



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102762372 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 31

(21) 申请号 201080063352. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 12. 08

B32B 27/08 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B32B 27/30 (2006. 01)

102009057138. 8 2009. 12. 08 DE

B32B 27/36 (2006. 01)

102009058182. 0 2009. 12. 15 DE

B32B 27/40 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C08L 51/04 (2006. 01)

2012. 08. 08

C08L 55/02 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C08L 67/02 (2006. 01)

PCT/EP2010/069119 2010. 12. 08

C08L 69/00 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

W02011/070044 DE 2011. 06. 16

(71) 申请人 拜耳知识产权有限责任公司

地址 德国蒙海姆

(72) 发明人 T. 埃克尔 A. 赛德尔 U. 弗兰茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 石克虎 林森

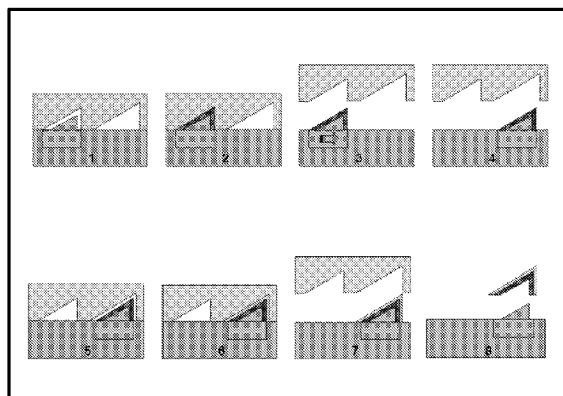
权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图 1 页
按照条约第19条修改的权利要求书 3 页

(54) 发明名称

具有改进的粘附力的得自聚碳酸酯-/聚酯组合物和聚氨酯的复合构件

(57) 摘要

本发明涉及复合构件,其包括:a) 包含以下组分的热塑性组合物支承:a) 至少一种选自芳族聚碳酸酯、芳族聚酯碳酸酯和芳族聚酯的聚合物,基于组分A和B的总和计,[A]的含量为20.0—85.0重量份;b) 至少一种橡胶改性的乙烯基(共)聚合物,基于组分A和B的总和计,[B]的含量为15.0—80.0重量份,基于组分B,橡胶含量 $[K_B]$ 为至少25.0重量份,和c) 至少一种聚合物添加剂,基于组分A—C的总和计,[C]的含量为0—30.0重量份,和b) 至少一个聚氨酯层,其中所述热塑性组合物的特征在于,基于组分A和B的总和计,总橡胶含量为至少12重量份。



1. 复合构件,包括:

a) 包含以下组分的热塑性组合物支承:

A) 至少一种选自芳族聚碳酸酯、芳族聚酯碳酸酯和芳族聚酯的聚合物,基于组分 A 和 B 的总和计, [A] 的份额为 20.0 — 85.0 重量份,

B) 至少一种橡胶改性的乙烯基(共)聚合物,基于组分 A 和 B 的总和计, [B] 的份额为 15.0 — 80.0 重量份,基于组分 B 计,具有橡胶含量 $[K_b]$ 为至少 25.0 重量份,和

C) 至少一种聚合物添加剂,基于组分 A — C 的总和计, [C] 的份额为 0 — 30.0 重量份,和

b) 至少一个聚氨酯层,

其中所述热塑性组合物的特征在于,基于组分 A 和 B 的总和计,总橡胶含量为至少 12 重量份。

2. 复合构件,包括:

a) 包含以下组分的热塑性组合物支承:

A) 至少一种选自芳族聚碳酸酯、芳族聚酯碳酸酯和芳族聚酯的聚合物,基于组分 A 和 B 的总和计, [A] 的份额为 20.0 — 85.0 重量份,

B) 至少一种橡胶改性的乙烯基(共)聚合物,基于组分 A 和 B 的总和计, [B] 的含量为 15.0 — 80.0 重量份,基于组分 B 计,具有橡胶含量 $[K_b]$ 为至少 25.0 重量份,和

C) 至少一种聚合物添加剂,基于组分 A — C 的总和计, [C] 的含量为 0 — 30.0 重量份,和

b) 至少一个聚氨酯层,

其中该热塑性组合物的特征在于

< 2 的商 $Q = [B]/[K_b]$ 和

基于组分 A 和 B 的总和计,橡胶含量 $[K] = [K_b] \quad [B]/100$ 为至少 12 重量份。

3. 根据权利要求 1 或 2 的一项的复合构件,其特征在于,所述支承的热塑性组合物包含:

A) 基于组分 A 和 B 的总和计, 30.0 — 64.9 重量份至少一种选自芳族聚碳酸酯、芳族聚酯碳酸酯和芳族聚酯的聚合物,和

B) 基于组分 A 和 B 的总和计, 35.1 — 70.0 重量份至少一种橡胶改性的乙烯基(共)聚合物。

4. 根据权利要求 1 或 2 的一项的复合构件,其特征在于,所述支承的热塑性组合物包含:

A) 基于组分 A 和 B 的总和计, 40.0 — 64.9 重量份至少一种选自芳族聚碳酸酯、芳族聚酯碳酸酯和芳族聚酯的聚合物,和

B) 基于组分 A 和 B 的总和计, 35.1 — 60 重量份至少一种橡胶改性的乙烯基(共)聚合物。

5. 根据权利要求 2 — 4 的一项的复合构件,其特征在于,所述商 Q 小于 1.7,特别地小于 1.5。

6. 根据权利要求 1 — 5 的一项的复合构件,其特征在于,使用至少一种芳族聚碳酸酯和 / 或聚酯碳酸酯和至少一种芳族聚酯的混合物作为组分 A。

7. 根据前述权利要求的一项的复合构件,其特征在于,所述聚氨酯层通过包含以下组分的反应性聚氨酯原料混合物完全聚合:

- 至少一种多异氰酸酯组分,
 - 至少一种多官能 H- 活性化合物,和
 - 任选至少一种聚氨酯添加剂和 / 或加工辅助物质,
- 以及与预先由热塑性组合物成形并且固化的支承直接接触来制备。

8. 根据前述权利要求的一项的复合构件,其特征在于,所述聚氨酯层通过包含以下组分的反应性聚氨酯原料混合物完全聚合:

- 至少一种多异氰酸酯组分,
- 至少一种多官能 H- 活性化合物,和
- 任选地至少一种聚氨酯添加剂和 / 或加工辅助物质,

在一侧与预先由热塑性组合物成形并且固化的支承直接接触,并且在另一侧与任选由聚氯乙烯 (PVC)、热塑性聚烯烃 (TPO)、热塑性聚氨酯 (TPU) 构成的装饰表皮或聚氨酯喷射表皮直接接触来制备。

9. 根据权利要求 7 或 8 的复合构件,其特征在于,所述反应性聚氨酯原料混合物具有 > 80 至 < 125 的特征值。

10. 根据前述权利要求的一项的复合构件,特征在于组分 C 选自以下组中的至少一种代表:阻燃剂、阻燃协同剂、烟雾抑制添加剂、防滴落剂、内部的和外部的润滑剂以及脱模剂、流动性助剂、抗静电剂、导电添加剂、成核剂、稳定剂、起抗细菌作用的添加剂、提高耐刮擦性的添加剂、IR 吸收剂、荧光增白剂、荧光添加剂、填料和增强物质、染料和颜料、不属于 B.1 的定义的冲击改性剂,和布伦斯特酸性化合物。

11. 根据前述权利要求的一项的复合构件,其通过一种方法制造,其中

- (i) 在第一方法步骤中将热塑性组合物的熔体注入第一模腔中并且随后冷却,
 - (ii) 在第二方法步骤中扩大注塑模具的空腔并且由此产生缝隙空间,
 - (iii) 在第三方法步骤中将包含以下组分的反应性聚氨酯原料混合物
- 至少一种多异氰酸酯组分,
 - 至少一种多官能 H- 活性化合物,和
 - 任选地至少一种聚氨酯添加剂和 / 或加工辅助物质,

注入到如此得到的热塑性构件与扩大的空腔的模具表面之间的缝隙空间中,其中与热塑性支承的表面直接接触的聚氨酯原料混合物完全聚合成密实的聚氨酯层或者得到聚氨酯发泡层,

(iv) 在第四方法步骤中使复合构件从模腔中脱模,其中方法步骤 (i) — (iv) 直接彼此紧随进行。

12. 用于制造根据权利要求 1 — 11 的一项的复合构件的方法,其特征在于,

- (i) 在第一方法步骤中将热塑性组合物的熔体注入第一模腔中并且随后冷却,
 - (ii) 在第二方法步骤中扩大注塑模具的空腔并且由此产生缝隙空间,
 - (iii) 在第三方法步骤中将包含以下组分的反应性聚氨酯原料混合物
- 至少一种多异氰酸酯组分,
 - 至少一种多官能 H- 活性化合物,和

- 任选地至少一种聚氨酯添加剂和 / 或加工辅助物质,

注入如此得到的热塑性构件与扩大的空腔的模具表面之间的缝隙空间,其中与热塑性支承的表面直接接触的聚氨酯原料混合物完全聚合成密实的聚氨酯层或者得到聚氨酯发泡层,

(iv) 在第四方法步骤中使复合构件从模腔中脱模,其中方法步骤 (i) — (iv) 直接彼此紧随进行。

13. 根据权利要求 12 的方法,其特征在于,在方法步骤 (iii) 中,将与热塑性组合物接触的注塑模具的表面温度控制在 50 — 95℃ 范围的温度下,并且将与反应性聚氨酯混合物接触的注塑模具的表面温度控制在 50 — 160℃ 范围的温度下。

14. 根据权利要求 1 — 11 的一项的复合构件作为有轨机动车、航空器或机动车的内部或外部构件的应用。

具有改进的粘附力的得自聚碳酸酯 -/ 聚酯组合物和聚氨酯的复合构件

[0001] 本发明提供具有高韧性和稳定结合粘附力的复合构件,以及它的应用和制造它的方法,其中所述构件包含具有良好可加工性的赋予结构的聚碳酸酯 - 和 / 或聚酯组合物支承和至少一个聚氨酯层。

[0002] WO 2006/072366 A1 描述了在有至少两个空腔的模具中成型和涂覆基材的方法。该方法包括以下步骤:

- a) 在模具的第一空腔中使基材成形,
- b) 将在前一步骤中制造的基材引入模具的第二空腔中,和
- c) 在第二空腔中用漆涂覆基材,其中所述涂覆在增压下进行。

[0003] 聚氨酯漆和 PC+ABS 基材 (聚碳酸酯 + 丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯基材) 被提及作为例子并且优选。在该申请中没有给出支承材料组成对复合材料的粘附性能的影响的说明。

[0004] DE 10 2006 048 252 B3 公开了制造复合构件的方法,所述构件特别包括注塑部件和聚氨酯元件,具有以下步骤:

- a) 制造支承构件,
- b) 将支承构件引入或转移到打开的模具空腔中,
- c) 关闭模具直至预定位置,其中产生具有第一尺寸的扩大的空腔,
- d) 在第一尺寸的扩大的空腔中产生减压,
- e) 用浇注材料填充扩大的空腔,和
- f) 在用浇注材料填充的同时和 / 或之后进行压印步骤,其中使空腔的尺寸至少些微减小。

[0005] 为了改进结合粘附力,这里描述了通过焙烧、等离子体冲击 (Plasmabeaufschlagung) 或者气体来活化热塑性塑料的表面。在该申请中没有给出支承材料组成对复合材料的粘附性能的影响的说明。

[0006] DE 10 2006 033 059 A1 公开了一种制造塑料内部部件的方法。在该方法中,在第一步中使支承在第一模具中成形,其中然后使第一模具至少部分由第二模具代替,并且随后在第二步中在支承上成形覆盖层。在该方法中,使用硬组分例如 PA+ABS 共混物 (聚酰胺 + 丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯) 或 PC+ABS 共混物 (聚碳酸酯 + 丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯) 作为支承材料,并且使用软组分,优选聚氨酯泡沫作为覆盖层。在该申请中没有给出支承材料的组成对由该方式制造的构件的结合性能的影响的说明。相反,在 DE 10 206 033 059 A1 中同样建议通过底漆或激光 -、电晕 - 或等离子体处理准备表面以改进粘附力。

[0007] WO 99/20464 公开了彼此直接结合的至少两种不同塑料材料的复合物,其中 a) 是热塑性聚合物或者聚合物的热塑性混合物,所述混合物包含至少一种周期表的 1 - 5 主族或者 1 - 8 副族的至少一种金属的极性化合物作为极精细分布的无机粉末,和 b) 是聚氨酯,其作为泡沫、漆或者作为密实材料存在。该复合物不需要粘附力促进剂层。该公开中没有给出关于 ABS- 和橡胶含量的支承材料组成对复合材料的粘附性能的影响的说明。

[0008] DE 101 09 226 A1 公开了一种聚碳酸酯组合物,其包含:a) 芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯,b) 接枝聚合物和 c) 苯乙烯和含羧基的单体的共聚物,其中所述共聚物具有 ≥ 10500 g/mol 的平均分子量 M_w ,并且其中所述共聚物可以包含一种或多种乙烯基单体。组分 C 优选为苯乙烯和马来酸酐的共聚物。DE 101 09 226 A1 进一步公开了至少包含一个第一层 (1) 和一个第二层 (2) 的复合构件,其中层 (1) 至少具有聚碳酸酯组合物(如在 a、b 和 c 下所述)和层 (2) 至少包含聚氨酯。所述复合材料的特点在于,在两次交替气候试验(KWT)后,层 (1) 与层 (2) 之间的泡沫粘附力降低至多 35%。该公开中没有给出关于 ABS 和橡胶含量的支承材料组成对复合材料的粘附性能的影响的说明。

[0009] 本发明的目的在于提供具有高韧性和改进的结合粘附力的替代复合构件、其应用以及制造所述复合构件的方法,其中所述构件包含具有良好可加工性的赋予结构的聚碳酸酯-和/或聚酯组合物的支承和至少一个聚氨酯层。

[0010] 在本文中,聚氨酯层可以起到例如改进复合构件的表面性能、触觉性能、视觉性能以及隔绝噪音和热的作用。

[0011] 本发明的目的通过这样的复合构件实现,所述复合构件包括:

a) 包含以下组分的热塑性组合物支承:

A) 至少一种选自芳族聚碳酸酯、芳族聚酯碳酸酯和芳族聚酯的聚合物,基于组分 A 和 B 的总和计, [A] 的份额为 20.0 — 85.0 重量份,

B) 至少一种橡胶改性的乙烯基(共)聚合物,基于组分 A 和 B 的总和计, [B] 的份额为 15.0 — 80.0 重量份,基于组分 B 计,橡胶含量 $[K_b]$ 为至少 25.0 重量份,和

C) 至少一种聚合物添加剂,基于组分 A — C 的总和计, [C] 的份额为 0 — 30.0 重量份,以及

b) 至少一个聚氨酯层,

其中所述热塑性组合物的特征在于,基于组分 A 和 B 的总和计,总橡胶含量为至少 12 重量份。

[0012] 本发明的目的此外并且优选通过这样的复合构件实现,所述复合构件包括:

a) 包含以下组分的热塑性组合物支承:

A) 至少一种选自芳族聚碳酸酯、芳族聚酯碳酸酯和芳族聚酯的聚合物,基于组分 A 和 B 的总和计, [A] 的份额为 20.0 — 85.0 重量份,

B) 至少一种橡胶改性的乙烯基(共)聚合物,基于组分 A 和 B 的总和计, [B] 的份额为 15.0 — 80.0 重量份,基于组分 B,橡胶含量 $[K_b]$ 为至少 25.0 重量份,和

C) 至少一种聚合物添加剂,基于组分 A — C 的总和计, [C] 的份额为 0 — 30.0 重量份,以及

b) 至少一个聚氨酯层,

其中该热塑性组合物的特征在于

商 $Q = [B]/[K_b] < 2$ 和

基于组分 A 和 B 的总和计,橡胶含量 $[K] = [K_b] \cdot [B]/100$ 为至少 12 重量份。

[0013] 组分 B 的橡胶含量 $[K_b]$ 优选为 25.0 — 80.0 重量份,更优选 25.0 — 50.0 重量份,特别为 30.0 — 45.0 重量份。

[0014] 在每一情形中基于组分 A 和 B 的总和计,总的橡胶含量和橡胶含量 $[K]$ 为至少 12

重量份,优选至少 13 重量份,并且特别优选至少 14 重量份。

[0015] 在每一情形中基于组分 A 和 B 的总和计,总的橡胶含量和橡胶含量 [K] 优选为至多 35 重量份,更优选至多 30 重量份,特别优选 25 重量份,其中该范围可以由上述的上限和下限自由组合。

[0016] 在每一情形中基于组分 A 和 B 的总和计,总的橡胶含量和橡胶含量 [R] 优选为 12 — 35 重量份,更优选 13 — 30 重量份,并且特别优选 14 — 25 重量份。

[0017] 在本文中,聚氨酯层可以是例如具有例如 1 μ m 至 20 cm 的聚氨酯层厚度的 PU 漆、PU 泡沫亦或密实 PU 表皮。

[0018] 在一个优选的实施方式中,所述聚氨酯层是具有 1 — 1000 μ m 层厚的漆。

[0019] 在另一个优选的实施方式中,所述聚氨酯层是具有 1 mm — 10 mm 层厚的密实表皮。

[0020] 在另一个优选的实施方式中,所述聚氨酯层是具有 4 mm — 20 cm 层厚的泡沫。

[0021] 所述复合构件原则上可以以任何已知的方式制造。

[0022] 优选地,所述聚氨酯层通过包含以下组分的反应性聚氨酯原料混合物完全聚合:

- 至少一种多异氰酸酯组分,
- 至少一种多官能 H- 活性化合物,和
- 任选地至少一种聚氨酯添加剂和 / 或加工辅助物质,

与预先由热塑性组合物成形并且固化的支承直接接触来制备。

[0023] 支承构件可以例如由热塑性 PC+ABS 组合物预先制造,并且可以在其上施加反应性聚氨酯原料混合物并且完全反应。取决于聚氨酯反应组分的反应性,可以将其已经预混或在施加期间以已知的方式混合。所述施加尤其可以通过喷涂、刀涂或压延进行。

[0024] 然而,也可以通过已知的方法通过共挤出制造根据本发明的复合物。

[0025] 对于要制造发泡复合物的情形而言,可将反应混合物以本身已知的方式引入包含预先成形并且固化的支承构件的模具中。该模具可以任选包含另外的例如聚氯乙烯 (PVC)、热塑性聚烯烃 (TPO)、热塑性聚氨酯 (TPU) 或聚氨酯喷涂表皮的装饰层 (通常称为“表皮”)。在模具中,可发泡的反应混合物膨胀与支承构件和任选的装饰层接触并且形成复合构件。这里,可以这样进行成形发泡,以使得该复合构件在其表面具有蜂窝结构。然而,也可以这样进行,使得该复合构件具有密实表皮和蜂窝状的核 (整体泡沫)。可以用高压或低压机器将该聚氨酯组分引入模具中。

[0026] 聚氨酯泡沫也可以制成块料泡沫。

[0027] 聚氨酯复合体的制备也可以以夹心结构进行。在本文中,方法可以安排成沉积构建方法 (Depotverfahren) 或包壳构建方法 (Hüllbauverfahren)。沉积构建方法和包壳构建方法本身是已知的。在沉积方法 (填充构建方式) 中,预先制造两个半壳 (例如塑料覆盖层) 并且置于模具中,并且用 PU 泡沫在壳之间的中空空间发泡。在包壳构建方式中,将 PU 泡沫的核预先放入模具中,并且然后通过合适的包壳材料例如用一种提及的热塑性塑料包覆。制造夹心复合体优选包壳构建方式。

[0028] 在本发明的一个优选实施方式中,通过如下方法制造复合构件,其中

- (i) 在第一方法步骤中将热塑性组合物的熔体注入第一模腔中并且随后冷却,
- (ii) 在第二方法步骤中扩大注塑模具的空腔并且由此产生缝隙空间,

- (iii) 在第三方法步骤中将包含以下组分的反应性聚氨酯原料混合物
 - 至少一种多异氰酸酯组分,
 - 至少一种多官能 H- 活性化合物, 和
 - 任选地至少一种聚氨酯添加剂和 / 或加工辅助物质,

注入到如此得到的热塑性构件与扩大的空腔的模具表面之间的缝隙空间中, 其中与热塑性支承的表面直接接触的聚氨酯原料混合物完全聚合成密实的聚氨酯层或者得到聚氨酯发泡层, 和

- (iv) 在第四方法步骤中使复合构件从模腔中脱模。

[0029] 在本发明的另一个优选的实施方式中, 复合构件制造中的方法步骤 (i) — (iv) 彼此紧随进行。

[0030] 通过紧随连续的方法防止了在加工期间工件的温度冷却到室温。由此实现了生产时间的减少和整个方法较高的能量效率。

[0031] 在改变聚氨酯体系的情况下, 可以将方法步骤 (ii) 和 (iii) 重复至少一次, 其中仅在支承的一侧或者两侧施加一个或多个聚氨酯层, 这样得到这样的复合构件, 其由热塑性支承和至少两个相同或不同的具有任选也多于两层结构的 PU 组件构成。

[0032] 在方法步骤 (ii) 和 (iv) 中, 在工件脱模前将工件冷却直到形状稳定。

[0033] 为了在方法步骤 (ii) 中产生间隙, 可以打开注塑模具并且随后将一半的注塑模具空腔换成具有更大膜腔尺寸的新的一半, 或者将构件从第一模具空腔转移到同一模具的其膜腔尺寸更大的空腔或者第二个模具中, 或者将第一空腔打开缝隙大小。

[0034] 在方法步骤 (ii) 中基材的转移可以按照已知的例如在多色注塑中使用的方法进行。典型的方法一方面是用转动加料机、转台、滑动空腔 (Schiebekavität) 或分度盘或者将基材留在中心的可比较的方法转移。如果基材留在转移中心, 则其具有这样的优点, 在转移后位置还是精确给定的。另一方面是现有技术已知的转移基材的方法, 其中例如借助于操作系统将基材从一个空腔中取出并且放在另一个空腔中。取出基材的转移在涂覆时例如产生折叠或被掩蔽的区域中的涂覆时提供了更大的设计范围。

[0035] 优选其中商 Q 小于 1.7, 尤其小于 1.5 的复合构件。

[0036] 用于制造根据本发明的复合构件的热塑性组合物优选包含:

A) 基于组分 A 和 B 的总和计, 30.0 — 64.9 重量份, 尤其 40.0 — 64.9 重量份, 特别优选 40.0 — 55.0 重量份至少一种选自芳族聚碳酸酯、芳族聚酯碳酸酯和芳族聚酯的聚合物,

B) 基于组分 A 和 B 的总和计, 35.1 — 70.0 重量份, 尤其 35.1 — 60.0 重量份, 特别优选 45.0 — 60.0 重量份至少一种橡胶改性的乙烯基 (共) 聚合物。

[0037] 基于组分 A — C 的总和计, 组分 C) 优选以 0 — 20.0 重量份, 特别为 0.1 — 10.0 重量份的份额来使用。

[0038] 用于制造根据本发明的复合构件的热塑性组合物优选包含至少一种芳族聚碳酸酯和 / 或聚酯碳酸酯和至少一种芳族聚酯的混合物作为组分 A。

[0039] 在一个优选的实施方式中, 在第一个方法步骤中使用这样的热塑性聚合物组合物: 该组合物在根据 ISO 180-1A 的缺口冲击试验中, 在室温并且特别优选也在 -30°C 下表现出特征为大于 30 kJ/m² 的缺口冲击韧性值的坚韧的断裂性能, 和 / 或在根据 ISO 6603 的冲击穿透试验中的坚韧 (没有破碎的) 的断裂图像。

[0040] 用于制造根据本发明的复合构件的反应性聚氨酯原料混合物优选具有 > 80 至 < 125 , 更优选 > 100 至 < 120 , 并且特别优选 $105 - 115$ 的特征参数。

[0041] 该特征参数被定义为在多元醇完全反应的情况下实际使用的异氰酸酯量与计算的化学计量的量的百分比, 即特征参数 = (使用的异氰酸酯量 / 计算的异氰酸酯化学计量的量) * 100。

[0042] 在一个替代的实施方式中, 也可以使用热塑性聚氨酯代替反应性聚氨酯原料混合物。

[0043] 在另一个优选的实施方式中, 在方法步骤 (iii) 中, 将与热塑性聚合物组合物接触的注塑模具的表面调节在 $50 - 95^{\circ}\text{C}$, 优选 $60 - 85^{\circ}\text{C}$, 并且特别优选 $60 - 80^{\circ}\text{C}$ 范围的温度下。

[0044] 在另一个优选的实施方式中, 在方法步骤 (iii) 中, 将与反应性聚氨酯混合物接触的注塑模具的表面调节在 $50 - 160^{\circ}\text{C}$, 优选 $70 - 120^{\circ}\text{C}$, 更优选 $80 - 110^{\circ}\text{C}$, 并且特别优选 $90 - 100^{\circ}\text{C}$ 范围的温度下。

[0045] 在一个更优选的实施方式中, 在方法步骤 (iii) 中, 将与热塑性聚合物组合物接触的注塑模具的表面调节在 $50 - 95^{\circ}\text{C}$, 优选 $60 - 85^{\circ}\text{C}$, 并且特别优选 $60 - 80^{\circ}\text{C}$ 范围的温度下, 并且将与反应性聚氨酯混合物接触的注塑模具的表面调节在 $50 - 160^{\circ}\text{C}$, 优选 $70 - 120^{\circ}\text{C}$, 更优选 $80 - 110^{\circ}\text{C}$, 并且特别优选 $90 - 100^{\circ}\text{C}$ 范围的温度下。

[0046] 如果是具有装饰层的发泡聚氨酯体系, 在一个替代的实施方式中可以将与热塑性聚合物组合物或者与装饰表皮接触的发泡模具的表面调节在 $20 - 80^{\circ}\text{C}$, 优选 $30 - 60^{\circ}\text{C}$ 范围的温度。

[0047] 根据本发明的复合构件特别适合作为有轨机动车、航空器或机动车的内部或外部构件。

[0048] 在特别优选的实施方式中, 该复合构件在根据 ISO 6603 的冲击穿透试验中, 在 -30°C , 在多轴冲击应力下测量, 在破裂图像上表现出坚韧的 (没有破碎的) 断裂性能。

[0049] 在优选的实施方式中, 在根据 DIN 53357 A 的滚筒剥离试验中, 在取自构件的宽度 20 mm 的条带样品上以 100 mm/min 试验速度测量在根据本发明的复合构件中的聚碳酸酯组合物支承与聚氨酯涂层之间的结合粘附力为至少 1 N/mm 。

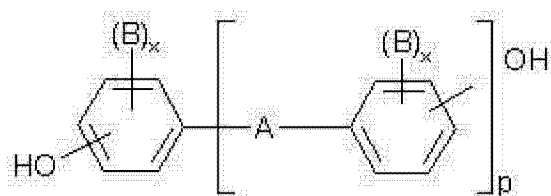
[0050] 在根据本发明的方法中使用的聚合物组合物包含:

组分 A

根据本发明适用于组分 A 的合适的芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯是文献中已知的或者根据文献已知的方法可制备的 (制备芳族聚碳酸酯参见例如 Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 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、DE-A 3 832 396; 制备芳族聚酯碳酸酯参见例如 DE-A 3 077 934)。

[0051] 芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯例如根据相界面法, 任选使用链终止剂例如单酚并且任选使用三官能或多于三官能的支化剂例如三酚或四酚, 通过二酚与碳酰卤优选光气和 / 或与芳族二羧酸二卤化物优选苯二羧酸二卤化物的反应来进行。经熔体聚合方法通过二酚与例如碳酸二苯酯的反应来制备也是可行的。

[0052] 用于制备芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选为式 (I) 的那些

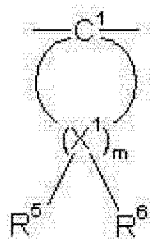


(I)

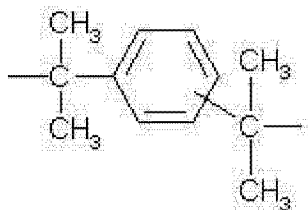
其中

A 是单键、 C_1-C_5 烷撑基、 C_2-C_5 烷叉基、 C_5-C_6 环烷叉基、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 C_6-C_{12} 亚芳基,在该亚芳基上可与任选的含有杂原子的其他芳环耦合,

或者是式 (II) 或 (III) 的残基



(II)



(III)

B 在每一情形中为 C_1-C_{12} 烷基,优选甲基,卤素,优选氯和 / 或溴

x 在每一情形中彼此独立地为 0、1 或 2,

p 为 1 或 0,和

R^5 和 R^6 对于每一 X^1 而言可以独立地选择,彼此独立地表示氢或 C_1-C_6 烷基,优选氢、甲基或乙基,

X^1 表示碳,和

m 表示 4 — 7 的整数,优选 4 或 5,条件是在至少一个原子 X^1 上, R^5 和 R^6 同时为烷基。

[0053] 优选的二酚是氢醌、间苯二酚、二羟基二酚、双(羟基苯基)- C_1-C_5 烷烃、双(羟基苯基)- C_5-C_6 环烷烃、双(羟基苯基)醚、双(羟基苯基)亚砜、双(羟基苯基)酮、双(羟基苯基)砜和 α 、 α -双(羟基苯基)二异丙苯以及它们的在芳环上溴化和 / 或在芳环上氯化的衍生物。

[0054] 特别优选的二酚是 4,4'-二羟基联苯、双酚 A、2,4-双(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4'-二羟基二苯基硫化物、4,4'-二羟基二苯砜及其二-和四溴化或氯化的衍生物,例如 2,2-双(3-氯-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷或 2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷。特别优选 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)。

[0055] 这些二酚可以单独地或者作为任意的混合物来使用。这些二酚是文献已知的或者根据文献中已知的方法可获得的。

[0056] 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,但亦是长链的烷基苯酚,如根据DE-A 2 842 005的4-[2-(2,4,4-三甲基戊基)]苯酚、4-(1,3-四甲基丁基)苯酚,或者在烷基取代基中总共具有8-20个碳原子的单烷基苯酚或二烷基苯酚,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)苯酚以及4-(3,5-二甲基庚基)苯酚。基于各自使用的二酚的摩尔总和计,使用的链终止剂的量通常为0.5mol%—10mol%。

[0057] 可将热塑性芳族聚碳酸酯以已知的方式,并且特别优选通过基于所使用的二酚的总和计嵌入0.05—2.0mol%的三官能或多于三官能的化合物,例如具有3个或更多酚基的那些而支化。

[0058] 均聚碳酸酯和共聚碳酸酯都是合适的。为了制备根据本发明的适合于组分A的共聚碳酸酯,也可以使用基于将使用的二酚总量计1—25重量%,优选2.5—25重量%的具有羟基芳氧基端基的聚二有机硅氧烷。这些是已知的(US 3 419 634)并且可以根据文献中已知的方法制备。包含聚二有机硅氧烷的共聚碳酸酯的制备描述于DE-A 3 334 782中。

[0059] 除了双酚A均聚碳酸酯之外,优选的聚碳酸酯是双酚A与基于二酚的摩尔总量计具有最多15mol%的其他被提及为优选或特别优选的二酚,特别是2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷的共聚碳酸酯。

[0060] 用于制备芳族聚酯碳酸酯的芳族二羧酸二卤化物优选为间苯二甲酸、对苯二甲酸、二苯醚-4,4'-二羧酸和萘-2,6-二羧酸的二酸二氯化物。

[0061] 特别优选比例为1:20—20:1之间的间苯二甲酸和对苯二甲酸的二酸二氯化物的混合物。

[0062] 在制备聚酯碳酸酯时,另外共同使用碳酰卤优选光气作为双官能酸衍生物。

[0063] 除了已经提及的单酚之外,作为用于制备芳族聚酯碳酸酯的链终止剂还可使用单酚的氯碳酸酯和可以任选地被 $C_1—C_{22}$ 烷基或被卤原子取代的芳族一元羧酸的酸氯化物以及脂族 $C_2—C_{22}$ 一元羧酸氯化物。

[0064] 在酚类链终止剂的情形中基于二酚的摩尔数计和在一元羧酸氯化物链终止剂的情形中基于二羧酸二氯化物的摩尔数计,在每一情形中链终止剂的量为0.1—10mol%。

[0065] 芳族聚酯碳酸酯还可以包含嵌入的芳族羟基羧酸。

[0066] 芳族聚酯碳酸酯可以是线型的或者以已知的方式支化(在这方面参见DE-A 2 940 024和DE-A 3 007 934)。

[0067] 可以使用的支化剂例如是0.01—1.0mol% (基于所使用的二羧酸二氯化物)的量的三官能或多于三官能的羧酸氯化物,例如均苯三甲酰氯、氰尿酸氯、3,3',4,4'-二苯甲酮四酰氯、1,4,5,8-萘四酰氯或均苯四酰氯,或者基于使用的二酚计是0.01—1.0mol%的量的三官能或多于三官能的酚,如间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚-2-烯、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚烷、1,3,5-三(4-羟基苯基)苯、1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷、三(4-羟基苯基)苯基甲烷、2,2-双[4,4-双(4-羟基苯基)环己基]丙烷、2,4-双(4-羟基苯基异丙基)苯酚、四(4-羟基苯基)甲烷、2,6-双(2-羟基-5-甲基

苄基)-4-甲基苯酚、2-(4-羟基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)丙烷、四-(4-[4-羟基苯基异丙基]苯氧基)甲烷、1,4-双[4,4'-(二羟基三苯基)甲基]苯。可以将酚类支化剂与二酚一起预先引入,酸氯化物支化剂可与酸二氯化物一起引入。

[0068] 在热塑性芳族聚酯碳酸酯中,碳酸酯结构单元的比例可以任意变化。基于酯基和碳酸酯基团的总和计,碳酸酯基团的比例优选为最多 100mol%,特别为最多 80mol%,特别优选最多 50mol%。芳族聚酯碳酸酯的酯-和碳酸酯成分可以以嵌段的形式或者无规分布存在于缩聚物中。

[0069] 芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯的相对溶液粘度($\eta_{\text{相对}}$)优选在 1.18—1.4 的范围,特别优选在 1.20—1.32 的范围(在 25℃下,用 0.5g 聚碳酸酯或聚酯碳酸酯于 100ml 二氯甲烷溶液中的溶液测量)。通过 GPC(凝胶渗透色谱法,在二氯甲烷中用聚碳酸酯作为标准)测量,芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯的重均分子量 M_w 优选在 15000—35000 的范围,更优选在 20000—33000 的范围,特别优选在 23000—30000 的范围。

[0070] 在优选的实施方式中,根据本发明适合作为组分 A 的芳族聚碳酸酯是聚对苯二甲酸亚烷基酯。在特别优选的实施方式中,这些是芳族二羧酸或它们的可以反应的衍生物如二甲酯或酐,和脂族、脂环族或芳脂族二元醇的反应产物,以及这些反应产物的混合物。

[0071] 基于二羧酸组分计,特别优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯包含至少 80 重量%,优选至少 90 重量%的对苯二甲酸残基,和基于二醇组分计至少 80 重量%,优选至少 90 mol% 的乙二醇-和/或丁-1,4-二醇残基。

[0072] 除了对苯二甲酸残基而外,优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯可以包含最多 20 mol%,优选最多 10 mol% 的其他具有 8—14 个 C 原子的芳族或脂环族二羧酸或者具有 4—12 个 C 原子的脂族二羧酸的残基,例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸、4,4'-联苯二羧酸、丁二酸、己二酸、癸二酸、壬二酸和环己烷二乙酸的残基。

[0073] 除了乙二醇或丁-1,4-二醇残基而外,优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯可以包含最多 20 mol%,优选最多 10 mol% 的其他具有 3—12 个 C 原子的脂族二元醇或者具有 6—21 个 C 原子的脂环族二醇,例如丙-1,3-二醇、2-乙基丙-1,3-二醇、新戊二醇、戊-1,5-二醇、己-1,6-二醇、环己烷-1,4-二甲醇、3-乙基戊-2,4-二醇、2-甲基戊-2,4-二醇、2,2,4-三甲基戊-1,3-二醇、2-乙基己-1,3-二醇、2,2-二乙基丙-1,3-二醇、己-2,5-二醇、1,4-二-(β -羟基乙氧基)苯、2,2-双-(4-羟基环己基)丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基环丁烷、2,2-双-(4- β -羟基乙氧基苯基)丙烷和 2,2-双-(4-羟基丙氧基苯基)丙烷(DE-A 2 407 674、2 407 776、2 715 932)的残基。

[0074] 聚对苯二甲酸亚烷基酯可以例如根据 DE-A 1 900 270 和 US 3 692 744 通过嵌入相对少量的 3-或 4 元醇或者 3-或 4 元羧酸来支化。优选的支化剂的例子是均苯三酸、偏苯三酸、三羟甲基乙烷和-丙烷,和季戊四醇。

[0075] 特别优选仅由对苯二甲酸和它的可以反应的衍生物(例如它的二烷基酯)和乙二醇和/或丁-1,4-二醇制备的聚对苯二甲酸亚烷基酯,和这些聚对苯二甲酸亚烷基酯的混合物。

[0076] 聚对苯二甲酸亚烷基酯的混合物包含 1—50 重量%,优选 1—30 重量%的聚对苯二甲酸乙二醇酯和 50—99 重量%,优选 70—99 重量%的聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0077] 优选使用的聚对苯二甲酸亚烷基酯通常具有 0.4—1.5 dl/g,优选 0.5—1.2 dl/g

g 的极限粘度,在 25℃下,在苯酚 / 邻 - 二氯苯 (1:1 重量份) 中在 Ubbelohde 粘度计中测量。

[0078] 聚对苯二甲酸亚烷基酯可以根据已知的方法制备 (参见例如 Kunststoff-Handbuch, VIII 卷, 第 695 页及后页, Carl-Hanser-Verlag, 慕尼黑 1973)。

[0079] 组分 B

组分 B 是橡胶 - 基接枝聚合物 B. 1 或是橡胶 - 基接枝聚合物 B. 1 与无橡胶的乙烯基 (共) 聚合物 B. 2 的混合物,其中,相对于组分的总和计,组分 B 的橡胶含量为至少 25.0 重量份。

[0080] 用于组分 B 中的橡胶 - 基接枝聚合物 B. 1 包含

B. 1. 1 基于组分 B. 1 计,5 - 95,优选 15 - 92,特别为 25 - 60 重量%的至少一种乙烯基单体,其在

B. 1. 2 基于组分 B. 1 计,95 - 5,优选 85 - 8,特别为 75 - 40 重量%的一种或多种具有 <10℃,优选 <0℃,特别优选 <-20℃的玻璃化转变温度的接枝基体上。

[0081] 玻璃化转变温度根据标准 DIN EN 61006 在 10K/min 加热速率下通过动态差示热分析 (DSC) 测量, Tg 定义为中点温度 (切线方法)。

[0082] 接枝基体 B. 1. 2 通常具有 0.05 - 10.00 μm,优选 0.1 - 5.0 μm,特别优选 0.2 - 1.0 μm 的平均粒径 (d₅₀ 值)。

[0083] 平均粒径 d₅₀ 是在其以上和以下各存在 50 重量%的颗粒的直径。其可以借助于超高速离心测量来确定 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796)。

[0084] 单体 B. 1. 1 优选为以下组分的混合物:

B. 1. 1. 1 基于 B. 1. 1 计,50 - 99,优选 65 - 85,特别为 75 - 80 重量份的乙烯基芳族化合物和 / 或在芳环上取代的乙烯基芳族化合物 (如苯乙烯、α - 甲基苯乙烯、对 - 甲基苯乙烯、对 - 氯苯乙烯) 和 / 或甲基丙烯酸 - (C₁-C₈)- 烷基酯 (如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯), 和

B. 1. 1. 2 基于 B. 1. 1 计,1 - 50,优选 15 - 35,特别为 20 - 25 重量份的乙烯基氰化物 (不饱和腈,例如丙烯腈和甲基丙烯腈) 和 / 或 (甲基) 丙烯酸 - (C₁-C₈)- 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 / 或不饱和羧酸的衍生物 (例如酸酐和酰亚胺),例如马来酸酐和 N- 苯基马来酰亚胺。

[0085] 优选的单体 B. 1. 1. 1 是选自单体苯乙烯、α - 甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的至少一种,优选的单体 B. 1. 1. 2 选自单体丙烯腈、马来酸酐和甲基丙烯酸甲酯的至少一种。特别优选的单体是 B. 1. 1. 1 苯乙烯和 B. 1. 1. 2 丙烯腈。

[0086] 适合于接枝聚合物 B. 1 的接枝基体 B. 1. 2 例如是二烯橡胶, EP(D)M 橡胶,即基于乙烯 / 丙烯和任选的二烯的那些,丙烯酸酯 -、聚氨酯 -、硅酮 -、氯丁二烯 - 和乙烯 / 乙酸乙烯酯橡胶以及硅酮 / 丙烯酸酯复合橡胶。

[0087] 优选的接枝基体 B. 1. 2 是例如基于丁二烯和异戊二烯的二烯橡胶,或二烯橡胶的混合物或二烯橡胶或者它与另外的可共聚单体 (例如根据 B. 1. 1. 1 和 B. 1. 1. 2) 的混合物的共聚物,条件是组分 B. 1. 2 的玻璃化转变温度在 <10℃ 以下,优选 <0℃,特别优选 <-20℃。

[0088] 纯的聚丁二烯橡胶特别优选作为接枝基体 B. 1. 2。

[0089] 特别优选的聚合物 B. 1 例如为 ABS- 或 MBS 聚合物, 如其例如描述于 DE-OS 2 035 390 (= US-PS 3 644 574) 或于 DE-OS 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) 和于 Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, 19 卷 (1980), 280 页及下页中。

[0090] 接枝共聚物 B. 1 通过自由基聚合, 例如通过乳液 -、悬浮 -、溶液 - 或本体聚合, 优选通过乳液 - 或本体聚合, 特别地通过乳液聚合来制备。

[0091] 在以乳液聚合方法制备的接枝聚合物 B. 1 中, 接枝基体 B. 1. 2 的含量优选为 20 — 95 重量%, 特别优选 40 — 85 重量%, 特别为 50 — 75 重量%, 在每一情形中基于 B. 1 计。

[0092] 在以本体方法制备的接枝聚合物 B. 1 中, 接枝基体 B. 1. 2 的含量优选为 5 — 50 重量%, 特别优选 8 — 25 重量%, 特别为 10 — 20 重量%, 在每一情形中基于 B. 1 计。

[0093] 接枝基体 B. 1. 2 的凝胶比例为至少 30 重量%, 优选至少 40 重量%, 特别为至少 60 重量%, 在每一情形中基于 B. 1. 2 计并且作为甲苯中的不溶物比例测量。

[0094] 特别合适的接枝橡胶还有根据 US-P 4 937 285 用有机氢过氧化物和抗坏血酸的引发剂体系氧化还原引发制备的 ABS 聚合物。

[0095] 由于已知接枝单体在接枝反应期间不一定完全接枝在接枝基体上, 因此根据本发明接枝聚合物 B. 1 也被理解为在接枝基体存在下通过接枝单体 (共) 聚合制备的并且在加工期间一起产生的那些产物。这些产物因此也可能包含游离的, 即未与橡胶化学结合的接枝单体的 (共) 聚合物。

[0096] 根据 B. 1. 2 的合适的丙烯酸酯橡胶优选为丙烯酸烷基酯的聚合物, 基于 B. 1. 2 计, 任选具有至多 40 重量% 的其他可聚合烯属不饱和单体。优选的可聚合丙烯酸酯包括 C_1-C_8 - 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 $-C_1-C_8$ - 烷基酯, 例如氯乙基丙烯酸酯, 和这些单体的混合物。

[0097] 可以将具有多于一个可聚合双键的单体共聚用于交联。交联单体的优选例子是具有 3 — 8 个 C 原子的不饱和一元羧酸与具有 3 — 12 个 C 原子的不饱和一元醇, 或者具有 2 — 4 个 OH 基和 2 — 20 个 C 原子的饱和多元醇的酯, 如二甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸烯丙酯; 多不饱和杂环化合物, 例如三乙烯基氰脲酸酯和三烯丙基氰脲酸酯; 多官能乙烯基化合物, 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。优选的交联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包含至少三个烯属不饱和基团的杂环化合物。特别优选的交联单体是环状单体三烯丙基氰脲酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、三丙烯酰基六氢 -s- 三嗪、三烯丙基苯。基于接枝基体 B. 1. 2 计, 交联单体的量优选为 0.02 — 5.00, 特别为 0.05 — 2.00 重量%。在具有至少三个烯属不饱和基团的环状交联单体的情形中, 有利的是将该量限制在接枝基体 B. 1. 2 的 1.00 重量% 以下。

[0098] 所述优选的除了丙烯酸酯外可以任选用于制备接枝基体 B. 1. 2 的“其他”可聚合烯属不饱和单体例如是丙烯腈、苯乙烯、 α - 甲基苯乙烯、丙烯酰胺、乙烯基 $-C_1-C_6$ - 烷基醚、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯。优选的作为接枝基体 B. 1. 2 的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。

[0099] 根据 B. 1. 2 的其它合适的接枝基体是具有接枝活性点的硅酮橡胶, 其如描述于 DE-OS 3 704 657、DE-OS 3 704 655、DE-OS 3 631 540 和 DE-OS 3 631 539 中。

[0100] 接枝基体 B. 1. 2 和接枝聚合物 B. 1 的凝胶含量在 25°C 在合适的溶剂中作为这些

溶剂中的不溶物含量测定 (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

[0101] 适合于组分 B. 2 的无橡胶乙烯基 (共) 聚合物优选为选自至少一种下述单体的无橡胶均 - 和 / 或共聚物: 乙烯基芳族化合物、乙烯基氰化物 (不饱和腈)、(甲基) 丙烯酸 (C_1-C_8) 烷基酯、不饱和羧酸和不饱和羧酸衍生物 (如酸酐和酰亚胺)。

[0102] 特别合适的 (共) 聚合物 B. 2 得自:

B. 2. 1 在每一情形中基于 (共) 聚合物 B. 2 的总重量计, 50 — 99 重量%, 优选 60 — 80 重量%, 特别为 70 — 80 重量% 的至少一种选自以下的单体: 乙烯基芳族化合物, 例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯, 在芳环上取代的乙烯基芳族化合物, 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、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯, 和

B. 2. 2 在每一情形中基于 (共) 聚合物 B. 2 的总重量计, 1 — 50 重量%, 优选 20 — 40 重量%, 特别为 20 — 30 重量% 的至少一种选自以下的单体: 乙烯基氰化物, 例如不饱和腈, 例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、丙烯酸叔丁酯, 不饱和羧酸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。

[0103] 这些 (共) 聚合物 B. 2 是树脂状的、热塑性并且无橡胶。特别优选得自 B. 2. 1 苯乙烯和 B. 2. 2 丙烯腈的共聚物。

[0104] 这种 (共) 聚合物 B. 2 是已知的并且可以通过自由基聚合, 特别通过乳液 -、悬浮 -、溶液 - 或本体聚合来制备。该 (共) 聚合物优选具有 15000 g/mol — 250000 g/mol 之间的, 优选在 80000 — 150000 g/mol 范围的平均分子量 M_w (重均, 通过 GPC 测量)。

[0105] 组分 C

本组合物可以包含商业上通用的聚合物添加剂作为组分 C。作为适用于组分 C 的商业上惯用的聚合物添加剂适合的是这些添加剂, 例如阻燃剂 (例如磷化合物, 如磷酸酯或膦酸酯、膦酸酯酰胺和磷腈, 或卤素化合物)、阻燃协同剂 (例如纳米级金属氧化物)、烟雾抑制添加剂 (例如硼酸或硼酸盐 / 酯)、防滴落剂 (例如氟代聚烯烃、硅酮和芳族聚酰胺纤维的物质类别的化合物)、内部的和外部的润滑剂以及脱模剂 (例如季戊四醇四硬脂酸酯、硬脂酸十八酯、褐煤蜡或聚乙烯蜡)、流动性助剂 (例如低分子量乙烯基 (共) 聚合物)、抗静电剂 (例如得自环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物、其他聚醚或聚羟基醚、聚醚酰胺、聚酯酰胺或磺酸盐)、导电添加剂 (例如导电炭黑或碳纳米管)、成核剂、稳定剂 (例如 UV/ 光稳定剂、热稳定剂、抗氧剂、酯交换抑制剂、水解保护剂)、起抗细菌作用的添加剂 (例如银或银盐)、提高耐刮擦性的添加剂 (例如硅油或硬填料, 例如陶瓷 (中空) 球)、IR 吸收剂、荧光增白剂、荧光添加剂、填料和增强物质 (例如滑石、任选经研磨的玻璃或碳纤维、玻璃或陶瓷 (中空) 球、云母、高岭土、 $CaCO_3$ 和玻璃鳞片) 以及染料和颜料 (例如炭黑、二氧化钛或氧化铁)、不属于 B. 1 的定义的冲击改性剂, 和作为碱清除剂的布伦斯特酸化合物, 或者多种所述添加剂的混合物。

[0106] 聚氨酯

优选使用聚氨酯泡沫或密实聚氨酯层作为涂料。

[0107] 根据本发明使用的聚氨酯通过多异氰酸酯与 H- 活性多官能化合物, 优选多元醇

反应得到。

[0108] 在本文中,术语“聚氨酯”在本发明范围内还被理解为聚氨酯脲,其中将具有 N-H 官能度的那些化合物任选地与多元醇混合作为 H- 活性多官能化合物使用。

[0109] 合适的多异氰酸酯是本身为本领域技术人员已知的 NCO 官能度优选 ≥ 2 的芳族、芳脂族、脂族或脂环族多异氰酸酯,其还可以具有亚氨基噁二嗪二酮-、异氰脲酸酯-、脲二酮-、氨基甲酸酯-、脲基甲酸酯-、缩二脲-、脲-、噁二嗪三酮-、噁唑烷酮-、酰基脲-和/或碳二亚胺结构。这些可以单独地或者彼此以任意比例来使用。

[0110] 在此,上述多异氰酸酯基于本身为本领域技术人员已知的,具有脂族、脂环族、芳脂族和/或芳族连接的异氰酸酯基团的二-或三异氰酸酯,其中这些是否使用光气还是根据无光气的方法制备并不重要。这些二-或三异氰酸酯的例子是 1,4-二异氰酸根合丁烷、1,5-二异氰酸根合戊烷、1,6-二异氰酸根合己烷(HDI)、2-甲基-1,5-二异氰酸根合戊烷、1,5-二异氰酸根合-2,2-二甲基戊烷、2,2,4-或 2,4,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷、1,10-二异氰酸根合癸烷、1,3-和 1,4-二异氰酸根合环己烷、1,3-和 1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI)、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷(Desmodur® W, Bayer AG, Leverkusen, 德国)、4-异氰酸根合甲基-1,8-辛烷-二异氰酸酯(三异氰酸根合壬烷,TIN)、 ω, ω' -二异氰酸根合-1,3-二甲基环己烷(H_6 XDI)、1-异氰酸根合-1-甲基-3-异氰酸根合甲基环己烷、1-异氰酸根合-1-甲基-4-异氰酸根合甲基环己烷、双-(异氰酸根合甲基)-降冰片烷、1,5-萘-二异氰酸酯、1,3-和 1,4-双-(2-异氰酸根合-丙-2-基)苯(TMXDI)、2,4-和 2,6-二异氰酸根合甲苯(TDI),特别是 2,4 和 2,6 异构体和这两种异构体的工业级混合物、2,4'-和 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷(MDI)、聚合的 MDI (pMDI)、1,5-二异氰酸根合萘、1,3-双(异氰酸根合甲基)苯(XDI)和所述化合物的任意混合物。

[0111] 在此,所述多异氰酸酯优选具有 2.0 — 5.0, 优选 2.2 — 4.5, 特别优选 2.2 — 2.7 的平均 NCO 官能度,和 5.0 — 37.0 重量%, 优选 14.0 — 34.0 重量%的异氰酸酯基团含量。

[0112] 在一个优选的实施方式中,使用仅具有脂族和/或脂环族连接的异氰酸酯基团的上述类型的多异氰酸酯或多异氰酸酯混合物。

[0113] 上述类型的多异氰酸酯最特别优选基于六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、异构的双-(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷和它们的混合物。

[0114] 在较高分子量改性的多异氰酸酯中,分子量范围为 400 — 15000, 优选 600 — 12000 的由聚氨酯化学已知的具有末端异氰酸酯基团的预聚物特别令人感兴趣。这些化合物以本身已知的方式通过过量的示例性提及类型的简单的多异氰酸酯与具有至少两个异氰酸酯基团反应性基团的有机化合物,特别为有机多羟基化合物反应来制备。合适的这类多羟基化合物是分子量范围为 62 — 599, 优选 62 — 200 的简单的多元醇,例如乙二醇、三羟甲基丙烷、丙-1,2-二醇或丁-1,4-二醇或者丁-2,3-二醇,但尤其为本身从聚氨酯化学已知类型的具有 600 — 12000, 优选 800 — 4000 的分子量,具有至少两个,通常 2 — 8, 但优选 2 — 6 个伯和/或仲羟基的较高分子量的聚醚多元醇和/或聚酯多元醇。当然也可以使用例如由示例性提及类型的低分子量多异氰酸酯与较少优选的具有异氰酸酯基团反应性基团的化合物得到的那些 NCO 预聚物,所述较少优选的具有异氰酸酯基团反应性基团的化合物例如为聚硫醚多元醇、含羟基的聚缩醛、多羟基聚碳酸酯、具有羟基的聚酯酰胺,或者烯

属不饱和化合物的具有羟基的共聚物。

[0115] 具有异氰酸酯基团反应性基团,特别是羟基的适合于制备 NCO 预聚物的化合物是例如公开于 US-A 4 218 543 中的化合物。在制备 NCO 预聚物时,具有异氰酸酯基团反应性基团的这些化合物与上面示例性提及类型的简单多异氰酸酯在保持 NCO 过量的条件下反应。NCO 预聚物通常具有 10 — 26, 优选 15 — 26 重量%的 NCO 含量。由此已表明,在本发明范围内,“NCO 预聚物”或“具有末端异氰酸酯基团的预聚物”应被理解为既是这样的反应产物也是具有过量的未反应的起始多异氰酸酯的混合物,其通常也被称为“半预聚物”。

[0116] 作为具有 > 500 mg KOH/g 的 OH 值的脂族二元醇可以考虑通常在聚氨酯化学中使用的增链剂,如乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、丁 -1, 4- 二醇、丙 -1, 3- 二醇。二醇优选如 2- 丁 -1, 4- 二醇、丁烯 -1, 3- 二醇、丁 -2, 3- 二醇和 / 或 2- 甲基丙 -1, 3- 二醇。当然也可以使用彼此任意混合的脂族二元醇。

[0117] 作为 H- 活性组分适合的是具有 5 — 600 mg KOH/g 的平均 OH 值和 2 — 6 的平均官能度的多元醇。优选的是具有 10 — 50 mg KOH/g 的平均 OH 值的多元醇。根据本发明合适的多元醇是例如多羟基聚醚,其可通过合适的起始剂分子如乙二醇、二甘醇、1, 4- 二羟基丁烷、1, 6- 二羟基己烷、二羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、山梨醇或蔗糖的烷氧化化获得。氨或胺如亚乙基二胺、六亚甲基二胺、2, 4- 二氨基甲苯、苯胺或氨基醇,或者酚如双酚 A 同样可以充当起始剂。烷氧化化在以任意顺序或者作为混合物使用环氧丙烷和 / 或环氧乙烷的条件下进行。

[0118] 除了多元醇外,可以另外包含至少一种另外的选自包含以下组的交联剂和 / 或增链剂:胺和氨基醇,例如乙醇胺、二乙醇胺、二异丙醇胺、亚乙基二胺、三乙醇胺、异佛尔酮二胺、N, N'- 二甲基 (二乙基) - 亚乙基二胺、2- 氨基 -2- 甲基 (或乙基) -1- 丙醇、2- 氨基 -1- 丁醇、3- 氨基 -1, 2- 丙二醇、2- 氨基 -2- 甲基 (乙基) -1, 3- 丙二醇,和醇,例如乙二醇、二甘醇、1, 4- 二羟基丁烷、1, 6- 二羟基己烷、二羟甲基丙烷、甘油和季戊四醇,以及山梨醇和蔗糖,或者这些化合物的混合物。

[0119] 此外,合适的是聚酯多元醇,如其可以通过低分子量醇与多元羧酸如己二酸、邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸或者这些酸的酸酐以本身已知的方式反应得到,只要 H- 活性组分的粘度不变得过高。具有酯基的优选的多元醇是蓖麻油。另外,例如可以通过溶解树脂例如醛 - 酮树脂得到的具有蓖麻油的配制品,以及蓖麻油和基于其他天然油的多元醇的改性物也是合适的。

[0120] 在其中高分子量的加聚物或缩聚物或者聚合物以均匀分散、溶解或接枝的形式存在的那些较高分子量的多羟基聚醚同样是合适的。这种改性的多羟基化合物以本身已知的方式来获得,例如使加聚反应 (例如多异氰酸酯与氨基官能化合物之间的反应) 或者缩聚反应 (例如在甲醛与酚和 / 或胺之间) 在具有羟基的化合物的原位中进行。然而,也可以将制成的水性聚合物分散液与多羟基化合物混合并随后从混合物中除去水。

[0121] 如其例如在聚醚或聚碳酸酯多元醇的存在下通过苯乙烯和丙烯腈聚合得到的通过乙烯基聚合物改性的多羟基化合物也适合于制备聚氨酯。在使用根据 DE-A 2 442 101、DE-A 2 844 922 和 DE-A 2 646 141 通过用乙烯基膦酸酯和任选的 (甲基) 丙烯腈、(甲基) 丙烯酰胺或 OH 官能的 (甲基) 丙烯酸酯接枝聚合改性的聚醚多元醇的情况下,得到具有特殊阻燃性的塑料。

[0122] 用作 H- 活性化合物提及的化合物的代表描述于例如 High Polymers, XVI 卷, "Polyurethanes Chemistry and Technology", Saunders-Frisch (编辑) Interscience Publishers, New York, London, 卷 I, 32-42、44、54 页和卷 II, 1984, 5-6 页和 198-199 页。

[0123] 也可以使用所列的化合物的混合物。

[0124] 尤其由所得聚氨酯增加的脆性产生了对 H- 活性组分的平均 OH 值和平均官能度的限制。然而, 影响聚氨酯的聚合物物理性能的可能性原则上是本领域技术人员已知的, 因此可以将 NCO 组分、脂族二元醇和多元醇以有利的方式彼此协调。

[0125] 聚氨酯层 (b) 可以是发泡的或者是实心的, 例如作为漆或涂层存在。

[0126] 所有本身已知的助剂和添加剂, 例如脱模剂、发泡剂、填料、催化剂和阻燃剂均可以用于它的制备。

[0127] 在此, 任选可使用的助剂和添加剂是:

a) 水和 / 或作为发泡剂的易挥发的无机或有机物质

作为有机发泡剂合适的是例如丙酮、乙酸乙酯、卤素取代的烷烃, 如二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、偏二氯乙烯、一氟三氯甲烷、氯二氟甲烷、二氯二氟甲烷, 此外丁烷、己烷、庚烷或二乙醚, 作为无机发泡剂合适的是空气、CO₂ 或 N₂O。也可以通过加入在高于室温的温度下分解, 分离出气体例如氮气的化合物, 例如偶氮化合物, 如偶氮二甲酰胺或偶氮二异丁腈实现发泡作用。

[0128] b) 催化剂

催化剂例如为

叔胺 (如三乙胺、三丁胺、N- 甲基吗啉、N- 乙基吗啉、N, N, N', N'- 四甲基亚乙基二胺、五甲基二亚乙基三胺和高级同系物、1, 4- 二氮杂双环 - (2, 2, 2) 辛烷、N- 甲基 -N'- 二甲基氨基乙基哌嗪、双 - (二甲基氨基烷基) 哌嗪、N, N- 二甲基苄胺、N, N- 二甲基环己胺、N, N- 二乙基苄胺、双 - (N, N- 二乙基氨基乙基) 己二酸酯、N, N, N', N'- 四甲基 -1, 3- 丁二胺、N, N- 二甲基 - β - 苯基乙胺、1, 2- 二甲基咪唑、2- 甲基咪唑),

单环和双环的酰胺, 双 - (二烷基氨基) 烷基醚,

具有酰胺基 (优选甲酰胺基) 的叔胺,

得自仲胺 (如二甲胺) 和醛 (优选甲醛) 或酮 (如丙酮、甲乙酮或环己酮) 和酚 (如苯酚、壬酚或双酚) 的曼尼希碱,

具有对异氰酸酯基团呈活性的氢原子的叔胺 (例如三乙醇胺、三异丙醇胺、N- 甲基二乙醇胺、N- 乙基二乙醇胺、N, N- 二甲基乙醇胺) 和它与环氧烷烃, 例如环氧丙烷和 / 或环氧乙烷的反应产物,

仲叔胺,

具有碳 - 硅键的硅杂胺 (2, 2, 4- 三甲基 -2- 硅杂吗啉和 1, 3- 二乙基氨基甲基四甲基二硅氧烷),

含氮碱 (例如氢氧化四烷基铵),

碱金属氢氧化物 (例如氢氧化钠), 碱金属酚盐 (例如苯酚钠),

碱金属醇盐 (例如甲醇钠) 和 / 或

六氢三嗪。

[0129] NCO 基团与泽列维季诺夫 - 活性氢原子之间的反应还以本身已知的方式通过内酰胺和氮杂内酰胺被强烈加速, 其中首先在内酰胺与具有酸性氢的化合物之间形成缔合。

[0130] 有机金属化合物, 特别是有机锡 - 和 / 或铋化合物也可用作催化剂。除了含硫化合物外, 可以考虑如二正辛基锡硫醇盐, 优选羧酸的锡 (II) 盐, 例如乙酸锡 (II)、辛酸锡 (II)、乙基己酸锡 (II) 和月桂酸锡 (II), 和锡 (IV) 化合物, 例如氧化二丁基锡、二氯化二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡或二乙酸二辛基锡作为有机锡化合物。有机铋催化剂描述于例如专利申请 WO 2004/000905 中。

[0131] 当然, 所有上述催化剂可以作为混合物使用。在此特别令人感兴趣的是有机金属化合物和脒、氨基吡啶或胍基吡啶的组合。

[0132] 催化剂通常以约 0.001 — 10 重量%的量使用, 基于具有至少两个异氰酸酯反应性氢原子的化合物的总量计。

[0133] c) 表面活性添加剂, 如乳化剂和发泡稳定剂。

[0134] 合适的乳化剂是例如蓖麻油磺酸酯的钠盐或者脂肪酸与胺的盐, 如油酸二乙胺或硬脂酸二乙醇胺。也可以共同使用磺酸例如十二烷基苯磺酸或二萘基甲烷二磺酸, 或脂肪酸如蓖麻油酸或者聚合的脂肪酸的碱金属 - 或铵盐作为表面活性添加剂。

[0135] 合适的泡沫稳定剂尤其是聚醚硅氧烷, 特别是水溶性代表。这些化合物通常如此构成, 使得环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物与聚二甲基硅氧烷残基结合。特别令人感兴趣的是多次经脲基甲酸酯基团支化的聚硅氧烷 / 聚氧亚烷基共聚物。

[0136] d) 反应阻滞剂

合适的反应阻滞剂是例如酸性反应性物质 (例如盐酸或有机酸卤化物)。

[0137] e) 添加剂

合适的 PU 添加剂是例如本身已知类型的泡孔调节剂 (例如石蜡或脂肪醇) 或二甲基聚硅氧烷和颜料或染料以及本身已知类型的阻燃剂 (例如磷酸三氯乙酯、磷酸三甲苯酯或者磷酸 - 和聚磷酸铵), 此外对老化和气候的影响的稳定剂、增塑剂以及抑真菌和抑细菌作用物质, 以及填料 (例如硫酸钡、硅藻土、炭黑或白垩粉)。

[0138] 任选根据本发明共同使用的表面活性添加剂和泡沫稳定剂以及泡孔调节剂、反应阻滞剂、稳定剂、阻燃物质、增塑剂、染料和填料以及抑真菌和抑细菌活性物质的其它例子是本领域技术人员已知的并且描述于文献中。

实施例

[0139] 聚碳酸酯组合物

组分 A

组分 A-1

具有 28000 g/mol 重均分子量 M_w 的基于双酚 A 的线型聚碳酸酯。

[0140] 组分 B

组分 B-1

具有 20:18:62 重量份的丙烯腈: 丁二烯: 苯乙烯重量比的 ABS 聚合物。

[0141] 组分 B-2

具有 20:26:54 重量份的丙烯腈: 丁二烯: 苯乙烯重量比的 ABS 聚合物。

[0142] 组分 C

C-1: 作为润滑剂 / 脱模剂的季戊四醇四硬脂酸酯 (PETS)

C-2: Irganox® B900: 80 重量% Irgafos® 168 (三-(2,4-二叔丁基)苯基亚磷酸酯) 和 20 重量% Irganox® 1076 (3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯) (BASF, 德国) 的混合物

C-3: Irganox® 1076 (3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯) (BASF, 德国)

C4: 作为颜料的炭黑。

[0143] 反应性聚氨酯原料混合物

使用均得自 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国的 Bayflex® VP.PU 47IF01A (多元醇组分) 和 Desmodur® VP.PU 48IF30 (二异氰酸酯组分) 的具有特征值为 95 的混合物作为聚氨酯涂料体系。

[0144] Bayflex® VP.PU 47IF01A 是基于长链聚醚, 包含乙二醇、二乙醇胺、异佛尔酮二胺的多元醇, 在 20°C 时根据 DIN 53019 具有 1600 mPa·s 的粘度、根据 DIN 51757 在 20°C 时 1.04 g/cm³ 的密度, 和 166 mg KOH/g 的羟值。

[0145] Desmodur® VP.PU 48IF30 是基于异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 的脂族异氰酸酯, 具有根据 DIN EN ISO 11909 的 30.5 重量%的 NCO 含量、根据 DIN EN ISO 3219/A.3 在 23°C 时 200 mPa·s 的粘度, 和根据 DIN EN ISO 2811 在 20°C 时 1.1 g/cm³ 的密度。

[0146] 聚碳酸酯模塑料的制备和表征

将表 1 中列出的原料在双螺杆挤出机 (ZSK-25) (Werner und Pfleiderer) 上以 220 转/分钟的转速和用 20 kg/h 的物料通过量在 260—280°C 范围的熔体温度下配混, 并在配混物的熔体冷却并且固化后粒化。

[0147] 将各自由配混得到的粒料在注塑机 (Arburg) 上在 260°C 的熔体温度和 80°C 的模具温度下加工成尺寸 80 mm x 10 mm x 4 mm 的测试样品。

[0148] 如果没有另外说明, 本申请中提及的大小通过以下方法测量。

[0149] 模塑组合物的延展性借助于在这些测试样品上根据 ISO 180-1A 在 23°C 和 -30°C 测量的缺口冲击强度值 a_k 来评价。

[0150] 热变形温度借助于在这些试验样品上根据 ISO 306 测得的 Vicat B120 值来评价。

[0151] 熔体流动性借助于根据 ISO 11443 在 260°C 和 1000 s⁻¹ 的剪切速率下测量的熔体粘度来评价。

[0152] 聚碳酸酯组合物基材与聚氨酯表皮之间的结合粘附力在由该方式制造的部分 PU 涂覆的 2-组分复合片材上锯开的宽度 20 mm 的条带样品上, 通过滚筒剥离试验根据 DIN 53357 A 以 100 mm/min 的测试速度测量。

[0153] 复合构件的制造

在有两个空腔 (一个基材侧空腔和一个与 RIM 装置相连的聚氨酯侧涂覆空腔) 的在注塑机上制造具有 412 cm² 投影面积的表面部分涂覆的模制品。复合构件是平板状热塑性塑料构件 (支承), 其表面被聚氨酯表皮部分涂覆。支承模制品的壁厚约为 4 mm。聚氨酯层厚同样为 4 mm。

[0154] 将实施例中所所述的用于制造根据本发明的复合构件的根据本发明的方法示于图 1

中以更好地说明。

[0155] 在第一方法步骤中,制造支承模制品。为此,将如表 1 中所述成分的热塑性塑料粒料在注塑机筒中熔融并且在 270°C 温度下注入关闭模具的第一模腔中(图 1 中的步骤 1 和 2)。将该模腔温度控制在 80°C 的温度。在导致支承固化的保压时间和冷却时间结束后,在第二方法步骤中将模具打开(图 1 中的步骤 3)。这里,保持制造的支承构件在注塑模具的铸件顶出器侧,并且经由滑动元件从支承位置(图 1 中的步骤 3)连同模具核一起完全进到涂覆位置中(图 1 中的步骤 4)。随后,再次关闭注塑模具(图 1 中的步骤 5),建立最大 200 巴压力的闭合力,并且在第三方法步骤中在约 30 巴的压力下将无溶剂的反应性聚氨酯体系(参见上面)注入涂覆模腔(图 1 中的步骤 6)。这里,聚氨酯涂料体系的两种反应性组分通过 RIM 单元被传送到高压逆流混合头中并且在注射之前在那里混合。这里,将 PU 侧的空腔温度控制在 80°C 的温度。在注射结束后,在初始 50 巴的压力下借助于液压缸将聚氨酯混合头的注射喷嘴密封,以防止涂覆材料回流。在反应-和冷却时间结束后,在第四方法步骤中再次打开模具(图 1 中的步骤 7)并且从模具中取出经涂覆的模具(图 1 中的步骤 8)。

[0156] 表 1 显示了支承物组分对复合构件的层之间的粘附力的影响。该实施例表明了基于 A 和 B 的总和计,组分 B 中的橡胶含量 $[K_B]$ 和组合物的橡胶含量的增加对于支承对 PU 表皮的粘附力积极的令人惊奇的影响。

[0157] 表 1:

	1 (V)	2
A1	50	50
B1	50	
B2		50
C1	0.75	0.75
C2	0.10	0.10
C3	0.20	0.20
C4	0.2	0.2
$[K_B]$	18	26
$[K]$	9	13
商 Q	2.8	1.9
支承对 PU 表皮的粘附力 $[N/mm]$	0.38	1.1
$ak(23^{\circ}C) - 260^{\circ}C [KJ/m^2]$	48	41
$ak(-30^{\circ}C) - 260^{\circ}C [KJ/m^2]$	27	56
VicatB120 $[^{\circ}C]$	110.3	115.6
熔体粘度 $(260^{\circ}C / 1,000s^{-1}) ([Pa \cdot s])$	186	236

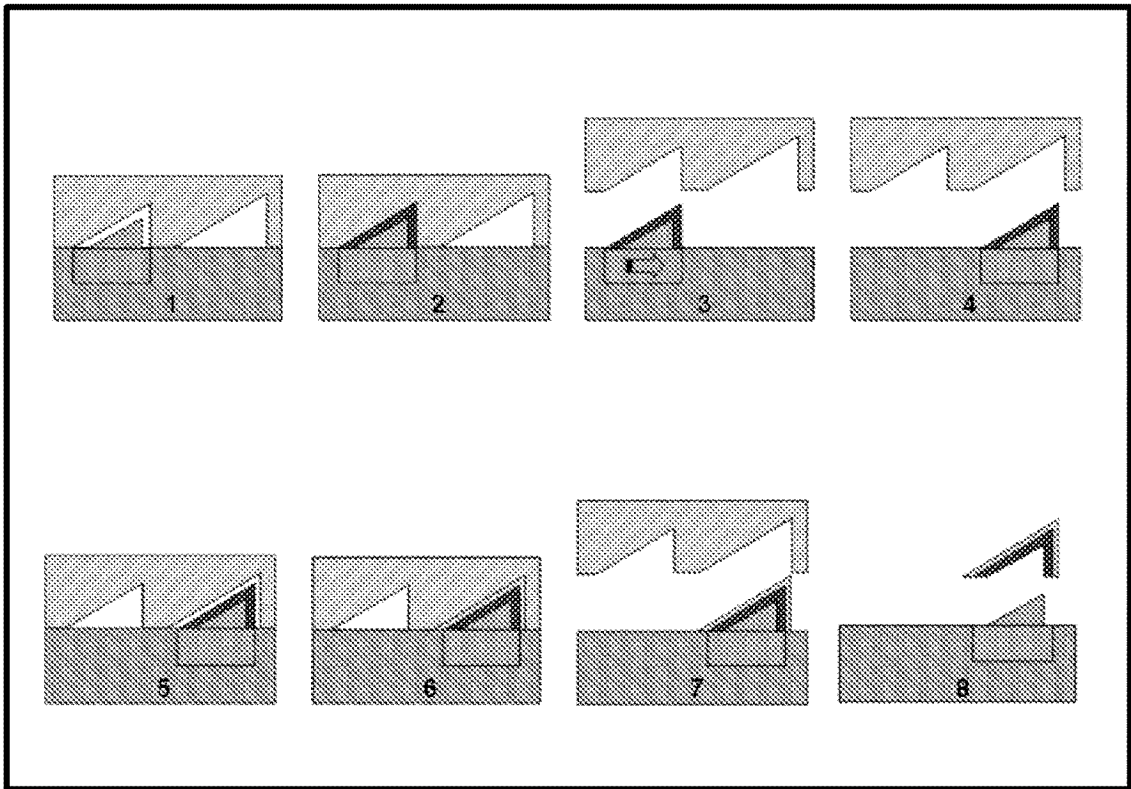


图 1

1. 复合构件,包括:

a) 包含以下组分的热塑性组合物支承:

A) 至少一种选自芳族聚碳酸酯、芳族聚酯碳酸酯和芳族聚酯的聚合物,基于组分 A 和 B 的总和计, [A] 的份额为 20.0 — 85.0 重量份,

B) 至少一种橡胶改性的乙烯基(共)聚合物,基于组分 A 和 B 的总和计, [B] 的份额为 15.0 — 80.0 重量份,基于组分 B 计,具有橡胶含量 $[K_b]$ 为至少 25.0 重量份,和

C) 至少一种聚合物添加剂,基于组分 A — C 的总和计, [C] 的份额为 0 — 30.0 重量份,和

b) 至少一个聚氨酯层,

其中所述热塑性组合物的特征在于,基于组分 A 和 B 的总和计,总橡胶含量为至少 12 重量份,并且其特征在于,所述支承的热塑性组合物包含:

A) 基于组分 A 和 B 的总和计, 30.0 — 64.9 重量份至少一种选自芳族聚碳酸酯、芳族聚酯碳酸酯和芳族聚酯的聚合物,和

B) 基于组分 A 和 B 的总和计, 35.1 — 70.0 重量份至少一种橡胶改性的乙烯基(共)聚合物。

2. 复合构件,包括:

a) 包含以下组分的热塑性组合物支承:

A) 至少一种选自芳族聚碳酸酯、芳族聚酯碳酸酯和芳族聚酯的聚合物,基于组分 A 和 B 的总和计, [A] 的份额为 30.0 — 64.9 重量份,

B) 至少一种橡胶改性的乙烯基(共)聚合物,基于组分 A 和 B 的总和计, [B] 的含量为 35.1 — 70.0 重量份,基于组分 B 计,具有橡胶含量 $[K_b]$ 为至少 25.0 重量份,和

C) 至少一种聚合物添加剂,基于组分 A — C 的总和计, [C] 的含量为 0 — 30.0 重量份,和

b) 至少一个聚氨酯层,

其中该热塑性组合物的特征在于

< 2 的商 $Q = [B]/[K_b]$ 和

基于组分 A 和 B 的总和计,橡胶含量 $[K] = [K_b] \quad [B]/100$ 为至少 12 重量份。

3. 根据权利要求 1 或 2 的一项的复合构件,其特征在于,所述支承的热塑性组合物包含:

A) 基于组分 A 和 B 的总和计, 40.0 — 64.9 重量份至少一种选自芳族聚碳酸酯、芳族聚酯碳酸酯和芳族聚酯的聚合物,和

B) 基于组分 A 和 B 的总和计, 35.1 — 60 重量份至少一种橡胶改性的乙烯基(共)聚合物。

4. 根据权利要求 2 — 3 的一项的复合构件,其特征在于,所述商 Q 小于 1.7,特别地小于 1.5。

5. 根据权利要求 1 — 4 的一项的复合构件,其特征在于,使用至少一种芳族聚碳酸酯和 / 或聚酯碳酸酯和至少一种芳族聚酯的混合物作为组分 A。

6. 根据前述权利要求的一项的复合构件,其特征在于,所述聚氨酯层通过包含以下组分的反应性聚氨酯原料混合物完全聚合:

- 至少一种多异氰酸酯组分,
 - 至少一种多官能 H- 活性化合物, 和
 - 任选至少一种聚氨酯添加剂和 / 或加工辅助物质,
- 以与预先由热塑性组合物成形并且固化的支承直接接触来制备。

7. 根据前述权利要求的一项的复合构件, 其特征在于, 所述聚氨酯层通过包含以下组分的反应性聚氨酯原料混合物完全聚合:

- 至少一种多异氰酸酯组分,
- 至少一种多官能 H- 活性化合物, 和
- 任选至少一种聚氨酯添加剂和 / 或加工辅助物质,

在一侧与预先由热塑性组合物成形并且固化的支承直接接触, 并且在另一侧与任选由聚氯乙烯 (PVC)、热塑性聚烯烃 (TPO)、热塑性聚氨酯 (TPU) 构成的装饰表皮或聚氨酯喷射表皮直接接触来制备。

8. 根据权利要求 6 或 7 的复合构件, 其特征在于, 所述反应性聚氨酯原料混合物具有 > 80 至 < 125 的特征值。

9. 根据前述权利要求的一项的复合构件, 特征在于组分 C 选自以下组中的至少一种代表: 阻燃剂、阻燃协同剂、烟雾抑制添加剂、防滴落剂、内部的和外部的润滑剂以及脱模剂、流动性助剂、抗静电剂、导电添加剂、成核剂、稳定剂、起抗细菌作用的添加剂、提高耐刮擦性的添加剂、IR 吸收剂、荧光增白剂、荧光添加剂、填料和增强物质、染料和颜料、不属于 B.1 的定义的冲击改性剂, 和布伦斯特酸性化合物。

10. 根据前述权利要求的一项的复合构件, 其通过一种方法制造, 其中

- (i) 在第一方法步骤中将热塑性组合物的熔体注入第一模腔中并且随后冷却,
- (ii) 在第二方法步骤中扩大注塑模具的空腔并且由此产生缝隙空间,
- (iii) 在第三方法步骤中将包含以下组分的反应性聚氨酯原料混合物
 - 至少一种多异氰酸酯组分,
 - 至少一种多官能 H- 活性化合物, 和
 - 任选地至少一种聚氨酯添加剂和 / 或加工辅助物质,

注入到如此得到的热塑性构件与扩大的空腔的模具表面之间的缝隙空间中, 其中与热塑性支承的表面直接接触的聚氨酯原料混合物完全聚合成密实的聚氨酯层或者得到聚氨酯发泡层,

(iv) 在第四方法步骤中使复合构件从模腔中脱模, 其中方法步骤 (i) — (iv) 直接彼此紧随进行。

11. 用于制造根据权利要求 1 — 10 的一项的复合构件的方法, 其特征在于,

- (i) 在第一方法步骤中将热塑性组合物的熔体注入第一模腔中并且随后冷却,
- (ii) 在第二方法步骤中扩大注塑模具的空腔并且由此产生缝隙空间,
- (iii) 在第三方法步骤中将包含以下组分的反应性聚氨酯原料混合物
 - 至少一种多异氰酸酯组分,
 - 至少一种多官能 H- 活性化合物, 和
 - 任选地至少一种聚氨酯添加剂和 / 或加工辅助物质,

注入到如此得到的热塑性构件与扩大的空腔的模具表面之间的缝隙空间中, 其中与热

塑性支承的表面直接接触的聚氨酯原料混合物完全聚合成密实的聚氨酯层或者得到聚氨酯发泡层，

(iv) 在第四方法步骤中使复合构件从模腔中脱模，其中方法步骤 (i) — (iv) 直接彼此紧随进行。

12. 根据权利要求 11 的方法，其特征在于，在方法步骤 (iii) 中，将与热塑性组合物接触的注塑模具的表面温度控制在 50 — 95℃ 范围的温度下，并且将与反应性聚氨酯混合物接触的注塑模具的表面温度控制在 50 — 160℃ 范围的温度下。

13. 根据权利要求 1 — 10 的一项的复合构件作为有轨机动车、航空器或机动车的内部或外部构件的应用。