5-50 重量%的接枝壳, 其基于:

(B121) 65-90 重量%, 优选 70-80 重量%的至少一种乙烯基芳族单体,

(B122) 10-35 重量%, 优选 20-30 重量%的至少一种极性可共聚不饱和单体, 优选丙烯腈和/或甲基丙烯腈,

(B123) 0-25 重量%的至少一种其他可共聚共聚单体,

(B2) 10-90 重量%的至少一种使用下列组分制备的共聚物:

(B21) 60-85 重量%的至少一种乙烯基芳族单体,

(B22) 15-40 重量%的至少一种极性可共聚不饱和单体,

(B23) 0-9 重量%的至少一种共聚单体,

其中, (B1)和(B2)的重量数据基于(B)的重量, (B11 和 B12)的重量数据基于(B1)的重量, (B111)、(B112)和(B113)的重量数据基于组分(B11)的重量, (B121)、(B122)和(B123)基于组分(B12)的重量, (B21)、(B22)和(B23)的重量数据基于组分(B2)的重量。

AES材料由含有聚苯乙烯和丙烯腈和合适的话,其他单体的基质组成。就有关优选组分B的上述数据而言, AES材料与ASA材料的不同在于组分B11, 在AES材料的情况下, 其可以基于乙烯均聚物或共聚物。例如所用共聚物是C₃-C₂₀ α -烯烃, 优选C₃-C₈ α -烯烃。Handbuch der Technischen Polymerchemie, VCH Verlag, 1993, 尤其是第490页给出了AES塑料及其制备方法的详细且完整的描述。

本发明的涂敷材料可以是众所周知的材料, 例如金属如铁、钢、铝、铜、锡, 优选钢、铁和/或铝; 塑料如碳纤维、聚苯乙烯、聚氨酯、苯乙烯共聚物、PVC, 若合适的话, 这些塑料被发泡或用玻璃纤维增强; 木材材料如紧密木材或刨花板, 在每种情况下基于已知木材类型如硬木和/或软木; 塑料/木材复合材料、塑料/天然纤维复合材料或基于天然材料的其他材料, 如天然纤维。

涂敷材料例如可包括如下产品：任何已知的片状或压实制品和汽车、公共汽车、卡车、摩托车、自行车、飞机、船、电子或电气设备、家用设备、玩具或家具的单独部件，例如车身部件、防护层、把手、覆盖层、承重部件、顶层、地板覆盖物、门、太阳能装置、任何类型的电子或电气设备、天线系统、通讯系统、空调系统。WO 00/61664 第 15 页举例描述了可能的产品。

根据本发明涂敷的材料，尤其是车身部件和/或木材优选通过将本发明的混合物(1)挤出以得到薄片，并使用热成型法、烧结法、层压法和/或真空成型法将薄片施用于待涂敷表面，或者通过使用压延、注塑或已知层压技术进行涂敷工艺而生产。包含混合物(1)的薄片的厚度优选为 0.01-2.5mm，特别优选 0.04-0.5mm。通过上述挤出和/或其他方法生产薄片是众所周知的且详细描述于文献中。薄片优选通过公知的热成型法、烧结法、真空成型和/或层压施用于待涂敷材料，即待涂敷表面，尤其是木材表面。在根据本发明特别优选的车身部件，尤其是汽车或卡车的车顶、后挡板、车轮外包层、车门、行李舱盖或铰链式发动机罩的情况下，基于已知金属如钢、铝、铁和/或塑料(若合适的话，被发泡或用玻璃纤维增强)的支撑物可以用薄片涂敷。对车身部件而言，优选使用塑料作为支撑物，它们用包含混合物(1)的薄片涂敷。因此，还优选具有已涂敷有包含混合物(1)的薄片的基于塑料的支撑物的车身部件。在车身部件的情况下，用薄片涂敷支撑物的方法例如可以使用详细描述于文献中的上述工艺。

包含混合物(1)的本发明薄片可以已经着色。还可以例如使用已知油漆和已知方法对薄片涂敷的车身部件或薄片涂敷的木材部件进行上色。

本发明的混合物(1)，优选包含本发明混合物(1)的薄片优选在风化(优选 1000 小时，氙气，1200cps，ISO 4892-2A)之前和之后优选具有的 ISO 527/3 断裂拉伸应变为 >20%。本发明的混合物(1)，优选包含本发明混合物(1)的薄片在按照 ISO 4892-2A 的氙气灯耐候试验，1200 cps 中经 1000 小时后，优选呈现经由根据 DIN 6174 的 dE 全色差测量的黄度变化 <6，在包括淡色的非亮色情况下特别优选 <4，且在强色的情况下优选 <6。

以下其他细节涉及本发明混合物中存在的各组分：

本发明混合物中存在的 TPU(A)可以包括基于脂族异氰酸酯且可通过已知方法经由如下方式制备的已知 TPU: 使(a)异氰酸酯与(b)对异氰酸酯呈反应性的化合物, 和合适的话 (c)增链剂, 若合适的话在(d)催化剂和/或(e)助剂和/或添加剂存在下反应, 组分(a)中的异氰酸酯与组分(b)和, 合适的话(c)中的全部异氰酸酯反应性基团的比例通常为 1:0.9 -1:1.1。

a) 根据本发明, 可能的异氰酸酯(a)是脂族和/或环脂族二异氰酸酯。可以提及的具体实例为脂族二异氰酸酯, 如 1,6-己二异氰酸酯、2-甲基-1,5-戊二异氰酸酯、2-乙基-1,4-丁二异氰酸酯或由所述 C₆ 亚烷基二异氰酸酯、1,5-戊二异氰酸酯和 1,4-丁二异氰酸酯中的至少两个组成的混合物; 环脂族二异氰酸酯, 如 1-异氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯)、1,4-和/或 1,3-二(异氰酸甲酯基)环己烷(HXDI)、1,4-环己烷二异氰酸酯、1-甲基-2,4-环己烷二异氰酸酯和 1-甲基-2,6-环己烷二异氰酸酯和相应的异构体混合物, 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯, 2,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和 2,2'-二环己基甲烷二异氰酸酯和相应的异构体混合物, 特别优选 1,6-己二异氰酸酯。

b) 对二异氰酸酯呈反应性的合适物质(b)的实例是是分子量为 500-8000 的聚羟基化合物, 优选已知的聚醚醇和聚酯醇。然而, 也可以使用具有所述分子量的含羟基的聚合物, 例如聚缩醛类如聚甲醛, 尤其是水溶性的缩甲醛, 例如聚丁二醇缩甲醛和聚己二醇缩甲醛; 脂族聚碳酸酯, 尤其是由酯交换制备, 衍生于碳酸二苯酯和 1,6-己二醇的那些。所述聚羟基化合物可以单独组分形式或混合物形式使用。

制备 TPU 的混合物是通常至少主要基于对二异氰酸酯呈反应性的双官能物质, 因此组分(b)的平均官能度优选为 1.8-2.6, 特别优选 1.9-2.2。因此 TPU 的结构主要未支化, 也就是主要未交联。

优选使用基于氧化 1,2-丙烯和氧化乙烯的聚醚醇, 其中超过 50%, 优选 60-100%的 OH 基团是伯羟基, 且其中至少一些氧化乙烯排列为末端嵌段, 尤其是使用聚 1,4-丁二醇(聚四氢呋喃)。

在 TPU 情况下基本为线性的聚醚醇通常具有的分子量为 500-8000, 优选 600-6000, 尤其是 800-3500。它们可以单独使用或以相互混合的形式使

用。

合适的聚酯醇例如可以由具有 2-12 个碳原子，优选 4-8 个碳原子的常规二羧酸如琥珀酸、戊二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、己二酸，邻苯二甲酸、间苯二甲酸和/或对苯二甲酸与已知的多元醇如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、二甘醇和/或二丙二醇制备。

其他合适的化合物是碳酸与所述二醇的酯，尤其是与具有 4-6 个碳原子的二醇如 1,4-丁二醇和/或 1,6-己二醇的酯； ω -羟基羧酸，如 ω -羟基己酸的缩合产物；优选内酯，如未取代或取代的 ω -己内酯的聚合产物。

优选使用的聚酯醇包括亚烷基具有 2-6 个碳原子的聚己二酸链烷二醇酯，如聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸 1,4-丁二醇酯、聚己二酸乙二醇 1,4-丁二醇酯、聚己二酸 1,6-己二醇新戊二醇酯、聚己内酯，尤其是聚己二酸 1,6-己二醇 1,4-丁二醇酯。

聚酯醇优选具有的分子量(重均)为 500-6000，特别优选 800-3500。

c) 通常分子量为 60-499，优选 60-300 的增链剂(c)优选为具有 2-12 个碳原子，优选具有 2、4 或 6 个碳原子的链烷二醇，例如乙二醇、1,6-己二醇，尤其是 1,4-丁二醇；二亚烷基醚二醇，例如二甘醇和二丙二醇。然而，其他合适的化合物是对苯二甲酸与具有 2-4 个碳原子的链烷二醇的二酯，例如对苯二甲酸二(乙二醇)酯或对苯二甲酸二(1,4-丁二醇)酯；氢醌的羟基亚烷基醚，例如 1,4-二(β -羟乙基)氢醌；(环)脂族二胺，例如 4,4'-二氨基二环己基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨基-甲基环己烷、乙二胺、1,2-或 1,3-丙二胺，N-甲基-1,3-丙二胺、N,N'-二甲基乙二胺以及芳族二胺，例如 2,4-和 2,6-甲苯二胺、3,5-二乙基-2,4-甲苯二胺和 3,5-二乙基-2,6-甲苯二胺，和伯烷基取代、邻二烷基取代、邻三烷基取代和/或邻四烷基取代的 4,4'-二氨基二苯基甲烷。

优选使用的增链剂是亚烷基具有 2-6 个碳原子的链烷二醇，尤其是 1,4-丁二醇和/或具有 4-8 个碳原子的二亚烷基二醇。

为了调整 TPU 的常规硬度和熔点，通常改变结构组分(b)和(c)的熔体以使(b):(c)摩尔比为 1:0.8-1:10，优选 1:1-1:6.4，随着二醇含量增加，TPU

的硬度和熔点升高。

优选基于如下组成的 TPU:

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和/或 1,6-己二异氰酸酯, (b)聚 1,4-丁二醇、基于氧化 1,2-丙烯和氧化乙烯的聚醚醇和/或基于亚烷基具有 2-6 个碳原子的聚己二酸链烷二醇酯的聚酯醇, 和(c)1,2-乙二醇、1,4-丁二醇, 乙二醇和/或 1,6-己二醇, 组分(a)中的异氰酸酯基团与组分(b)和(c)中异氰酸酯反应性基团的总数之比优选为 1:0.9-1:1.1, 特别优选使用的(b)和(c)的摩尔比为(b):(c) = 1:1-1:6.4。

尤其促进二异氰酸酯(a)的 NCO 基团与结构组分(b)和(c)的羟基反应的合适催化剂是常规使用且由现有技术已知的叔胺, 例如, 三乙基胺、二甲基环己基胺、N-甲基吗啉、N,N'-二甲基哌嗪、2-(二甲氨基乙氧基)乙醇、二氮杂双环[2,2,2]辛烷等, 以及尤其是有机金属化合物如钛酸酯(titanic ester)、铁化合物如乙酰丙酮合铁、锡化合物如二乙酸亚锡、二辛酸亚锡、二月桂酸亚锡或脂族羧酸的二烷基锡盐如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡等。催化剂的用量通常为 0.002-0.1 份/100 份聚羟基化合物(b)。

e) 除催化剂外, 还可以将常规助剂和/或添加剂(e)加入结构组分中。例如可以提及表面活性物质、填料、阻燃剂、成核剂、氧化抑制剂、稳定剂、润滑剂和脱模剂, 染料和颜料、抑制剂、水解稳定剂、光稳定剂、热稳定剂、颜色稳定剂、无机和/或有机填料、增强剂和增塑剂。

有关上述助剂和添加剂的其他细节可参见技术文献。

优选在组分(a)和(b)二者中不存在芳族结构, 特别优选 TPU 的组分(a)-(e)中都不存在芳族化合物。

例如由所述起始组分制备 TPU 是众所周知且广泛描述的。例如, 包含(a)、(b)和合适的话, (c)、(d)和/或(e)的反应混合物可以通过已知的一步法或通过预聚物法, 例如在反应性挤出机和/或常规带式体系中反应。然后将得到的 TPU 造粒并与组分 B 一起加工, 得到本发明的优选均匀混合物。

可以用于制备 TPU A 和独立地, 包含 A 和 B 的混合物的优选方法经由如下方式制备热塑性聚氨酯: 使(a)异氰酸酯与(b)对异氰酸呈反应性的化合物和, 合适的话(c)增链剂, 在合适的话(d)催化剂和/或(e)助剂和/或添加

剂的存在下,在如权利要求1所要求的B1、B2或B存在下反应,然后(若反应是在B1或B2存在下,而不是在包含B1和B2的组分B存在下进行),合适的话与反应产物混合;反应过程中不存在组分B1或B2中的任意一个。在B1、B2或B存在下制备A可优选在反应性挤出机中,在常规条件下进行。例如B1、B2或B可以加入反应性挤出机的加料斗中,同时和/或在挤出机的随后位置,可将制备A的原料分别或单独,优选在它们均匀混合之后加入。

可以此方式得到的混合物同样具有显著改进的性能。

下面通过举例给出关于组分B的原料和制备方法的细节。

制备丙烯酸酯聚合物B11的优选单体B111是通常具有1-8个碳原子的丙烯酸烷基酯,如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯和甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯,特别优选烷基具有4-8个碳原子的那些,尤其是丙烯酸正丁酯和/或丙烯酸乙基己基酯。丙烯酸酯可以单独或以混合物用于接枝基质B11的制备过程中。

合适的至少双官能,优选二或三官能的交联剂B112的实例是含有两个或更多个能共聚的烯属双键且并不1,3-共扼的单体。合适的交联单体的实例是二乙烯基苯、马来酸二烯丙基酯、富马酸二烯丙基酯和/或邻苯二甲酸二烯丙基酯,优选三环癸烯基醇的丙烯酸酯和/或丙烯酸三环戊二烯基酯,或(甲基)丙烯酸烯丙基酯。

可以使用的其他可能的可共聚单体B113例如是下列化合物:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、苯基马来酰亚胺、丙烯酰胺和/或乙烯基甲基醚。

适于制备接枝在接枝基质B11上的壳B12的乙烯基芳族单体B121优选为苯乙烯和/或苯乙烯衍生物,例如苯乙烯、烷基苯乙烯,优选 α -甲基苯乙烯和环被烷基化的苯乙烯,例如对甲基苯乙烯和/或叔丁基苯乙烯。

极性可共聚不饱和单体B122的实例是丙烯腈和/或甲基丙烯腈。

其他可能的可共聚单体B123例如可以提及如下化合物:丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、苯基马来酰亚胺、丙烯酰胺和/或乙烯基甲基醚。

可在制备 B1、B11 和/或 B12 的过程中使用常规助剂和/或添加剂,例如乳化剂,如碱金属烷基磺酸盐或碱金属烷基芳基磺酸盐、烷基硫酸盐、脂肪醇磺酸盐、具有 10-30 个碳原子的高级脂肪酸的盐或树脂皂;聚合引发剂如常规过硫酸盐,例如过硫酸钾;或已知的氧化还原体系;聚合助剂,例如将 pH 值优选调节至 6-9 的常规缓冲物质如碳酸氢钠和/或焦磷酸钠;和/或分子量调节剂,如硫醇、萜品油和/或二聚 α -甲基苯乙烯,分子量调节剂的常规用量基于反应混合物的重量为 0-3 重量%。

ASA 材料的制备由技术文献众所周知且例如描述于 DE-A 12 60 135, 第 3-4 页,第 13-23 行和 US 3 055 859,第 2-4 页,第 62-10 行,以及就两步接枝而言描述在 DE-A 31 49 358,第 6-8 页,第 16-5 行和 DE-A 32 27 555,第 6-8 页,第 16-5 行。一种制备本发明的 ASA 材料的可能方法是首先例如通过乳液聚合 B111 制备用作接枝基质 B11 的橡胶状丙烯酸酯聚合物,例如通过使 B111 与至少双官能交联剂 B112 和合适的话, B113 例如在 20-100°C, 优选 50-80°C 的温度下在含水乳液中以本身已知的方式进行聚合。乙烯基芳族单体 B121 与极性可共聚不饱和单体 B122 和合适的话, B123 的混合物可以接枝在该所得聚丙烯酸酯胶乳上,接枝共聚同样优选在含水乳液中进行。

如在 EP-B 534 212, 第 4-5 页,第 46-43 行所述,弹性体组分 B11 也可以接枝到硬芯上,所述硬芯的结构由对 B12 所提到的单体组成且合适的话,其已使用在 B12 下所述单体交联。

这里优选玻璃化转变温度 $T_g > 25^\circ\text{C}$ 的硬芯,芯 B12 的比例如上所述基于 B1 的重量为 5-50 重量%。

在另一个特别优选的实施方案中,接枝可以如 DE-A 31 49 358,第 6-8 页,第 16-5 行或 DE-A 32 27 555,第 6-8 页,第 16-5 行所述的那样以两步进行,为此可以首先使乙烯基芳族单体 B121 在接枝基质 B11 存在下聚合。使用包含至少一种乙烯基芳族单体 B121 和至少一种极性可共聚单体 B122 和合适的话, B123 的混合物的接枝共聚可以随后在第二步中进行。各组分的用量以及在 ASA 材料中的存在量已在开头论述。

为了得到具有良好机械性能的 ASA 材料,用作接枝基质的聚丙烯酸酯

已被交联,即,其经由丙烯酸酯聚合的制备在至少双官能交联单体 B112 存在下进行。

接枝基质 B11 的粒度优选为 0.04-10 μm , 特别优选 0.05-2 μm , 尤其是 0.07-1 μm 。接枝橡胶 B1 的粒度优选为 0.05-15 μm , 特别优选 0.06-5 μm , 尤其是 0.08-1.2 μm 。

也存在于本发明的混合物中且可以当作硬基体的组分 B2 根据本发明基于组分 B21、B22 和合适的话, B23。

例如下列单体可以用作组分 B21: 众所周知的乙烯基芳族单体, 优选苯乙烯和/或苯乙烯衍生物, 例如苯乙烯、烷基苯乙烯, 优选 α -甲基苯乙烯; 和环被烷基化的苯乙烯, 如对甲基苯乙烯和/或叔丁基苯乙烯。

例如下列单体可以用作组分 B22: 众所周知用于此目的的极性可共聚不饱和单体, 例如丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸, 烷基具有 1-4 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸甲酯和/或甲基丙烯酸乙酯、马来酸酐、苯基马来酰亚胺、丙烯酰胺和/或乙烯基甲基醚, 优选丙烯腈和/或甲基丙烯腈。

若合适的话, 可以用作也存在于 B2 中的组分 B23 的单体的实例是众所周知用于此目的的那些, 如丙烯酸乙基己基酯、丙烯酸十八酯和/或烷基丙烯酰胺。

B2 可以通过众所周知的方法制备, 例如描述于 DE-A 31 49 358, 第 9 页, 第 18-32 行和 DE-A 32 27 555, 第 9 页, 第 18-32 行中的那些, 例如通过 B21、B22 和合适的话, B23 在本体、溶液、悬浮液或含水乳液中, 在常规温度和压力下在已知设备中的公知共聚进行, 例如如 Kunststoff-Handbuch, Vieweg-Daumiller, 第 V 卷 (聚苯乙烯), Carl-Hanser-Verlag, 慕尼黑 1969, 第 124 页, 第 12 行中描述的那样。

可将存在于本发明混合物中的组分 B1 和 B2 在与热塑性聚氨酯 A 混合之前均匀混合。所述组分优选在适于该目的的设备(挤出机、捏和机、注塑机、压机、压延机等), 在高温, 优选 170-250 $^{\circ}\text{C}$, 尤其是 180-230 $^{\circ}\text{C}$ 下进行混合。

本发明的车身部件和/或木材除了(A)和(B)外, 还可以优选包含助剂和/

或添加剂。根据本发明，特别优选包含 50-99.9 重量%，尤其是 50-99 重量%的 A 和 B 和 0.1-50 重量%，尤其是 1-50 重量%的添加剂的混合物(1)，这些重量数据在每种情况下基于混合物(1)的总重量，即，尤其基于混合物(1)中的 A、B 和添加剂的总重量。可以使用的添加剂的实例是增塑剂，抗静电剂，光稳定剂，润滑剂，发泡剂，助粘剂，其他相容的热塑性塑料如聚酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯)、聚碳酸酯、聚酰胺、聚甲醛、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯，填料，表面活性物质、阻燃剂、染料、颜料、抗氧化剂、水解稳定剂、光稳定剂、热稳定剂或颜色稳定剂和/或增强剂。这些添加剂可以如上所述在聚氨酯的制备完成之前使用，或在混合物的制备期间加入组分(A)和/或(B)中。

可以使用的光稳定剂是任何常规光稳定剂，例如基于二苯甲酮、苯并三唑、肉桂酸、有机亚磷酸盐或有机亚膦酸盐的化合物。也可以使用空间位阻胺类。

可以使用的润滑剂的实例是烃如油、链烯烃、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡，具有 6-20 个碳原子的脂肪醇，酮，羧酸如脂肪酸、褐煤酸或氧化的聚乙烯蜡、羧酰胺，或者羧酸酯，例如醇类如乙醇、脂肪醇、甘油、乙二醇、季戊四醇与作为酸组分的长链羧酸的酯。

所用稳定剂可以包括常规抗氧化剂如酚抗氧化剂，例如烷基化一元酚； β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酯和/或胺和/或苯并三唑。EP-A 698637 和 EP-A 669367 中举例提到可能的抗氧化剂。具体而言，可以提及的酚抗氧化剂是 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸酯)]和 N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二胺。所述稳定剂可以单独或以混合物使用。

当将组分(A)和(B)混合时，它们优选为可流动、软化或熔融态。组分的均匀混合优选在高于(A)和(B)的熔点的温度下进行。将组分混合的温度通常是 160-250℃，优选 190-240℃，特别优选 200-235℃。得到均匀产品的组分混合可使用具有加热和搅拌、捏和或辊压用装置的设备连续或分批地，优选在脱挥发分下进行。组分(A)和(B)的混合优选在常规挤出机中进行，这里，组分 A 和 B 可以在它们被混合后或单独地，例如完全借助加

料斗供入挤出机中，或者在某种程度下在挤出机的随后位置供入挤出机内的熔融或固体产品中。

优选在加工前干燥各组分，尤其是 TPU。在一个特别优选的方法中，将组分 B1 和 B2 分别预混合(优选在挤出机中)，随后将所得混合材料与组分 A 在上述条件下混合。

然后优选将在熔融下混合的组分冷却，同时或若合适的话，在首先进行一定程度的冷却之后将其粉碎，尤其是造粒。所得产品经由注塑、挤出、压延、压缩成型、吹塑法等用于进一步加工，尤其是经由挤出以得到薄片。

这些优点将通过下列实施例说明。

实施例：

在实施例中，借助常规双螺杆挤出机，在约 210℃的熔融温度下加工表 1 中所述起始组分，得到混合物。使用对比例 1 和本发明实施例 1 的混合物，通过挤出生产厚度为 0.250mm 的薄片，所述挤出使用单螺杆挤出机，30D，190-240℃的熔融温度和常规的其他条件。

表 1:

	对比例 1 的混合物	本发明实施例 1 的混合物
ASA[重量%]	100	85
TPU[重量%]	-	15
根据 DIN EN ISO 527 (12)的断裂拉伸应变	4%	65%

ASA: Luran® S 797 SE (来自 BASF Aktiengesellschaft 的 ASA)

TPU: 基于脂族异氰酸酯的 TPU

表 2 说明了生产的薄片的性能。机械测定方法是按照 ISO 527/3 和氩气 1200 ISO 4892/2 的那些。

表 2: 机械性能

对比例 1					
除去时间	σ	σ	ε	ε	弹性拉伸模量
0h	34.1	27.8	2.9	12.9	1698

500h	34	28.4	2.7	7.4	1697
1000h	34.5	28.4	2.5	5.48	1751
本发明实施例 1					
除去时间	σ	σ	ϵ	ϵ	弹性拉伸模量
0h	24.6	21.9	3.5	52.9	1278
500h	24.6	21.4	3.4	44.1	1173
1000h	-	21.6	-	26.14	1308

由实施例对比可以清楚的看出根据本发明，断裂拉伸应变即使在人工风化后仍显著改进至大于 20% 的值。

根据 DIN 6174 和 xenon 1200 ISO 4892/2 进行颜色测定。

表 3: 颜色性能

对比例 1						
除去时间	黄度指数	光泽度	dE	dL	dA	dB
0 小时	5.7	7.0	0.0	0.0	0.0	0.0
500 小时	2.6	6.5	1.7	0.5	0.1	-1.6
1000 小时	2.8		1.7	0.8	0.0	-1.5
本发明实施例 1						
除去时间	黄度指数	光泽度	dE	dL	dA	dB
0 小时	8.4	5.9	0.0	0.0	0.0	0.0
500 小时	4.7	5.7	2.1	0.5	0.1	-2.0
1000 小时	4.6		2.3	1.0	0.1	-2.1

描述风化时稳定性的重要参数是整个颜色的偏离，即在表 3 中的 dE。即使在 1000 小时后，其仍显著小于 4。