

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 25/04 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01816127.8

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1235968C

[22] 申请日 2001.9.10 [21] 申请号 01816127.8

[30] 优先权

[32] 2000.9.21 [33] DE [31] 10046774.1

[86] 国际申请 PCT/EP2001/010429 2001.9.10

[87] 国际公布 WO2002/024804 德 2002.3.28

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.21

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 H·艾歇瑙尔

审查员 李开扬

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜 马崇德

权利要求书 4 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

含有特殊添加剂混合物的热塑性模塑材料

[57] 摘要

本发明涉及包含基质聚合物、接枝聚合物和特殊添加剂混合物的组合物，涉及其用于生产模塑体的用途和由此得到的模塑体。本发明还涉及所述添加剂混合物。

1. 一种热塑性模塑组合物，其包含

A) 5到95重量%的选自至少一种热塑性均聚物、热塑性共聚物和热塑性三元聚合物的热塑性聚合物，该热塑性聚合物由至少一种选自如下的单体制备：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、在环上被取代的苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、马来酸酐和N-取代的马来酰亚胺，

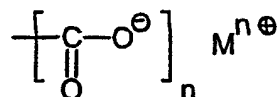
B) 5到95重量%的至少一种接枝聚合物，该接枝聚合物由如下成分制备：

B.1) 5到90重量份的至少一种选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、在环上被取代的苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、马来酸酐和N-取代的马来酰亚胺的单体，和

B.2) 10到95重量份的至少一种玻璃化转变温度 $<10^{\circ}\text{C}$ 的橡胶，

和

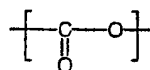
C) 基于100重量份A)+B)计，0.05到10重量份的组分(III)和至少两种另外的选自化合物(I)、(II)和(IV)的组分，其中组分(I)具有至少一个以下通式表示的结构单元



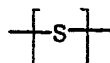
M=金属，和

n=金属M的化合价，

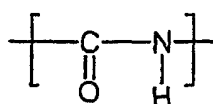
组分(II)具有至少一个以下结构单元



和至少一个以下结构单元



组分(III)具有至少一个以下通式表示的结构单元



和

组分(IV)是不同于组分(I)、(II)和(III)的化合物,且该化合物选自下述至少一种:石蜡油、烃蜡、通过使用 $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ 烷基硫醇作为分子量调节剂生产的平均分子量为2,000-15,000的聚苯乙烯、通过使用 $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ 烷基硫醇作为分子量调节剂生产的平均分子量为2,000-15,000的苯乙烯/丙烯腈共聚物、通过使用 $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ 烷基硫醇作为分子量调节剂生产的平均分子量为2,000-15,000的 α -甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物、和通过使用 $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ 烷基硫醇作为分子量调节剂生产的平均分子量为2,000-15,000的聚甲基丙烯酸甲酯、 $\text{C}_6\text{-C}_{32}$ 链烷醇和 $\text{C}_6\text{-C}_{32}$ 链烯醇。

2. 权利要求1的组合物,其中化合物(I)到(IV)的每一种包含至少一个端基 $\text{C}_6\text{-C}_{32}$ 烃基团。

3. 权利要求1的组合物,其中化合物(I)选自硬脂酸镁、硬脂酸钙、硬脂酸锌、褐煤酸镁、褐煤酸钙、褐煤酸锌、山萘酸镁、山萘酸钙、山萘酸锌、油酸镁、油酸钙或者油酸锌。

4. 权利要求1的组合物,其中化合物(II)选自 β -硫代二丙酸与一元或者多元醇的酯。

5. 权利要求1的组合物,其中化合物(III)选自乙二胺二硬脂酰胺、芥酸酰胺、油酸酰胺、硬脂酸酰胺、山萘酸酰胺或者褐煤酸酰胺。

6. 权利要求1的组合物,其中所述化合物(I)到(IV)在每种情况下选自:

化合物(I): 硬脂酸镁、硬脂酸钙,

化合物(II): β -硫代二丙酸月桂酯、 β -硫代二丙酸硬脂基酯,

化合物(III): 乙二胺二硬脂酰胺、芥酸酰胺,

化合物(IV): 石蜡油、低分子量苯乙烯/丙烯腈共聚物、 α -甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物。

7. 权利要求1的组合物,其中至少3种选自(I)、(II)、(III)和(IV)的组分的定量比具有以下关系:

(I) < (IV) < (II) < (III) 或者

(I) < (IV) < (III) < (II)。

8. 权利要求1的组合物, 其中每100重量份的A)+B) 包含0.5到5重量份的C)。

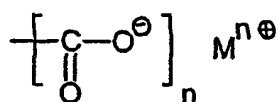
9. 权利要求1的组合物, 其中组分B.2选自二烯烃橡胶或者丙烯酸烷基酯橡胶或者EPDM橡胶。

5 10. 权利要求1-9任一项的组合物, 其包含加工助剂、稳定剂、颜料、抗静电剂和/或填料。

11. 权利要求1-10任一项的组合物用于生产模塑制品的用途。

12. 由权利要求1-10任一项的组合物生产的模塑制品。

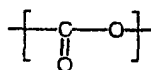
13. 添加剂混合物, 其包含化合物(III)和化合物(I)、(II)和(IV)
10 中的至少两种, 其中组分(I)具有至少一个以下通式表示的结构单元



M=金属, 和

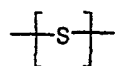
n=金属M的化合价,

组分(II)具有至少一个以下结构单元

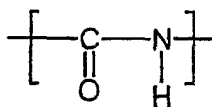


15

和至少一个以下结构单元



组分(III)具有至少一个以下通式表示的结构单元



20 和

组分(IV)是不同于组分(I)、(II)和(III)的化合物, 且该化合物选自下述至少一种: 石蜡油、烃蜡、通过使用C₈-C₁₈烷基硫醇作为分子量调节剂生产的平均分子量为2,000-15,000的聚苯乙烯、通过使用C₈-C₁₈烷基硫醇作为分子量调节剂生产的平均分子量为2,000-15,000
25 的苯乙烯/丙烯腈共聚物、通过使用C₈-C₁₈烷基硫醇作为分子量调节剂

生产的平均分子量为2,000-15,000的 α -甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物、和通过使用C₆-C₁₈烷基硫醇作为分子量调节剂生产的平均分子量为2,000-15,000的聚甲基丙烯酸甲酯、C₆-C₃₂链烷醇和C₆-C₃₂链烯醇。

含有特殊添加剂混合物的热塑性模塑材料

本发明的主题是包含基质聚合物、接枝聚合物和特殊添加剂混合物的组合物、其用于生产模塑制品的用途以及由其得到的模塑制品。
5 本发明的主题也是所述添加剂混合物。

多年以来，ABS模塑组合物作为热塑性树脂，被大量用于生产各种类型的模塑部件。这些树脂的性能范围跨越从较脆性到非常韧性的范围。

10 ABS模塑组合物的特定应用领域是通过注塑生产模塑部件(例如壳体、玩具、汽车零件)，其中一个重要要求尤其是聚合物材料具有很好的流动性。此外，这样生产的模塑部件原则上必须具有优良的切口冲击强度以及优良的耐热应力性。

因此，本发明的目的在于，对于给定的橡胶含量、给定的橡胶粒径和给定的基质树脂分子量，在保持优良的热塑性流动性的同时，
15 达到尽可能高的韧性值。就这一点而言，应当尽可能独立于所使用的基质树脂类型获得高的韧性值，当使用对于ABS典型的苯乙烯/丙烯腈共聚物和 α -甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物时更是如此。

对于具有给定的橡胶含量、给定的橡胶粒径和给定的基质分子量的ABS聚合物，一种可能的提高韧性的方法是加入特殊的硅油化合物(参见EP-A 6521)；然而，这会产生某些缺点，例如差的涂性、不能令人满意的可印刷性或者降低的屈服应力值(有发白破裂(Weißbruch)的危险)。加入少量EPDM橡胶(参见EP-A 412 370)或者AES聚合物(参见EP-A 412 371)也已有描述。然而，这两种方法需要
25 使用可观量的较昂贵的添加剂组分。

使用大量单独的低分子量添加剂组分，在特殊情况下可以提高加工性能，然而通常也带来对其他性能例如韧性、弹性模量和热稳定性的负面影响。

现在已经发现，通过使用特殊的添加剂混合物，可以获得具有很好的切口冲击强度(在室温下和在低的温度下)和优异的热塑加工性能的结合的ABS产品。
30

本发明提供热塑性模塑料或者组合物，其包含：

A) 5到95重量%、优选10到90重量%和尤其优选是20到75重量%的以下单体的一种或多种均聚物、共聚物或者三元聚合物：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、在环上被取代的苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、马来酸酐、N-取代的马来酰亚胺或者其混合物，

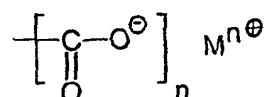
5 B) 5到95重量%、优选10到90重量%和尤其优选25到80重量%的以下成分的一种或多种接枝聚合物：

B. 1) 5到90重量份、优选20到80重量份和尤其优选25到60重量份的苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、在环上被取代的苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、马来酸酐、N-取代的马来酰亚胺或者其混合物，接枝到

B. 2) 95到10重量份、优选80到20重量份和尤其优选75到40重量份的至少一种玻璃化转变温度 $<10^{\circ}\text{C}$ 的橡胶上，

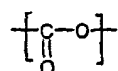
和

15 C) 在每种情况下，每100重量份的A)+B)为0.05到10重量份、优选0.1到8重量份和尤其优选0.5到5重量份的选自化合物I)、II)、III)和IV)的至少3种组分的组合，其中I)表示具有至少一个以下结构单元的化合物：

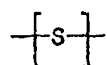


其中

20 M=金属，优选Mg、Ca、Zn，
n=金属M的化合价，优选1或者2，
II)表示具有至少一个以下结构单元



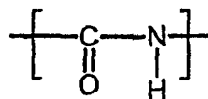
和至少一个以下结构单元



25

的化合物，

III)表示具有至少一个以下结构单元的化合物：



和

IV)表示具有不同于所规定的包含在化合物(I)到(III)中的结构单元或者这些结构单元的结合的结构单元的化合物,即化合物(IV)不包含来自包含在化合物(I)到(III)中的结构单元或者这些结构单元的结

5 优选化合物I)到IV)的每一种包含至少一个端基脂肪族C₆-C₃₂烃基团。

按照本发明,适合的热塑性聚合物A)是以下单体的那些:苯乙烯、
10 α-甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、卤代苯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、马来酸酐、N-取代的马来酰亚胺或者其混合物。

所述聚合物A)是树脂状、热塑性和不含橡胶的。尤其优选的聚合物A)是以下单体的那些:苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯/丙烯腈混
15 合物、苯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯混合物、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯混合物、丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯混合物、α-甲基苯乙烯/丙烯腈混合物、苯乙烯/α-甲基苯乙烯/丙烯腈混合物、α-甲基苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈混合物、苯乙烯/α-甲基苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈混合物、苯乙烯/α-甲基苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈混合物、
20 苯乙烯/马来酸酐混合物、甲基丙烯酸甲酯/马来酸酐混合物、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/马来酸酐混合物、苯乙烯/丙烯腈/N-苯基马来酰亚胺混合物。

所述聚合物A)是已知的,并且可以通过自由基聚合,尤其通过乳液、悬浮、溶液或者本体聚合进行生产。所述聚合物优选的分子量M_w
25 为20,000到200,000和特性粘度[η]为20到110ml/g(在二甲基甲酰胺中于25℃测定)。

用于生产所述接枝聚合物B)的适合的橡胶尤其是聚丁二烯、丁二烯/苯乙烯共聚物、丁二烯/丙烯腈共聚物、聚异戊二烯或者基于丙烯酸C₁-C₈烷基酯、尤其是丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基己酯的
30 丙烯酸烷基酯橡胶。

所述丙烯酸酯橡胶任选地可以包含通过共聚引入的最多30重量%(相对于橡胶的重量)的单体,例如醋酸乙烯酯、丙烯腈、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和/或乙烯基醚。所述丙烯酸酯橡胶还可以包含通过聚合引入的少量、优选最多5重量%(相对于橡胶的重量)的起交联作用的烯属不饱和单体。交联剂是例如亚烷基二醇二丙烯酸酯和亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯、聚酯二丙烯酸酯和聚酯二甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、三乙烯基苯、氰脲酸三烯丙酯、丙烯酸烯丙酯和甲基丙烯酸烯丙酯;丁二烯和异戊二烯。接枝基质也可以是具有核/壳结构的丙烯酸酯橡胶,其中核是交联的一种或多种共轭二烯烃例如聚丁二烯的二烯烃橡胶或者共轭二烯与烯属不饱和单体例如苯乙烯和/或丙烯腈的共聚物。

其他适合的橡胶是,例如所谓的EPDM橡胶(乙烯、丙烯和非共轭二烯例如二环戊二烯的聚合物)、EPM橡胶(乙烯/丙烯橡胶)和硅橡胶,其任选地也可以具有核/壳结构。

15 用于生产所述接枝聚合物B)的优选的橡胶是二烯烃橡胶和丙烯酸烷基酯橡胶以及EPDM橡胶。

所述橡胶以至少部分地交联的粒子的形式存在于所述接枝聚合物B)中,所述粒子的平均粒径(d_{50})为0.05到20 μm 、优选0.1到2 μm 和尤其优选0.1到0.8 μm 。平均粒径 d_{50} 按照W. Scholtan等, Kolloid-Z. u. 20 Z. Polymere 250 (1972), 782-796, 通过超离心测量进行测定,或者通过测量电子显微镜图像进行测定。

所述聚合物B)可以通过在待接枝的橡胶B. 2)存在下单体B. 1)的自由基接枝聚合进行制备。

25 制备所述接枝聚合物B)的优选方法是乳液、溶液、本体或者悬浮液聚合以及这些方法本身已知的结合。尤其优选的接枝聚合物B)是ABS聚合物。

十分特别优选的聚合物B)是在至少一种橡胶、十分特别优选在两种橡胶存在下,通过苯乙烯和丙烯腈混合物的自由基聚合制备的产物,其中优选苯乙烯和丙烯腈的重量比为10:1到1:1、尤其优选5:1到 30 2:1,其中所述至少一种橡胶主要由二烯烃单体组成(优选聚丁二烯,其可以包含最多30重量%的作为共聚单体引入的苯乙烯和/或丙烯腈)和具有的平均粒径(d_{50})为100到450nm,所述两种橡胶主要由二烯烃单

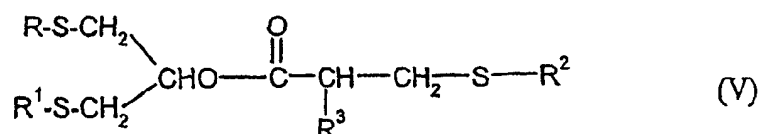
体组成(优选聚丁二烯,其可以包含最多30重量%的作为共聚单体引入的苯乙烯和/或丙烯腈)并且具有的a)平均粒径(d_{50})为150到300nm和b)平均粒径(d_{50})为350到450nm,其中重量比(a):(b)=10:90到90:10、优选30:70到60:40。

- 5 所述聚合物B)的橡胶含量优选为40到95重量%、尤其优选为50到90重量%和十分特别优选为55到85重量%。

作为添加剂混合物C)的单独组分,例如和优选适合的是以下化合物:

- 10 作为组分I):硬脂酸镁、硬脂酸钙、硬脂酸锌、褐煤酸镁、褐煤酸钙、褐煤酸锌、山萘酸镁、山萘酸钙、山萘酸锌、油酸镁、油酸钙、油酸锌;优选的是硬脂酸镁和/或硬脂酸钙,尤其优选的是硬脂酸镁。

作为组分II): β -硫代二丙酸酯,例如并优选地, β -硫代二丙酸的月桂基酯、硬脂基酯、肉豆蔻基酯或者十三烷基酯,季戊四醇四(β -十二烷基硫基)丙酸酯,通式(V)的化合物:



15

其中

R、 R^1 和 R^2 相互独立地表示 C_1 - C_{20} 烷基、可以被一个或二个 C_1 - C_8 烷基基团取代的苯基、 C_7 - C_{12} 芳烷基或者 C_3 - C_{12} 环烷基,

R^3 表示H或者 C_1 - C_4 烷基。

- 20 通式(V)的化合物可以按照EP-A 64 020描述的过程生产。

优选的是 β -硫代二丙酸酯,尤其优选的是 β -硫代二丙酸月桂基酯或者硬脂基酯或者其混合物。

- 25 作为组分III):乙二胺二硬脂酰胺、芥酸酰胺、油酸酰胺、硬脂酸酰胺、山萘酸酰胺、褐煤酸酰胺;乙二胺二硬脂酰胺和/或芥酸酰胺是优选的,乙二胺二硬脂酰胺是尤其优选的。

作为组分IV):石蜡油、烃蜡、使用 C_8 - C_{18} 烷基硫醇作为分子量调节剂生产的低分子量聚苯乙烯,其平均分子量($\bar{M}_n$)在2,000和15,000之间、优选在2,500和12,000之间和尤其优选在3,000和10,000之间,使用 C_8 - C_{18} 烷基硫醇作为分子量调节剂生产的低分子量苯乙烯/丙烯腈

共聚物，其平均分子量($\overline{M}_w$) 在2,000和15,000之间、优选在2,500和12,000之间和尤其优选在3,000和10,000之间，使用 C_8-C_{18} 烷基硫醇作为分子量调节剂生产的低分子量 α -甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物，其平均分子量($\overline{M}_w$) 在2,000和15,000之间、优选在2,500和12,000之间和尤其优选在3,000和10,000之间，使用 C_8-C_{18} 烷基硫醇作为分子量调节剂生产的低分子量聚甲基丙烯酸甲酯，其平均分子量($\overline{M}_w$) 在2,000和15,000之间、优选在2,500和12,000之间和尤其优选在3,000和10,000之间， C_6-C_{32} 链烷醇例如硬脂醇和 C_6-C_{32} 链烯醇例如油醇。

优选的是石蜡油、低分子量苯乙烯/丙烯腈共聚物和 α -甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物；尤其优选的是石蜡油和/或低分子量苯乙烯/丙烯腈共聚物。

优选全部组分I)、II)、III)和IV)的分子量高于300、优选高于400和尤其优选高于500。

按照本发明，选自组分I)、II)、III)和IV)的至少3种组分的用量比可以在宽范围内改变。优选对该比值进行选择，使其满足以下关系：

$$(I) < (IV) < (II) < (III)$$

尤其优选 $(I) < (IV) < (II) < (III)$ 和

十分特别优选 $(I) < (IV) < (II) < (III)$

或使其满足以下关系 $(I) < (IV) < (III) < (II)$

尤其优选 $(I) < (IV) < (III) < (II)$ 和

十分特别优选 $(I) < (IV) < (III) < (II)$ 。

尤其优选的混合物包含15到65重量%的接枝聚合物，该接枝聚合物由25到60重量份的苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、N-苯基马来酰亚胺或者其混合物接枝到75到40重量份的聚丁二烯上形成，

85到35重量%的热塑性共聚物，该共聚物由5到40重量份的丙烯腈和95到60重量份的苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、N-苯基马来酰亚胺或者其混合物形成，和

每100重量份的A+B为0.5到5重量份的至少3种选自以下的组分的混合物：

I) 硬脂酸镁，

II) β, β' -硫代二丙酸二月桂酯或者 β, β' -硫代二丙酸二硬脂酯，

III) 乙二胺二硬脂酰胺

IV) 石蜡油或者低分子量苯乙烯/丙烯腈共聚物。

本发明的混合物，其包含A)、B)和C)和任选的常规添加剂例如加工助剂、稳定剂、颜料、抗静电剂和填料，通过以本身已知的方式同时或者依次在室温或者高温下混合相应的组分，然后将得到的混合物在150℃到300℃的温度下在常规设备例如内捏合机、挤出机或者双螺杆挤出机中熔融配混或者熔融挤出进行制备。

本发明的模塑组合物可以用来生产所有类型的模塑制品，就这一点而言可以利用常规生产过程，并且尤其是可以通过注塑生产模塑制品。

本发明模塑组合物的另一种加工方法是通过预先用已知方法制造的片材或者薄膜的深冲(Tiefziehen)生产模塑制品。

因此，本发明还提供生产本发明组合物的方法以及由其生产的模塑制品。本发明也包括所述添加剂混合物本身。

15 实施例

热塑性树脂A1

统计苯乙烯/丙烯腈(72:28)共聚物，通过GPC(凝胶渗透色谱法)测定的 $\overline{M}_w$ 为大约115,000。

热塑性树脂A2

20 统计 α -甲基苯乙烯/丙烯腈(72:28)共聚物，通过GPC测定的 $\overline{M}_w$ 为大约75,000。

接枝聚合物B1

通过以下成分的乳液聚合制备的接枝产物：42wt%的苯乙烯/丙烯腈混合物(重量比73:27)接枝到58wt%的两种颗粒聚丁二烯的1:1混合物(重量比)上，该两种颗粒聚丁二烯具有的a)平均粒径(d_{50})为290nm和b)平均粒径(d_{50})为420nm。产品通过用硫酸镁凝聚胶乳，用水洗涤，然后在真空中干燥进行后处理。

接枝聚合物B2

30 通过以下成分的乳液聚合制备的接枝产物：50重量%的苯乙烯/丙烯腈混合物(重量比73:27)接枝到50重量%的颗粒聚丁二烯上，该颗粒聚丁二烯的平均粒径(d_{50})为130nm。产品按照关于B1的描述进行后处理。

添加剂CI1: 硬脂酸镁 (Barlocher, München, 德国)

添加剂CI2: 硬脂酸钙 (Barlocher, München, 德国)

添加剂CII1: β, β' -硫代二丙酸二月桂酯 (Irganox PS800[®], Ciba Speciality, Basel, 瑞士)

5 添加剂CII2: β, β' -硫代二丙酸二硬脂酯 (Irganox PS802[®], Ciba Speciality, Basel, 瑞士)

添加剂CIII1: 乙二胺二硬脂酰胺 (Henkel KG, Dusseldoff, 德国)

10 添加剂CIV1: 低分子量苯乙烯/丙烯腈共聚物 (通过GPC测定的 $\bar{M}_n \approx 4,200$), 通过63.9重量份的苯乙烯、23.6重量份的丙烯腈和12.5重量份的叔十二烷基硫醇的混合物的自由基乳液聚合生产。

按照表1指定的重量比例, 将所述单独组分在1.3升容量的内捏合机中于160℃到200℃的温度下配混。在注射模塑机中于240℃生产模塑制品。

15 切口冲击强度 (单位: kJ/m^2) 按照ISO180/1A于室温 (ak^{RT}) 和-30℃ ($\text{ak}^{-30^\circ\text{C}}$) 测定, 和热塑性流动性通过按照DIN 53 735U测定熔体流动指数 (MVR) (单位: $\text{cm}^3/10\text{min}$) 进行评价。

正如也可以从表1中看到的, 只有使用本发明的混合物, 才能够获得甚至在低温下的高韧性和优良的加工性能的很好的结合。

