



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101778895 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

(21) 申请号 200880103030. 8

(22) 申请日 2008. 08. 02

(30) 优先权数据

102007038438. 8 2007. 08. 16 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 02. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/006389 2008. 08. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02009/021648 DE 2009. 02. 19

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 A·塞德尔 M·埃克伦茨 E·温茨

(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 李连涛

(51) Int. Cl.

C08K 9/08 (2006. 01)

C08L 69/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1518527 A, 2004. 08. 04, 说明书第 9 页实施例 1.

US 6362269 B1, 2002. 03. 26, 说明书第 14 栏第 17-19 行、第 30 行、第 32 行、第 15 栏第 21-22 行、第 62-63 行、第 16 栏第 13-14 行第 21 栏第 5-10 行、第 40 栏实施例 32.

EP 1240250 B1, 2003. 08. 27, 说明书第 12 页 tabelle1.

EP 1038920 A1, 2000. 09. 27, 说明书第 80 段, 实施例 32、33.

审查员 章园园

权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

玻璃纤维增强的聚碳酸酯成型物料

(57) 摘要

本发明涉及包含以下组分的玻璃纤维增强的聚碳酸酯组合物和成型物料:A) 10-85 重量份的, 优选 30-80 重量份的, 特别是 40-70 重量份的聚碳酸酯、聚酯碳酸酯或它们的混合物, B) 10-50 重量份的, 优选 15-40 重量份的, 特别是 20-35 重量份的不含橡胶的乙烯基共聚物, C) 5-50 重量份的, 优选 7-35 重量份的, 特别是 8-25 重量份的上浆的玻璃纤维, 该浆料包含环氧聚合物, D) 0-2 重量份的, 优选 0-1 重量份的橡胶改性的接枝聚合物, 特别优选的是该组合物不含橡胶改性的接枝聚合物, 和 E) 0-10 重量份的, 优选 0.01-5 重量份的, 特别是 0.1-3 重量份的常规聚合物添加剂, 该组合物不含除组分 D 以外的橡胶改性聚合物, 且组分 A+B+C+D+E 之和标准化为 100 重量份的, 该组合物与现有技术相比突出表现在高刚性、高可流动性、高加工稳定性、好的耐化学品性和好的相对于光和热影响的老化稳定性, 和涉及该组合物用于制备成型体的用途和包含本发明组合物的成型体。

1. 组合物, 含有
 - A) 10-85 重量份的聚碳酸酯、聚酯碳酸酯或它们的混合物,
 - B) 10-50 重量份的不含橡胶的乙烯基共聚物,
 - C) 5-50 重量份的上浆的玻璃纤维, 其中组分 C 是具有以下物质的上浆的玻璃纤维:
 - C. 1 选自连续纤维、长玻璃纤维和短切玻璃纤维中至少一种组分的玻璃纤维,
 - C. 2 含环氧聚合物的浆料, 和
 - C. 3 任选的粘合促进剂,其中浆料 C. 2 基本上由以下组分构成:
 - C. 2. 1 基于 C. 2 计 50-100 重量%的环氧聚合物, 和
 - C. 2. 2 基于 C. 2 计 0-50 重量%的一种或多种选自聚氨酯、聚烯烃、含丙烯酸酯的聚合物、含苯乙烯的聚合物和聚酰胺的其它聚合物,
 - D) 0-2 重量份的橡胶改性的接枝聚合物, 和
 - E) 0-10 重量份的商业聚合物添加剂,该组合物不含不同于组分 D) 的橡胶改性聚合物。
2. 根据权利要求 1 的组合物, 含有 15-40 重量份的不含橡胶的乙烯基共聚物。
3. 根据权利要求 1 的组合物, 含有 20-35 重量份的不含橡胶的乙烯基共聚物。
4. 根据权利要求 1-3 之一的组合物, 含有 0-1 重量份的橡胶改性的接枝聚合物。
5. 根据权利要求 1-3 之一的组合物, 它不含橡胶改性的接枝聚合物。
6. 根据权利要求 1 的组合物, 其中, 使用由以下组分制得的环氧树脂作为环氧聚合物
 - C. 2. 1:
 - C. 2. 1. 1 表氯醇, 和
 - C. 2. 1. 2 具有至少两个羟基的醇。
7. 根据权利要求 6 的组合物, 其中使用双酚 A 作为双官能醇属组分 C. 2. 1. 2。
8. 根据权利要求 1-3 之一的组合物, 其中根据组分 C 的上浆的玻璃纤维具有 0. 1-1 重量%的碳含量。
9. 根据权利要求 1-3 之一的组合物, 其中根据组分 C 的玻璃纤维具有 5-25 μm 的平均直径。
10. 根据权利要求 1-3 之一的组合物, 其中含有至少一种选自阻燃剂、防滴剂、润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂、不同于组分 C 的填料和增强材料、以及染料和颜料的添加剂作为组分 E。
11. 根据权利要求 1-3 之一的组合物, 其中组分 B 是以下组分的不含橡胶的乙烯基共聚物
 - B. 170-80 重量%的至少一种选自乙烯基芳族化合物或环经取代的乙烯基芳族化合物的单体, 基于组分 B 计, 和
 - B. 220-30 重量%的至少一种选自乙烯基氰类化合物、不饱和羧酸和不饱和羧酸衍生物的单体, 基于组分 B 计。
12. 根据权利要求 11 的组合物, 其中组分 B. 2 为 20-30 重量%的至少一种选自丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基酯和甲基丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基酯的单体, 基于组分 B 计。
13. 根据权利要求 11 的组合物, 其中组分 B. 1 是苯乙烯, 组分 B. 2 是丙烯腈。

14. 根据权利要求 1-3 之一的组合物,含有基本上不含双键的具有橡胶基础的接枝聚合物作为组分 D。

15. 根据权利要求 14 的组合物,含有具有选自丙烯酸酯橡胶、硅酮橡胶和硅酮-丙烯酸酯复合橡胶中的橡胶基础的接枝聚合物作为组分 D。

16. 根据权利要求 1-15 之一的组合物用于制备成型体的用途。

17. 含有根据权利要求 1-15 之一的组合物的成型体。

玻璃纤维增强的聚碳酸酯成型物料

[0001] 本发明涉及玻璃纤维增强的聚碳酸酯组合物和成型物料 (Formmass), 它们与现有技术相比的特征在于高刚性 (Steifigkeit)、高可流动性、高加工稳定性、好的耐化学品性和好的对抗光和热作用的抗老化性。

[0002] 含聚碳酸酯和橡胶改性苯乙烯聚合物, 例如 ABS (丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯聚合物) 的组合物以它们优异的机械性能和好的熔体可流动性的平衡而著称。它们用于许多不同的应用领域, 例如用于汽车构造、用于建筑领域和用于办公设备和家庭用具的外壳。

[0003] 为了制备具有大面积的成型件 (Formteile), 一般需要低热膨胀系数和好的尺寸稳定性, 以及形状稳定性和高刚性。这些性能可以通过添加填料或增强材料达到。高弹性模量可以尤其通过添加纤维状增强材料获得。然而, 添加填料或增强材料一般对韧性, 尤其是对聚合物熔体的流动性, 即加工性能具有不利的影响。结果, 通常要求提高的加工温度, 这必然伴有材料韧性的进一步降低。可实现的增强材料填充度, 和因此可以达到的材料刚度实际上被这些参数限制, 并且具有大表面积和非常薄壁的成型件通常不能用对应于下述现有技术的那些聚碳酸酯组合物制备。对于这些应用领域, 仍需要制备这样的聚碳酸酯组合物, 它们具有改进的可流动性和更高的弹性模量, 并具有在宽的操作窗口内良好和对热老化稳定的韧性。因为由这种类型的组合物制备的成型件通常着漆并且在由此所需要的后处理范围中, 一般与化学品, 例如油漆溶剂接触, 所以进一步要求足够的耐化学品性。为此, 使用低分子量聚碳酸酯改进聚合物熔体可流动性不值得考虑, 因为它们通常导致对耐应力开裂性 (Spannungsrisssbeständigkeit) 的消极影响。

[0004] 含橡胶改性乙烯基共聚物的玻璃纤维增强聚碳酸酯组合物从现有技术获知。

[0005] WO-A 00/39210 公开了含有聚碳酸酯、苯乙烯树脂、磷酸酯和增强剂 (例如玻璃纤维), 以及任选的基于硅酮 - 丙烯酸酯复合橡胶的接枝聚合物的聚碳酸酯组合物, 该复合橡胶具有基于乙烯基单体的接枝壳, 该组合物特点在于改进的耐水解性、良好的耐燃性和改进的机械性能。采用的苯乙烯树脂含有具有橡胶基础 (Kautschukgrundlag) 的接枝聚合物。没有公开玻璃纤维上浆 (Glasfaserschlichten)。

[0006] EP-A 1240250 公开了含有 10-93 重量%聚碳酸酯, 3-50 重量%具有橡胶弹性基础的接枝聚合物, 3-50 重量%热塑性共聚物和 1-20 重量%颗粒状矿物质和纤维状填料的混合物, 该组合物的特点在于降低的热膨胀、好的韧性、好的尺寸稳定性和高的可流动性连同在浇口区域 (Angußbereich) 改进的表面品质。

[0007] EP-A 0624621 公开了含 10-80 重量%聚碳酸酯, 10-80 重量%橡胶改性接枝聚合物和 5-50 重量%玻璃纤维的聚碳酸酯组合物, 该玻璃纤维具有含聚烯烃蜡的涂层, 该组合物的特点在于改进的韧性和延展性。

[0008] EP-A 0345652 公开了含 10-75 重量%聚碳酸酯, 10-50 重量%具有橡胶基础的接枝共聚物, 至多 50 重量%苯乙烯共聚物, 0.5-50 重量%含 (甲基) 丙烯酸叔丁酯的三元共聚物和 5-50 重量%增强剂 (例如玻璃纤维) 的聚碳酸酯组合物, 该组合物的特点在于高强度、好的韧性和低泛黄。在这一引述的申请中使用的玻璃纤维一般配备有浆料 (Schlichte) 和粘合促进剂 (Haftvermittler), 但是该浆料的组成在这里没有公开。

[0009] 然而,上面引述的现有技术文献没有公开含有聚碳酸酯、不含橡胶的乙烯基共聚物(例如苯乙烯-丙烯腈共聚物)并且不含橡胶或仅含极低量橡胶(即至多2重量%)的接枝聚合物的任何组合物。

[0010] 在现有技术中描述的以多于2重量%的量含橡胶改性接枝聚合物的组合物具有过低的熔体可流动性并且抗老化性不足。

[0011] 含聚碳酸酯、玻璃纤维和不含或仅含极低量橡胶改性的乙烯基共聚物的组合物也从现有技术获知。

[0012] WO-A 84/04317 公开了含聚碳酸酯、苯乙烯树脂、未上浆玻璃纤维和聚氢硅氧烷的聚碳酸酯组合物,该组合物的特点在于高冲击韧性和高模量。

[0013] EP-A 0647679 公开了聚碳酸酯组合物,其含有具有双酚和间苯二酚单体单元的特殊共聚碳酸酯、含橡胶的共聚物和/或乙烯基芳族和乙烯基氰类单体组分的共聚物以及无机填料(例如玻璃纤维),该组合物的特点在于好的可流动性、高的冲击韧性和好的表面品质。没有公开玻璃纤维浆料。

[0014] EP-A 1038920 公开了基本由以下物质构成的聚碳酸酯组合物:通过熔体聚合制备的特殊芳族聚碳酸酯、基于苯乙烯的树脂(例如苯乙烯含量至少20%,优选至少30%的苯乙烯-丙烯腈共聚物)、增强用纤维状填料和任选的弹性体聚合物,该组合物的特点在于改进的耐湿热性和改进的韧性。据公开,所使用的玻璃纤维可以覆盖由聚合物(例如环氧树脂、氨基甲酸酯树脂、丙烯酸类树脂、尼龙树脂等)制成的浆料。在实施例中,仅公开了含聚氨酯上浆的玻璃纤维的组合物。

[0015] WO-A 2006/040087 公开了含聚碳酸酯,三元共聚物(由苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐制得)和长玻璃纤维的聚碳酸酯组合物,该组合物的特点在于改进的拉伸强度、弹性模量和冲击韧性的组合。此外,这些组合物优选含有至少一种选自含橡胶的接枝聚合物和不含橡胶的共聚物的聚合物。据公开,可以用浆料表面改性长玻璃纤维,但没有关于所公开的浆料的化学的任何信息。

[0016] 虽然在现有技术中公开的基于不含橡胶的苯乙烯树脂的玻璃纤维增强聚碳酸酯组合物通常确实显示出好的熔体可流动性和抗老化性,然而,它们对于某些应用区域表现出不足够的韧性,尤其是在较高的加工温度下,并表现出不令人满意的耐化学品性和刚性。

[0017] 本发明因此基于如下目的:提供自由流动聚碳酸酯组合物,该组合物耐光和热影响的老化,具有改进的加工稳定性(即稳定的韧性,即使在较高的加工温度下),改进的刚性和改进的耐化学品性。

[0018] 已经令人惊奇地发现,通过含以下组分的组合物达到了这一目的:

[0019] A) 10-85 重量份,优选 30-80 重量份,特别是 40-70 重量份的聚碳酸酯、聚酯碳酸酯或它们的混合物,

[0020] B) 10-50 重量份,优选 15-40 重量份,特别是 20-35 重量份的不含橡胶的乙烯基共聚物,

[0021] C) 5-50 重量份,优选 7-35 重量份,特别是 8-25 重量份的上浆的玻璃纤维,该浆料含环氧聚合物,

[0022] D) 0-2 重量份,优选 0-1 重量份橡胶改性的接枝聚合物,尤其优选的是该组合物不含橡胶改性的接枝聚合物,和

[0023] E) 0-10 重量份, 优选 0.01-5 重量份, 特别是 0.1-3 重量份商业聚合物添加剂,

[0024] 该组合物不含不同于组分 D) 的橡胶改性聚合物, 和

[0025] 其中将组分 A+B+C+D+E 之和标准化至 100 重量份。

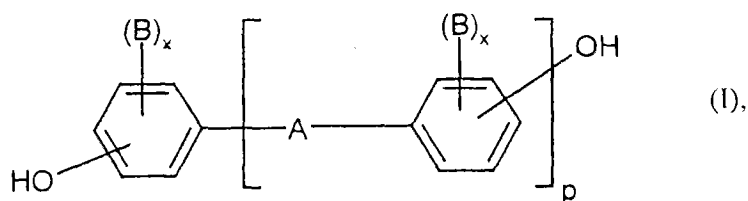
[0026] 组分 A

[0027] 根据本发明适合的根据组分 A 的芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯是文献中已知的或者可以通过文献中已知的方法制备 (对于芳族聚碳酸酯的制备, 参见例如 Schnell, " Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 和 DE-AS 1495626、DE-A 2232877、DE-A2703376、DE-A 2714544、DE-A 3000610、DE-A 3832396 ; 对于芳族聚酯碳酸酯的制备, 参见例如 DE-A 3077934)。

[0028] 芳族聚碳酸酯的制备例如通过以下方式进行: 通过相界面方法任选地使用链终止剂例如单酚, 并且任选地使用具有 3 官能或更多官能的支化剂例如三酚或四酚, 使二酚与碳酰卤, 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 (Benzoldicarbonsäuredihalogenide) 反应。通过熔体聚合方法通过使二酚与例如碳酸二苯酯反应的制备也是可能的。

[0029] 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:

[0030]

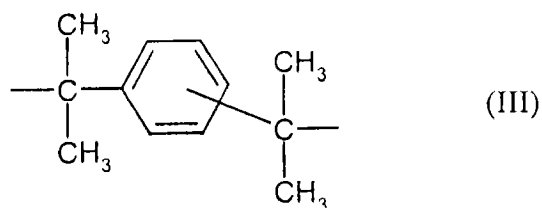
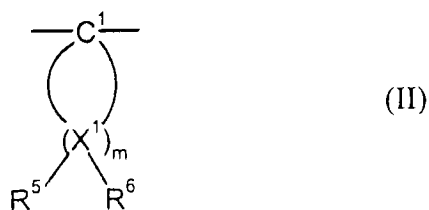


[0031] 其中

[0032] A 表示单键、C₁-C₅-亚烷基、C₂-C₅-烷叉基 (Alkyliden)、C₅-C₆-环烷叉基、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、C₆-C₁₂-亚芳基, 在该亚芳基上可以稠合其它任选地包含杂原子的芳环,

[0033] 或者式 (II) 或 (III) 的基团:

[0034]



[0035] B 在每一情况下表示 C₁-C₁₂-烷基, 优选甲基, 卤素, 优选氯和 / 或溴,

[0036] x 在每一情况下彼此独立地为 0、1 或 2，

[0037] p 表示 1 或 0，和

[0038] R^5 和 R^6 针对每一 X^1 可以独立地选择，并且各自彼此独立地为氢或 C_1-C_6 -烷基，优选氢、甲基或乙基，

[0039] X^1 表示碳，和

[0040] 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。

[0041] 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 -链烷烃、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)-二异丙苯以及它们的环经溴化和 / 或氯化的衍生物。

[0042] 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'-二羟基二苯砷和它们的二和四-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)。

[0043] 这些二酚可以单独或者以任何所希望的混合物形式使用。这些二酚是文献中已知的或者可通过文献中已知的方法获得。

[0044] 用于制备热塑性芳族聚碳酸酯的合适的链终止剂是例如根据 DE-A2842005 的苯酚、对氯苯酚、对叔丁基苯酚或 2,4,6-三溴苯酚，以及长链的烷基酚例如 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 个碳原子的单烷基酚或二烷基酚，例如 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。基于在每一情形中使用的二酚的摩尔总量，将使用的链终止剂的量通常为 0.5mol% -10mol%。

[0045] 热塑性芳族聚碳酸酯可以已知的方式，优选通过基于使用的二酚总量引入 0.05-2.0mol% 的具有 3 官能或更多官能的化合物，例如具有 3 个或更多个酚属基团的化合物而支化。

[0046] 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根据组分 A 的共聚碳酸酯，也可以使用基于使用的二酚总量为 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。这些化合物是已知的(US 3419634)并且可以通过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 3334782 中。

[0047] 除了双酚 A 的均聚碳酸酯之外，优选的聚碳酸酯是双酚 A 与基于二酚的摩尔总量至多 15mol% 的不同于作为优选或特别优选提及的二酚(尤其是 2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷)的二酚的共聚碳酸酯。

[0048] 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。

[0049] 特别优选比例为 1 : 20-20 : 1 的间苯二甲酸和对苯二甲酸的二酸二氯化物的混合物。

[0050] 在聚酯碳酸酯的制备中，另外附随使用碳酰卤，优选光气作为双官能酸衍生物。

[0051] 除了已经提及的单酚之外，还考虑了所提及的单酚的氯碳酸酯和芳族单羧酸的酰

氯-其可以任选地被 C_1 - C_{22} 烷基或被卤原子取代,以及脂族 C_2 - C_{22} 单羧酸氯化物作为用于制备芳族聚酯碳酸酯的链终止剂。

[0052] 在酚类链终止剂的情形中基于二酚的摩尔数而在单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,在每一情形中链终止剂的量为 0.1-10mol%。

[0053] 芳族聚酯碳酸酯还可以包含引入其中的芳族羟基羧酸。

[0054] 芳族聚酯碳酸酯既可以是线型的也可以以已知的方式支化(在这方面参见 DE-A 2940024 和 DE-A 3007934)。

[0055] 可以使用例如量为 0.01-1.0mol% (基于使用的二羧酸二氯化物)的具有 3 官能或更多官能的羧酰氯,例如苯均三酸三氯化物、氰尿酸三氯化物、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸四氯化物、1,4,5,8-萘四羧酸四氯化物或苯均四酸四氯化物,或者基于使用的二酚的量为 0.01-1.0mol% 的具有 3 官能或更多官能的酚,例如间苯三酚、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置入,酸氯化物支化剂可与酸二氯化物一起引入。

[0056] 热塑性芳族聚酯碳酸酯中的碳酸酯结构单元的含量可以任意变化。基于酯基和碳酸酯基团的总和,碳酸酯基团含量优选为至多 100mol%,尤其为至多 80mol%,特别优选至多 50mol%。芳族聚酯碳酸酯中的酯和碳酸酯含量可以以嵌段的形式或者以无规分布的方式存在于缩聚物中。

[0057] 在一个优选的实施方案中,组分 A 具有 23000g/mol-40000g/mol,优选 24000g/mol-35000g/mol,特别是 25000-32000g/mol 的重均分子量 M_w (通过 GPC、光散射或沉降测定)。

[0058] 组分 B

[0059] 在一个优选的实施方案中,组分 B 是以下成分的不含橡胶的乙烯基共聚物:

[0060] B. 170-80 重量%,优选 72-78 重量%,特别是 75-78 重量% (在每种情况下基于组分 B) 的至少一种选自乙烯基芳族化合物 (例如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯) 或环上经取代的乙烯基芳族化合物 (例如对甲基苯乙烯和对氯苯乙烯) 的单体,和

[0061] B. 220-30 重量%,优选 22-28 重量%,特别是 22-25 重量% (在每种情况下基于组分 B) 的至少一种选自乙烯基氰类化合物 (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、丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯)、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) 的单体。

[0062] 共聚物 B 是树脂状的、热塑性的和不含橡胶的。尤其优选地,组分 B 是苯乙烯 (B. 1) 和丙烯腈 (B. 2) 的不含橡胶的共聚物。

[0063] 这种类型的共聚物是已知的并可以通过自由基聚合,特别是通过乳液、悬浮液、溶液或本体聚合制备。

[0064] 该 (共) 聚合物优选具有 15000-250000g/mol,尤其是 50000-200000g/mol,特别是 80000-160000g/mol 的平均分子量 (M_w) (重均,通过 GPC、光散射或沉降测定)。

[0065] 组分 C

[0066] 在一个优选的实施方案中,组分 C 是具有以下成分的上浆的玻璃纤维

[0067] C. 1 选自连续纤维(粗纱)、长玻璃纤维和短切玻璃纤维中至少一种组分的玻璃纤维,

[0068] C. 2 含环氧聚合物的浆料,其中所述浆料部分或完全覆盖所述玻璃纤维的表面和/或完全填充所述玻璃纤维的孔,和

[0069] C. 3 任选的粘合促进剂。

[0070] 在组分 C 中优选按照如下的量使用浆料 C. 2 和粘合促进剂 C. 3,使得在组分 C 中测得的碳含量是 0.1-1 重量%,优选 0.2-0.8 重量%,尤其优选 0.3-0.7 重量%。

[0071] 根据组分 C. 1 的玻璃纤维优选由 E-、A- 或 C- 玻璃制造。玻璃纤维的直径优选是 5-25 μm , 尤其优选 6-20 μm , 最优选 7-15 μm 。长玻璃纤维优选具有 5-50mm, 尤其优选 5-30mm, 最优选 7-25mm 的长度。长玻璃纤维例如在 WO-A 2006/040087 中进行了描述。短切玻璃纤维中至少 70 重量%的玻璃纤维优选具有大于 60 μm 的长度。

[0072] 浆料 C. 2 优选由以下成分构成:

[0073] C. 2. 150-100 重量%, 优选 70-100 重量%, 尤其优选 80-100 重量% (在每种情况下基于 C. 2) 的环氧聚合物, 和

[0074] C. 2. 20-50 重量%, 优选 0-30 重量%, 尤其优选 0-20 重量% (在每种情况下基于 C. 2) 的一种或多种其它聚合物。

[0075] 最优选地, 浆料 C. 2 只由环氧聚合物 C. 2. 1 构成 (即该浆料 C. 2 不含其它根据组分 C. 2. 2 的聚合物)。

[0076] 根据 C. 2. 1 的环氧聚合物可以是例如环氧树脂、环氧树脂酯或环氧树脂聚氨酯。

[0077] 在一个优选的实施方案中, 根据组分 C. 2. 1 的环氧聚合物是由以下成分制得的环氧树脂

[0078] C. 2. 1. 1 表氯醇, 和

[0079] C. 2. 1. 2 具有至少两个羟基的优选为芳族的醇。

[0080] 组分 C. 2. 1. 2 优选是酚醛树脂, 例如线型酚醛清漆, 或式 (I) 的化合物。组分 C. 2. 1. 2 尤其优选是双酚 A。

[0081] 组分 C. 2. 2 优选是至少一种选自聚氨酯、聚烯烃、含丙烯酸酯的聚合物、含苯乙烯的聚合物和聚酰胺的聚合物。

[0082] 组分 C. 3 优选是硅烷。在一个优选的实施方案中, 所述硅烷具有选自氨基、环氧基、羧酸基、乙烯基和巯基的官能团以便与浆料的聚合物结合, 以及一个至三个, 优选三个烷氧基以便与玻璃纤维结合。例如和优选地, 使用至少一种选自乙烯基三氯硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷和 γ -氯代丙基三甲氧基硅烷的硅烷作为组分 C. 3。含组分 C. 3 的上浆玻璃纤维显示该浆料对玻璃纤维的更好粘附性。

[0083] 组分 D

[0084] 组分 D 包含以下的一种或多种接枝聚合物:

[0085] D. 15-70 重量%，优选 10-60 重量%，特别是 20-50 重量%的在以下接枝基础上的至少一种乙烯基单体，

[0086] D. 230-95 重量%，优选 40-90 重量%，特别是 50-80 重量%的一种或多种具有 $< 10^{\circ}\text{C}$ ，优选 $< 0^{\circ}\text{C}$ ，尤其优选 $< -20^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度的接枝基础。

[0087] 单体 D. 1 优选是以下物质的混合物：

[0088] D. 1. 150-99 重量份的乙烯基芳族化合物和 / 或环上经取代的乙烯基芳族化合物（例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对氯苯乙烯）和 / 或甲基丙烯酸 ($\text{C}_1\text{-C}_8$) 烷基酯，例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯，和

[0089] D. 1. 21-50 重量份的乙烯基腈类化合物（不饱和腈例如丙烯腈和甲基丙烯腈）和 / 或（甲基）丙烯酸 ($\text{C}_1\text{-C}_8$) 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 / 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。

[0090] 优选的单体 D. 1. 1 选自单体苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯中的至少一种；优选的单体 D. 1. 2 选自单体丙烯腈、马来酸酐和甲基丙烯酸甲酯中的至少一种。尤其优选的单体组合是 D. 1. 1 苯乙烯和 D. 1. 2 丙烯腈或 D. 1. 1 和 D. 1. 2 甲基丙烯酸甲酯。

[0091] 在一个优选的实施方案中，适合于接枝聚合物 D 的主链 D. 2 是饱和的，即基本上不含双键。D. 2 尤其优选是至少一种选自丙烯酸酯橡胶、硅酮橡胶 (Silikonkautschuk) 和硅酮-丙烯酸酯复合橡胶的橡胶。最优选地，D. 2 是至少一种选自硅酮橡胶和硅酮-丙烯酸酯复合橡胶的橡胶。

[0092] 根据 D. 2 的适合的丙烯酸酯橡胶优选是丙烯酸烷基酯，任选与至多 40 重量%（基于 D. 2）的其它可聚合的烯属不饱和单体的聚合物。优选的可聚合丙烯酸酯包括 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基酯，例如甲基、乙基、丁基、正辛基和 2- 乙基己基酯；卤代烷基酯，优选卤- $\text{C}_1\text{-C}_8$ - 烷基酯，例如丙烯酸氯代乙基酯，以及这些单体的混合物。

[0093] 为了交联，可以将具有多于一个可聚合双键的单体共聚。交联单体的优选实例是含 3-8 个碳原子的不饱和单羧酸和含 3-12 个碳原子的不饱和一元醇或含 2-4 个 OH 基和 2-20 个碳原子的饱和多元醇的酯，例如乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯；多不饱和杂环化合物例如三乙烯基和三烯丙基氰脲酸酯；多官能乙烯基化合物例如二-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、乙二醇二甲基丙烯酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯和含至少三个烯属不饱和基团的杂环化合物。尤其优选的交联性单体是环状单体氰脲酸三烯丙酯、三烯丙基异氰脲酸酯、三丙烯酰基六氢-均-三嗪、三烯丙基苯。交联单体的量优选是 0.02-5，特别是 0.05-2 重量%，基于接枝基础 D. 2。在含至少三个烯属不饱和基团的环状交联单体的情况下，将该量限制到小于接枝基础 D. 2 的 1 重量%是有利的。

[0094] 除了丙烯酸酯之外，可以任选地用于制备接枝基础 D. 2 的优选的“其它”可聚合烯属不饱和单体为例如丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酰胺、乙烯基 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基醚和甲基丙烯酸甲酯。

[0095] 根据 D. 2 的其它适合的接枝基础是描述于 DE-OS 3704657、DE-OS3704655、DE-OS 3631540 和 DE-OS 3631539 中的具有接枝活性位点的硅酮橡胶。

[0096] 接枝共聚物 D 通过自由基聚合，优选通过乳液聚合制备。

[0097] 接枝基础 D. 2 通常具有 0.05-1 μm ，优选 0.07-0.5 μm ，尤其优选 0.1-0.4 μm 的

平均粒度 (d_{50} 值)。平均粒度 d_{50} 是在其以上和以下均存在 50 重量%的颗粒的直径。其可以借助于超离心分离测量来测定 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796)。

[0098] 通过乳液聚合制备的接枝聚合物中接枝基础 D. 2 的凝胶含量优选至少 30 重量%，尤其优选至少 40 重量%，特别是至少 50 重量%（在甲苯中测量）。凝胶含量在 25℃ 下在合适的溶剂中测定为不溶于这些溶剂中的比例 (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I 和 II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

[0099] 因为众所周知，在接枝反应期间，接枝单体不一定完全接枝到接枝基础上，所以根据本发明的接枝聚合物 D 也理解为是指在接枝基础存在下通过接枝单体的（共）聚合获得并在后处理期间共同形成的那些产物。这些产物因此还可以含有接枝单体的游离（共）聚合物，即没有与橡胶化学键接的（共）聚合物。

[0100] E) 其它组分

[0101] 所述组合物可以含有其它添加剂作为组分 E，其中聚合物添加剂例如阻燃剂（例如有机磷或卤素化合物，特别是基于双酚 A 的低聚磷酸酯）、防滴剂（例如氟化聚烯烃、硅酮和芳纶纤维的物质类型的化合物）、润滑剂和脱模剂（例如季戊四醇四硬脂酸酯）、成核剂、抗静电剂、稳定剂、不同于组分 C 的填料和增强材料（例如碳纤维、滑石、云母、高岭土、 CaCO_3 ）以及染料和颜料（例如二氧化钛或氧化铁）是尤其适合的。

[0102] 成型物料和成型体 (Formkörper) 的制备

[0103] 根据本发明的热塑性成型物料可以通过以下方式制备：以已知的方式将相应的组分混合并且在常规装置例如密炼机、挤出机和双轴螺杆机中在 200℃ - 320℃，优选 240-300℃ 的温度下将混合物进行熔体混配和熔体挤出。

[0104] 各组分的混合可以以已知的方式依次或同时，并且在大约 20℃（室温）下或在更高温度下进行。

[0105] 在一个优选的实施方案中，根据本发明的组合物的制备在双螺杆挤出机中进行，其中将首先将组分 A、B、D 和 E 熔融并混合，然后经由辅助挤出机将玻璃纤维 C 导入该熔融混合物中并分散在其中。

[0106] 本发明因此还提供根据本发明的组合物的制备方法。

[0107] 根据本发明的成型物料可以用于制备各种成型体。它们可以通过例如，注塑、挤出和吹塑方法制备。另一种加工形式是通过由之前制备的片材或膜深冲 (Tiefziehen) 而制备成型体。

[0108] 这些成型体的实例是所有类型的例如用于家用器具如榨汁机、咖啡机、混合机；用于办公设备例如监视器、平面屏幕、笔记本电脑、打印机、复印机的膜、异型材、外壳部件；片材、管材、电气安装线管、窗、门和其它用于建筑领域的异型材（内部装饰和外部应用）以及电气和电子部件，例如开关、插头和插座以及公用车辆，尤其是用于汽车领域的构件。根据本发明的组合物还适合于制备以下成型体或成型件：用于火车、轮船、飞机、公共汽车及其它机动车辆的内部装饰部件，包含小型变压器的电子设备的外壳、用于信息加工和传送用的设备的外壳，用于医疗设备的外壳和包层、按摩设备及其外壳，儿童用的玩具，平面墙体元件，用于安全设备的外壳，绝热运输容器，用于卫浴设备的成型件，用于通风机开口的封口栅格和用于园艺设备的外壳。

实施例

[0109] 组分 A :

[0110] 基于双酚 A 的重均分子量 M_w 为 28000g/mol (通过 GPC 测定) 的线型聚碳酸酯。

[0111] 组分 B-1 :

[0112] 丙烯腈含量为 23 重量%且重均分子量为大约 130000g/mol 的 SAN 共聚物。

[0113] 组分 B-2 :

[0114] 丙烯腈含量: 丁二烯: 苯乙烯之比为 20 : 28 : 52 重量%, 通过乳液聚合制备的 ABS 聚合物。

[0115] 组分 C-1 :

[0116] 平均直径为 13 μm 并具有浆料的短切玻璃纤维, 该浆料由表氯醇和双酚 A 制备的环氧树脂制成。组分 C1 的碳含量是 0.6 重量%。

[0117] 组分 C-2 :

[0118] 平均直径为 13 μm 并具有聚氨酯浆料的短切玻璃纤维。组分 C-1 的碳含量是 0.4 重量%。

[0119] 组分 D :

[0120] **Metablen[®]** SRK200 (Mitsubishi Rayon, Japan) : 通过乳液聚合制备的苯乙烯-丙烯腈接枝的丙烯酸酯-硅酮复合橡胶。

[0121] 组分 E-1 : 季戊四醇四硬脂酸酯

[0122] 组分 E-2 : 亚磷酸酯稳定剂

[0123] 根据本发明的成型物料的制备和试验

[0124] 将组分在 ZSK-25 双螺杆挤出机 (得自 Werner&Pfleiderer) 中在 260°C 的物料温度混合。在 260°C 和 300°C 的物料温度和 80°C 的模具温度下使用 Arburg 270E 型注射模塑机制备成型体。

[0125] 根据 ISO 11443 在 260°C 和 1000s⁻¹ 的剪切速率下测量的熔体粘度充当熔体可流动性的量度。

[0126] 在 23°C 下根据 ISO 180-1U 对尺寸 80mm×10mm×4mm 的试样测定冲击韧性。在 260°C 和 300°C 的物料温度下将试样注射模塑。在提高加工温度时冲击韧性 a_K 的变化充当组合物的加工稳定性的量度并如下计算:

[0127]

$$\text{加工稳定性} = \frac{a_K^{260^\circ\text{C}} - a_K^{300^\circ\text{C}}}{a_K^{260^\circ\text{C}}} * 100\%$$

[0128] 根据 ISO 527 对在 260°C 下注射模塑的测试杆测定弹性模量。

[0129] 在室温下在菜籽油中的耐应力开裂 (ESC) 性充当耐化学品性的量度。对尺寸 80mm×10mm×4mm, 在 260°C 的物料温度下注射模塑的试样测定由应力开裂引起的破裂失效所花费的时间, 使用应变夹具使该试样经历 2.4% 的外边缘纤维伸长率并完全浸于该介质中。基于 ISO 4599 进行测量。

[0130] 当在 120°C 下储存在热空气中 1500h 时, 根据 ISO 180-1U 在 23°C 对尺寸 80mm×10mm×4mm 的试样测定的冲击韧性降低充当耐热老化性的量度。

[0131] 尺寸 60mm×40mm×2mm, 在 260℃ 下注射模塑, 经历了根据 VW 标准 PV 1303 在 6 个照明周期内的热光老化的试样的颜色变化 (灰度变化) 充当耐 UV 光性的量度。

[0132]

表 1: 成型物料和它们的性能

组分[重量份]	1 (对比)	2 (对比)	3 (对比)	4	5 (对比)	6 (对比)	7 (对比)	8	9 (对比)	10	11	12
A PC	60.64	60.64	60.64	60.64	49.75	49.75	49.75	49.75	61.81	61.94	49.46	43.52
B-1 SAN	-	28.83	-	28.83	-	29.85	-	29.85	21.93	26.97	29.67	25.72
B-2 ABS	28.83	-	28.83	-	29.85	-	29.85	-	-	-	-	-
C-1 GF (环氧树脂上浆)	-	-	9.94	9.94	-	-	19.90	19.90	9.97	9.99	19.78	29.67
C-2 GF (PU 上浆)	9.94	9.94	-	-	19.90	19.90	-	-	-	-	-	-
D Metablen SRK200	-	-	-	-	-	-	-	-	5.98	0.50	0.49	0.49
E-1 PETS	0.50	0.50	0.50	0.50	0.40	0.40	0.40	0.40	0.20	0.50	0.49	0.49
E-2 Irganox B900	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
性能												
冲击韧性 $a_K^{260^\circ\text{C}}$ [kJ/m ²]	30	25	43	39	23	27	n.g.	40	39	37	40	38
冲击韧性 $a_K^{300^\circ\text{C}}$ [kJ/m ²]	33	17	n.g.	35	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	39	37	37	38
加工稳定性 [%]	-10.0	32.0	n.g.	10.3	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	0.0	0.0	7.5	0.0
熔体粘度 [Pas]	315	193	329	229	333	187	356	202	247	212	198	233
弹性模量 [MPa]	3736	5147	3961	5070	5729	7000	5994	7488	4623	5189	7604	10178
ESC-破裂时间 [h]	1.5	0.1	n.g.	21	0.5	0.02	n.g.	19	2.5	11	8	0.07
热老化下的韧性变化 (1500h, 120℃) [%]	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	-41	n.g.	n.g.	+4	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
热光老化下的颜色变化(在 6个周期中的灰度变化)	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	-1.5	n.g.	n.g.	+/-0	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.

n.g. = 没有测得

[0133] 从表 1 可以看出,含丁二烯橡胶改性苯乙烯树脂(对比实施例 1、3、5、7 和 9)或 SAN 连同较大量橡胶改性接枝聚合物(对比实施例 9)的那些组合物与根据本发明的具有相同玻璃纤维含量的实施例(实施例 4、8、10-12)相比显示不足的可流动性和不足弹性模量。此外,当使用丁二烯橡胶改性苯乙烯树脂(对比实施例 5)时,耐热老化和耐光性也不令人满意。不含基于环氧聚合物的上浆的玻璃纤维的组合物(对比实施例 1、2、5 和 6)与其中玻璃纤维具有基于环氧聚合物的浆料的那些可比较组合物相比表现出差的韧性。虽然含有不是基于环氧聚合物的浆料的玻璃纤维的无橡胶组合物(对比实施例 2 和 6)确实显示好的可流动性,然而,它们具有差得多的耐化学品性和加工稳定性。仅在根据本发明的组合物(实施例 4、8、10-12)中达到可流动性、刚性、耐化学品性、韧性、加工稳定性和在光热影响下的抗老化性的良好组合。