

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C08L 69/00

# [12] 发明专利申请公开说明书

//(C08L69/00,51:  
04,25:12,51:08,33:06)

[21] 申请号 97197556.6

[43]公开日 1999年9月15日

[11]公开号 CN 1228799A

[22]申请日 97.8.21 [21]申请号 97197556.6

[30]优先权

[32]96.8.30 [33]DE [31]19635078.6

[86]国际申请 PCT/EP97/04543 97.8.21

[87]国际公布 WO98/08900 德 98.3.5

[85]进入国家阶段日期 99.3.1

[71]申请人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 M·韦伯

N·京特伯格

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 由聚碳酸酯共混物和硅氧烷网络橡胶组成的模制材料

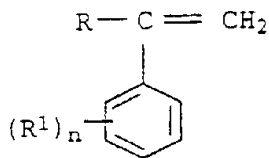
[57]摘要

本发明涉及一种模制材料,其包括作为基本组分的芳族聚碳酸酯,基于丙烯酸烷基酯、苯乙烯和不饱和腈的接枝共聚物,基于苯乙烯和不饱和腈的共聚物,硅氧烷网络橡胶、至少二种不同的丙烯酸或甲基丙烯酸酯共聚物或它们的混合物,如果需要,无卤素磷化合物和添加剂,本发明还涉及由模制材料获得的模制品、薄膜或纤维。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

- 1、一种模制材料，其包括作为基本组分的
  - A) 25 至 95.4 重量%的至少一种芳族聚碳酸酯，
  - B) 2 至 30 重量%的至少一种接枝聚合物，其由 b<sub>1</sub>) 和 b<sub>2</sub>) 构成：
    - b<sub>1</sub>) 40 至 80 重量%的包括基于丙烯酸烷基酯的弹性聚合物的接枝基材，这里烷基基团具有 1 至 8 个碳原子，该聚合物的玻璃转化温度低于 10℃，
    - b<sub>2</sub>) 20 至 60 重量%的接枝层，其包括
      - b<sub>21</sub>) 60 至 95 重量%的苯乙烯或通式 I 的取代的苯乙烯



- 这里，R 是具有 1 至 8 个碳原子的烷基或氢，R<sup>1</sup> 是具有 1 至 8 个碳原子的烷基和 n 是 1、2 或 3，以及
- b<sub>22</sub>) 5 至 40 重量%的至少一种不饱和腈，
  - C) 2 至 50 重量%的
    - c<sub>1</sub>) 60 至 95 重量%的苯乙烯或通式 I 的取代的苯乙烯或者它们的混合物，
    - c<sub>2</sub>) 5 至 40 重量%的至少一种不饱和腈的共聚物，
  - D) 0.5 至 25 重量%的至少一种基于硅氧烷和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的网络橡胶，
  - E) 0.1 至 5 重量%的至少一种由至少二种不同的丙烯酸或甲基丙烯酸的酯或其混合物组成的共聚物，
  - F) 0 至 25 重量%的至少一种无卤素的磷化合物和
  - G) 0 至 45 重量%的添加剂，
- 组分 A 至 G 的总量是 100 重量%。

2、根据权利要求 1 的模制材料，其包括作为基本组分的

- A) 25 至 88.8 重量%的至少一种聚碳酸酯 A，
- B) 5 至 25 重量%的至少一种接枝聚合物 B，

C) 5 至 40 重量% 的至少一种共聚物 C, 。

D) 1 至 15 重量% 的至少一种网络橡胶 D 和

E) 0.2 至 3 重量% 的至少一种共聚物 E。

3、根据权利要求 1 或 2 的模制材料, 其中网络橡胶 D 是具有 95  
5 至 100 重量% 的甲基丙烯酸甲酯的接枝外壳的网络橡胶。

4、根据权利要求 1 至 3 之一的模制材料, 其中共聚物 E 的重均分子  
量 ( $M_w$ ) 至少是 1,000,000 克/摩尔。

5、根据权利要求 1 至 4 之一的模制材料, 其中共聚物 E 由甲基丙  
10 烯酸甲酯和丙烯酸正丁基酯或甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸 2-乙基己基  
酯组成。

6、根据权利要求 1 至 5 之一的模制材料的用途, 其用于制备模制  
品、薄膜或纤维。

7、根据权利要求 6 的模制材料的用途, 其用于制备车身部件。

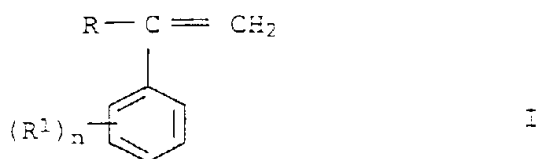
8、由权利要求 1 至 5 之一的模制材料获得的模制品、薄膜或纤维。

15 9、由权利要求 1 至 5 之一的模制材料获得的车身部件。

# 说明书

由聚碳酸酯共混物和硅氧烷  
网络橡胶组成的模制材料

- 5 本发明涉及一种模制材料，其包括作为基本组分的
- A) 25 至 95.4 重量%的至少一种芳族聚碳酸酯，
  - B) 2 至 30 重量%的至少一种接枝聚合物，其由 b<sub>1</sub>) 和 b<sub>2</sub>) 构成：
    - b<sub>1</sub>) 40 至 80 重量%的包括基于丙烯酸烷基酯的弹性聚合物的接枝基材，这里烷基基团具有 1 至 8 个碳原子，该聚合物的玻璃转化温度低于 10°C，
    - b<sub>2</sub>) 20 至 60 重量%的接枝层，其包括
      - b<sub>21</sub>) 60 至 95 重量%的苯乙烯或通式 I 的取代的苯乙烯



这里，R 是具有 1 至 8 个碳原子的烷基或氢，R<sup>1</sup> 是具有 1 至 8 个碳原子的烷基和 n 是 1、2 或 3，以及

- b<sub>22</sub>) 5 至 40 重量%的至少一种不饱和腈，
- C) 2 至 50 重量%的
  - c<sub>1</sub>) 60 至 95 重量%的苯乙烯或通式 I 的取代的苯乙烯或者它们的混合物，
  - c<sub>2</sub>) 5 至 40 重量%的至少一种不饱和腈的共聚物，
- D) 0.5 至 25 重量%的至少一种基于硅氧烷和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的网络橡胶，它们的接枝层的玻璃转化温度至少是 100°C，
- E) 0.1 至 5 重量%的至少一种由至少二种不同的丙烯酸或甲基丙烯酸的酯或其混合物组成的共聚物，
- F) 0 至 25 重量%的至少一种无卤素的磷化合物和
- G) 0 至 45 重量%的添加剂，

组分 A 至 G 的总量是 100 重量%。

此外，本发明还涉及该模制材料用于制备模制品、薄膜或者纤维的用途，还涉及由本发明的模制材料获得的模制品、薄膜和纤维。

5 硅氧烷橡胶通常被用于包括聚碳酸酯的聚合物共混物中，以便改善它们的韧性。出于该目的，可以使用各自不同的硅氧烷。例如，在 DE-A 42 38 906 中使用了具有丙烯酸酯核和硅氧烷壳的多壳的部分交联的接枝橡胶。交联的硅氧烷也可以在硅氧烷接枝橡胶中作为接枝基材（例如参见 EP-A 260 559）。另一组硅氧烷橡胶包括网络橡胶，其也被称作复合橡胶。后者与接枝橡胶相比不同之处在于硅氧烷橡胶组  
10 分和至少另一种橡胶组分能够以网络体形式渗入，这里，橡胶通过化学键相互键合。这些网络体可以具有一个或多个接枝壳。

例如，EP-A369 200 公开了由聚碳酸酯、苯乙烯/丙烯腈共聚物和硅氧烷基的网络橡胶组成的混合物。这里，该网络橡胶导致由模制材料制成的模制品具有无光泽的表面。由 JP-OS6049313 已知一种由聚碳酸酯和硅氧烷网络橡胶组成的具有冲击韧性的模制材料。  
15

在 EP-A307 963 中公开了含硅氧烷网络橡胶的聚碳酸酯/聚酯化合物。这些模制材料还包括另一种组分即苯乙烯/丙烯腈共聚物，它们的突出之处在于具有好的低温韧性。

在 EP-A 641 827 中描述了已知由聚碳酸酯、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯 (ABS) 和基于硅氧烷的网络橡胶组成的易于流动的共混物。该模制材料可以包含少量其它聚合物例如在硅氧烷网络橡胶接枝时作为副产物形成的乙烯基聚合物。  
20

已知的包含基于硅氧烷的网络橡胶的聚碳酸酯共混物的缺陷在于，由其组成的模制品根据其成型的温度具有不同的渗透能。这意味着渗透能取决于加工条件，即各自的熔化温度，当制备大尺寸的模制品时其特别地具有不利影响。在该模型中，模制材料的冷却当然不总是均匀的，也就是说在模制品的不同位置测量的渗透能的值是不同的。  
25

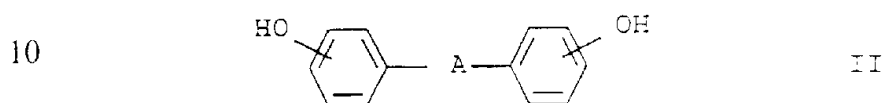
因此，本发明的目的是提供一种模制材料，其包括聚碳酸酯和硅氧烷网络橡胶，并且保留了已知共混物的优点，即低温韧性和易于流动，但是其加工与工艺条件无关。  
30

本发明的目的可以通过开始定义的模制材料来完成。特别的实施

方案描述在此后的权利要求和说明书中。

### 组分 A

本发明的模制材料包括，以组分 A 至 G 的总量计，25 至 95.4 重量%的至少一种聚碳酸酯作为组分 A。优选的本发明模制材料包括，以组分 A 至 G 的总量计，25 至 88.8 重量%的组分 A。特别优选的本发明模制材料包括，以组分 A 至 G 的总量计，27.5 至 86.2 重量%的组分 A。优选的组分 A 是无卤素的聚碳酸酯。合适的无卤素聚碳酸酯例如是那些基于通式 II 的双酚的聚碳酸酯。



在通式 II 中 A 是单键、 $C_1-C_3$ -亚烷基（烷撑）、 $C_2-C_3$ -亚烷基（烷叉）、 $C_3-C_6$ -亚环烷基、以及 -S- 或  $-SO_2-$ 。

15 优选的通式 II 的双酚例如是氢醌、间苯二酚、4,4'-二羟基联苯、2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷、2,4-双-(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-环己烷。特别优选的是 2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷和 1,1-双-(4-羟基苯基)-环己烷，以及 1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷。

20 不但均聚碳酸酯而且共聚碳酸酯均适合于作为组分 A，除双酚 A 的均聚物外，优选双酚 A 的共聚碳酸酯。

可以以已知的方式支化合适的聚碳酸酯，并且优选通过引入以所使用的双酚总量计 0.05 至 2.0 摩尔%的至少 3 官能化的化合物，例如那些具有三个或三个以上酚式 OH 基团的化合物。

25 特别优选的聚碳酸酯是相对粘度  $\eta_{\text{相对}}$  是 1.10 至 1.50，特别是 1.25 至 1.40 的聚碳酸酯。这相当于重均分子量 ( $M_w$ ) 为 10,000 至 200,000，优选 20,000 至 80,000。

通式 II 的双酚本身是已知的，或者可以按照已知的方法制备。

30 例如可以按照相界面方法通过双酚与碳酰氯反应或者按照在均相中的方法（所谓的吡啶方法）通过双酚与碳酰氯反应来制备聚碳酸酯，这里，以已知的方式，通过相应量的已知链终止剂获得在每种情况下欲测定的分子量。（关于含聚二有机硅氧烷的聚碳酸酯例如参见 DE-

OS 33 34 782)。

合适的链终止剂例如根据 DE-OS 28 42 005 是苯酚和对叔丁基苯酚以及长链烷基苯酚如 4-(1,3-四甲基丁基)苯酚, 根据 DE-A35 06 472 是在烷基取代基中总共具有 8 至 20 个碳原子的一烷基苯酚或二烷基苯酚, 如对壬基苯酚、3,5-二-叔丁基苯酚、对-叔辛基苯酚、对十二烷基苯酚、2-(3,5-甲基-庚基)-苯酚和 4-(3,5-甲基-庚基)-苯酚。

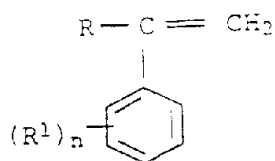
在本发明的意义中, 无卤素的聚碳酸酯是指由无卤素二酚、无卤素链终止剂和, 如果需要, 无卤素的支化剂组成的聚碳酸酯, 这里无关紧要的 ppm 量级的可皂化氯的含量 (例如在按照相界面方法使用碳酰氯制备聚碳酸酯时产生的) 在本发明的意义中不能被认为是含卤素的。这种具有 ppm 量的可皂化氯的聚碳酸酯在本发明的意义上是无卤素的聚碳酸酯。

#### 组分 B

在本发明的模制材料中使用以组分 A 至 G 的总量计 2 至 30 重量% 的一种接枝共聚物或一种由不同接枝共聚物组成的混合物作为组分 B。优选本发明的模制材料包括以组分 A 至 G 的总量计 2 至 25, 特别优选 6 至 22.5 重量% 的至少一种接枝共聚物 B。

接枝聚合物 B 是由 b<sub>1</sub>) 和 b<sub>2</sub>) 组成, 其中

- b<sub>1</sub>) 是 40 至 80 重量%, 优选 50 至 70 重量% 的由基于丙烯酸烷基酯的弹性橡胶的聚合物组成的接枝基材, 这里烷基基团具有 1 至 8 个碳原子, 该基材的玻璃转化温度低于 0°C,
- b<sub>2</sub>) 是 20 至 60 重量%, 优选 30 至 50 重量% 的接枝层, 其包括 b<sub>21</sub>) 60 至 95 重量%, 优选 70 至 85 重量% 的苯乙烯或通式 I 的取代的苯乙烯或者它们的混合物



这里, R 是 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基, 优选甲基或乙基, 或者氢, R<sup>1</sup> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基, 优选甲基或乙基, n 是 1、2 或 3, 以及

b<sub>22</sub>) 5 至 40 重量%，优选 15 至 30 重量%的至少一种不饱和腈，优选丙烯腈或甲基丙烯腈，或者它们的混合物。

适合于接枝基材的聚合物 b<sub>1</sub> 是那些玻璃转化温度低于 10℃，优选低于 0℃，特别优选低于 -20℃ 的聚合物。例如基于丙烯酸 C<sub>1</sub>-至 C<sub>8</sub>-烷基酯的弹性体，如果需要该弹性体还可以包括其它共聚单体。

5 优选接枝基材是，那些由

b<sub>11</sub>) 70 至 99.9 重量%，优选 99 重量%的至少一种在烷基基团中具有 1 至 8 个碳原子的丙烯酸烷基酯，优选丙烯酸正丁基酯和/或丙烯酸 2-乙基-己基酯，特别是丙烯酸正丁基酯作为唯一的丙烯酸烷基酯，

b<sub>12</sub>) 0 至 30 重量%，特别是 20 至 30 重量%的其它可共聚的单烯属不饱和单体，如丁二烯、异丙烯、苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯或乙烯基·甲基醚或者它们的混合物，

b<sub>13</sub>) 0.1 至 5 重量%，优选 1 至 4 重量%的可共聚的、多官能化的，优选二或三官能化的起交联作用的单体，

组成的。

适合作为二或多官能化交联单体 b<sub>13</sub>) 的单体是优选包括二个，如果需要也可以是三个或多个能够进行共聚反应的烯属双键的单体，其中该烯属双键不能在 1,3-位上共轭。合适的交联单体例如是二乙烯基苯、马来酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯或异氰脲酸三烯丙酯。已经证明三环癸烯基醇类的丙烯酸酯是特别有利的交联单体 (DE-A12 60 135)。

这种类型的接枝基材本身是已知的并且描述在文献中，例如在 DE-A31 49 358 中。

15 优选的接枝层 b<sub>2</sub> 是那些其中 b<sub>21</sub> 是苯乙烯或  $\alpha$ -甲基苯乙烯或它们的混合物和 b<sub>22</sub> 是丙烯腈或甲基丙烯腈的。优选的单体混合物首先是苯乙烯和丙烯腈或  $\alpha$ -甲基苯乙烯和丙烯腈。接枝层是通过组分 b<sub>21</sub> 和 b<sub>22</sub> 的共聚反应获得的。

20 接枝共聚物 B 的接枝基材由组分 b<sub>11</sub>，如果需要，b<sub>12</sub> 和 b<sub>13</sub> 组成，该接枝基材 b<sub>1</sub> 也被称为 ASA 橡胶。其制备方法本身是已知的，例如这些方法被描述在 DE-A28 26 925、DE-A31 49 358 和 DE-A34 14 118

中。

接枝共聚物 B 的制备例如可以按照在 DE-PS12 60 135 中描述的方法进行。

接枝聚合物的接枝层（接枝壳）的合成可以一步或分二步进行。

5 在一步合成接枝壳的情况下，优选在乳液中，以本身已知的方法（例如参见 DE-OS28 26 925），在弹性体  $b_1$  的存在下，聚合单体  $b_{21}$  和  $b_{22}$  的混合物，其中所希望的重量比为 95:5 至 50:50，优选 90:10 至 65:35。

10 在二步合成接枝壳  $b_2$  的情况下，以  $b_2$  计，第一步通常是 20 至 70 重量%，优选 25 至 50 重量%。优选仅使用苯乙烯或取代的苯乙烯或它们的混合物（ $b_{21}$ ）来制备接枝壳  $b_2$ 。

接枝壳的第二步以  $b_2$  计通常是 30 至 80 重量%。特别是 50 至 75 重量%。使用由单体和腈组成的混合物（ $b_{21}/b_{22}$  的重量比通常是 90:10 至 60:40，特别是 80:20 至 70:30）来制备它。

15 优选这样选择接枝聚合反应条件，即获得 50 至 700 纳米的颗粒尺寸（累积质量分布的  $d_{50}$ -值）。对此所采取的措施是已知的，例如描述在 DE-OS28 26 925 中。

借助于接种胶乳方法可以直接制备粗颗粒的橡胶分散液。

20 为了获得韧性好的产物，通常有利地是使用至少二种具有不同颗粒尺寸的接种聚合物的混合物。

为了实现这点，以已知的方式例如通过聚集来提高橡胶颗粒的尺寸，这样形成双峰值（从 50 至 180 纳米和从 200 至 700 纳米）的胶乳。

25 在优选的实施方案中，使用由颗粒直径（累积质量分布的  $d_{50}$ -值）为 50 至 180 纳米和 200 至 700 纳米，重量比为 70:30 至 30:70 的二种接枝聚合物组成的混合物。

二种接枝聚合物的化学结构优选是相同的，虽然粗颗粒的接枝聚合物的壳特别地可以分二步合成。

30 由组分 A 和 B 组成的混合物例如描述在 DE-OS36 15 607 中，其中后者包括粗颗粒和细颗粒的接枝聚合物。由 EP-A111 260 已知组分 A 和 B 组成的混合物（其中后者具有二级接枝壳）。

组分 C

本发明的模制材料包括以组分 A 至 G 的总量计 2 至 50 重量%的至

少一种基于苯乙烯或取代的苯乙烯与不饱和腈的共聚物作为组分 C。优选本发明的模制材料包括以组分 A 至 G 的总量计 5 至 40，特别地 6 至 35 重量% 的组分 C。

本发明共聚物 C 由

- c<sub>1</sub>) 60 至 95 重量%，优选 70 至 85 重量% 苯乙烯或通式 I 的取代苯乙烯或者它们的混合物和
- c<sub>2</sub>) 5 至 40 重量%，优选 15 至 30 重量% 的至少一种不饱和腈，优选丙烯腈或甲基丙烯腈或者它们的混合物

5 组成。

共聚物 C 是树脂状的、热塑性和无橡胶的。特别优选的共聚物 C 是那些由苯乙烯和丙烯腈， $\alpha$ -甲基苯乙烯和丙烯腈，或者苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯和丙烯腈组成的共聚物。也可以同时使用多种所描述的共聚物。

10 这样的共聚物通常是在用于制备组分 B 的接枝聚合反应中，特别地当大量的单体接枝到少量的橡胶上时，作为副产物而形成的。

聚合物 C 本身是已知的，并且可以通过自由基聚合反应来制备，特别地通过乳液、悬浮液、溶液和本体聚合法来制备。它们的粘度值是 40 至 160，相当于重均分子量  $M_w$  为 40,000 至 2,000,000。

15 组分 D

本发明的模制材料包括以组分 A 至 G 的总量计 0.5 至 25 重量% 的至少一种网络橡胶 D 作为进一步的组分。优选地，本发明的模制材料包括以组分 A 至 G 的总量计 1 至 20 重量% 的网络橡胶 D。在本发明的意义中，特别优选的模制材料具有以组分 A 至 G 的总量计 1.5 至 17.5 重量% 的网络橡胶 D。

20

根据本发明，D 是基于硅氧烷和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的网络橡胶。

通常网络橡胶包括：

- d<sub>1</sub>) 30 至 95 重量%，优选 40 至 90 重量% 的网络体为接枝基材，其由
  - d<sub>11</sub>) 10 至 90 重量%，优选 20 至 80 重量% 的至少一种聚有机硅氧烷和
  - d<sub>12</sub>) 10 至 90 重量%，优选 20 至 80 重量% 的聚丙烯酸烷基酯

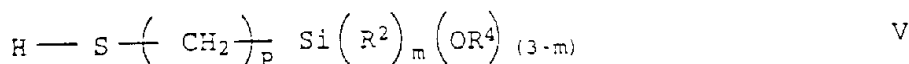
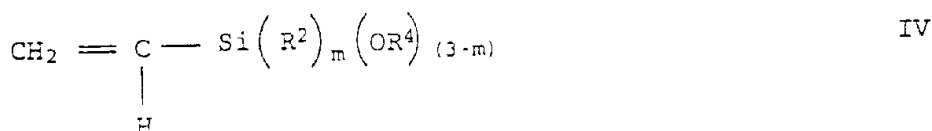
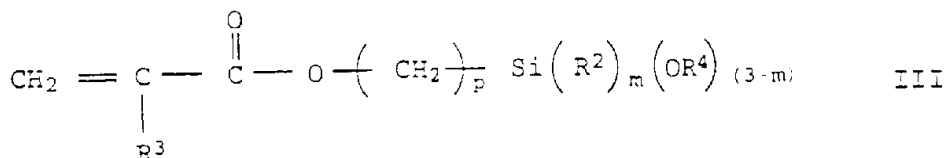
或聚甲基丙烯酸烷基酯或它们的混合物  
组成, 和

d<sub>2</sub>) 5至70重量%, 优选10至60重量%的接枝层。

优选的聚硅氧烷由优选具有3至6个硅原子的环状有机硅氧烷获得。例如合适的硅氧烷是六甲基环三硅氧烷、八甲基环六硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷、三甲基三苯基环三硅氧烷、四甲基四苯基环四硅氧烷或钡苯基环四硅氧烷。该聚硅氧烷可以由一种或不同的有机硅氧烷获得。

此外, 聚有机硅氧烷 d<sub>11</sub>) 通常包括 0.1 至 30 重量% (以 d<sub>11</sub> 计) 的至少一种交联剂。可以使用三或四官能化的硅烷如三甲氧基甲基硅烷、四乙氧基苯基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷或是丁氧基硅烷作为交联剂。其中特别优选四官能化的硅烷。

此外, 聚有机硅氧烷通常包括 0 至 10 重量% (以 d<sub>11</sub> 计) 的接枝活性单体。接枝活性单体例如是通式 III 至 V 的不饱和硅烷:



其中 R<sup>2</sup> 是甲基、乙基、正丙基、异丙基或苯基, R<sup>3</sup> 是氢或甲基, R<sup>4</sup> 是 C<sub>1</sub>-至 C<sub>10</sub>-烷基或者 C<sub>6</sub>-至 C<sub>18</sub>-芳基, 优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基或苯基, m 是 0、1 或 2, p 是 1 至 6 的整数。

优选的接枝活性单体是通式 III 的甲基丙烯酰硅烷。作为实例提及的是:

β-甲基丙烯酰氧基乙基二甲氧基甲基硅烷,  
γ-甲基丙烯酰氧基丙基甲氧基二甲基硅烷,  
γ-甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲基硅烷,  
γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,  
γ-甲基丙烯酰氧基丙基乙氧基二乙基硅烷,

$\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基二乙氧基甲基硅烷

$\delta$ -甲基丙烯酰氧基丁基二乙氧基甲基硅烷。

5 聚有机硅氧烷的制备方法例如描述在 US2, 891, 920 或 3, 294, 725 中。优选这样制备聚有机硅氧烷，即在乳化剂如烷基磺酸或优选烷基苯磺酸存在下，在溶剂中，有机硅氧烷、交联剂和，如果需要，接枝活性单体的混合物在搅拌下与水混合。乳化剂可以是烷基磺酸或烷基苯磺酸的金属盐。

10 聚丙烯酸烷基酯和聚甲基丙烯酸烷基酯  $d_{12}$  通常包括丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯或它们的混合物、交联剂和接枝活性单体作为单体结构单元，这里交联剂和接枝活性单体可以单独或者一起使用。交联剂和接枝活性单体的含量一般以  $d_{12}$  计为 0.1 至 20 重量%。

15 例如合适的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯是丙烯酸甲基酯、丙烯酸乙基酯、丙烯酸正丙基酯、甲基丙烯酸正丁基酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、甲基丙烯酸己基酯、甲基丙烯酸 2-乙基己基酯或甲基丙烯酸正月桂酯。特别优选丙烯酸正丁基酯。

例如交联剂可以是二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸丙二醇酯、二甲基丙烯酸 1, 3-丁二醇酯或二甲基丙烯酸 1, 4-丁二醇酯。

20 例如合适的接枝活性单体例如是甲基丙烯酸烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯或异氰脲酸三烯丙酯。其中甲基丙烯酸烯丙酯可以起交联剂的作用。

25 网络体的制备可以如下进行：在通过加入碱例如氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化钙的水溶液而被中和的聚有机硅氧烷  $d_{11}$  中加入组分  $d_{12}$  的单体结构单元。这造成聚有机硅氧烷膨胀。接着加入常规自由基引发剂。在聚合反应过程中形成组分  $d_{11}$  和  $d_{12}$  相互渗入的网络体。该网络体彼此也可以通过化学键来键合。

特别优选的网络体是，其中聚有机硅氧烷具有由二甲基硅氧烷组成的主链， $d_{12}$  是具有由丙烯酸正丁基酯组成的主链的聚丙烯酸烷基酯。

30 网络体含量一般总计为大于 80%（在 90°C 下，在 12 小时内通过使用甲苯进行萃取而测得的）。

接枝层一般由乙烯基单体组成。这包括苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯甲苯、丙烯酸酯如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸正丁酯、甲

基丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯、腈如丙烯腈或甲基丙烯腈。可以单独使用这些乙烯基单体。但是也可以使用不同单体的混合物。因此，通常这样选择单体，即接枝层的玻璃转化温度至少是80℃，优选是80至110℃（在1Hz的频率和10℃/分钟的加热速度下借助于扭摆测定法而测定的）。包含大量甲基丙烯酸甲酯的接枝层是特别优选的，特别地接枝层包括至少85重量%的丙烯酸甲酯。特别优选的是具有95至100重量%的甲基丙烯酸甲酯的接枝层。除甲基丙烯酸甲酯外，优选使用苯乙烯、丙烯酸正丁基酯或甲基丙烯酸环己基酯。最优选的是单独使用甲基丙烯酸甲酯。

#### 10 组分 E

本发明的模制材料包括0.1至5重量%的至少一种共聚物E作为组分E。优选地，本发明的模制材料包括以组分A至G的总量计0.2至4，特别地0.3至3重量%的组分E。

根据本发明，组分E由丙烯酸或甲基丙烯酸的至少二种不同的烷基酯、芳族或烷基芳族酯或它们的混合物组成。

一般该酯的烷基基团具有1至10，优选1至8个碳原子。烷基基团可以是直链或支链。该烷基基团包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-乙基己基或环己基。优选使用甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸环己基酯、丙烯酸正丁基酯或丙烯酸2-乙基己基酯。在芳族酯中优选具有6至18个碳原子的酯，对此特别地是苯基。特别优选包含70至99，特别地80至93重量%甲基丙烯酸甲酯和1至30，特别地7至20重量%的丙烯酸正丁基酯的共聚物E。

根据本发明，聚合物E具有高的分子量。一般其数均分子量(M<sub>w</sub>)至少是1,000,000克/摩尔(根据聚苯乙烯标准在四氢呋喃中借助于凝胶渗透色谱法测定的)。优选的共聚物E的分子量M<sub>w</sub>是1,100,000克/摩尔或更多，例如至少是1,200,000克/摩尔。一般，共聚物E的玻璃转化温度是40至125℃，优选是70至120℃(借助于DSC测量法测定的，其中加热速度是10K/分钟，在加热至175℃和冷却至室温之后进行第二次循环)。

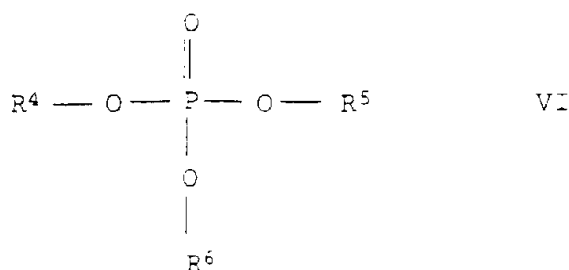
#### 30 组分 F

本发明的模制材料也可以配有阻燃剂。根据本发明，包括以组分A至G的重量计0至25，优选0至17.5重量%的至少一种无卤素的磷

化合物。例如在该模制材料中可以包括以组分 A 至 G 的总量计 5 至 15 重量% 的无卤素的磷化合物。

这样的磷化合物本身是已知的或者可以按照已知的方法获得。

优选通式 VI 的磷化合物，其中至少二个磷上的基团是相同的：



其中  $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  是相互独立的无卤素的  $\text{C}_1$ -至  $\text{C}_8$ -烷基基团或可以被  $\text{C}_1$ -至  $\text{C}_4$ -烷基基团一或二次取代的无卤素的  $\text{C}_6$ -至  $\text{C}_{20}$ -的芳基基团。

15 优选使用芳族磷酸酯，特别是通式 VI 的磷酸酯，在通式 VI 中，该基团是苯基或甲苯基基团，在这方面该基团可以被单或双取代，例如被甲基、乙基和异丙基基团取代。

特别适合的通式 VI 的磷化合物例如是磷酸三(2,6-二甲基苯基)酯、磷酸三苯基酯、磷酸三甲苯基酯、磷酸二苯基-2-乙基-甲苯基酯、磷酸二苯基-甲苯基酯和磷酸三(异丙基苯基)酯。

20 为了使混合物获得高的维卡温度，上述磷酸酯的混合物例如可以与氧化三苯膦 (triphenyl phosphinioxid) 或氧化三(2,6-二甲基苯基)膦一起使用。

此外，在 DE-A 38 24 356 提及的磷酸酯如磷酸-双-苯基-(4-苯基苯基)酯、磷酸-苯基-双-(4-苯基苯基)酯、磷酸-三-(4-苯基苯基)酯、磷酸-双-苯基-(苄基苯基)酯、磷酸-苯基-双-(苄基苯基)酯、磷酸-三-(苄基苯基)酯、磷酸-苯基-双-[(1-苯基乙基)-苯基]酯、磷酸-苯基-双-[(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基]酯和磷酸-苯基-双-[4-(1-苯基乙基)-2,6-二甲基苯基]酯适合于提高该混合物的维卡温度。

30 此外，该化合物的间苯二酚二磷酸酯或相应的高级低聚物、对苯二酚或高级低聚物可以作为组分 E 使用。这样的磷化合物例如描述在 EP-A522 397 中。

组分 G

除组分 A 至 F 外，本发明的模制材料还包括以组分 A 至 G 的总量计 0 至 45，优选 0 至 35 重量% 的添加剂。

5 该添加剂例如是纤维状或颗粒状的填料或它们的混合物，加工助剂如润滑剂、脱模剂、稳定剂如紫外线稳定剂和磷稳定剂、抗氧化剂、抗静电剂和颜料。

在本发明的模制材料中一般包括以组分 A 至 G 的总量计 0 至 40，优选 0 至 30 重量% 的填料。以组分 A 至 G 的总量计一般使用 0 至 5，优选 0 至 3 重量% 的加工助剂。在本发明的模制材料中通常包括以组分 A 至 G 的总量计 0 至 3，优选 0 至 2 重量% 的稳定剂和抗静电剂。  
10 以组分 A 至 G 的总量计例如可以使用 0 至 10，优选 0 至 8 重量% 的颜料。

优选的填料是碳纤维，特别是玻璃纤维。所使用的玻璃纤维可以包括 E、A 或 C 玻璃，并且优选配有胶料和粘度促进剂。其直径一般是 6 至 20 微米。可以使用长度为 1 至 10 毫米，优选 3 至 6 毫米的粗纱  
15 和细玻璃纤维这两者。

此外，也可以加入填料或增强材料如玻璃珠、矿物纤维、须晶、氧化铝纤维、云母、石英粉和硅灰石。

此外，还可以提及的是片状金属（例如来自 Transmet Corp. 的薄铝片）、粉状金属、金属纤维、金属涂覆的填料（例如镍涂覆的玻璃纤维）和其它可以提高对电磁波的屏蔽作用的添加剂。用于 EMI（电磁波干扰）目的的薄铝片（来自 Transmet 的 K102）是特别适合的；  
20 此外该材料与外加的碳纤维、导电碳黑或镍涂覆的碳纤维的混合物也是适合的。

加工助剂通常是已知的。例如脂肪酸基的多组分酯或乙烯蜡可以作为润滑剂使用。  
25

特别适合的紫外线稳定剂是亚磷酸盐、次磷酸盐以及苯并三唑或二苯甲酮。特别优选的稳定剂是通式 VII 的磷与受阻酚的混合物



VII

30

这里， $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  和  $\text{R}^9$  相互独立地是烷基、环烷基、芳基或芳烷基，或者芳族环上被一个或多个卤素原子或一个或多个烷基或烷氧基基团

取代的芳基基团，及受阻酚。

特别优选的膦是三乙基膦、三丁基膦、三丙基膦、三戊基膦、三辛基膦、二甲基苯基膦、二丁基苯基膦、二苯基甲基膦、二苯基丁基膦、二苯基辛基膦、二苯基十八烷基膦、三苯基膦、三(丁基苯基)膦、三(对甲苯基)膦、三(对壬基苯基)膦、三萘基膦、三(对氯苯基)膦、三(对氟苯基)膦、二苯基苄基膦、二苯基-(对羟基苄基)膦、二苯基-1,4-二羟基苯基-2-膦和苯基萘基苄基膦。三苯基膦是特别优选的通式VII的混合物。

受阻酚特别地是 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-s-丁基苯酚、4-(羟基甲基)-2,6-二-叔丁基苯酚或 2,6-二-叔丁基-4-甲氧基苯酚。优选苯酚的其它实例是氢化肉桂酸 3,5-二-叔丁基-4-羟基-十八烷基酯、2-甲基-4,6-双((辛基硫代)-甲基)-苯酚、2,6-二-叔丁基-4-(二甲基氨基甲基)苯酚或膦酸 3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基-二-O-乙基酯。此外，还可以使用双核受阻酚。这样的稳定剂混合物例如在 DE-A44 19 897 中公开。

所使用的颜料可以是有机或无机颜料。合适所颜料例如列举在 Gachter.Muller,《塑料添加剂》(“Kunststoff-Additive”),第 3 版, Hanser 出版社, 慕尼黑, 1989。

除上述组分外, 本发明的模制材料还可以包括少量的在网络体  $d_1$  的接枝中作为副产物形成的均聚物或共聚物。这些均聚物或共聚物分别具有接枝层  $d_2$  的组成和玻璃转化温度。其重均分子量(Mw)低于 400,000 克/摩尔, 一般小于 200,000 克/摩尔。一般该副产物的含量以组分 A 至 G 的总量计不超过 10 重量%。

本发明模制材料的制备按照本身已知的方法通过混合这些组分来进行。其优点在于可以预先混合个别组分。同样可以在溶液中混合这些组分, 然后除去溶剂。

合适于组分 A 至 F 和 G 组添加剂的有机溶剂例如是氯苯、氯苯和二氯甲烷的混合物或氯苯和芳族烃如甲苯的混合物。

例如干组分 A、B、C、D、E 和, 如果需要, F 和 G 的混合可以按照所有已知的方法进行。然而, 优选在 200 至 320°C 的温度下, 通过一起挤压、捏合或球磨组分 A、B、C、D、E 和, 如果需要, F 和 G 而使这些组分混合, 其中必要时事先从聚合反应中获得的溶液或从含

水分散液中分离出这些组分。

本发明的模制材料可以按照已知的加工热塑性塑料的方法进行加工，例如通过挤压、压铸、压延、吹制空心体、压模或烧结。

5 本发明的模制材料是热塑性的，并且其突出之处在于，它具有耐气候性和耐老化性，具有非常好的低温韧性和好的抗热变形性。此外，它们具有优良的流动性和非常好的冲击韧性。特别地，其突出之处在于，它具有几乎与模制材料的加工条件，即熔化温度无关的总的渗透能。

10 因此，本发明的模制材料首先特别适合于制备模制品，特别是制备大尺寸的模制品。特别地，本发明的模制材料适合于制备外部应用的模制品。对此例如是车身部件，特别是在大客车中使用的车身零件。同样可以由本发明的模制材料制备薄膜或纤维。

#### 实施例

15 由累积质量分布测定平均颗粒尺寸和颗粒尺寸分布。平均颗粒尺寸在任何情况下均是颗粒尺寸的平均重量，例如它是根据 W. Scholtan 和 H. Lange, 《胶体-Z》(“Kolloid-Z”)和《Z.-聚合物 250》(Z.-Polymere 250) (1972), 第 782 至 796 页的方法，借助于分析用超离心机测定的。超离心测定法给出试样的颗粒直径的累积质量分布。因此推断出直径与给定尺寸相同或比给定尺寸小的颗粒的重量百分比是多少。平均颗粒直径(也被称为累积质量分布的  $d_{50}$ -值)被定义为颗粒直径，这里 50 重量%颗粒的直径小于该直径(相应于  $d_{50}$ -值)。同样 50 重量%颗粒的直径大于  $d_{50}$ -值。为了表征橡胶颗粒的颗粒尺寸分布的宽度，除  $d_{50}$ -值(平均颗粒直径)外，也可以考虑由累积质量分布获得的  $d_{10}$ -值或  $d_{90}$ -值。因此，按照  $d_{50}$ -值定义累积质量分布的  $d_{10}$ -值或  $d_{90}$ -值，而不同点在于它们是以 10 或 90 重量%的颗粒为基础的。商  $Q = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$  表示颗粒尺寸分布的宽度的数值。

使用下面的组分

A<sup>1)</sup> 商业上可获得的基于双酚 A 的聚碳酸酯，其粘度值为 61.3 毫升/克(在 23°C 下在 0.5 重量%的于二氯甲烷的溶液中测定的)

B<sup>1)</sup> 细分散的接枝聚合物，其是如下制备的，

- $\beta_1$ ) 在搅拌下, 在加入 1 克  $C_{12}-C_{18}$ -石蜡磺酸的钠盐、0.3 克过硫酸钠、0.3 克碳酸氢钠和 0.15 克焦磷酸钠的条件下, 将在 150 克水中的 16 克丙烯酸丁基酯和 0.4 克丙烯酸三环癸烯基酯加热至  $60^\circ\text{C}$ 。在聚合反应开始后 10 分钟, 在 3 小时内加入由 82 克丙烯酸丁基酯和 1.6 克丙烯酸三环癸烯基酯组成的混合物。在单体的加入结束之后继续搅拌 1 小时。所获得的交联丙烯酸丁基酯聚合物乳胶的固体含量是 40 重量%, 平均颗粒尺寸(重均)达 76 纳米, 颗粒尺寸分布窄(商  $Q=0.29$ )。
- $\beta_2$ ) 150 克  $\beta_1$ ) 中获得的聚丙烯酸丁基酯乳胶与 40 克苯乙烯和丙烯腈的混合物(重量比 75:25)和 60 克水混合, 并在进一步加入 0.03 克过硫酸钾和 0.05 克过氧化月桂酰的条件下, 在搅拌下在 4 小时内加热至  $65^\circ\text{C}$ 。在接枝共聚反应结束之后, 在  $95^\circ\text{C}$  下, 借助于氯化钙溶液从该分散液中沉淀出聚合反应产物, 用水洗涤, 并在热空气流中干燥。接枝共聚物的接枝度是 35% 和颗粒尺寸是 91 纳米。
- $B^2$ ) 粗颗粒的接枝共聚物, 其是如下制备的:
- $\beta_3$ ) 在  $60^\circ\text{C}$  下, 在 3 小时内加入 50 克水和 0.1 克过硫酸钾之后, 向 1.5 克由  $\beta_1$ ) 制备的乳胶组成的样品中一方面加入 49 克丙烯酸丁基酯和 1 克丙烯酸三癸烯酯的混合物, 另一方面加入 0.5 克  $C_{12}-C_{18}$ -石蜡磺酸的钠盐于 25 克水中的溶液。接着, 再聚合反应 2 小时。所获得的交联丙烯酸丁基酯聚合物乳胶的固体含量是 40 重量%, 平均颗粒尺寸(乳胶的重均)达 430 纳米, 颗粒尺寸分布窄(商  $Q=0.1$ )。
- $\beta_4$ ) 150 克  $\beta_3$ ) 中获得的乳胶与 20 克苯乙烯和 60 克水混合, 并在进一步加入 0.03 克过硫酸钾和 0.05 克过氧化月桂酰的条件下, 在搅拌下在 3 小时内加热至  $65^\circ\text{C}$ 。然后, 接枝聚合反应中获得的分散液与 20 克由苯乙烯和丙烯腈组成的混合物(重量比 75:25)进一步聚合 4 小时。然后, 在  $95^\circ\text{C}$  下, 借助于氯化钙溶液从该分散液中沉淀

出反应产物，用水洗涤，并在热空气流中干燥。接枝共聚物的接枝度达 35%，乳胶颗粒的平均颗粒尺寸是 510 纳米。

C<sup>1</sup>) 按照例如在《塑料手册》(“Kunststoff - Handbuch”), Vieweg-Daumiller, 第 V 册 (聚苯乙烯), Carl-Hanser-Verlag, 慕尼黑 1969, 第 124 页, 第 12 行等描述的方法, 通过连续的溶液聚合反应, 由苯乙烯和丙烯腈 (重量比 80:20) 制备的共聚物, 其粘度值是 83 毫升/克 (在 23 °C 下, 在 0.5 重量%的二甲基甲酰胺的溶液中测定的)。

D<sup>1</sup>) 由玻璃转化温度  $T_g$  为 -128°C 交联的二甲基硅氧烷 (以总的网络橡胶计 8.3 重量%)、 $T_g$  为 -45°C 的丙烯酸正丁基酯橡胶和基本上由  $T_g$  为 90°C 的甲基丙烯酸甲酯组成的接枝层获得的网络橡胶。玻璃转化温度分别是在 1Hz 的频率和 10°C/分钟的加热速度下, 借助于扭摆测定的。

E<sup>1</sup>) 由 99 重量%的甲基丙烯酸甲酯和 1 重量%的丙烯酸正丁基酯获得的共聚物, 其特征在于重均分子量 ( $M_w$ ) 是 1,800,000 克/摩尔 (根据聚苯乙烯标准, 借助于凝胶渗透色谱法在四氢呋喃中测定的)。

E<sup>2</sup>) 由 99 重量%的甲基丙烯酸甲酯和 1 重量%的丙烯酸正丁基酯获得的共聚物, 其特征在于重均分子量 ( $M_w$ ) 是 1,800,000 克/摩尔 (根据聚苯乙烯标准, 借助于凝胶渗透色谱法在四氢呋喃中测定的)。

共聚物 E 的  $T_g$  值分别是通过 DSC 测定法测定的 (加热速度 10K/分钟, 在加热至 175°C 和冷却至室温之后进行第二循环)。

F<sup>1</sup>) 间苯二酚二苯基磷酸酯 (Resorcinol diphenyl phosphate), 例如来自 Akzo 公司的 Fyroflex<sup>®</sup>

G<sup>1</sup>) 高分子量的脂肪酸基的多组分酯 (例如来自 Henkel 公司的 Loxiol<sup>®</sup>G70s), 其特征是在 80°C 下, 熔体粘度是 110 至 150mPas。

G<sup>2</sup>) 聚四氟乙烯分散液, 例如来自 DuPont 公司的 Teflon<sup>®</sup> 分散液 30N

模制材料的制备

在 250 至 280℃ 下，在双螺杆压出机（Werner 和 Pfleiderer 公司的 ZKS30）中混合表中所列的组分，压出该混合物，冷却压出物并造粒。在 250 至 280℃ 下加工干燥的颗粒，获得标准小棒或 ISO 试验试样。在 240、260、280 和 300℃ 的熔体温度和 80℃ 的模制温度下制备圆盘。

#### 性能特性的试验

借助于维卡软化温度测定试样的抗热变形性。根据 DIN53 460，在 50k/小时的升温速度和 49.05N 的压力下，测定标准小棒的维卡软化温度。

10 根据 DIN53 735，在 260℃ 和 5Kg 的负荷下，测定模制材料的流动性（MVI）。

根据 ISO179 1eA 在 -30℃ 下测定切口冲击强度。

15 根据 DIN53 443，在 -30℃ 下，借助于针入度试验测定总的渗透能量  $W_s$  [Nm]（5 次个别试体的平均值）。也可以定量地评价针入度试验用试体的断裂行为，在脆性断裂（B）和塑性断裂（D）之间产生的差异。因此，数值表示塑性断裂的圆盘的数目。

根据 Unterwriters Laboratories (U194) 的说明，在竖式灼烧度试验中试验阻燃性。在每种情况下，利用尺寸为 127mm × 12.7mm × 1.7mm 的 5 个试样进行该试验。

20 按照下列标准，根据 UL-94 在合适的耐火级别中分类

耐火级别	燃烧时间	总的燃烧时间	燃烧颗粒的滴落
V-0	≤10	≤50	无
V-1	≤30	≤250	无
V-2	≤30	≤250	有，棉绒着火
V--		不能分入上述类别	

模制材料的组分和性能表示在表 1 中。

表 1:

模制材料编号	V1*	V2	1	2	V3	3	V4	4	5
组份 [重量%]									
A <sup>1</sup>	60	60	59,4	58,8	58,8	58,8	67,5	67,5	67,5
B <sup>1</sup>	20	5	4,95	4,9	4,9	4,9	7	5	5
B <sup>2</sup>	-	5	4,95	4,9	4,9	4,9	7	5	5
C <sup>1</sup>	20	20	19,8	19,6	19,6	19,6	7	5	5
D <sup>1</sup>	-	10	9,9	9,8	9,8	9,8	-	4	4
E <sup>1</sup>	-	-	1	2	-	2	-	2	2
E <sup>2</sup>	-	-	-	-	2	-	-	-	-
F <sup>1</sup>	-	-	-	-	-	-	11	11	11
G <sup>1</sup>	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-
G <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5
能量: 维卡特 B [°C]									
	120	121	121	120	118	120	100	101	101
a <sub>k</sub> -30°C [kJ/m <sup>2</sup> ]									
	6	14	14	14	7	13	3,7	9	11
W <sub>s</sub> -30°C [Nm] / 240/80									
	14	40	40	42	21	41	21	36	41
断口									
	1D	5D	5D	5D	2D	5D	1D	3D	4D
W <sub>s</sub> -30°C [Nm] / 260/80									
	33	51	47	41	37	43	32	39	47
断口									
	3D	5D	5D	5D	4D	5D	2D	3D	5D
W <sub>s</sub> -30°C [Nm] / 280/80									
	10	50	42	47	45	46	22	29	41
断口									
	0D	5D	5D	5D	5D	5D	1D	3D	5D
W <sub>s</sub> -30°C [Nm] / 300/80									
	51	11	20	46	34	45			
断口									
	5D	1D	3D	5D	4D	5D			
MVI [ml/10 min]									
	12	13	14	13	12	15	42	39	38
UL-94									
	V--	V--	V--	V--	V--	V--	V-O	V-O	V-O

\*V: 对比实施例

本发明的塑性模制材料在-30°C下具有塑性断裂行为, 这里未观察到与熔化温度有关。本发明的模制材料具有非常好的韧性和好的流动性。