

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 67/02

C08K 7/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00805598.X

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1156534C

[22] 申请日 2000.1.14 [21] 申请号 00805598.X

[30] 优先权

[32] 1999.1.27 [33] DE [31] 19903073.1

[86] 国际申请 PCT/EP2000/000267 2000.1.14

[87] 国际公布 WO2000/044831 德 2000.8.3

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.26

[71] 专利权人 BASF 公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 M·菲舍 M·克诺尔 C·金斯

S·贝茨

审查员 芮定坤

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 郭广迅

权利要求书 2 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 用于汽车内部部件的模塑组合物

[57] 摘要

本发明涉及纤维增强的模塑组合物, 该组合物, 按组分 A 至 F 和可能的组分 G 至 I 的总重量 100wt% 计, 包括 a) 1 至 96.86wt% 的至少一种缩聚物作为组分 A; b) 1 至 12wt% 的至少一种其软质相具有玻璃化温度低于 0°C 和其平均颗粒尺寸 50 至 1000nm 的颗粒接枝共聚物作为组分 B; c) 1 至 12wt% 的至少一种由如下单体制备的共聚物作为组分 C: c1) 按组分 C 计 50 至 90wt% 的至少一种乙烯基芳烃单体作为组分 C1, 和 c2) 按组分 C 计 10 至 50wt% 的丙烯腈和/或甲基丙烯腈作为组分 C2; d) 1 至 20wt% 的纤维作为组分 D; e) 0.01 至 15wt% 的聚碳酸酯作为组分 E; f) 0.01 至 2wt% 的炭黑作为组分 F; g) 0 至 12wt% 的与组分 B 不同的聚合物作为组分 G; h) 0 至 20wt% 的与组分 A 不同的聚酯作为组分 H; i) 0.1 至 10wt% 的常规添加剂, 如 UV 稳定剂、抗氧化剂、润滑剂和脱模剂作为组分 I。 本发

明还涉及由上述模塑材料制备的模塑部件和复合材料以及涉及这些模塑材料、模塑部件和复合物的用途。

1. 一种纤维增强的模塑组合物用于生产用作汽车内部部件的模塑制品的用途,该组合物按组分A至I的总重量100 wt %计,包括

a) 20至75 wt %的至少一种由对苯二甲酸或其形成酯的衍生物与
5 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇或1,2-乙二醇制备的聚酯作为组分A,

b) 1至12 wt %的至少一种其软质相具有玻璃化转变温度低于0℃和平均粒度50至1000 nm的颗粒状接枝共聚物作为组分B,其中组分B的组成如下:

b1) 50至90 wt %的由如下单体构成的颗粒状接枝基质B1:

10 b11) 75至99.9 wt %的丙烯酸C₁-C₁₀烷基酯作为组分B11,

b12) 0.1至10 wt %的至少一种至少具有两个非共轭烯烃双键的多官能单体作为组分B12, 和

b13) 0至24.9 wt %的一种或多种其它可共聚单体作为组分B13,

15 和

b2) 10至50 wt %的由如下单体制备的接枝体B2:

b21) 50至90 wt %的乙烯基芳族单体作为组分B21, 和

b22) 10至50 wt %的丙烯腈和/或甲基丙烯腈作为组分B22,

20 c) 1至12 wt %的至少一种由如下单体制备的共聚物作为组分C:

c1) 50至90 wt %的至少一种乙烯基芳烃单体作为组分C1, 和

c2) 10至50 wt %的丙烯腈和/或甲基丙烯腈作为组分C2, 在每一情况下都按C计,

25 d) 1至20 wt %的纤维作为组分D,

e) 0.01至15 wt %的聚碳酸酯作为组分E,

f) 0.01至2 wt %的炭黑作为组分F,

g) 0至12 wt %的与组分B不同的聚合物作为组分G,

h) 0至20 wt %的与组分A不同的聚酯作为组分H,

30 i) 0.1至10 wt %的常规添加剂作为组分I.

2. 按照权利要求1的模塑组合物的用途,其中组分A的组成如下:

a1) 60至100 wt %的聚对苯二甲酸丁二醇酯, 和

a2) 0 至 40 wt % 的另一种聚酯。

3. 按照权利要求 1 的模塑组合物的用途, 其中组分 E 的聚碳酸酯具有流动性 (MVR 300℃/1.2 kP cm³/10min ISO 1133) 9 至 100。

4. 按照权利要求 1 的模塑组合物的用途, 其中组分 B 的接枝共聚物不含丁二烯衍生物或不含异戊二烯衍生物或这种两种衍生物都不含。

5. 按照权利要求 1 的模塑组合物的用途, 其中组分 B 由 10 至 90 wt % 具有平均粒度 50 至 200 nm 的小颗粒接枝共聚物和 10 至 90 wt % 具有平均粒度 250 至 1000 nm 的大颗粒接枝共聚物组成。

10 6. 按照权利要求 1-5 任一项的模塑组合物的用途, 其中所述组分 I 选自 UV 稳定剂、抗氧化剂、润滑剂和脱模剂。

7. 一种用于汽车内部部件模塑制品, 该制品是由权利要求 1 的模塑组合物制成。

用于汽车内部部件的模塑组合物

- 5 本发明涉及纤维增强模塑组合物、由其制备的模塑制品和组合物，并涉及该模塑组合物、模塑制品和复合物的用途。

由特别用于汽车内部部件的聚合物材料制备的模塑制品首先必须满足对其机械性能、表面性能、老化性能和气味性能的高要求。目前使用各种聚合物材料生产用于汽车内部部件的模塑制品。

- 10 使用的一种材料为玻璃纤维增强的 ABS/PC (由丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物和聚碳酸酯制备的聚合物共混物)。然而，这种材料具有不足的耐 UV 性、流动性能差、热老化性能 (热老化的韧性和断裂伸长) 差、不利的表面性能、特别是泡沫粘结性、不良泡沫粘结性能和玻璃纤维外迁，且特别具有不良气味性能。例如，对于本发明，
15 气味性能涉及在贮存给定时间后在特定温度和湿度条件下释放出具有可检测气味的挥发性成份的材料的发展趋势。

使用的另一种材料是玻璃纤维增强、冲击改性的 SMA (苯乙烯-马来酸酐共聚物)。SMA 同样具有不足表面性能、差的耐热性能，以及特别是不利的耐热性和不良气味性能。

- 20 认为可用于生产汽车内部部件的另一材料为 PPE/HIPS GF (由聚亚苯醚和高冲击聚苯乙烯及玻璃纤维制备的聚合物共混物)。此材料同样具有差的流动性、差的表面性能、特别是玻璃纤维外移，导致表面粗糙、耐 UV 性差、不良热老化性能和最终的不良气味性能。

- 25 适合用于汽车内部部件的另一材料为 PP/矿物/EPDM。这是一种由聚丙烯、矿物填料和乙烯-丙烯-二烯烃三元聚合物组成的聚合物共混物。该材料同样具有小的刚性、差的泡沫粘结和差的可涂布性能。

- 除了矿物增强上述材料 PP 外，上述材料也具有不良耐热性，表现为低 Vicat B 软化点 (Vicat B < 130℃)。然而，对于使用的这些材料良好的耐热性和耐热老化性能是必须的，原因是在汽车内部温度会升得很高，特别是在阳光照射下。
30

DE 41 23 041A1 涉及一种热塑性模塑组合物，该组合物除了其它组分外，包括作为主组分的 40 至 90 重量份数的热塑性芳族聚碳酸

酯。

DE 44 36 776 A1 涉及一种具有 50 至 95wt% 的热塑性芳族聚碳酸酯作为主组分的热塑性聚碳酸酯模塑组合物。

5 CA-JP 03-263453 涉及一种钢纤维增强的基本上由聚碳酸酯和聚对苯二甲酸亚丁基酯组成的耐溶剂热塑性模塑组合物。

10 本发明的目的是提供适合生产用于汽车内部部件的模塑制品的模塑组合物，这些模塑组合物具有与其机械、光学和传感性能相关的各种有利性能，特别是具有非常良好的耐热和耐热老化性能以及良好的发射性能和/或气味性能。此外，该模塑组合物应具有尽可能低的密度。该低密度对于在汽车中节约燃料特别有利。还需要在模塑组合物表面进行激光标记，特别是激光刻字。这样可将表面按技术简单和高精确方式设计。此外，这些模塑组合物应具有尽可能低的挥发组分散发，因此这些新颖模塑组合物可用于生产耐热的优选具有金属化表面且特别适用于汽车前灯的模塑制品。由该新颖模塑组合物制备的表
15 面应具有与泡沫良好的粘结力。

我们已发现，此目的通过一种纤维增强的模塑组合物实现，该组合物，按组分 A 至 F 和任选组分 G 至 I 的总重量 100 wt% 计，包括

- a) 1 至 96.86 wt% 的至少一种缩聚物作为组分 A，
- b) 1 至 12 wt% 的至少一种具有软质相玻璃化温度低于 0℃ 和平均粒度 50 至 1000 nm 的颗粒接枝共聚物作为组分 B，
20
- c) 1 至 12 wt% 的至少一种由如下单体制备的共聚物作为组分 C:
 - c1) 50 至 90 wt% 的至少一种乙烯基芳烃单体作为组分 C1，和
 - 25 c2) 10 至 50 wt% 的丙烯腈和/或甲基丙烯腈作为组分 C2，在每一情况下都按 C 计，
 - d) 1 至 20 wt% 的纤维作为组分 D，
 - e) 0.01 至 15 wt% 的聚碳酸酯作为组分 E，
 - f) 0.01 至 2 wt% 的炭黑作为组分 F，
 - 30 g) 0 至 12 wt% 的与组分 B 不同的聚合物作为组分 G，
 - h) 0 至 20 wt% 的与组分 A 不同的聚酯作为组分 H，
 - I) 0.1 至 10 wt% 的常规添加剂，如 UV 稳定剂、颜料、抗氧

化剂、润滑剂和脱模剂作为组分 I。

按发明的模塑组合物中的组分 A 为使模塑组合物补充至 100 wt % 的其它组分，即作为模塑组合物的这种组分含量最多为 96.86 wt %，优选 20 至 75wt%，特别优选 30 至 60 wt % 的优选可熔化的缩聚物，该缩聚物优选不为聚碳酸酯，优选聚酯，特别优选芳族聚酯。在
5 本發明模塑組合物中存在的縮聚物是本身已知的。

组分 A 优选具有粘度 90 至 160，特别优选 100 至 140。

聚酯可优选通过对苯二甲酸、其酯或其它形成酯的衍生物与 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇或 1,2-乙二醇按本身已知的方式反应制
10 备。

可将至多 20 mol % 的对苯二甲酸用其它二羧酸代替。这里仅作为例子可提及萘二甲酸、间苯二甲酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二碳二酸和环己二酸，这些羧酸的混合物和其成酯衍生物。

也可将至多 20 mol % 的二羟基化合物 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇
15 或 1,2-乙二醇用其它二羟基化合物如 1,6-己二醇、1,4-己二醇、1,4-环己二醇、1,4-二(羟甲基)环己烷、双酚 A、新戊二醇、这些二醇的混合物或其成酯衍生物代替。

其它优选的芳族聚酯是聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT)，特别是对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)，它们仅由对苯二甲酸与相应的二醇 1,2-乙
20 二醇、1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇形成。使用的所有或部分芳族聚酯可为回收的聚酯材料，如由瓶子材料或由生产瓶子的废弃物得到的 PET 磨料。

在特别优选的实施方案中，组分 A 的组成如下：

a1) 60 至 100 wt%，优选 80 至 100 wt%，特别优选 90 至 100
25 wt % 的聚对苯二甲酸丁二醇酯，和

a2) 0 至 40 wt%，优选 0 至 20 wt%，特别优选 0 至 10 wt % 的另一种缩聚物。

在本发明的另一实施方案中，该模塑组合物不包含 PET。此外，优选的是其中组分 A 无 PET 的模塑组合物。

30 本發明模塑組合物包含 1 至 50 wt%，优选 1.5 至 15 wt%，特别优选 3 至 10 wt%，特别是 3 至 8 wt % 的至少一种具有软质相玻璃化温度低于 0℃ 和平均粒度 50 至 1000 nm 的颗粒接枝共聚物作为组

分 B.

组分 B 优选为由如下物质制备的接枝共聚物:

b1) 50 至 90 wt% 的具有玻璃化温度低于 0℃ 的颗粒接枝基质 B1, 和

5 b2) 10 至 50 wt% 的由如下单体制备的接枝体 B2:

b21) 50 至 90 wt% 的乙烯基芳族单体, 作为组分 B21 和

b22) 10 至 50 wt% 的丙烯腈和/或甲基丙烯腈作为组分 B22.

10 颗粒接枝基 B1 可由 70 至 100 wt% 的共轭 C_1-C_{10} 二烯烃, 或者优选丙烯酸 C_1-C_{10} 烷基酯和 0 至 30 wt% 的具有两个非共轭烯烃双键的双官能单体两者组成。这类接枝基例如在 ABS 聚合物或 MBS 聚合物中用作组分 B.

在本发明的优选实施方案中, 接枝基 B1 由如下单体构成:

b11) 75 至 99.9 wt% 的丙烯酸 C_1-C_{10} 烷基酯作为组分 B11.

15 b12) 0.1 至 10 wt% 的至少一种具有两个非共轭烯烃双键的多官能单体作为组分 B12, 和

b13) 0 至 24.9 wt% 的一种或多种其它可共聚单体作为组分 B13.

20 接枝基 B1 为玻璃化温度优选低于 -20℃, 特别优选低于 -30℃ 的弹性体。

用于制备弹性体的主单体 B11 为在醇中具有 1 至 10 个碳原子, 特别是 4 至 8 个碳原子的丙烯酸酯。特别优选的单体 B11 是丙烯酸异丁酯和正丁酯, 以及丙烯酸 (2-乙基己基) 酯, 其中特别优选丙烯酸丁酯。

25 除了丙烯酸酯外, 使用的交联单体 B12 为 0.1 至 10 wt%, 优选 0.1 至 5wt%, 特别优选 1 至 4 wt% 的具有至少两个非共轭烯属双键的多官能单体。例如为二乙烯基苯、富马酸二烯丙基酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、氰尿酸三烯丙基酯、异氰尿酸三烯丙基酯、丙烯酸三环癸烯酯和丙烯酸二氢双环戊二烯基酯, 其中后两个是特别优选的。

30 除了单体 B11 和 B12 外, 接枝基 B1 的构建也可有至多 24.9 wt%, 优选至多 20 wt% 的其它可共聚单体, 优选 1,3-丁二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈和甲基丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯, 或

这些单体的混合物参与。在特别优选的实施方案中，在接枝基 B1 中不存在 1,3-丁二烯，接枝基 B1 特别仅由组分 B11 和 B12 组成。

接枝到接枝基 B1 上的接枝体 B2 由如下单体构成：

5 b21) 50 至 90 wt%，优选 60 至 90 wt%，特别优选 65 至 80 wt % 的乙烯基芳族单体作为 B21，和

 b22) 10 至 50 wt%，优选 10 至 40 wt%，特别优选 20 至 35 wt % 的丙烯腈或甲基丙烯腈或其混合物作为 B22。

 乙烯基芳族单体的例子是未取代的苯乙烯和取代苯乙烯如 α -甲基苯乙烯、对-氯苯乙烯和对-氯- α -甲基苯乙烯。优选未取代苯乙烯和 α -甲基苯乙烯，特别是未取代苯乙烯。

 在本发明的一个实施方案中，组分 B 的平均粒度为 50 至 200 nm，优选 55 至 150 nm。

 在本发明的另一实施方案中，组分 B 的平均粒度为 200 至 1000 nm，优选 400 至 550 nm。

15 在本发明的一个特别优选实施方案中，组分 B 具有双模态粒度分布，其中组分 B 由 10 至 90 wt%、优选 30 至 90 wt%、特别优选 50 至 75 wt% 具有平均粒度 50 至 200nm、优选 55 至 150 nm 的细颗粒接枝共聚物，和 10 至 90 wt%、优选 10 至 70 wt%、特别优选 25 至 50 wt 具有平均粒度 250 至 1000nm、优选 400 至 550 nm 的粗颗粒接枝共聚物组成。

 平均粒度或粒度分布按积分质量分布测定的大小给出。本发明中的平均粒度在所有情况下都为颗粒的重量平均值。如这些测定基于 W. Scholtan 和 H. Lange, Kolloid-Z und Z. -Polymere 250 (1972), p 782-792 的超速离心机的分析方法。超速离心机测量得到样品颗粒直径的积分质量分布。由此可推导出多少重量百分比的颗粒具有与一特定尺寸相同或比该尺寸小的直径。平均颗粒直径，又称为积分质量分布 d_{50} 值，这里定义为 50 wt% 颗粒直径比相应于 d_{50} 的的颗粒直径小。同样地，50 wt% 的颗粒直径比 d_{50} 大。为描述橡胶颗粒的粒度分布的宽度，将通过积分质量分布给出的 d_{10} 和 d_{90} 与 d_{50} （中值颗粒直径）一起使用。积分质量分布 d_{10} 和 d_{90} 按类似于 d_{50} 定义，其区别在于它们分别基于 10 至 90 wt% 的颗粒。商

$$\frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} = Q$$

为粒度分布的宽度的指数。可用作本发明组分 A 的乳液聚合物 A 优选具有 Q 低于 0.5，特别是低于 0.35。

- 5 接枝共聚物 B 通常具有一层或多层，即为由核和一个或多个壳组成的聚合物。该聚合物由一个基础(接枝核)B₁和接枝到其上的一层或多层 B2 (接枝体)(称为接枝体或接枝壳)组成。

通过接枝一次或多次，可将一个或多个接枝壳接到橡胶颗粒上，其中各接枝壳可具有不同的组成。除了要接枝的单体外，还可在其上
10 接枝多官能交联单体或含活性基团的单体(参见例如 EP-A 0 230 282、DE-A 36 01 419、EP-A 0 269 861)。

在本发明的一个实施方案中，将具有玻璃化温度低于 0℃ 的交联丙烯酸酯聚合物用作接枝基 B₁。交联丙烯酸酯聚合物应优选具有低于 -20℃，特别是低于 -30℃ 的玻璃化温度。

- 15 通常，接枝聚合物的结构也可具有两层或多层壳，其中至少一个内层壳应具有玻璃化温度低于 0℃，最外层应具有玻璃化温度高于 23℃。

在优选的实施方案中，接枝基体 B2 由至少一个接枝壳组成。这些的最外层接枝壳具有玻璃化温度高于 30℃，其中由接枝基体 B2 形
20 成的聚合物最好具有玻璃化温度高于 80℃。

接枝共聚物 B 的合适制备方法为乳液、溶液、本体和悬浮聚合。接枝共聚物 B 优选在温度 20 至 90℃ 下使用水溶性和/或油溶性引发剂如过二硫酸盐(Peroxodisulfat)或过氧化苯甲酰(Benzylperoxid)或借助氧化还原引发剂通过自由基乳液聚合制备。氧化还原引发剂也
25 适合用于在低于 20℃ 下聚合。

合适的乳液聚合法描述于 DE-A-28 26 925、DE-A-31 49 358 和 DE-C-12 60 135 中。

接枝壳的形成优选在乳液聚合法中进行，如在 DE-A-32 27 555、31 49 357、DE-A-31 49 358 和 34 14 118 中的描述。根据本
30 发明具体设定的粒度 50 至 1000 nm 优选按 DE-C-12 60 135 和 DE-A-28

26 925 及 Applied Polymer Science, Vol. 9 (1965), p 2929 中描述的方法进行。例如在 DE-A-28 26 925 和 US 5, 196, 480 中已知使用不同粒度的聚合物。

5 本发明模塑组合物包括 1 至 50 wt%、优选 7.5 至 20 wt%、特别优选 10 至 18 wt% 的由如下单体构成的共聚物作为组分 C:

c1) 75 至 90 wt%、优选 77 至 90 wt%、特别优选 81 至 80 wt% 的至少一种乙烯基芳烃单体作为组分 C1, 和

c2) 10 至 25 wt%、优选 10 至 23 wt%、特别优选 10 至 19 wt%, 特别是 15 至 19 wt% 的丙烯腈和/或甲基丙烯腈作为组分 C2。

10 合适的乙烯基芳族单体为上述单体 C1 和上述作为接枝基 B2 的乙烯基芳族单体。组分 C 优选为上述作为接枝基 B2 的无定形聚合物。按本发明优选实施方案, 苯乙烯和/或 α -甲基苯乙烯与丙烯腈的共聚物用作组分 C。其中丙烯腈在这些组分 C 的共聚物中含量不高于 25 wt%, 通常为 10 至 25 wt%, 优选 10 至 22 wt%, 特别优选 10 至 19%, 特别是 15 至 19 wt%。组分 C 还包括在接枝共聚制备组分 B 期间形成的游离的未接枝苯乙烯-丙烯腈共聚物。根据在接枝共聚制备接枝共聚物 A 中选取的条件, 可在接枝共聚期间就形成足够比例的组分 C。然而通常必须将在接枝共聚期间获得的产品与另外的并且是单独制备的组分 C 掺混。

20 这种另外并且单独制备的组分 C 优选为苯乙烯-丙烯腈共聚物、 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物或 α -甲基苯乙烯-苯乙烯-丙烯腈三元聚合物。重要的是丙烯腈在共聚物 C 中的含量不超过 25 wt%, 特别为不超过 19 wt%。该共聚物可各自或以混合物形式用作组分 C, 因此本发明模塑组合物的另外并且单独制备的组分 C 可为例如苯乙烯-丙烯腈共聚物 (PSAN) 与 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物的混合物。组分 C 的不同共聚物的丙烯腈含量也可以不同。然而, 组分 C 优选仅由具有不同丙烯腈含量的一种或多种苯乙烯-丙烯腈共聚物组成。在特别优选的实施方案中, 组分 C 仅由一种苯乙烯-丙烯腈共聚物组成。

30 本发明模塑组合物包括 1 至 20 wt%、优选 5 至 18 wt%、特别优选 10 至 18 wt%、特别是 10 至 15 wt% 的纤维作为组分 D。这些纤维通常可以商购。

在模塑组合物中这些纤维的平均长度通常为 0.1 至 0.5 mm, 优

选 0.1 至 0.4 mm, 并且其直径通常为 6 至 20 μm 。优选玻璃纤维和矿物纤维, 特别是玻璃纤维, 优选由 E 玻璃构成的纤维。为获得更好的粘结性, 可将这些纤维用有机硅烷、环氧硅烷或其它聚合物涂料涂布。

- 5 按模塑组合物计本发明组合物包括 0.01 至 15 wt%、优选 0.1 至 12 wt%、特别优选 4 至 10 wt% 的聚碳酸酯作为组分 E。合适的聚碳酸酯为本领域熟练技术人员已知的所有聚碳酸酯, 特别合适的是可熔化的那些。为此, 参考 Polymer Chemistry, an Introduction, 2nd Edition, Malcolm P. Stevens, Oxford University Press, 1990, 10 p 400-403, 和 Principles of Polymerisation, 2nd Edition, George Odian, Wiley Interscience Publication John Wiley & Sons, 1981, p 146-149。特别合适的聚碳酸酯具有高可流动性, 优选在 300 $^{\circ}\text{C}$ 和 1.2 kg 下 $\text{MVR} > 9$, 优选 > 15 , 特别优选 > 20 , 对此优选的组分 E 具有 MVR 不超过 100, 优选 90, 特别优选 50。特别优选的组分 E 15 为购自 General Electric Plastic 公司的 Lexan 121 R。此外使用回收的 PC 材料 (工业或消费后回收的材料) 已证明是特别合适的, 原因在于它特别容易加工。

- 按模塑组合物计本发明组合物还包括 0.01 至 2 wt%, 优选 0.1 至 0.5 wt%, 特别优选 0.1 至 0.3 wt% 的炭黑作为组分 F。根据本 20 发明, 本领域熟练技术人员已知的任何炭黑都适合作为组分 F。特别优选乙炔黑或通过低于所需量的空气下燃烧沥青、焦油、萘, 或富烃的天然气或石油残油, 或接着快速冷却燃烧的气体生产的炭黑。通过调节其炭黑含量可获得具有高对比度的可激光标记性、特别是可书写性的本发明模塑组合物。

- 25 本发明模塑组合物可包括 0 至 12 wt%、优选 0 至 10 wt%、特别优选 4 至 8 wt% 的不同于 B, 优选可与组分 A 和/或 C 均匀混合或存在于其中的可分散聚合物作为组分 G。优选可使用常规 (接枝) 橡胶, 如乙烯-乙酸乙烯酯橡胶、硅橡胶、聚醚橡胶、氢化二烯烃橡胶、Pdyalkenamer-kautschuke、丙烯酸酯橡胶、乙烯-丙烯橡胶、乙烯- 30 丙烯-二烯烃橡胶或丁基橡胶、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯 (MBS) 橡胶、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯-苯乙烯橡胶, 优选其中可与由组分 A、B 和 C 形成的混合相混溶或可分散于其中的那些。优选丙烯酸

酯橡胶、乙烯-丙烯(EP)橡胶和乙烯-丙烯-二烯烃(EPDM)橡胶,特别是接枝共聚物。此外还可以使用与由组分B和C形成的混合相混溶或相容的聚合物或共聚物,如聚丙烯酸酯,聚甲基丙烯酸酯,特别是PMMA,聚亚苯醚或间规聚苯乙烯。还可以使用通过共价键与聚酯(组分A)连接的反应性橡胶,如用酸酐(例如马来酸酐)或用环氧化合物(如甲基丙烯酸缩水甘油酯)接枝的颗粒丙烯酸酯橡胶和/或聚烯烃橡胶。此外,还可以使用存在于由组分B和/或C形成的无定形相与由组分A形成的结晶或半结晶相之间的边界处,并由此改进两相之间的粘结力的一种或多种聚合物或共聚物。这类聚合物的例子是由PBT和PSAN制备的接枝共聚物和嵌段共聚物,如由至少一个具有 $M_w > 1000$ 的PBT链段和至少一个PSAN链段或可与具有 $M_w > 1000$ 的PSAN相容/混溶的链段构成的嵌段共聚物或多嵌段共聚物。

按模塑组合物总重量计本发明模塑组合物还包括0至20 wt%、优选0至15 wt%、特别优选0至10 wt%的不同于组分A的聚酯作为组分H。按组分H计,组分H的聚酯具有至少50 wt%、优选至少70 wt%、特别优选100 wt%的聚对苯二甲酸乙二醇酯。优选的组分H的其它聚酯为上面定义的芳族聚酯。使用的PET可直接由合成制得或可为优选由PET瓶再研磨制得的回收PET料形式。使用回收的PET料是有吸引力的,原因在于首先从成本上考虑,其次回收的PET料具有改进模塑组合物的韧性的效果。因此,本发明用于组分H的PET优选包括至少50wt%,优选至少80 wt%,特别优选100 wt%的PET回收料。

本发明模塑组合物包括0.1至10 wt%的常规添加剂作为组分I。这类添加剂的例子是:改进热稳定性、提高光稳定性、提高耐水解和耐化学性的UV稳定剂、酯基转移稳定剂、氧化延迟剂、润滑剂、脱模剂、染料、颜料、着色剂、成核剂、抗静电剂、抗氧剂、稳定剂,防止热分解的试剂,特别是可用于生产模制品及部件的润滑剂。这些附加添加剂可在任一制备阶段加入,但优选较早加入,以尽早利用添加剂的稳定作用(或其它的特殊作用)。热稳定剂或氧化延迟剂通常为衍生自元素周期表I族的金属(例如Li、Na、K或Cu)的金属卤化物(氯化物、溴化物或碘化物)。

合适的稳定剂通常为受阻酚,或维生素E或类似结构的化合物。

HALS 稳定剂（受阻胺光稳定剂），二苯甲酮、间苯二酚、水杨酸酯、苯并三唑和其它化合物也是合适的（如 Irganox®, Tinuvin®, 如 Tinuvin® 770（HALS 吸收剂，双（2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基）癸二酸酯）或 Tinuvin® P（UV 吸收剂-（2H-苯并三唑-2-基）-4-甲基苯酚），Topanol®）。通常使用的这些稳定剂的量为至多 2 wt%（按整个混合物计）。

合适的酯基转移稳定剂的例子是有机亚膦酸酯（Phosphonite），如四-（2, 4-二叔丁基苯基）-双亚苯基二亚膦酸酯（Ciba Geigy AG 的 Irgaphos® PEPQ）和磷酸一锌盐（单-或二水合物）。这些酯基稳定剂可以粉末形式或 PBT 母料形式存在。

合适的润滑剂和脱模剂是硬脂酸、硬脂醇、硬脂酸酯和一般性高级脂肪酸，这些脂肪酸的衍生物和具有 12 至 30 个碳原子的相应脂肪酸混合物。这些添加剂的量为 0.05 至 1 wt%。

其它可能的添加剂为硅油、低聚异丁烯和类似物质。其用量通常为 0.05 至 5 wt%。同样可使用颜料、染料、色彩增亮剂，如群青、酞菁、二氧化钛、硫化镉，茚四羧酸的衍生物。

按整个模塑组合物计，通常使用 0.01 至 5 wt% 的加工助剂和稳定剂，如 UV 稳定剂、润滑剂和抗静电剂。

按整个模塑组合物计，还可以使用至多 5 wt% 的成核剂，如滑石、氯化钙、苯基次膦酸钠、氧化铝或细颗粒聚四氟乙烯。按模塑组合物计，加入至多 5 wt% 的增塑剂，如邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二苄基酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、烃油、N-正丁基苯磺酰胺，邻-或对-甲苯乙基磺酰胺是有利的。按模塑组合物计还可以加入至多 5 wt% 的着色剂如染料或颜料。

本发明模塑组合物优选还包括具有不含丁二烯衍生物或不含异戊二烯衍生物或这种两种衍生物都不含的共聚物的组分 G。

在本发明模塑组合物的另一实施方案中，用于模塑组合物中的接枝共聚物优选都不含丁二烯衍生物或异戊二烯衍生物，或该两种衍生物。

另一优选的本发明模塑组合物不含丁二烯衍生物或异戊二烯衍生物，或这两种衍生物。

优选的衍生物是丁二烯和异戊二烯。

组分 A 至 I 可按任何已知的方式用任何已知的方法进行混合。这些组分可按其本身混合或以组分中的一种成份与其它组分的一种或多种成份的混合物形式混合。例如，可将组分 B 与组分 C 中的部分或所有成份预混，然后与其它组分混合。若组分 B 和 C 是通过例如乳液聚合制备的，则可以将所得聚合物分散体相互混合，然后使聚合物一起沉淀，并将该聚合物混合物加工。然而，对于要掺混的组分 B 和 C，通过将组分 B 和 C 预先从在聚合期间获得的溶液或水分散体中分离出来。本发明的热塑性模塑组合物例如可通过如下方法制备：将组分 A 与各组分 B 和 C 或与这些组分的混合物混合，并任选与其它组分混合，在挤出机中熔化，然后将纤维经入口加入挤出机中。

在混合装置中加工前，可将组分 E 与模塑组合物的其它组分通过“冷进料法”，即在低于组分的熔点下混合。然而，为将组分 E 加入模塑组合物中，优选将其通过“热进料法”，即以熔融体形式加到模塑组合物的其它组分中。根据本发明，“热进料法”优选在 250 至 280℃，特别优选在 260 至 270℃ 下进行。

在本发明方法的另一实施方案中，有利的是，除了这些组分外，将组分 D 用“热进料法”加到模塑组合物的其它组分中。

根据本发明，已证明除了其它组分外，使用“热进料法”可在不预先相互混合下将组分 D 和 E 相互独立地加到模塑组合物中。

本发明可按已知的热塑性加工方法将模塑组合物加工成模制品。这些模塑制品特别可通过热成型、挤出、注塑、压延、吹塑、压塑、加压烧结，深冲或烧结，优选通过注塑法生产。可由本发明模塑组合物生产的模塑制品同样是本发明的主题。

由本发明模塑组合物生产的模塑制品仅具有低程度的散发具有可检测气味的挥发性组分。该聚合物材料的气味性能通过 DIN 50011/PV 3900 评估，且适合评估汽车内部部件。按此标准的气味试验的结果通常好于等级 5，优选好于等级 4.5，特别优选好于等级 4。按照 PV3341 标准从模塑制品中散发的碳通常为 < 50 µg/g，优选 < 40 µg/g，特别优选 < 35 µg/g。低限优选为 20 µg/g。

这些发明模塑制品还具有好的耐热性。Vicat B 软化点通常 > 130℃，优选 > 135℃，特别优选 > 138℃。Vicat B 软化点的上限优选

为 160℃。

这些发明模塑制品还具有良好的热老化性能。例如，该发明模塑制品按照 ISO 179/1 eU 在 130℃ 下热老化 1000 小时后的冲击强度通常 > 25 kJ/m²，优选 > 30 kJ/m²。该发明模塑制品在 130℃ 下热老化 1000 小时后的断裂伸长通常 > 1.5%，优选 > 2%，特别优选大于 2.5%。按照 ISO 179/1 eU 在 120℃ 下热老化 1000 小时后的冲击强度，与热老化前的值相比，降低 < 30%，优选 < 10%。已成功地证明按照 DIN 53457 在 130℃ 下热老化 1000 小时后的断裂伸长 > 2.5%，但不超过 5%。

该发明模塑制品还具有良好的机械性能。例如，其弹性模量通常 > 3000 Mpa，优选 > 4500 Mpa，但优选不超过 10,000 Mpa，其屈服应力通常 > 80 Mpa，优选 > 85 Mpa，但优选不超过 120 MPa，其冲击强度（按照 ISO 179/1 eU）通常 > 45 kJ/m²，优选 > 48 kJ/m²，其在未进行热老化前的冲击强度（按照 ISO 179/1 eU）通常 > 6 kJ/m²，但总低于 75 kJ/m²，其 HDT B（按照 ISO 75，方法 B 测量）通常 > 190℃，优选 > 200℃，但不超过 230℃，其可流动性，表示为 MVR（熔体-体积比，按照 ISO 1133，275℃/2.16 kp 施加力）> 10 cm³/10 min，优选 > 14 cm³/10 min，但不超过 30 cm³/10 min。对于该发明模塑组合物优选在 20 至 60% 压缩应变下的压缩强度（按照 DIN 53577）为 20 至 100 kPa。

即使在 130℃ 下热老化 1000 h 后，该发明模塑制品在 -30℃ 下的穿透试验（2 至 3 mm 的板直径，按照 ISO 6603/2）中未出现任何破裂。

此外，根据本发明，模塑组合物的比重为 1.2 至 1.4，优选 1.25 至 1.35，特别优选 1.28 至 1.33。

该新发明塑组合物的高耐热性、良好耐热老化性、良好机械性能和良好表面性能使其适合于包含这些模塑组合物的各种模塑制品。仅作为例子，可提及：照相机外壳、移动电话外壳、双目镜的管部分、蒸汽排汽罩的蒸汽导管、高压蒸锅的部件、热空气烤炉的外壳和泵外壳。

上述性能使该发明模塑制品特别适合用于汽车中。

特别由该发明模塑组合物生产的发明模制品的例子是部件，如灯

开关外壳、灯外壳、中央电系统外壳、多点连接器、插头连接器、ABS控制外壳和识别板支撑体，以及顶部行李架。

该发明模塑制品的良好散发性能使其特别适合用于汽车内部部件中。因此由该发明模塑组合物生产的发明模塑制品优选为防护罩、
5 贮存分隔间、仪表板支撑体、门板（Türbrüstungen）、中心支架的部件，以及用于收音机和空调系统的固位元件，用于中心支架的外壳，收音机、空调系统和烟灰缸外壳，中心支架的延长部分，Stautaschen，司机车门和乘客车门的贮存区域，中心支架的贮存区域，司机和乘客座椅的部件，如座椅罩，除雾器导管，内镜外壳，遮
10 阳元件如遮阳支架，仪器罩和保护围绕物，仪器插座，转向柱的上下外壳，导风筒，鼓风机和用于个人空气流通装置的接管和除雾器导管，门侧面外罩，膝盖区域中的外罩，空气出口喷嘴，除雾器口，开关和柄，以及空气过滤器导管和换气导管，特别是它们的增强部件，这些应用仅是在汽车内部部件中的可能应用的例子。该发明模塑制品
15 特别优选是可激光标记的。

模塑制品优选用于外部车身部件，特别是挡泥板、后挡板、侧嵌板、保险杠、嵌板、识别板支撑体、仪表板、遮阳顶、遮阳顶支架，以及冲击保护器和它们的部件。

可提及的模塑制品不限于汽车方面的其它应用是船壳、割草机外壳、
20 花园家具、摩托车部件、照相机外壳、移动电话外壳、双目镜的管部分、蒸汽排汽罩的蒸汽导管、高压蒸锅的部件、热空气烤炉的外壳和泵外壳。

已证明该模塑组合物特别使用于模塑制品如插座连接器和外壳部件，特别是用于大型车辆的电子仪器、尤其是用于ABS/ASR的电子
25 仪器、用于ESP的传输系统、用于座椅、用于反射镜马达、用于窗户升降器马达、用于可伸缩车顶、用于气囊触发、用于乘客包间安全、用于加速传感器和点火电子装置的插座连接器和外壳部件，以及用于检测座椅占用的电子仪器中模塑制品。该发明组合物的其它优选应用加锁系统外壳、自动继电器和电刷外壳的外罩，以及用于加锁外壳。

30 可由该发明组合物生产的另外的优选模塑制品是气体计量器外壳，风导向装置，伺服马达外壳，其中这些伺服马达优选用于汽车构造中，动力钻孔机部件，烘箱部件，特别是绝热烘箱部件，如旋钮和

烘箱把手, 屏风电刷部件, 特别是电刷叶片定位器, 扰流片, 用于汽车反射镜的反射镜支撑板, 以及用于洗衣机控制系统的外壳。

5 这些发明模塑组合物还适合用于家庭内, 优选厨房内的其它模塑制品。这些模塑制品包括面包-烘焙机、烤面包炉、餐桌烧烤架、厨房机械、电开罐器和压汁机。在这些产品中, 优选为由该发明组合物生产的开关、外壳、把手和盖。这些发明模塑组合物还可用于灶炉中的模塑制品, 在灶炉中特别优选的是灶炉把手、灶炉旋钮和开关。

10 这些发明模塑组合物还可用于满足美国联邦药品管理局(Federal Drug Administration)或其它国家的相应国家机关的要求的模塑制品。在此方面, 特别优选的是药品包装和药品的成捆包装。

该发明组合物还可用于食品包装方面。优选的模塑制品是例如由该发明模塑组合物制备的箱子、罐、餐具和其它容器类型。

15 当考虑该新颖模塑组合物的用途时, 应特别强调其与食品接触中的安全性和其耐脂肪和液体的性能, 特别有利的是用作家用设备的部件。

20 已证明使用上面定义模塑组合物在生产高耐热模塑制品中特别成功。这类特殊模塑制品是用于前灯区域的前灯部件, 其中当前灯壳时温度可超过 100℃, 优选 110℃, 特别优选 130℃, 但不超过 200℃。这类部件可以是玻璃纤维增强的或玻璃纤维非增强的。

25 使用该发明模塑组合物的优点特别在于在这类具有反射的金属化表面的前灯部件中不会出现表面无光泽。使用该发明模塑组合物的结果是, 甚至前灯长时间运行后也不会在传输光的前灯透明区域存在沉积物, 并且保持这些模塑制品的金属化表面的反射性能。该发明模塑组合物也可用于生产其它前灯部件。这些前灯部件特别包括前灯外壳、前灯支架、前灯固位器和头灯导向装置, 优选前灯支架。

该发明模塑组合物的其它优点, 如低循环时间、在注塑期间不形成模具沉积物和优良的金属化表面性能也得以保持。

30 特别地, 当将模塑制品加热至 100 - 200℃、优选 110 - 180℃, 特别优选 130 - 170℃时, 不会出现金属化表面模糊, 因此可获得具有长时间延续反射性能的金属化表面的模塑制品。

已证明使用该发明模塑组合物在生产大表面积模塑制品中特别

成功, 该模塑制品相对于其表面区域相当薄, 因此要求优良的脱模性能。这类特别大表面积的模塑制品是遮阳顶横杆、外车身部件、空气入口格子、仪表盘如仪表盘支撑物、保护罩、空气导管、连接部件, 特别是用于中心支架的连接部件, 如手套分隔间的部件, 以及转速计

5 的保护围绕物。

本发明进一步提供一种包括发明模塑制品和缩聚物泡沫的复合物。有利的是模塑制品与缩聚物泡沫经表面存在牢固粘结。这些复合物的特征在于泡沫与模塑制品表面之间的优良粘结力, 而无需例如用底漆进行预处理。当将泡沫从模塑制品表面撕开或剥离时, 发现粘在

10 一起的破碎物; 泡沫残余物残留在表面上。使用的缩聚物泡沫可为本领域熟练技术人员已知的任何可发泡缩聚物。在本发明另一实施方案中, 优选将泡沫在不使用底漆下涂于模塑制品表面上。在这些缩聚物中, 优选聚酰胺和聚氨酯, 特别是聚氨酯。在聚氨酯泡沫中, 特别优选半刚性或软质泡沫, 若需要这些泡沫可包括粘结促进剂。特别是使

15 用聚氨酯泡沫 Elastoflex®, 自 Elastogram GmbH, Lemförde, Germany. 其它合适的聚氨酯可在 Kunststoffhandbuch Vol.7, “Polyurethane”, 第三版, 1993, Karl Hanser Verlag, München, Wien 中找到。

本发明还提供该发明模塑组合物用于生产上述模塑制品的用途。

20

此外, 本发明还涉及一种通过在上面定义的 wt% 范围内变化上面定义的至少一种组分的浓度, 调节上面定义的模塑组合物, 优选权利要求 1 至 6 任何一项的模塑组合物的至少一种性能的方法。

通过下面的实施例更详细地描述本发明。

25

实施例:

实施例 1 至 4 和比较例

如下表 1 所示, 将所给量的聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、玻璃纤维、接枝橡胶 P1 和 P2、共聚物

30 PSAN1、PSAN2 和 PSAN3 和添加剂在螺杆挤出机中在 250℃至 260℃下混合。由所得模塑组合物注塑适合相应 DIN 标准的样品。

PBT1 为具有粘度 107(用聚合物在苯酚和 1,2-二氯苯(1:1)中的

浓度为 0.05 g/ml 的溶液进行测定) 的聚对苯二甲酸丁二醇酯。

PBT2 为具有粘度 130 的聚对苯二甲酸丁二醇酯。

P1 为在 SAN 接枝壳中具有 25 wt% 丙烯腈并具有平均粒度约 100 nm 的少部分 ASA 接枝橡胶。

5 PC 为 General Electric Plastics AG 公司的聚碳酸酯 Lexan®。

P2 为具有平均粒度约 500 nm 的大部分的 ASA 接枝橡胶。

PSAN1 为具有 19wt% 的丙烯腈的苯乙烯-丙烯腈共聚物。

PSAN2 为具有 35wt% 的丙烯腈的苯乙烯-丙烯腈共聚物。

10 脱模剂为购自 Henkel KGaALoxiol VPG 861/3.5 公司的 Loxiol VPG 861/3.5。

炭黑为 Black Pearls 880。

滑石为 IT Extra。

玻璃纤维 (Schnittglasur 标准玻璃)。

散发性能按照 PV 3341 和 DIN 50011/PV3900 C3 评估。

15 气味散发按照 DIN 50011/PV3900 C3 通过如下工艺测量:

将 50 cm³ 样品材料紧紧密封于带有无味密封和盖子的 1 升容器中, 并将其在 80℃ 下贮存于用空气循环预加热的室中 2 小时。从加热室中取出试验的容器并冷却至 60℃, 然后由至少 3 个试验人员评估。用等级 1 至 6 的评估尺度评估气味, 其中允许中间的半等级。

20 等级 1: 不能检测到

等级 2: 可检测到, 但不令人讨厌

等级 3: 明显可检测到, 但仍不令人讨厌

等级 4: 令人讨厌

等级 5: 非常令人讨厌

25 等级 6: 不能忍受。

表 2 给出气味试验的结果和进行的机械试验的结果。

用灯电流约 15A 的 Na-YAg 激光器进行激光书写。通过观察书写的易读性按“好”或“差”评估对比强度。

表 1

所用材料 [% wt]	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
PBT1			55.1		
PBT2	47.5	55.1		56.1	47.1
玻璃纤维	20	15	15	14	14
PET	10				10
P1	12	3	3		8
P2		3	3	6	
PSAN1		15	15	15	15
PSAN2	10				
PC		8	8	8	5
脱模剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
滑石	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
炭黑	1	0.3	0.3	0.3	0.3

表 2

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
按 MVR 275/2.16 的 流 动 性 [cm ³ /10 min]	13	15	22	17	18
密度[g/cm ³]	1.39	1.32	1.32	1.3	1.31
冲击强度 (按 ISO 179/1eU)	50	59	55	58	57
缺口冲击强度 (按 ISO 179/1eA) [kJ/m ²]	6	8	8	7	8
弹性模量 (按 DIN 53457) [MPa]	6900	5300	5300	5000	5000
断裂应力 (按 DIN 53457) [MPa]	105	95	94	90	92
断裂伸长 (按 DIN 53457) [%]	2.4	3.5	3.5	3.7	3.5
穿透作用 (按 ISO 6603/2) [Nm]	2.5	3.5	3.5	4	4
HDT (按 ISO 75B) [°C]	143	140	139	139	143
气味试验 (按 PV3900 C3) [等级]	4.5	3.5	3.5	3.5	4.0
激光刻字	差	好	好	好	好
碳散发 (按 PV 3341) [μg C/g]	68	25	28	32	29