



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102292393 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 04

(21) 申请号 201080005294. 7

(22) 申请日 2010. 01. 19

(30) 优先权数据

09000933. 3 2009. 01. 23 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 07. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/000263 2010. 01. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02010/083974 EN 2010. 07. 29

(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. 赛德尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 范赤 林森

(51) Int. Cl.

C08L 69/00 (2006. 01)

C08L 55/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101268148 A, 2008. 09. 17, 说明书第 2 页
2-3 段.

审查员 姜方志

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

聚碳酸酯模塑组合物

(57) 摘要

公开了聚碳酸酯模塑组合物,具体地公开了包含芳族聚碳酸酯和 / 或聚酯碳酸酯和通过本体、溶液或本体 - 悬浮聚合法制成的橡胶改性的接枝聚合物的抗冲改性的热塑性模塑组合物。以其低锂离子含量及其超过最低水平和优选不超过最高水平的所规定的钠和 / 或钾离子含量为特征的该组合物表现出改进的抗水解性。

1. 热塑性模塑组合物,其包含
 - A) 占 A) 和 B) 总量的 52 至 95 重量份的芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯,和
 - B) 占 A) 和 B) 总量的 5 至 48 重量份的通过本体、溶液或本体 - 悬浮聚合法制备的橡胶改性的接枝聚合物,含量大于 0 至小于或等于 4 ppm 的锂,和各自量大于 1.5 ppm 的钠和 / 或钾,条件是钠和钾含量都各自不超过 100 ppm。
2. 根据权利要求 1 的组合物,其具有各自大于 2.0 ppm 的钠含量和 / 或钾含量。
3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其中锂含量为 0.2 ppm 至 3.6 ppm。
4. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其中该组合物不含选自有机磷酸酯的防火剂。
5. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其中该橡胶改性的接枝聚合物包含:
 - B. 1 占 B) 的 65 至 95 重量 % 的下列成分的混合物的聚合产物:
 - B. 1.1 占 B. 1) 的 50 至 99 重量 % 的选自乙烯基芳族化合物和在核上被取代的乙烯基芳族化合物的至少一员,和
 - B. 1.2 占 B. 1) 的 1 至 50 重量 % 的选自乙烯基氰化物和饱和羧酸的衍生物的至少一员,其接枝在
 - B. 2 占 B) 的 5 至 35 重量 % 的一种或多种玻璃化转变温度 $< -10^{\circ}\text{C}$ 的接枝基料上。
6. 根据权利要求 5 的组合物,其中 B. 1. 2 是 (甲基) 丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基酯。
7. 根据权利要求 5 的组合物,其中 B. 1. 1) 是苯乙烯且 B. 1. 2) 是丙烯腈。
8. 根据权利要求 5 的组合物,其中 B. 1. 1) 是苯乙烯且 B. 1. 2) 是占 B. 1. 2) 的至少 70 重量 % 的丙烯腈和占 B. 1. 2) 的不多于 30 重量 % 的选自丙烯酸丁酯、丙烯酸叔丁酯、马来酸酐和甲基丙烯酸甲酯的至少一员的混合物。
9. 根据权利要求 5 的组合物,其中 B. 2) 是选自聚丁二烯橡胶和聚丁二烯 / 苯乙烯橡胶的至少一员。
10. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其进一步包含下列单体的无橡胶聚合物:
 - C. 1 占该聚合物的 50 至 99 重量 % 的至少一种选自乙烯基芳族化合物、在核上被取代的乙烯基芳族化合物和 (甲基) 丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基酯的单体,和
 - C. 2 占该聚合物的 1 至 50 重量 % 的至少一种选自乙烯基氰化物、饱和羧酸和不饱和羧酸的衍生物的单体。
11. 根据权利要求 10 的组合物,其中 C. 2 是 (甲基) 丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基酯。
12. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其进一步包含下列单体的无橡胶共聚物:
 - C. 1 占该共聚物的 50 至 99 重量 % 的至少一种选自乙烯基芳族化合物、在核上被取代的乙烯基芳族化合物和 (甲基) 丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基酯的单体,和
 - C. 2 占该共聚物的 1 至 50 重量 % 的至少一种选自乙烯基氰化物、饱和羧酸和不饱和羧酸的衍生物的单体。
13. 根据权利要求 12 的组合物,其中 C. 2 是 (甲基) 丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基酯。
14. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其进一步包含通过乳液聚合制成的接枝聚合物 D。
15. 根据权利要求 14 的组合物,其中 D) 包含
 - D. 1 占 D) 的 5 至 95 重量 % 的以下单体共聚接枝壳:

D. 1. 1 占接枝壳 D. 1 的 50 至 99 重量 % 的选自乙烯基芳族化合物、在核上被取代的乙烯基芳族化合物和 (甲基) 丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯的至少一员, 和

D. 1. 2 占该接枝壳的 1 至 50 重量 % 的选自乙烯基氰化物、不饱和羧酸和不饱和羧酸的衍生物的至少一员,

其接枝在

D. 2 占 D) 的 5 至 95 重量 % 的选自二烯烃橡胶、硅氧烷橡胶、丙烯酸酯橡胶和硅氧烷 / 丙烯酸酯复合橡胶的接枝基料上。

16. 根据权利要求 15 的组合物, 其中 D. 1. 2 是 (甲基) 丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯。

17. 根据权利要求 1 的组合物, 其中该模塑组合物的锂含量为 0. 3 至 3. 2 ppm, 该模塑组合物的钠和 / 或钾含量各自超过 2 ppm, 且钠和钾含量都各自不超过 10 ppm。

18. 根据权利要求 1 或 2 的组合物, 其表现出不大于 50% 的在刚配混后和在 95°C 和 100% 相对湿度下水解老化 7 天后的样品上根据 ISO1133 在 260°C 和 5 千克活塞负荷下测得的 MVR 变化。

19. 包含权利要求 1 至 18 之一的组合物的模塑品。

聚碳酸酯模塑组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及热塑性模塑组合物,特别涉及抗冲改性的、抗水解的聚碳酸酯组合物。

[0002] 背景技术

[0003] 含有聚碳酸酯和 ABS (丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯) 的热塑性模塑组合物已长期为人所知。因此,US 3 130 177 A 描述了聚碳酸酯以及丙烯腈和芳族乙烯基烃的单体混合物在聚丁二烯上的接枝聚合物的易加工模塑组合物。

[0004] WO 91/18052 A1 公开了具有高热稳定性的 PC/ABS 组合物,其特征不在于该接枝聚合物具有小于 1,500 ppm,优选小于 800 ppm 的钠离子和钾离子含量,并包含一定量的抗氧化剂。没有公开该组合物或接枝聚合物的锂离子含量。

[0005] WO 99/11713 A1 公开了具有改进的抗湿性并同时具有高水平机械性能的防火 PC/ABS 组合物,其特征不在于该接枝聚合物具有小于 1 ppm 的碱金属含量。特别地,该接枝聚合物的钠离子和钾离子含量应小于 1 ppm。没有公开该组合物或接枝聚合物的锂离子含量。

[0006] WO 00/39210 A1 公开了具有改进的抗湿性并同时具有高水平机械性能的包含增强物质的抗冲改性的防火 PC 组合物,其特征不在于该苯乙烯树脂具有小于 1 ppm 的碱金属含量。特别地,该苯乙烯树脂的钠离子和钾离子含量应小于 1 ppm。没有公开该组合物或苯乙烯树脂的锂离子含量。本发明的目的是提供用于制造复杂模塑制品的具有改进的抗水解稳定性的 PC/ABS 模塑组合物。

[0007] WO 2007/009622 A1 公开了含有聚碳酸酯和 ABS 并具有低锂杂质含量的具有改进的抗水解性的抗冲改性的模塑组合物。

[0008] 发明内容

[0009] 公开了包含芳族聚碳酸酯和 / 或聚酯碳酸酯和通过本体、溶液或本体 - 悬浮聚合法制备的橡胶改性的接枝聚合物的抗冲改性的热塑性模塑组合物。以其低锂离子含量为特征并进一步具有规定的钠和 / 或钾离子量的该组合物表现出改进的抗水解性。

[0010] 发明详述

[0011] 已经发现,具有低锂离子含量的抗冲改性的聚碳酸酯组合物的抗水解性明显好于具有相对较高的锂离子含量的相当组合物,即使总碱含量相对较高。考虑到所引用的现有技术状况,特别令人惊讶地,即使该组合物的钠和 / 或钾含量超过某一规定下限,该组合物的抗水解性也有利。

[0012] 本发明因此提供热塑性模塑组合物,其包含

[0013] A) 占 A) 和 B) 总量的 52 至 95 重量份,优选 53 至 85 重量份,最优选 55 至 75 重量份的芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯,和

[0014] B) 占 A) 和 B) 总量的 5 至 48 重量份,优选 15 至 47 重量份,最优选 25 至 45 重量份的通过本体、溶液或本体 - 悬浮聚合法制备的橡胶改性的接枝聚合物,

[0015] 含量大于 0 至小于或等于 4 ppm,优选 0.2 至 3.6 ppm,特别优选 0.3 至 3.2 ppm,最优选 0.4 至 2.5 ppm 的锂,和

[0016] 各自量大于 1.5 ppm,优选大于 2 ppm 的钠和 / 或钾。

[0017] 在本发明的一个优选实施方案中,钠和钾含量各自不超过 100 ppm,更优选不超过 50 ppm,特别优选不超过 20 ppm,最优选不超过 10 ppm。

[0018] 在本发明的一个特别优选的实施方案中,该组合物的锂含量为 0.2 至 3.6 ppm,该组合物的钠和 / 或钾含量各自超过 1.5 ppm,且钠和钾含量都各自不超过 20 ppm。该组合物的锂含量最优选为 0.3 至 3.2 ppm,钠和 / 或钾含量各自超过 2 ppm,且钠和钾含量都各自不超过 10 ppm。

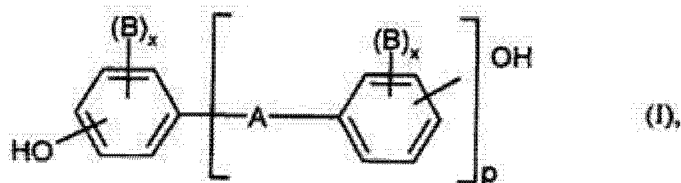
[0019] 组分 A

[0020] 根据适用于本发明的组分 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可通过文献中已知的方法制备(关于芳族聚碳酸酯的制备,参见例如 Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates (聚碳酸酯化学和物理)", 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 和 DE-A 3 832 396;关于芳族聚酯碳酸酯的制备,参见例如 DE-A 3 077 934)。

[0021] 例如通过使芳族二羟基化合物,优选二酚与碳酰卤,优选光气,和 / 或与芳族二羧酸二酰卤,优选苯二羧酸二酰卤经任选使用链终止剂,例如单酚和任选使用具有 3 或更大的官能度的支化剂,例如三酚或四酚的相界面法反应来制备芳族聚碳酸酯。也可以通过二酚与例如碳酸二苯酯的反应经由熔体聚合法制备。

[0022] 用于制备芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选是式(I)的那些

[0023]

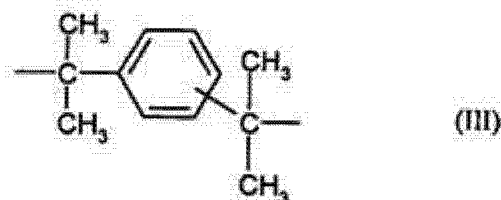
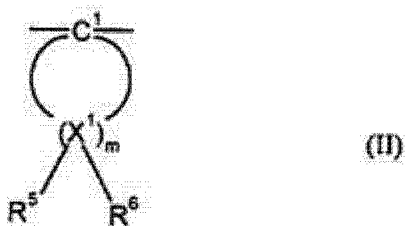


[0024] 其中

[0025] A 是 单 键、C₁ 至 C₅- 亚 烷 基、C₂ 至 C₅- 烷 叉 基、C₅ 至 C₆- 环 烷 叉 基、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、C₆ 至 C₁₂- 亚芳基,任选含有杂原子的其它芳环可稠合到其上,

[0026] 或式(II)或(III)的基团

[0027]



[0028] B 在每种情况下是 C_1 至 C_{12} -烷基, 优选甲基, 或卤素, 优选氯和 / 或溴

[0029] x 在每种情况下彼此独立地为 0、1 或 2,

[0030] p 是 1 或 0, 且

[0031] R^5 和 R^6 对各 X^1 而言独立地且彼此独立地表示氢或 C_1 至 C_6 -烷基, 优选氢、甲基或乙基,

[0032] X^1 是指碳, 且

[0033] m 是指 4 至 7, 优选 4 或 5 的整数, 条件是在至少一个原子 X^1 上, R^5 和 R^6 同时是烷基。

[0034] 优选二酚是氢醌、间苯二酚、二羟基二酚、双-(羟苯基)- C_1 - C_5 -链烷、双-(羟苯基)- C_5 - C_6 -环烷、双-(羟苯基)醚、双-(羟苯基)亚砷、双-(羟苯基)酮、双-(羟苯基)砷和 α , α -双-(羟苯基)-二异丙基-苯及其在核上溴化和 / 或在核上氯化的衍生物。

[0035] 特别优选的二酚是 4, 4'-二羟基联苯、双酚 A、2, 4-双-(4-羟苯基)-2-甲基丁烷、1, 1-双-(4-羟苯基)-环己烷、1, 1-双-(4-羟苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷、4, 4'-二羟基二苯硫醚、4, 4'-二羟基二苯砷及其二-和四溴化或氯化的衍生物, 例如 2, 2-双-(3-氯-4-羟苯基)-丙烷、2, 2-双-(3, 5-二氯-4-羟苯基)-丙烷或 2, 2-双-(3, 5-二溴-4-羟苯基)-丙烷。2, 2-双-(4-羟苯基)-丙烷(双酚 A) 是特别优选的。

[0036] 二酚可以独自使用或以任何所需混合物的形式使用。二酚是文献中已知的或可通过已知方法获得。

[0037] 适用于制备热塑性芳族聚碳酸酯的链终止剂是例如, 酚、对氯酚、对叔丁基酚或 2, 4, 6-三溴酚, 以及长链烷基酚, 如根据 DE-A 2 842 005 的 4-[2-(2, 4, 4-三甲基戊基)]-酚或在烷基取代基中具有总共 8 至 20 个碳原子的单烷基酚或二烷基酚, 如 3, 5-二-叔丁基酚、对异辛基酚、对叔辛基酚、对十二烷基酚和 2-(3, 5-二甲基庚基)-酚和 4-(3, 5-二甲基庚基)-酚。要用的链终止剂的量通常为所用芳族二羟基化合物总摩尔数的 0.5 摩尔 % 至 10 摩尔 %。

[0038] 该热塑性芳族聚碳酸酯具有 10,000 至 200,000 克 / 摩尔, 优选 15,000 至 80,000 克 / 摩尔, 特别优选 24,000 至 32,000 克 / 摩尔的重均分子量(M_w , 例如通过超离心或散射光测量法测量)。

[0039] 该热塑性芳族聚碳酸酯可以以已知方式支化, 特别优选通过引入占所用芳族二羟

基化合物总量的 0.05 至 2.0 摩尔 % 的具有 3 或更大的官能度的化合物来支化, 例如具有 3 个和更多个酚基团的那些。

[0040] 均聚碳酸酯和共聚碳酸酯都合适。为了制备根据组分 A 的本发明的共聚碳酸酯, 也可以使用占所用芳族二羟基化合物总量的 1 至 25 重量 %, 优选 2.5 至 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) 并可通过文献中已知的方法制备。在 DE-A 3 334 782 中描述了含聚二有机硅氧烷的共聚碳酸酯的制备。

[0041] 除双酚 A 均聚碳酸酯外, 优选聚碳酸酯还是双酚 A 与占芳族二羟基化合物总摩尔数的最多 15 摩尔 % 的作为优选或特别优选提到的其它芳族二羟基化合物, 特别是 2, 2'-双-(3, 5-二溴-4-羟苯基)-丙烷的共聚碳酸酯。

[0042] 用于制备芳族聚酯碳酸酯的芳族二羧酸二酰卤优选是间苯二甲酸、对苯二甲酸、二苯基醚-4, 4'-二羧酸和萘-2, 6-二羧酸的二酰二氯。

[0043] 比率为 1:20 至 20:1 的间苯二甲酸和对苯二甲酸的二酰二氯的混合物特别优选。

[0044] 碳酰卤, 优选光气另外共同用作聚酯碳酸酯制备中的双官能酸衍生物。

[0045] 除已提到的单酚外, 适用于制备芳族聚酯碳酸酯的链终止剂还可以是其氯碳酸酯和可任选被 C_1 至 C_{22} -烷基或被卤素原子取代的芳族单羧酸的酰基氯, 以及脂族 C_2 至 C_{22} -单羧酸酰氯。

[0046] 链终止剂的量在每种情况下为 0.1 至 10 摩尔 %, 在酚类链终止剂的情况下基于芳族二羟基化合物的摩尔数, 在单羧酸酰氯链终止剂的情况下基于二羧酸二酰氯的摩尔数。

[0047] 该芳族聚酯碳酸酯也可含有引入的芳族羧酸。

[0048] 该芳族聚酯碳酸酯可以以已知方式是线型或支化的 (在这方面, 参见 DE-A 2 940 024 和 DE-A 3 007 934)。

[0049] 可用的支化剂是例如, 0.01 至 1.0 摩尔 % (基于所用二羧酸二酰氯) 的量的具有 3 或更大的官能度的羧酸酰氯, 如苯均三酸三酰氯、氰尿酸三酰氯、3, 3', 4, 4'-二苯甲酮-四羧酸四酰氯、1, 4, 5, 8-萘四羧酸四酰氯或苯均四酸四酰氯, 或占所用芳族二羟基化合物的 0.01 至 1.0 摩尔 % 的量的具有 3 或更大的官能度的酚, 如间苯三酚、4, 6-二甲基-2, 4, 6-三-(4-羟苯基)-庚-2-烯、4, 6-二甲基-2, 4, 6-三-(4-羟苯基)-庚烷、1, 3, 5-三-(4-羟苯基)-苯、1, 1, 1-三-(4-羟苯基)-乙烷、三-(4-羟苯基)-苯基甲烷、2, 2'-双-[4, 4'-双-(4-羟苯基)-环己基]-丙烷、2, 4'-双-(4-羟苯基-异丙基)-酚、四-(4-羟苯基)-甲烷、2, 6'-双-(2-羟基-5-甲基-苄基)-4-甲基-酚、2-(4-羟苯基)-2-(2, 4-二羟基苯基)-丙烷、四-(4-[4-羟苯基-异丙基]-苯氧基)-甲烷或 1, 4'-双-[4, 4'-二羟基三苯基)-甲基]-苯。可首先将酚类支化剂与芳族二羟基化合物一起引入反应混合物中, 且酰基氯支化剂可以与酰二氯一起引入。

[0050] 可以按需要改变热塑性芳族聚酯碳酸酯中碳酸酯结构单元的含量。碳酸酯基团含量优选为正量至酯基团与碳酸酯基团总量的最多 100 摩尔 %, 特别是最多 80 摩尔 %, 特别优选最多 50 摩尔 %。该芳族聚酯碳酸酯的酯和碳酸酯内含物都可以以嵌段形式或以无规分布形式存在于该缩聚物中。

[0051] 芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯的相对溶液粘度 (η_{rel}) 为 1.18 至 1.4, 优选 1.20 至 1.32 (在 25°C 下对 0.5 克聚碳酸酯或聚酯碳酸酯在 100 毫升二氯甲烷溶液中的溶液进行测量)。

[0052] 该热塑性芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可独自使用或以任何所需混合物的形式使用。

[0053] 组分 B

[0054] 该橡胶改性的接枝聚合物 B 包含下列成分的无规共聚物：

[0055] B. 1 占 B) 的 50 至 97 重量%，优选 65 至 95 重量%，特别优选 80 至 90 重量 % 的一种或多种乙烯基单体，其接枝在

[0056] B. 2 占 B) 的 3 至 50 重量%，优选 5 至 35 重量%，特别优选 10 至 20 重量 % 的一种或多种玻璃化转变温度 $<10^{\circ}\text{C}$ ，优选 $<-10^{\circ}\text{C}$ ，特别优选 $<-30^{\circ}\text{C}$ ，特别 $<-50^{\circ}\text{C}$ 的接枝基料上，

[0057] B) 的制备通过如 US-3 243 481、US-3 509 237、US-3 660 535、US-4 221 833 和 US-4 239 863 (经此引用并入本文) 中所述的本体或溶液或本体 - 悬浮聚合法以已知方式进行。

[0058] 单体 B. 1 优选是下列的混合物

[0059] B. 1. 1 占 B. 1 的 50 至 99 重量%，优选 65 至 85 重量 % 的至少一种选自乙烯基芳族化合物和在核上被取代的乙烯基芳族化合物(例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯或对氯苯乙烯)的单体，和

[0060] B. 1. 2 占 B. 1 的 1 至 50 重量%，优选 15 至 35 重量 % 的至少一种选自乙烯基氰化物(不饱和腈，如丙烯腈和甲基丙烯腈)、(甲基)丙烯酸($\text{C}_1\text{-C}_8$)-烷基酯(如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯)和不饱和羧酸的衍生物(如酞和酞亚胺，例如马来酸酞和 N-苯基-马来酞亚胺)的单体。

[0061] 优选单体 B. 1. 1 选自苯乙烯和 α -甲基苯乙烯，优选单体 B. 1. 2 选自丙烯腈、丙烯酸丁酯、丙烯酸叔丁酯、马来酸酞和甲基丙烯酸甲酯。

[0062] 特别优选的 B. 1. 1 是苯乙烯且优选的 B. 1. 2 是丙烯腈。在另一实施方案中，使用苯乙烯作为 B. 1. 1) 并可以使用占 B. 1. 2) 至少 70 重量%，特别是大于 80 重量%，特别优选大于 85 重量 % 的丙烯腈和占 B. 1. 2) 最多 30 重量%，特别是最多 20 重量%，特别优选最多 15 重量 % 的选自丙烯酸丁酯、丙烯酸叔丁酯、马来酸酞和甲基丙烯酸甲酯的其它单体的混合物作为单体 B. 1. 2)。

[0063] 适用于橡胶改性的接枝聚合物 B 的橡胶 B. 2 是例如二烯烃橡胶、苯乙烯 / 丁二烯 (SBR) 橡胶、EP(D)M 橡胶，即基于乙烯 / 丙烯和任选二烯的那些，和丙烯酸酯、聚氨酯、硅氧烷、氯丁二烯和乙烯 / 乙酸乙烯酯橡胶和上述橡胶类型的混合物。

[0064] 优选橡胶 B. 2 是二烯烃橡胶(例如基于丁二烯、异戊二烯等)或二烯烃橡胶的混合物或二烯烃橡胶或它们的混合物与其它可共聚单体(例如根据 B. 1. 1 和 B. 1. 2) 的共聚物，条件是组分 B. 2 的玻璃化转变温度低于 10°C ，优选低于 -10°C 。

[0065] 接枝基料 B. 2 优选是线型或支化二烯烃橡胶。接枝基料 B. 2) 特别优选是线型或支化聚丁二烯橡胶、聚丁二烯 / 苯乙烯橡胶或其混合物。

[0066] 如果必要和如果不由此损害组分 B. 2 的橡胶性质，组分 B 还可另外包含少量，通常占 B. 2 小于 5 重量%，优选小于 2 重量 % 的烯键式不饱和和交联单体。此类单体的实例包括亚烷基二醇二-(甲基)-丙烯酸酯、聚酯二-(甲基)-丙烯酸酯、二乙烯基苯、三乙烯基苯、氰尿酸三烯丙酯、(甲基)-丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯和富马酸二烯丙酯。

[0067] 可通过 B. 1 接枝聚合到 B. 2 上来获得橡胶改性的接枝聚合物 B，通过本体或溶液或

本体-悬浮聚合法进行该接枝聚合。

[0068] 在该橡胶改性的接枝聚合物 B 的制备中,在接枝聚合之前橡胶组分 B. 2 必须以溶解形式存在于单体 B. 1. 1 和 / 或 B. 1. 2 的混合物中。也可任选为此进一步添加有机溶剂,例如甲乙酮、甲苯或乙基苯或常规有机溶剂的混合物。该橡胶组分 B. 2 因此既不会高度交联到不可能溶解在 B. 1. 1 和 / 或 B. 1. 2 中(任选存在其它溶剂),B. 2 也不能在接枝聚合开始时已为离散粒子形式。只有在接枝聚合过程中才形成 B. 2 的粒子形态和提高的交联,这对于 B 的产品性能是重要的(在这方面,参见例如 Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie(Ullmann 化学技术百科全书),第 19 卷,第 284 页及以下各页,第 4 版,1980,经此引用并入本文)。在接枝聚合反应中可以向反应混合物中加入其它添加剂,如聚合引发剂、稳定剂、调节剂、交联剂和抑制后交联的添加剂,特别是油(例如硅油、合成机油或植物油)。

[0069] B. 1. 1 和 B. 1. 2 的共聚物照惯例部分以接枝到橡胶 B. 2 上或中的形式存在于聚合物 B 中,这种接枝共聚物在聚合物 B 中形成离散粒子。B. 1. 1 和 B. 1. 2 的接枝到橡胶 B. 2 上或中的共聚物在 B. 1. 1 和 B. 1. 2 的总共聚物中的含量 - 即接枝收率 (= 实际接枝的接枝单体与所用总接枝单体的重量比 $\times 100$,以 % 表示) - 优选为 2 至 40%,更优选 3 至 30%,特别优选 4 至 20%。

[0070] 所得接枝橡胶粒子的平均粒径(通过在电子显微照片上计数测定)为 0.3 至 5 微米,优选 0.4 至 2.5 微米,特别是 0.5 至 1.5 微米。

[0071] 该橡胶改性的接枝聚合物 B 优选具有大于 0 和小于或等于 10 ppm,特别优选 0.5 ppm 至 9 ppm,优选 0.8 ppm 至 8 ppm 的锂含量。

[0072] 该组合物可包含其它添加剂。例如,可以向该组合物中加入聚合成分和功能添加剂。

[0073] 特别地,至少一种选自乙烯基芳族化合物、乙烯基氰化物(不饱和腈)、(甲基)丙烯酸(C_1 至 C_8)-烷基酯、不饱和羧酸和不饱和羧酸衍生物(如酞和酞亚胺)的单体的(共)聚合物可作为组分 C 添加。

[0074] 特别合适的共聚物 C) 是树脂质的、热塑性的和无橡胶的,并且为以下单体的共聚物:

[0075] C. 1 占(共)聚合物 C) 的 50 至 99 重量%,优选 65 至 90 重量%的至少一种选自乙烯基芳族化合物(如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯)、在核上被取代的乙烯基芳族化合物(如对甲基苯乙烯或对氯苯乙烯)和(甲基)丙烯酸(C_1 - C_8)-烷基酯(如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯)的单体,和

[0076] C. 2 占(共)聚合物 C) 的 1 至 50 重量%,优选 10 至 35 重量%的至少一种选自乙烯基氰化物(如不饱和腈,如丙烯腈和甲基丙烯腈)、(甲基)丙烯酸(C_1 - C_8)-烷基酯(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(例如马来酸酞和 N-苯基-马来酞亚胺)的单体。

[0077] C. 1 苯乙烯和 C. 2 丙烯腈的共聚物特别优选。

[0078] 同样适合作为组分 C) 的是(甲基)丙烯酸(C_1 - C_8)-烷基酯(如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯)的均聚物。

[0079] 此类(共)聚合物 C) 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。该(共)聚合物 C) 优选具有 15,000 至 200,000 的分子量 M_w (重均,

通过光散射或沉降测定)。

[0080] 通过乳液聚合法制成的橡胶改性的共聚物(组分 D)也可用作其它聚合添加剂。通常作为抗冲改性剂供应的这些市售接枝聚合物优选是丙烯腈 / 苯乙烯 / 丁二烯 (ABS) 和 / 或甲基丙烯酸甲酯 / 苯乙烯 / 丁二烯 (MBS)。但是, 同样优选合适的接枝聚合物 D) 是下列成分的聚合物:

[0081] D. 1 占组分 D) 的 5 至 95 重量 % 的以下单体的接枝壳:

[0082] D. 1. 1 占接枝壳 D. 1 的 50 至 99 重量 %, 优选 65 至 90 重量 % 的至少一种选自乙烯基芳族化合物(如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯)、在核上被取代的乙烯基芳族化合物(如对甲基苯乙烯或对氯苯乙烯)和 (甲基) 丙烯酸 (C_1-C_8)-烷基酯(如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯)的单体, 和

[0083] D. 1. 2 占该接枝壳的 1 至 50 重量 %, 优选 10 至 35 重量 % 的至少一种选自乙烯基氰化物(如不饱和腈, 如丙烯腈和甲基丙烯腈)、(甲基) 丙烯酸 (C_1-C_8)-烷基酯(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,

[0084] 其接枝在

[0085] D. 2 占组分 C) 的 95 至 5 重量 % 的选自二烯烃橡胶、硅氧烷橡胶、丙烯酸酯橡胶和硅氧烷 / 丙烯酸酯复合橡胶的接枝基料上。

[0086] 在一个优选实施方案中, 通过乳液聚合法制成的橡胶改性的共聚物表现出核-壳结构。

[0087] 该组合物还可包含其它常规聚合物添加剂(组分 E), 如防火剂、防滴落剂(例如氟化聚烯烃、硅氧烷和芳族聚酰胺纤维)、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、填料和增强物质(例如玻璃或碳纤维、云母、高岭土、滑石、 $CaCO_3$ 和玻璃薄片)以及染料和颜料。

[0088] 组合物优选不含选自有机磷酸酯的防火剂, 该组合物特别优选不含防火剂。

[0089] 模塑组合物和模塑制品的制备

[0090] 通过以已知方式混合特定成分和在常规装置, 如内部捏合机、挤出机和双螺杆挤出机中在 200°C 至 300°C 下对该混合物施以熔体配混和 / 或熔体挤出来制备本发明的热塑性模塑组合物。

[0091] 各成分的混合可以以已知方式, 相继或同时, 特别是在大约 20°C (室温) 下或在更高温度下进行。

[0092] 本发明的模塑组合物可用于制造所有类型的成型制品。这些可通过注射成型、挤出和吹塑法制造。另一加工形式是通过由之前制成的片材或薄膜热成型来制造成型制品。

[0093] 这种成型制品的实例是薄膜、型材、所有类型的外壳部件, 例如用于家庭用具, 如榨汁机、咖啡机和搅拌机; 用于办公器材, 如监视器、纯平屏幕、笔记本、打印机和复印机; 片材、管、电气安装导管、窗、门和建筑领域的其它型材(室内装饰和室外用途)以及电器和电子部件, 如开关、插头和插座以及商业运输工具用的、特别是汽车领域用的部件。

[0094] 特别地, 本发明模塑组合物也可例如用于制造下列成型制品或模塑制品: 轨道交通工具、船、飞机、公交车和其它机动车的内部装饰部件、含小型变压器的电气设备的外壳、信息处理和传送设备的外壳、医疗设备的外壳和外套、按摩设备及其外壳、儿童玩具车、平

墙元件、安全设备外壳、绝热运输容器、卫浴配件的模塑制品、通风口的遮盖栅和园艺设备外壳。

具体实施方案

实施例

[0095] 组分 A

[0096] 基于双酚 A 的重均分子量 $\overline{M}_w$ 为 28 kg/mol (通过 GPC 测定) 的线型聚碳酸酯

[0097] 组分 B-1 至 B-10

[0098] A:B:S 比为 20:15:65 的通过本体聚合制成的 ABS 聚合物。各种 ABS 聚合物 B-1 至 B-10 仅在它们所含的锂、钠和钾杂质质量方面不同。

[0099] 本发明的模塑组合物的制备和测试

[0100] 在 1.3 升内部捏合机上混合组分 A 和 B。

[0101] 为了评测例举的 PC/ABS 组合物的抗水解性,在刚配混后和在 95°C 和 100% 相对湿度下水解老化 7 天后的样品上根据 ISO1133 在 260°C 和 5 千克活塞负荷下测定熔体体积流速 (MVR)。所产生的 MVR 变化是该组合物的抗水解性的衡量标准并如下计算:

$$[0102] \quad \text{MVR 变化} = \frac{\text{MVR}(\text{储藏后}) - \text{MVR}(\text{储藏前})}{\text{MVR}(\text{储藏前})} * 100\%。$$

[0103] 具有适当抗水解性的组合物通常并优选以低于 50%,更优选低于 30%,最优选低于 20% 的在该试验中的 MVR 变化为特征。

[0104] 已通过电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定该组合物的碱金属和碱土金属含量。

[0105] 制备和测试包含组分 A 和选自 B. 1 至 B. 10 的一种 ABS 接枝聚合物的几种组合物。

[0106] 试验结果指出,对锂离子含量低于 4 ppm 的组合物而言,即使钠和钾含量与其中锂含量高于 4 ppm 且钠和钾含量极低的组合物 (V10) 相比极高,抗水解性也更好。

[0107] 试验结果特别指出,对锂离子含量低于 4 ppm 的组合物而言,如果钠含量和 / 或钾含量各自提高至超过 1.5 ppm 且钠和钾含量都不超过 100 ppm,抗水解性进一步改进 (比较本发明的实施例 2 和 3 与对比例 V1 和实施例 4,或比较本发明的实施例 5 和 7 与对比例 V1 和实施例 6)。试验结果还指出,只有在该组合物的锂离子含量低于 4 ppm 时才获得具有适当水解稳定性的组合物 (比较本发明的实施例 2、8 和 9 与对比例 V10)。数据还指出,提高该组合物的锂含量至超过 4 ppm 极限值对该组合物的水解稳定性的作用比将钠和 / 或钾含量分别提高至超过本文提到的 100 ppm 极限值关键得多 (比较具有低锂和极高钠和极高钾含量的实施例 4 和 6 与具有相对较高锂但仍极低总碱金属含量的 V10)。这意味着并非如现有技术状况教导的那样由总碱金属含量决定该组合物的水解稳定性。相反,如今意外地发现,是特别低的锂含量和明确的钠和 / 或钾含量的组合提供具有同类最佳水解性能的组合物。

[0108] 尽管在上文中已为举例说明而详细描述本发明,要理解的是,这些细节仅用于该用途且本领域技术人员可以在不背离本发明的精神和范围的情况下对其做出变动,除非受到权利要求的限制。

[0109] 表 1 :模塑组合物及其性质

[0110]

	V1	2	3	4	5	6	7	8	9	V10
A	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
B-1	35									
B-2		35								
B-3			35							
B-4				35						
B-5					35					
B-6						35				
B-7							35			
B-8								35		
B-9									35	
B-10										35
MVR 变化 [%]	12.8	8.7	10.8	22.0	12.2	24.2	11.6	13.6	15.5	131.7
组合物的 Li 含量 [ppm]	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	2.0	3.5	6.0
组合物的 Na 含量 [ppm]	0.8	2.8	6.8	176	0.8	0.8	2.8	2.8	2.8	2.8
组合物的 K 含量 [ppm]	0.8	0.8	0.8	0.8	2.8	176	2.8	0.8	0.8	0.8
Li+Na+K [ppm]	2.9	4.9	8.9	178	4.9	178	6.9	5.6	7.1	9.6