

[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 200380109848.8

[51] Int. Cl.

C08F 255/04 (2006.01)

C08F 255/06 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 1 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100448903C

[22] 申请日 2003.12.6

[21] 申请号 200380109848.8

[30] 优先权

[32] 2002.12.19 [33] DE [31] 10259500.3

[86] 国际申请 PCT/EP2003/013835 2003.12.6

[87] 国际公布 WO2004/056891 德 2004.7.8

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.19

[73] 专利权人 朗盛德国有限责任公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 G·米歇尔斯 H·瓦特

P·范霍尔内

[56] 参考文献

US5811491A 1998.9.22

US4314041A 1982.2.2

US4268638A 1981.5.19

US4925896A 1990.5.15

审查员 迟韶华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 李连涛

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

基于乙烯 - α - 烯烃橡胶的接枝聚合物及其
制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种基于乙烯 - α - 烯烃橡胶的接枝聚合物及其制备方法, 以及含有这种接枝聚合物的具有改善耐候性的橡胶改性的热塑性模塑组合物。

1.接枝聚合物，其含有：

a) 由聚合的乙烯基芳族单体和烯属不饱和腈单体形成的连续相和

b) 由乙烯基芳族单体和烯属不饱和腈单体接枝的乙烯- α -烯烃橡胶形成的分散相，

其中连续相 a) 的重均分子量 M_w 为 130000 - 275000 g/mol，和分散相 b) 是接枝的橡胶相，其重均粒度 D_w 小于 $0.9\ \mu\text{m}$ ，以丙酮作为溶剂用凝胶值测定的接枝度为至少 0.30 和最高为 0.60，在 THF 中测得的凝胶值与在丙酮中测得的凝胶值的比小于 0.1，橡胶相或增塑相的、以与温度相关的复合刚性模量测定的玻璃化温度 T_g 低于 -50°C 。

2.权利要求 1 的接枝聚合物，其中乙烯基芳族单体是选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、二乙烯基苯、烷基中具有 2-6 个碳原子的烷基苯乙烯和环上取代的氯苯乙烯中的至少一种。

3.权利要求 1 的接枝聚合物，其中烯属不饱和腈单体选自丙烯腈和甲基丙烯腈及其混合物。

4.权利要求 1 的接枝聚合物，其中乙烯- α -烯烃橡胶包含聚合物形式的乙烯和选自丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯及其混合物的 α -烯烃。

5.权利要求 1 的接枝聚合物，其中乙烯- α -烯烃橡胶包含聚合物形式的乙烯、选自丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯及其混合物的 α -烯烃和附加的至少一种非共轭的二烯。

6.一种用于制备权利要求 1 的接枝聚合物的方法，其中单体、溶剂及由乙烯- α -烯烃橡胶、溶剂、单体和任选的添加剂组成的橡胶溶液在连续加料式的充分混合和搅拌的釜式反应器中经自由基聚合，经过稳态的第一阶段单体转化，在相转化后的单体转化率超过 30%，该聚合在至少另一阶段中在一个或多个其他的连续操作的搅拌容器的级联中通过充分混合继续进行到单体转化率最高 70-99%，其特征在于，未加入分子量调节剂。

7.权利要求 6 的方法，其中滞留时间为 1-10 小时，在第一反应器中的反应温度为 $100-130^\circ\text{C}$ 。

8.一种含有至少一种权利要求 1 的接枝聚合物的模塑组合物。

9.一种含有至少一种权利要求 1 的接枝聚合物和至少一种选自聚碳酸酯、聚酰胺、聚对苯二甲酸亚烷基酯、含有乙烯基芳族单体和烯属

不饱和腈单体的共聚物的聚合物的模塑组合物。

10.一种含有 10-80 重量%的至少一种权利要求 1 的接枝聚合物和 20-90 重量%的聚碳酸酯的模塑组合物,各种情况下均按接枝聚合物和聚碳酸酯的总量计。

11.权利要求 1 的接枝聚合物或者权利要求 8 的组合物在制备模制件中的应用。

12.一种可由权利要求 1 的接枝聚合物或者权利要求 8 的组合物得到的模制件。

基于乙烯- α -烯烃橡胶的接枝聚合物及其制备方法

本发明涉及一种基于乙烯- α -烯烃橡胶的接枝聚合物及其制备方法，以及含有这种接枝聚合物的具有改善耐候性的橡胶改性的热塑性模塑组合物。

由乙烯基芳族单体和乙烯基腈在乙烯- α -烯烃橡胶或乙烯- α -烯烃二烯橡胶上接枝聚合获得的接枝聚合物原则上是已知的，而且通常称为 AES 型接枝聚合物。AES 型接枝聚合物描述于例如 GB 2059427A、DE 3036921A1、EP 0286071A2、EP 0096527A2、WO 86/06733、EP 0054148 和 US 3876727。

与 ABS 型接枝聚合物相比，AES 型接枝聚合物的特征在于具有改善的耐候性。

然而现有技术中已知的 AES 型接枝聚合物都在表面性能、机械性能和聚合物物理性能中至少一项上具有缺陷。

如上所述，因此，本发明的目的是提供一种基于乙烯- α -烯烃橡胶的接枝聚合物，其在表面性能、机械性能和聚合物物理性能上具有好的平衡。

此外还已知具有耐候性的含有 AES 型接枝聚合物的掺混物，然而其在低温范围的机械性能不能令人满意。在低于 0℃ 的温度下这种掺混物变脆和具有不理想的韧性。由此阻碍了这种模塑组合物用于低温。特别是和丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(ABS)掺混物相比，AES 掺混物在低温范围的缺口冲击韧性尤其差。

EP-A 0502367 涉及 AES 接枝聚合物和包含 60 重量%-76 重量%的乙烯基型芳族单体和 40%-24%的脂族共聚物的共聚物的制备。乙烯基芳族化合物和/或环上取代的乙烯基芳族化合物和乙烯基氰和/或(甲基)丙烯酸(C_1 - C_8)烷基酯进行接枝。这种热塑性共聚物除了具有所需的良好表面光泽、耐候性和滑动性能外，还具有好的冲击强度。

在 JP-A 50109247 中描述了含有 0.1-10 重量%石蜡油的含 AES 的聚碳酸酯掺混物。在 JP-A 58098354 中描述了含 AES 和 0.5-20 重量%用于乙烯基聚合物的增塑剂的聚碳酸酯掺混物。特别是在掺混物的增塑相中使用特定的添加剂是否会导致聚碳酸酯/AES 掺混物的低温

性能的显著改善是未知的。

因此本发明的目的还在于，对 AES 掺混物进行改性，使其在保持低温范围的耐候性的同时还具有改善的性能，特别是还具有改善的缺口冲击韧性。

已经惊人地发现，上述目的可以通过本发明的 AES 接枝聚合物和含有本发明的 AES 接枝聚合物的模塑组合物达到。

本发明是提供一种含有下列物质的接枝聚合物：

a) 由聚合的乙烯基芳族单体和烯属不饱和腈单体形成的连续相和

b) 由乙烯基芳族单体和烯属不饱和腈单体接枝的乙烯- α -烯烃橡胶形成的分散相，

其中连续相 a) 的重均分子量 M_w 大于 130000 g/mol，优选大于 145000 g/mol，尤其优选大于 160000 g/mol 至 275000 g/mol，优选至 250000 g/mol；和分散相 b) 是接枝的橡胶相，其重均粒度 D_w 小于 0.9 μm ，优选小于 0.8 μm ；接枝度（以丙酮作为溶剂用凝胶值测量）为至少 0.25 和最高为 0.65，优选最少为 0.30 和最高为 0.60；在四氢呋喃（THF）中测得的凝胶值与在丙酮中测得的凝胶值的比小于 0.1，优选小于 0.05；橡胶相或增塑相的玻璃化温度（ T_g ，以与温度相关的复合刚性模量（Schubmoduls）测定）低于 -50°C 。

能与烯属不饱和腈单体以自由基聚合和由此形成模塑组合物的连续相（基体相）a) 的适用的乙烯基芳族单体是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、二乙烯基苯和/或其他烷基苯乙烯，优选在烷基中具有 2-6 个碳原子。此外在其混合物中可以采用环上取代的氯苯乙烯。

特别优选的乙烯基芳族单体是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和/或对甲基苯乙烯。最优选的是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及其混合物。

适宜的烯属不饱和腈单体是例如并优选丙烯腈和甲基丙烯腈及其混合物，特别优选丙烯腈。

在本发明的热塑性模塑组合物中乙烯基芳族单体和烯属不饱和腈单体的比以基体相 a) 计为 60 重量%-90 重量%:40 重量%-10 重量%。

此外可以采用不超过 30 重量%、优选不超过 20 重量%的总单体含量的丙烯酰基单体或马来酸衍生物，例如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸叔丁酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、富

马酸酯、衣康酸酯、马来酸酐、马来酸酯、N-取代的顺丁烯二酰亚胺（例如有利的 N-环己烷顺丁烯二酰亚胺或 N-苯基顺丁烯二酰亚胺、N-烷基苯基顺丁烯二酰亚胺），还有丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、衣康酸或它们的酰胺。

适用于作为分散相 b) 的接枝基料的乙烯- α -烯烃橡胶包括聚合形式的乙烯、 α -烯烃和任选的非共轭二烯。

适用的 α -烯烃是丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯及其混合物。优选 α -烯烃是丙烯、1-己烯和 1-辛烯。

作为用于改善橡胶可接枝性的非共轭二烯可以采用例如降冰片烯类（如链烯基降冰片烯和烷叉基（Alkyliden）降冰片烯）、环二烯烃类（如二环戊二烯）以及脂族二烯类（如己二烯或辛二烯）。优选的二烯是乙叉基（Ethyliden）降冰片烯、二环戊二烯、1,4-己二烯和 1,6-辛二烯。

乙烯和 α -烯烃的比为 30:70-70:30 重量%，前提是橡胶完全或绝大部分是非晶态的。可以指出，部分结晶的橡胶给出了显著较差的结果。非共轭二烯的含量为 0-15 重量%，优选为 0-10 重量%。

适用的橡胶的门尼粘度 ML(1+4)125℃ 为 3-50，优选 3-30（未经预处理，DIN 53523；ASTM D 1646）。

适用的乙烯 α -烯烃橡胶可以具有线型或支化结构。采用线型和支化的乙烯 α -烯烃橡胶的混合物也是可行的。

本发明的热塑性模塑组合物的橡胶含量以模塑组合物计为 10-70 重量%，优选 15-50 重量%，尤其优选 17-35 重量%，最优选 18-23 重量%。

本发明的接枝聚合物具有在测量角度为 20° 时的光泽度大于 65，优选 70，在测量角度为 60° 时的光泽度大于 85，优选 90，缺口冲击韧性（ak-Izod）大于 20kJ/m²，优选大于 25kJ/m²，尤其优选大于 30kJ/m²，且熔融指数小于 14g/10'（220℃/10kg），优选小于 12g/10'（220℃/10kg），尤其优选小于 10g/10'（220℃/10kg）。由于乙烯- α -烯烃橡胶中双键结构含量较低，因此本发明的接枝聚合物较 ABS 接枝聚合物具有更优的耐候性。

本发明的橡胶改性的热塑性接枝聚合物通过乙烯基芳族单体和烯属不饱和腈单体在乙烯- α -烯烃橡胶存在和溶剂存在的条件下按照原则

上已知的本体聚合或溶液聚合方法的自由基聚合制备, 优选通过连续方式制备。

对溶剂中的自由基聚合, 可以考虑芳族烃作为溶剂, 例如甲苯、乙苯和二甲苯及其混合物。优选甲苯和二甲苯及其混合物, 特别优选甲苯。

该聚合反应通过自由基引发剂引发是有利的。适于自由基聚合的引发剂是具有接枝活性的释放出自由基的过氧化物(如过氧碳酸酯、过氧二碳酸酯、二酰基过氧化物、过氧化缩酮或二烷基过氧化物和/或偶氮化合物或上述物质的混合物。例如偶氮二异丁酸二腈、偶氮异丁酸烷基酯、过新戊酸叔丁酯、过辛酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、过新癸酸叔丁酯、过(2-乙基己基)碳酸叔丁酯。这些引发剂的用量按单体计为 0.005 重量%-1 重量%。

本发明的方法优选连续进行。在连续的实施方式中有利的是由橡胶、溶剂、单体和任选的添加剂组成的橡胶溶液、单体和溶剂在连续加料式的充分混合和搅拌的釜式反应器中聚合, 经过稳态的第一阶段单体转化, 在相转化后的单体转化率超过 30%, 由自由基引发的聚合在至少再一阶段中在一个或多个其他的连续操作的级联搅拌容器中经充分混合进行达 70-99% 的单体转化率。在各个下游连接的反应器除了计量加入来自上游反应器聚合浆料外还可以计量加入单体、溶剂、自由基引发剂和其他的添加剂例如稳定剂。对连续聚合优选采用两个搅拌的釜式反应器。

剩余单体和溶剂可以用常规技术(例如热交换蒸发器、闪蒸器、挤出蒸发器、薄膜蒸发器或薄层蒸发器、螺旋蒸发器、具有捏合和汽提设备的搅拌多相蒸发器)除去, 在此采用发泡剂和夹带剂(例如水蒸气或氮气)是可行的, 并可返回到所述工艺中, 即橡胶溶液的制备和/或聚合反应器中。优选采用热交换蒸发器。

聚合过程中和聚合物分离过程之前或者聚合物分离过程中可以添加例如稳定剂、抗老化剂、填料、滑动剂等添加剂。必需的和重要的是, 为达足够高的分子量或足够低的熔融指数, 应当避免使用常规的分子量调节剂如硫醇、烯烃(例如叔十二烷基硫醇、正十二烷基硫醇、环己烯、萘品油、 α -甲基苯乙烯二聚物。此外要求: 为获得本发明的在 THF 中测得的凝胶值与在丙酮中测得的凝胶值的比低于 0.1, 优选

低于 0.05, 选择的反应条件应避免橡胶相的交联。例如不能添加常规的过氧化物交联剂或含硫的交联剂。

为在第一个反应器中取得进料的橡胶溶液的充分混合和分散, 浆料可以以连续方式在回路中通过充分混合和剪切的装置泵入。这种回路反应器在现有技术中是已知的, 并有助于调节橡胶的粒度。为防止导致粒度分布变宽的反混, 在两个分开的反应器间设置剪切装置也是可行的。为改善橡胶相的充分混合和分散的另一种可能性是采用特别是能够带来高剪切率的搅拌装置。

平均的滞留时间为 1-10 小时, 优选 2-8 小时。聚合温度为 50-180 °C, 优选 100-160 °C。第一反应器的反应温度优选为 100-130 °C, 尤其优选为 110-130 °C。第二反应器中的反应温度优选为 120-160 °C, 尤其优选为 130-160 °C。

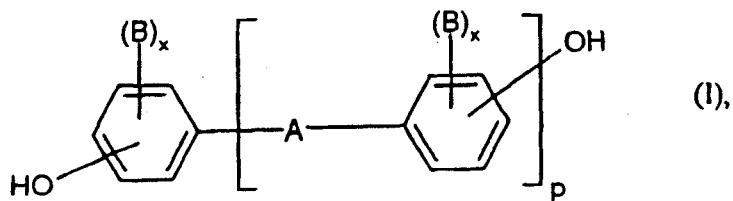
本发明的接枝聚合物可以通过挤出、注塑、压延、空心体吹塑、压制和烧结热塑性加工成模塑构件。因此本发明的另一目的是提供一种含有至少一种本发明的接枝聚合物的模塑组合物。

本发明的接枝聚合物可以与至少一种选自聚碳酸酯、聚酰胺、聚对苯二甲酸亚烷基酯、含有乙烯基芳族单体和烯属不饱和腈单体的共聚物的聚合物组合使用。

本发明的模塑组合物特别可以含有芳族聚碳酸酯和芳族聚酯碳酸酯。这些可以从文献中得知或可以由文献中得知的方法制备。制备芳族聚碳酸酯的可见例如 Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 及 DE - A 1495626、DE - A 2232877、DE - A 2703376、DE - A 2714544、DE - A 3000610、DE - A 3832396; 生产芳族聚酯碳酸酯可见例如 DE - A 3077934 或 WO 00/26275。

芳族聚碳酸酯的制备可以通过二酚和碳酸酐卤(优选光气)和/或与芳族二羧酸二酐卤(优选苯二甲酸二酐卤)反应实现, 该反应按照相界面工艺进行, 视需要可使用链终止剂(如一元酚)和视需要采用三官能团或超过三个官能团的支化剂(如三元酚或四元酚)。

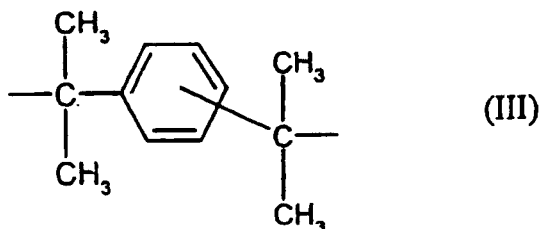
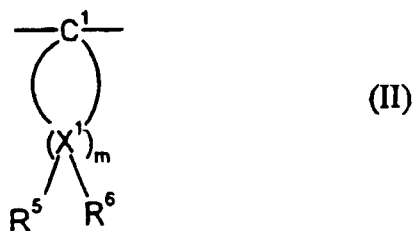
用于生产芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选具有式(I)的那些:



其中

A 是单键、 $C_1 - C_5$ 亚烷基、 $C_2 - C_5$ 烷叉基、 $C_5 - C_6$ 亚烷叉基、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $C_6 - C_{12}$ 亚芳基，其上还可缩合任选地含有杂原子的其它芳环，

或者式 (II) 或 (III) 的基团



B 在各种情况下是 $C_1 - C_{12}$ 烷基，优选甲基、卤素，优选氯和/或溴，

x 在各种情况下相互独立地是 0、1 或 2。

p 是 1 或 0，和

R^5 和 R^6 对每一 X^1 可分别选择，彼此独立地是氢或 $C_1 - C_6$ 烷基，优选氢、甲基或乙基，

X^1 表示碳原子，和

m 为 4-7 的整数，优选 4 或 5，前提是在至少一个 X^1 原子上 R^5 和 R^6 同时是烷基。

优选二酚类为氢醌、间苯二酚、二羟基二酚、双(羟基苯基) -

C₁ - C₅ 烷烃、双(羟基苯基) - C₅ - C₆ 环烷烃、双(羟基苯基)醚、双(羟基苯基)亚砷、双(羟基苯基)酮、双(羟基苯基)砷和 α, α - 双(羟基苯基)二异丙苯以及其环上溴代和/或环上氯代的衍生物。

特别优选的二酚类为 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' - 二羟基二苯硫醚、4,4' - 二羟基二苯基砷以及其二-和四-溴代或氯代衍生物, 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)。

二酚类可以单独使用或以任意的混合物形式使用。这些二酚类可以由文献得知或者可以按从文献已知的方法制备。

适用于生产热塑性芳族的聚碳酸酯或聚酯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, 还有长链烷基苯酚, 例如根据 DE - A 2842005 的 4 - (1,3 - 四甲基丁基) 苯酚, 或者单烷基苯酚。链终止剂的用量通常为 0.5 摩尔% 至 10 摩尔% (以各种情况下使用的二酚摩尔总量计)。

热塑性芳族聚碳酸酯的平均重均分子量 (M_w) 用超高速离心机或光散射方法测定为 10000 至 200000, 优选 15000 至 80000。也可以使用不同分子量的聚碳酸酯的混合物。

热塑性芳族聚碳酸酯或聚酯碳酸酯可以用已知的方法支链化, 优选是通过掺入 0.05 - 2.0 摩尔% (以所使用的二酚总量计) 的三官能团或超过三个官能团的化合物, 例如那些含有三个或更多酚基团的化合物。作为支化剂可以采用例如 3 官能团羧酸酐或多官能团羧酸酐(如均苯三甲酸三酐)或三官能酚或多官能酚(如间苯三酚), 其用量为 0.01 - 1.0 摩尔% (以所用的二酚计)。酚类支化剂可以和二酚类一起引入, 而酐支化剂可以与二酐共同掺入。

均聚碳酸酯和共聚碳酸酯两者都能适用。除了双酚 A 均聚碳酸酯之外, 优选的聚碳酸酯为双酚 A 与不超过 15 摩尔% (以二酚的摩尔总量计) 的除上述作为优选和尤其优选提及的二酚, 特别是 2,2 - 双(3,5 - 二溴 - 4 - 羟基苯基) 丙烷以外的二酚的共聚碳酸酯。

用于制备芳族聚酯碳酸酯的芳族二羧酸二酰卤优选为异酞酸、对苯二甲酸、二苯醚-4,4'-二甲酸和萘-2,6-二甲酸的二酸二酰氯。

特别优选是异酞酸和对苯二甲酸的二酸二酰氯的比为 1:20-20:1 的混合物。

制备聚酯碳酸酯时, 另外使用碳酸酐卤(优选光气)作为二官能的酸衍生物。

芳族聚酯碳酸酯也可以含有掺入的芳族羟基羧酸。

热塑性芳族聚酯碳酸酯中碳酸结构单元的含量可以任意变化。优选碳酸酯基团的含量为不超过 100 摩尔%, 特别是不超过 80 摩尔%, 尤其优选不超过 50 摩尔%, 均以酯基基团和碳酸酯基团的总量计。芳族聚酯碳酸酯中的酯基和碳酸酯基含量两者都可以以嵌段或无规分布在缩聚物中。

芳族聚碳酸酯和芳族聚酯碳酸酯的相对溶液粘度(η_{rel})处于 1.18-1.4 的范围, 优选为 1.20-1.32, 其在 25℃时将 0.5g 聚碳酸酯或聚酯碳酸酯溶于 100ml 二氯甲烷溶液中测得。

热塑性芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可以单独地或以任意混合物形式使用。

此外如 WO 00/29476 所描述, 本发明的模塑组合物还可以含有聚对苯二甲酸亚烷基酯。优选的是聚对苯二甲酸乙二酯或聚对苯二甲酸丁二酯或其混合物。

此外本发明的模塑组合物还可以含有不含橡胶的共聚物。作为不含橡胶的共聚物优选采用苯乙烯和丙烯腈重量比为 95:5-50:50 的共聚物, 其中苯乙烯和/或丙烯腈可以完全或部分被 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基顺丁烯二酰亚胺替代。

特别优选丙烯腈的含量低于 30 重量%的共聚物。

共聚物的优选平均重均分子量 $\overline{M}_w$ 为 20000-200000 或极限粘度 $[\eta]$ 为 20-110ml/g (25℃时在二羟甲基酰胺中测得)。

制备这些树脂的细节在例如 DE-A 2420358 和 DE-A 2724360 中描述。特别可提及通过本体聚合或溶液聚合制备的乙烯基树脂。该共聚物可以单独或以任意混合物形式使用。

在优选实施方案中本发明的模塑组合物含有 10-80 重量%, 优选 20-70 重量%, 特别优选 25-60 重量%的本发明的接枝聚合物和 20-90

重量%，优选 30-80 重量%，特别优选 40-75 重量%的聚碳酸酯，均以接枝聚合物和聚碳酸酯的总量计。

如果采用不含橡胶的共聚物，其含量以接枝聚合物、聚碳酸酯和不含橡胶共聚物的总量计为不超过 50 重量%，优选不超过 30 重量%，特别优选不超过 20 重量%。

此外本发明的模塑组合物的掺混物以及芳族聚碳酸酯可以含有已知的添加剂，例如至少一种常用的例如滑动剂和脱模剂（如季戊四醇四硬脂酸酯）、成核剂、阻燃剂、抗静电剂、稳定剂、填充剂和强化剂以及染料和颜料以及导电添加剂（如聚苯胺或纳米管）的添加剂。

在本发明范畴内的含磷阻燃剂特别优选选自含有单体的和低聚的磷酸酯和麟酸酯、麟酸酯胺和磷腈，其中选自此类中的一种或不同种多种组分的混合物也可以用作阻燃剂。其他在此没有特别提到的不含卤素的含磷化合物可以单独或者与其他不含卤素的磷化合物的任意混合物形式采用。

经填充或增强的模塑组合物可以含有不超过 60 重量%，优选 5-40 重量%的填充剂或增强剂，均以经填充或增强的模塑组合物计。优选的增强剂为玻璃纤维。优选的也可以起增强作用的填充剂是玻璃球、云母、硅酸盐、石英、滑石、二氧化钛和硅灰石。

本发明的模塑组合物可以含有以组合物计的不超过 35 重量%的另外的任选的具有增强效果的阻燃剂。作为其他的阻燃剂可以例举有机卤素化合物，如十溴联苯醚，四溴双酚，无机卤素化合物，如溴化铵，含氮化合物，如三聚氰胺。

本发明的组合物可以按已知方式混合组分和在提高温度，优选的 200-350℃下在普通装置（如内捏合机、挤出机和双轴螺旋挤出机）中熔融混合或熔融挤出制备。各个组分可以相继或同时混入。本发明的模制体可以通过挤出或注塑制备。

本发明的模制体可以例如用于外部设施如窗户构件、空气调节设备、水箱、汽车外部构件、园艺工具、家用器具如压汁机、咖啡机、搅拌机，办公设备如监视器、打印机、复印机的外壳部件，或建筑领域的盖板和汽车构件。此外，由于其非常好的电性能，它们还可以用于电器领域。此外本发明的模塑组合物也适用于由之前制得的板或薄膜通过深拉制备成型体。

其他的可能的应用是:

作为数据处理设备: 电信设备, 如电话机和传真机、计算机、打印机、扫描仪、绘图仪、监视器、键盘、打字机、录音机等,

用于电气设备: 电网设备, 充电器、电子计算机和日用电子设备的小型变压器, 低压变压器等,

用于园艺领域: 园艺器具、剪草机外壳、花园灌溉设备的橡胶软管和外壳, 花园小屋、吸扫器具、粉碎机、切割机/切碎机, 喷雾设备等,

家具领域中: 工作台板、家具层压板、百叶片部件、办公家具、桌子、沙发椅、橱柜、架子、门部件、窗户部件、床头柜等,

用于体育/娱乐设备: 玩具车、座位表面、踏板、体育器具、自行车、台球桌板、家用练身器、高尔夫球、滑雪板、靴子的外部构件、露营用具、海滩蓬椅等,

用于建筑领域的内/外结构: 房屋衬里、异型条、管道、电缆、卷帘式百叶窗部件、信箱、灯罩、瓦、地面砖、隔墙、电缆通道、地板条、插座等,

在汽车/有轨交通工具领域: 车壁和车顶衬里、座位框架、座位、长椅、座子、行李架、轮毂盖、后阻流板、挡泥板、后盖、发动机罩盖、零部件等。

实施例

测量方法

转化测定通过在 200℃测定固体的蒸发计算获得。最终产物中橡胶的含量由物料衡算确定。凝胶含量以丙酮作为分散介质测定。可溶部分的分子量通过以 THF 或二氯甲烷作为溶剂的凝胶渗透色谱, 并用聚苯乙烯作为标准物测定。橡胶颗粒的粒度和粒度分布通过区域离心测定; 重均分子量 (D_w)、面均分子量 (D_a) 和数均分子量 (D_n) 是给定的。缺口冲击韧性 (ak-Izod) 按照 ISO 180/1A 在 23℃时测定, 熔融体积指数 (MFI 220℃/10kg) 按照 DIN 53735 测定。相结构分析通过测定与温度相关的复合刚性模量 (刚性模量特性 $G^*(T)$ 的动力学/机械测定) 进行, 其利用 Rheometrics 公司的 RDA II 设备在频率为约 1Hz 和温度为 -150℃ - 200℃ 范围内对样品进行试验。塑化相和基体的玻璃化温度 (T_g) 是确定的。此外修正的刚性模量在 23℃

($G'_{\text{kor.}}(\text{RT})$) 时测定。在物料温度为 240℃ 和模具温度为 70℃ 下测定注塑模制体的测量值。光泽度依据 DIN 67530 在 20° 和 60° 对尺寸为 60*75*1mm 的样品采用 BYK-Gardner 测量设备测定。

实施例 1-5

本发明的接枝聚合物的制备

接枝聚合物在两个串连的具有桨式搅拌器的反应器中通过连续的溶液聚合制备。聚合物溶液的蒸发在单轴挤出机中在约 100mbar 的真空度下连续进行。在第 1 个反应器中计量加入橡胶溶液、单体和引发剂溶液，在第 2 个反应器中计量加入引发剂溶液。向从第 2 个反应器到蒸发设备的输送管中计量加入稳定剂溶液。

在实施例 1 和 2 中采用非晶态 EPDM (Bayer 公司的 Buna EPG 3850) 作为橡胶，其 125℃ 时门尼粘度 ML (1+4) 为 28，乙叉基降冰片烯含量为 8% 和乙烯含量为 48%。

在实施例 3 和 4 采用基本上为非晶态的乙烯-1-辛烯 (DuPont Dow Elastomers 的 Engage 8842) 作为橡胶，其 121℃ 时门尼粘度 ML (1+4) 为 26，乙烯含量为 45%。

在实施例 5 向第 2 个反应器中计量加入稳定剂。在两个串连的热交换器中进行连续蒸发。在第一蒸发阶段中的真空度为 200mbar 和第二蒸发阶段中的真空度为 5mbar。

对比实施例 1-3

在对比实施例 1 中采用部分结晶 EPDM (标识为 EPDM2) 作为橡胶，其 125℃ 时门尼粘度 ML (1+4) 为 20，ENB 含量为 4.2% 和乙烯含量为 70%。

在对比实施例 2 和 3 中采用 Buna EP G 3850 作为橡胶。

配方的组成、聚合的结果和模塑组合物的特性在下面的表 1-表 3 中给出。所有用量以[份额(Tle.)]给出，流量用[份额/小时]给出。

表1: 用量数据和计量流

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	对比实施例1	对比实施例2	对比实施例3
橡胶溶液								
橡胶	Buna EPG 3850	Buna EPG 3850	Engage 8842	Engage 8842	Buna EPG 3850	EPDM 2	Buna EPG 3850	Buna EPG 3850
用量	9.76	9.75	10.68	10.41	11.61	10.41	9.06	9.31
苯乙烯	29.73	32.99	31.56	31.66	33.29	31.57	30.28	30.69
甲苯	25.09	29.71	25.08	30.04		28.96	23.41	27.71
二甲苯					34.36			
稳定剂	Irganox 245		Irganox 245	Irganox 1076		Irganox 1076	Irganox 245	Irganox 245
用量	0.051		0.049	0.101		0.101	0.050	0.049
计量速率	64.62	72.44	67.38	72.21	79.26	71.05	62.82	67.76
单体								
苯乙烯	4.42	1.14	1.09	1.46	3.24	1.45	1.11	1.09
丙烯腈	11.38	11.37	10.88	10.46	11.72	10.43	11.14	10.88
计量速率	15.80	12.51	11.97	11.92	14.96	11.88	12.26	11.97

表1 (续)

引发剂溶液反应器1											
甲苯	8.36	3.71	3.72	3.62				3.62	4.34	3.46	
二甲苯					1.85						
过(2-乙基己基)碳酸叔丁酯	0.023	0.046	0.045	0.044	0.047			0.022			
过辛酸叔丁酯									0.052		
过新戊酸叔丁酯(74%)										0.147	
计量速率	8.38	3.76	3.76	3.67	1.90			3.64	4.36	3.61	
引发剂溶液反应器2											
甲苯	3.72	3.71	8.36	2.53				3.62	6.94	3.46	
二甲苯					3.69						
苯乙烯	0.34	0.34	1.14	0.23				0.33	0.32		
丙烯酸	0.12	0.11	0.38	0.07				0.11	0.11		
过(2-乙基己基)碳酸叔丁酯	0.046	0.046	0.045	0.066	0.059			0.066	0.086	0.107	
Irganox 1076					0.136						
计量速率	4.22	4.22	9.93	2.91	3.88			4.13	7.45	3.57	
稳定剂溶液稀释物											
甲苯	6.97	6.96	6.97	9.05				9.05	13.01	12.99	
稳定剂		Irganox 245		Irganox 1076				Irganox 1076	Irgafos 168	Irgafos 168	
用量		0.103		0.252				0.252	0.100	0.098	
计量速率	6.97	7.06	6.97	9.30				9.30	13.11	13.09	

表2: 反应条件

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	对比实施 例1	对比实施 例2	对比实施 例3
反应器1								
温度	121	121	130	120	121	120	100	90
搅拌器转速	70	70	70	120	43	120	70	70
VWZ[h]	1.50	1.50	1.50	1.50	2.16	2.00	1.40	1.25
固体(重量%)	34.5	36.6	46.0	33.5	37.5	32.6	27.3	33.5
转化率	45.7	49.8	63.1	43.3	50.6	40.7	29.4	43.2
Mw		212900	233800	207800		221300		167600
Mn		68800	92100	82500		87100		75100
反应器2								
温度	140	140	140	140	135	140	145	145
搅拌器转速	20	20	20	20	15	20	20	20
VWZ[h]	2.00	2.50	2.00	2.50	3.40	3.50	2.80	2.75
固体(重量%)	51.8	54.8	54.8	54.1	53.5	54.2	54.35	56.0
转化率[%]	83.3	89.4	89.1	87.6	86.4	87.8	88.4	91.6
Mw	187040	173290	195300	158700	134370	162100	149250	122000
Mn	55268	50727	61100	54800	41840	47100	42370	38500
橡胶含量[%]	20.2	19.1	21.0	21.2	21.7	21.2	19.2	19.1
凝胶含量[%]	27.2	29.0	30.5	30.9	29.2	30.7	29.9	31.5
接枝度	0.34	0.52	0.46	0.46	0.35	0.45	0.56	0.65
蒸发								
温度 [°C]	225	241	226	249	240/250	248	225	225

表3: 性能

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	对比实施例1	对比实施例2	对比实施例3
光泽度								
20°		69			78			
60°		91			96			
ak [kJ/m ²]	36.4	30.1	44.2	27.0	29.2	12.1	26.4	14.2
凝胶 _{THF} [%]	0.2	2.2	0.6	1.4	0.2	2.6	6.3	7
凝胶 _{THF} [%]/凝胶 _{丙酮} [%]	0.007	0.076	0.020	0.045	0.007	0.085	0.211	0.222
MFR [g/10'] (220°C/10 kg)	7.1	4.6	6.7	9.3	9.8	7.6	11.5	15.1
Dw	0.78	0.74	0.70	0.63	0.592	0.73	1.17	1.38
Da	0.46	0.34	0.41	0.33	0.405	0.31	0.45	0.51
Dn	0.26	0.16	0.19	0.16	0.243	0.13	0.19	0.23
玻璃化温度 [°C], 塑化相					-54			
玻璃化温度 [°C], 基体					104			

掺混物制备的实施例

制备下面组成的 PC/AES 掺混物以作为基料进行试验:

在 3 升容量的内捏合机中进行组分的混合。模制体由 Arburg 270 E 型注塑机在 260℃ 时制备。

本发明的掺混物 6-10 和对比实施例 6-8 按照如下配方制备:

58 重量份的聚碳酸酯 (Macrolon® 2600)

0 或 3 (实施例 6) 重量份的苯乙烯丙烯腈 (SAN M 60)

42 和 41 (实施例 6) 重量份的本发明的 AES 掺混物

0.9 重量份的普通添加剂, 例如脱模剂、抗氧化剂。

对比实施例 4 (9% 橡胶含量) 和 5 (8% 橡胶含量) 按照以下配方制备:

58 重量份的聚碳酸酯 (Macrolon® 2600)

30.5 或 29.1 重量份的苯乙烯丙烯腈 (SAN M 60)

11.5 或 12.9 重量份 AES 掺混物 (Blendex® WX 270)

0.9 重量份的普通添加剂, 例如脱模剂、抗氧化剂。

在 23℃ 时对所得材料制成的模制体进行缺口冲击韧性试验和在低温下对韧性/脆性转变 (剧烈降温)、弹性模量和熔融体积率进行试验。

缺口冲击韧性 a_k 按照 ISO 180/1A 进行测定。测定相对应的临界温度, 即在此温度以下产生脆性破裂而不是发生韧性断口。弹性模量按照 ISO 527 以 1mm/min 条件进行测定。熔融体积流率 (MVR) 按照 ISO 1133 在 260℃ 时和在 5kg 重量负载下测定。

在表 4 中给出了对掺混物的测试结果。这些结果显示临界温度的显著下降 (韧性/脆性转变), 而不损害例如缺口冲击韧性的机械性能。相对于现有技术, 例如基于市售可得的 AES 接枝聚合物的两个对比实施例, 这是本发明的模塑组合物的改进效果的明确量度。

表4: PC/AES掺混物

	对比例4	对比例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
橡胶含量							
AES	9重量份 市售	8重量份 市售	8.2重量份 来自实施例1	9重量份 来自实施例2	8重量份 来自实施例3	9重量份 来自实施例4	9重量份 来自实施例5
A _k IZOD 23°C [kJ/m ²]	70	70	48	52	54	45	48
A _k IZOD -10°C [kJ/m ²]	21	13	37	44	45	39	45
韧性/脆性 转变 [°C]	-5	+5	-20	-25	-25	-15	-15
弹性模量 [MPa]	2340	2428	2290	2390	2300	2320	2320

	对比例6	对比例7	对比例8
橡胶含量			
8.9重量份 来自对比实施例1		8.1重量份 来自对比实施例1	6.8重量份 来自对比实施例1
A _k IZOD 23°C [kJ/m ²]	40	48	89
A _k IZOD -10°C [kJ/m ²]	23	17	17
韧性/脆性 转变 [°C]	-5	15	5
弹性模量 [MPa]	2384	2384	