

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 67/02

/(C08L67/02,51:04,
25:12)



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99812308.0

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1174047C

[22] 申请日 1999.9.29 [21] 申请号 99812308.0

[30] 优先权

[32] 1998.10.1 [33] DE [31] 19845317.5

[86] 国际申请 PCT/EP1999/007208 1999.9.29

[87] 国际公布 WO2000/020500 德 2000.4.13

[85] 进入国家阶段日期 2001.4.18

[71] 专利权人 BASF 公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 M·菲舍尔 M·维贝尔 C·金斯

S·贝尔茨 N·克雷斯

审查员 陈 丽

[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 邵 红

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 机动车内部用热塑性模塑组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种纤维增强热塑性模塑组合物，该组合物包含下列成分，以组分 A ~ D，任选地加上 E 和 F 的总和为基准，即合起来当作 100wt%：
d) 作为组分 A，10 ~ 97wt% 至少 1 种芳族聚酯；e) 作为组分 B，1 ~ 50wt% 至少 1 种粒状接枝共聚物，其软相的玻璃化转变温度低于 0℃，且其平均粒度介于 50 ~ 1000nm；f) 作为组分 C，1 ~ 50wt% 至少 1 种由下列单体制备的共聚物，c1) 作为组分 C1，50 ~ 90wt% 至少 1 种乙烯基芳族单体，以及 c2) 作为组分 C2，10 ~ 25wt% 丙烯腈和/或甲基丙烯腈；作为组分 D，1 ~ 50wt% 玻璃纤维；f) 作为组分 E，0 ~ 25wt% 可与组分 A 和/或 C 均匀混溶的或可分散在其中的其他相容组分；以及 f) 作为组分 F，0 ~ 10wt% 常用添加剂，例如紫外稳定剂、氧化抑制剂、润滑剂以及脱模剂。 本发明还涉及由所述模塑组合物制造的以及在机动车内部应用的模塑件。

本发明还涉及模塑材料生产模塑件的用途。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1. 模塑组合物在生产机动车内部用模塑件方面的用途, 该模塑组合物包含, 以组分 A~D, 要求的话加上 E 和 F 的总和为基准, 即合起来当作 100 wt%,
- 5 a) 作为组分 A, 10~97 wt% 至少 1 种芳族聚酯, 其中组分 A 由下列组分组成:
- a1) 60~99 wt% 聚对苯二甲酸丁二醇酯, 以及
- a2) 1~40 wt% 聚对苯二甲酸乙二醇酯;
- b) 作为组分 B, 1~50 wt% 至少 1 种粒状接枝共聚物, 其软相的玻璃化转变温度低于 0℃, 且它的中值粒度介于 50~1000 nm, 其中组分
- 10 B 由下列组分构成:
- b1) 50~90 wt% 粒状接枝基础 B1, 由下列单体制成:
- b1.1) 作为组分 B11, 75~99.9 wt% 丙烯酸 C₁~C₁₀-烷基酯,
- b1.2) 作为组分 B12, 0.1~10 wt% 至少 1 种具有至少 2 个非共
- 15 轭烯烃双键的多官能单体, 以及
- b1.3) 作为组分 B13, 0~24.9 wt% 1 种或多种其他可共聚单体, 以及
- b2) 10~50 wt% 接枝物 B2, 由下列单体制成:
- b2.1) 作为组分 B21, 50~90 wt% 乙烯基芳族单体, 以及
- 20 b2.2) 作为组分 B22, 10~50 wt% 丙烯腈和/或甲基丙烯腈;
- c) 作为组分 C, 1~50 wt% 至少 1 种由下列单体制备的共聚物:
- c1) 作为组分 C1, 75~90 wt% 至少 1 种乙烯基芳族单体, 以及
- c2) 作为组分 C2, 10~25 wt% 丙烯腈和/或甲基丙烯腈,
- d) 作为组分 D, 1~50 wt% 玻璃纤维,
- 25 e) 作为组分 E, 0~25 wt% 可与组分 A 和/或 C 均匀混溶的或可分散在其中的其他相容聚合物, 以及
- f) 作为组分 F, 0~10 wt% 传统添加剂。
2. 权利要求 1 的用途, 其中组分 B21 和/或 C1 是未取代的苯乙烯。
3. 权利要求 1 或 2 的用途, 其中组分 B1 由组分 B11 与 B12 组成。
- 30 4. 权利要求 1 或 2 的用途, 其中组分 B 由 10~90 wt% 中值粒度介于 50~200 nm 的细颗粒接枝共聚物, 以及 10~90 wt% 中值粒度介于 250~1000 nm 的粗颗粒接枝共聚物组成。

5. 权利要求 1 的用途，其中组分 F 中的传统添加剂选自紫外稳定剂、氧化抑制剂、润滑剂或脱模剂。

机动车内部用热塑性模塑组合物

本发明涉及玻璃纤维增强热塑性模塑组合物、由它制备的模塑件
5 以及用该模塑组合物生产模塑件的用途。

由聚合物材料制造的用于机动车内部的模塑件必须在机械性能、表面性能、老化性能以及气味散发等方面满足高标准要求。目前，有各种各样的聚合物材料被用于生产机动车内部用的模塑件。

使用的一种材料是玻璃纤维增强 ABS/PC(由丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物与聚碳酸酯制成的聚合物共混物)。然而，这种材料在耐紫
10 外线上不尽人意，热-老化性能(热老化后的韧性和断裂伸长)差，表面性能不佳，还有，特别是气味指标不良。就本发明目的而言，气味性能是材料在特定温度和气候条件下经过规定的老化时间以后释放具有可分辨气味的挥发性成分的倾向。

使用的另一种材料是玻璃纤维增强冲击改性 SMA(苯乙烯-马来酐共聚物)。SMA，同样在表面性能上不令人满意、耐热老化差，气味性能也不佳。
15

上面提到的材料从维卡 B 软化点(维卡 B<130℃)低这一点来看，耐热性也很差。然而，所用材料具有优良耐热和耐热老化指标又是至
20 关重要的，因为机动车内部的温度会升得相当高，尤其当受到日晒时。

上面所提到的缺点可通过采用基于 PBT/ASA/PSAN(由聚对苯二甲酸丁二醇酯、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物以及聚苯乙烯-丙烯腈共聚物制备的聚合物共混物)的聚合物材料加以克服。这类材料一般
25 性地公开在 DE-A 39 11 828 中。给出的工作实例涉及的模塑组合物中的 PSAN 共聚物具有高比例丙烯腈。然而，由此种模塑组合物制造的模塑件在气味释放指标上仍很差。

本发明的目的是提供模塑组合物，它适合生产机动车内部用的、在机械、光学及感官性能等方面综合指标优良，特别是耐热及耐热老
30 化好，释放表现和/或气味性能好的模塑件。

我们发现这一目的可由一种玻璃纤维增强热塑性模塑组合物达到，该组合物包含，以组分 A~D，要求的话加上 E 和 F 的总和为基准，

即合起来当作 100 wt%,

- a) 作为组分 A, 10~97 wt%至少 1 种芳族聚酯,
- b) 作为组分 B, 1~50 wt%至少 1 种粒状接枝共聚物, 其软相的玻璃化转变温度低于 0℃, 且其中值粒度介于 50~1000 nm,
- 5 c) 作为组分 C, 1~50 wt%至少 1 种由下列单体制备的共聚物:
 - c1) 作为组分 C1, 50~90 wt%至少 1 种乙烯基芳族单体, 以及
 - c2) 作为组分 C2, 10~25 wt%丙烯腈和/或甲基丙烯腈,
- d) 作为组分 D, 1~50 wt%玻璃纤维,
- e) 作为组分 E, 0~25 wt%可与组分 A 和/或 C 均匀混溶的或可分
- 10 散在其中的其他相容聚合物, 以及
- f) 作为组分 F, 0~10 wt%传统添加剂, 例如紫外稳定剂、炭黑、颜料、抗氧剂、润滑剂以及脱模剂。

该新模塑组合物包含, 作为组分 A, 10~97 wt%, 优选 20~75 wt%, 尤其优选 30~60 wt%芳族聚酯。存在于该新模塑组合物中的聚

15 酯本身是已知的。

该聚酯可通过对苯二甲酸、其酯或其他成酯衍生物, 分别与 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇或 1,2-乙二醇, 按本身已知的方式起反应来制备。

最高 20 mol%对苯二甲酸可由其他二羧酸代替。仅作为例子可举

20 出的是, 萘二羧酸、间苯二甲酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸以及环己烷二羧酸、这些羧酸的混合物乃至它们的成酯衍生物。

最高 20 mol%二羟基化合物 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇或 1,2-乙二醇可分别地由其他二羟基化合物代替, 例如换成 1,6-己二醇、1,4-己二醇、1,4-环己烷二醇、1,4-二(羟甲基)环己烷、双酚 A、新戊二

25 醇、这些二醇的混合物以及它们的成酯衍生物。

优选的芳族聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯(PTT), 以及特别是聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT), 其生成仅涉及对苯二甲酸, 以及适当二醇 1,2-乙二醇、1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇。芳族聚酯的部分或全部可采用回收的聚酯材料形式, 例如由

30 瓶子料或者瓶子生产中的废料经再次磨碎的 PET。

在尤其优选的实施方案中, 组分 A 由下列组分组成:

a1) 60~99 wt%, 尤其是 80~95 wt%聚对苯二甲酸丁二醇酯, 以

及

a2) 1~40 wt%, 尤其是 5~20 wt% 聚对苯二甲酸乙二醇酯。

- 该新模塑组合物包含, 作为组分 B, 1~50 wt%, 优选 1~25 wt%, 尤其优选 2~15 wt%, 特别是 2~10 wt% 至少 1 种粒状接枝共聚物,
- 5 其软相的玻璃化转变温度低于 0℃, 中值粒度介于 50~1000 nm.

组分 B 优选是由下列组分制成的接枝共聚物:

b1) 50~90 wt% 粒状接枝基础 B1, 其玻璃化转变温度低于 0℃, 以及

b2) 10~50 wt% 接枝物 B2, 由下列单体制成:

- 10 b21) 作为组分 B21, 50~90 wt% 乙烯基芳族单体, 以及
b22) 作为组分 B22, 10~49 wt% 丙烯腈和/或甲基丙烯腈。

粒状接枝基础 B1 可由 70~100 wt% 共轭二烯与 0~30 wt% 具有 2 个非共轭烯烃双键的双官能单体构成。这类型接枝基础, 例如在 ABS 聚合物或 MBS 聚合物中被用作组分 B。

- 15 在本发明优选实施方案中, 接枝基础 B1 由下列单体组成:

b11) 作为组分 B11, 75~99.9 wt% 丙烯酸 C₁~C₁₀-烷基酯,

b12) 作为组分 B12, 0.1~10 wt% 至少 1 种具有至少 2 个非共轭烯烃双键的多官能单体, 以及

b13) 作为组分 B13, 0~24.9 wt% 1 种或多种其他可共聚单体。

- 20 接枝基础 B1 是一种弹性体, 其玻璃化转变温度优选低于 -20℃, 尤其优选低于 -30℃。

制备弹性体所使用的主要单体 B11 是由 1~10 个碳原子, 尤其是 4~8 个碳原子醇组分生成的丙烯酸酯。尤其优选的单体 B11 是丙烯酸的异丁酯和正丁酯, 还有丙烯酸 2-乙基己基酯, 尤其优选后 2 种。

- 25 除了丙烯酸酯之外, 使用的交联(剂)单体 B12 是 0.1~10 wt%, 优选 0.1~5 wt%, 尤其优选 1~4 wt% 具有至少 2 个非共轭烯烃双键的多官能单体。它们的例子是二乙烯基苯、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, 以及丙烯酸二氢二环戊二烯酯, 尤其优选后 2 种。

- 30 除了单体 B11 和 B12 之外, 接枝基础 B1 的结构还可包含最高 24.9 wt%, 优选最高 20 wt% 其他可共聚单体, 优选 1, 3-丁二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈以及甲基丙烯酸 C₁~C₈-烷基酯,

或者这些单体的混合物。在尤其优选的实施方案中，接枝基础 B1 不包含 1, 3-丁二烯，具体地说，接枝基础 B1 仅由组分 B11 与 B12 构成。

接枝到接枝基础 B1 上的是由下列单体构成的接枝(物)B2:

b21) 作为组分 B21, 50 ~ 90 wt%, 优选 60 ~ 90 wt%, 尤其优选 65 ~ 80 wt% 乙烯基芳烃单体, 以及

b22) 作为组分 B22, 10 ~ 50 wt%, 优选 10 ~ 40 wt%, 尤其优选 20 ~ 35 wt% 丙烯腈或甲基丙烯腈或其混合物。

乙烯基芳烃单体的例子是未取代的苯乙烯以及取代的苯乙烯, 例如 α -甲基苯乙烯、对氯苯乙烯和对氯- α -甲基苯乙烯。优选未取代的苯乙烯和 α -甲基苯乙烯, 尤其是未取代的苯乙烯。

在本发明一种实施方案中, 组分 B 的中值粒度介于 50 ~ 200 nm, 优选约 100 nm。

在本发明另一种实施方案中, 组分 B 的中值粒度介于 200 ~ 1000 nm, 优选约 500 nm。

在本发明尤其优选的实施方案中, 组分 B 具有双峰粒度分布, 并且由 10 ~ 90 wt%, 优选 30 ~ 90 wt%, 尤其优选 50 ~ 75 wt% 中值粒度介于 50 ~ 200 nm, 优选约 100 nm 的细颗粒接枝共聚物, 以及 10 ~ 90 wt%, 优选 10 ~ 70 wt%, 尤其优选 25 ~ 50 wt% 中值粒度介于 250 ~ 1000 nm, 优选约 500 nm 的粗颗粒接枝共聚物组成。

所给出的中值粒度和粒度分布是根据积分质量分布确定的尺寸。按照本发明的中值粒度, 在所有情况下都是指估计(ponderal)的粒度中位数。该数值是根据 W. Scholtan 和 H. Lange 在《胶体及聚合物杂志(德)》250(1972), pp. 782 ~ 796 中提出的, 采用分析超离心方法测定的。超离心测定给出样品中颗粒直径的积分质量分布。由此, 可推断出直径等于或小于某一特定尺寸的颗粒占有多大重量百分数。中值粒径, 亦称作积分质量分布的 d_{50} , 在本文中被定义为这样的颗粒直径, 即, 有 50 wt% 颗粒的直径小于对应于 d_{50} 值的直径。于是, 将有 50 wt% 颗粒的直径大于 d_{50} 。为了描述橡胶颗粒的粒度分布宽度, 将根据积分质量分布给出的 d_{10} 和 d_{90} 值, 配合着 d_{50} 值(中值粒径)一起使用。积分质量分布的 d_{10} 和 d_{90} 的定义与 d_{50} 类似, 所不同的是, 它们分别基于 10 和 90 wt% 的颗粒。下面的商值

$$(d_{90}-d_{10})/d_{50}=Q$$

是粒度分布宽度的度量。按照本发明可作为组分 A 使用的乳液聚合物 A 优选具有小于 0.5 的 Q, 尤其是小于 0.35。

接枝共聚物 B 通常具有 1 个或多个阶段, 即, 它是一种由芯和 1 个或多个壳层构成的聚合物。该聚合物由基础(接枝芯)B1 和接枝在其上的 1 个, 或者优选地 1 个以上被称之为接枝或接枝壳的阶段 B2(接枝)组成。

通过 1 次或多次接枝, 就可以将 1 个或多个接枝壳施加到橡胶颗粒上。每层接枝壳可具有不同的组成。除了接枝单体之外, 随同它们还可接枝上多官能交联单体或含活性基团的单体(例如参见, EP-A 0 230 282、DE-A 36 01 419、EP-A 0 269 861)。

在本发明一种实施方案中, 用玻璃化转变温度低于 0℃ 的交联丙烯酸酯聚合物作为接枝基础 B1。该交联的丙烯酸酯聚合物的玻璃化转变温度优选应低于 -20℃, 尤其是低于 -30℃。

原则上, 接枝共聚物的结构还可具有 2 或更多个层, 其中至少有 1 个内层具有低于 0℃ 的玻璃化转变温度, 而最外层应具有高于 23℃ 的玻璃化转变温度。

在优选的实施方案中, 接枝 B2 由至少 1 个接枝壳构成。它们当中的最外接枝壳具有高于 30℃ 的玻璃化转变温度。由接枝 B2 的单体生成的聚合物将具有高于 80℃ 的玻璃化转变温度。

接枝共聚物 B 的适宜制备方法是乳液、溶液、本体及悬浮聚合。接枝共聚物 B 优选通过自由基乳液聚合, 在 20~90℃ 的温度, 采用水溶性和/或油溶性引发剂如过二硫酸盐或过氧化苯甲酰, 或者借助氧化还原引发剂来制备。氧化还原引发剂也适合低于 20℃ 条件下的聚合。

适宜的乳液聚合方法描述在 DE-A-28 26 925、DE-A 31 49 358 以及 DE-C-12 60 135 中。

接枝壳优选采用乳液聚合方法形成, 该方法例如描述在 DE-A-32 27 555、31 49 357、31 49 358 以及 34 14 188。按本发明规定的粒度设定值 50~1000 nm, 优选采用 DE-C-12 60 135 和 DE-A-28 26 925, 或者《应用聚合物科学》卷 9(1965), p. 2929 中所描述的方法达到。采用不同粒度聚合物的做法是已知的, 例如可见诸于 DE-A-28 26 925 和 US 5,196,480。

该新模塑组合物包含, 作为组分 C, 1~50 wt%, 优选 10~25 wt%, 尤其优选 12~20 wt% 由下列单体制成的共聚物:

c1) 作为组分 C1, 75~90 wt%, 优选 77~90 wt%, 尤其优选 81~90 wt% 至少 1 种乙烯基芳族单体, 以及

5 c2) 作为组分 C2, 10~25 wt%, 优选 10~23 wt%, 尤其优选 10~19 wt%, 特别是 15~19 wt% 丙烯腈和/或甲基丙烯腈。

合适的乙烯基芳族单体是上面提到的单体 C1 和上面作为组分 B21 提到的乙烯基芳族单体。组分 C 优选是上面被描述为接枝 B2 的无定形聚合物。在本发明一种实施方案中, 组分 C 包含苯乙烯和/或 α -甲基苯乙烯与丙烯腈的共聚物。该组分 C 的共聚物中的丙烯腈含量, 在这里不超过 25 wt%, 一般介于 10~25 wt%, 优选 10~22 wt%, 尤其优选 10~19 wt%, 特别是 15~19 wt%。组分 C 还包括制备组分 B 进行接枝共聚期间生成的游离、未接枝、苯乙烯-丙烯腈共聚物。依制备接枝共聚物 B 进行的接枝共聚中所选择的条件而定, 可能有足够比例

10 的组分 C 已经在该接枝共聚期间生成了。然而, 一般地仍需要令接枝共聚期间获得的产物与附加的、单独制备的组分 C 进行掺混。

附加、单独制备的组分 C 优选是苯乙烯-丙烯腈共聚物、 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物或者 α -甲基苯乙烯-苯乙烯-丙烯腈三元共聚物。重要的是, 共聚物 C 中的丙烯腈含量不超过 25 wt%, 尤其是 19 wt%。该共聚物既可单独地也可以混合物形式用作做组分 C, 因此, 该新模塑组合物的附加和单独制备的组分 C 例如可以是苯乙烯-丙烯腈共聚物 (PSAN) 与 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物的混合物。不同组分 C 的共聚物中的丙烯腈含量也可各有不同。然而, 组分 C 优选简单地由 1 种, 或者由多种可具有不同丙烯腈含量的苯乙烯-丙烯腈共聚物构成。在尤其优选的实施方案中, 组分 C 简单地由一种苯乙烯-丙烯腈共聚物组成。

15 20 25

该新模塑组合物包含, 作为组分 D, 1~50 wt%, 优选 5~50 wt%, 尤其优选 7~45 wt%, 特别是 10~40 wt% 玻璃纤维。这些玻璃纤维是市售供应的产品。

30 在该模塑组合物中, 玻璃纤维优选的平均长度介于 0.1~0.5 mm, 优选 0.1~0.4 mm; 其直径介于 6~20 μm 。尤其优选 E-玻璃纤维。为达到较好的粘附, 玻璃纤维可预先涂以有机硅烷、环氧硅烷或

者其他聚合物涂层。

该新模塑组合物包含，作为组分 E，0~25 wt%可与组分 A 和/或 C 均匀混溶的或可分散在它们之中的其他聚合物。可使用的其他聚合物的例子是适当的传统(接枝)橡胶，例如乙烯-醋酸乙烯橡胶、硅橡胶、聚醚橡胶、氢化二烯橡胶、开环聚烯烃橡胶、丙烯酸酯橡胶、乙丙橡胶、三元乙丙橡胶以及丁基橡胶、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，只要它们能够与由组分 A、B 和 C 形成的混合相彼此混溶或者可分散于其中。优选丙烯酸酯橡胶、乙丙(EP)橡胶以及三元乙丙(EPDM)橡胶。也可使用可与由组分 B 和 C 形成的混合相彼此混溶或相容的聚合物或共聚物，例如聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸酯，特别是 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)，聚苯醚或者间同立构聚苯乙烯。还可以使用能通过共价键连接到聚酯(组分 A)上的反应性橡胶(reactive rubber)，例如粒状丙烯酸酯橡胶和/或聚烯烃橡胶用酸酐，例如马来酐进行接枝，或者接枝上环氧化合物如甲基丙烯酸缩水甘油酯。最后，还可使用 1 种或多种可存在于由组分 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边界处的聚合物或共聚物，以改善这 2 个相之间的粘附。此种类型聚合物的例子是，由 PBT 和 PSAN 生成的接枝共聚物，以及链段(segmented)共聚物，例如由至少 1 种 $M_n > 1000$ 的 PBT 链段和至少 1 种 $M_n > 1000$ 的 PSAN 链段或者与 PSAN 相容/混溶的链段构成的嵌段共聚物或多嵌段共聚物。

该新模塑组合物包含，作为组分 F，0~10 wt%传统添加剂。这类添加剂的例子是：紫外稳定剂、氧化抑制剂、润滑剂、脱模剂、染料、颜料、着色剂、成核剂、抗静电剂、抗氧剂，以及改善热稳定性的、提高光稳定性的、加强耐水解能力的以及耐化学侵蚀的稳定剂，防止热分解的添加剂，特别是用于模塑件生产的润滑剂。这些其他添加剂可在制备过程的任何阶段计量加入，但优选在早期加入，以便在早期阶段发挥添加剂的稳定作用(或其他特殊作用)。热稳定剂或氧化抑制剂通常为由元素周期表族 I 中的金属(例如，Li、Na、K 或 Cu)衍生的金属卤化物(氯化物、溴化物或碘化物)。

合适的稳定剂是普通的受阻酚，或维生素 E 或者类似结构的化合物。HALS 稳定剂(受阻胺光稳定剂)也适合，例如，二苯酮类、间苯二

酚类、水杨酸盐类、苯并三唑类以及其他化合物(例如, 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)或者 Tinuvin[®] P(紫外吸收剂——(2H-苯并三唑-
2-基)-4-甲基酚)或 Topanol[®])。它们的用量一般最高为整个混合物的
5 的 2 wt%。

合适的润滑剂和脱模剂的例子是硬脂酸、十八烷醇、硬脂酸盐以
及一般而言, 高级脂肪酸, 它们的衍生物, 以及 12~30 个碳原子的
适当脂肪酸的混合物。这些添加剂的用量介于 0.05~1 wt%。

另一类可能的添加剂是硅油、低聚异丁烯或类似的物质。其通常
10 用量介于 0.05~5 wt%。还可能使用颜料、染料, 彩色增亮剂(color
brighteners)如群青蓝、酞菁、二氧化钛、硫化镉以及茚四羧酸的衍
生物。另一种可使用的添加剂是炭黑, 纯的抑或母料形式的均可。

诸如紫外稳定剂、润滑剂和抗静电剂之类的加工助剂和稳定剂的
用量, 以整个模塑组合物为基准, 一般介于 0.01~5 wt%。

15 还可能使用, 例如以整个模塑组合物为基准最高 5 wt%的成核剂,
例如滑石粉、氟化钙、苯基次膦酸钠、氧化铝或精细分散的聚四氟乙
烯。有利的是, 加入以模塑组合物为基准最高约 5 wt%增塑剂, 例如
邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二苄酯、邻苯二甲酸丁酯苄酯、烃油、
N-(正丁基)苯磺酰胺或者邻-或对-甲苯乙基磺酰胺。还可加入数量最
20 高为模塑组合物的约 5 wt%的着色剂, 例如染料和颜料。

组分 A、B、C、D, 以及要求的话, E 和 F, 可按任何需要的方式
采用任何已知方法进行混合。组分 A~D, 以及要求的话, E 和 F, 可
径直混合在一起, 或者做成一种与其他组分当中 1 种或多种的混合物
形式再行混合。例如, 组分 B 可与组分 C 的某些或全部以及, 要求的
25 话, 与组分 E 和 F 进行预混合, 然后再与其余组分混合。如果组分 B
和 C 是采用例如乳液聚合制备的, 则可将所制成的聚合物分散体彼此
混合, 然后这些聚合物一起进行沉淀, 聚合物混合物再进行后处理。
然而, 优选的是, 组分 B 与 C 通过相应组分的共同挤塑、捏合或辊炼
达到掺混, 而需要的话, 组分 B 和 C 也可从此前在聚合期间获得的溶
30 液或水分散体中分离出来。该新热塑性模塑组合物例如可以这样制备:
组分 A 在挤塑机中与组分 B 和 C 的每一种或者与二者的混合物, 要求
的话, 另外还可与组分 E 和 F 一起熔融, 并且将玻璃纤维通过加料口

喂入到挤塑机中。

该新模塑组合物可按已知的热塑性塑料加工方法加工成模塑件。具体地说，模塑件的制备可采取热成形、挤塑、注塑、压延、吹塑、压塑、压机烧结、热成形或烧结，优选采用注塑。本发明还提供
5 可由该新模塑组合物制备的模塑件。

由该新模塑组合物制备的模塑件仅具有很低的可辨气味挥发性成分释放量。聚合物材料的气味指标是根据 DIN 50011/PV 3900 评估的，该标准适用于机动车内部零部件。对该新模塑件按该标准进行的气味试验结果一般好于第 5 级，优选好于第 4 级，尤其优选好于第 3.5
10 级。模塑件的碳释放量，按 PV 3341 标准，一般 $<50\text{ }\mu\text{g/g}$ ，优选 $<40\text{ }\mu\text{g/g}$ ，尤其优选 $<30\text{ }\mu\text{g/g}$ 。

该新模塑件还具有优良耐热性。其维卡 B 软化点一般高于 130°C ，优选高于 140°C ，尤其优选高于 150°C 。

该新模塑件还具有良好热老化表现。例如，该新模塑件按 ISO
15 179/1eU，在 130°C 下连续热老化 1000 h 后的冲击强度，一般大于 25 kJ/m^2 ，优选大于 30 kJ/m^2 。该新模塑件在 130°C 下连续热老化 1000 h 后的断裂伸长，一般大于 1.5%，优选大于 2%。

新模塑件还具有良好机械性能。例如，它们的弹性模量一般大于 6000 MPa，优选大于 6500 MPa；它们的屈服应力一般大于 100 MPa，
20 优选大于 110 MPa；它们的 ISO 179/1eU 冲击强度一般大于 40 kJ/m^2 ，优选大于 45 kJ/m^2 ；它们在不进行预先热老化时的冲击强度，按 ISO 179/1eA，一般大于 6 kJ/m^2 ；它们的 HDT B(按 ISO 75，方法 B 测定)一般大于 190°C ，优选大于 200°C ；它们的流动性($250^{\circ}\text{C}/10\text{ kp}$ 载荷下的 MVR 大于 20 g/cm^3 ，优选大于 40 g/cm^3 。

25 即便在 130°C 下经过 1000 h 连续热老化，该新模塑件在 -30°C 的针入度试验(2 和 3 mm 板厚，按 ISO 6603/2)中也不显示脆性失效。

该新模塑件的高耐热、良好耐热老化、优良机械性能以及优良表面性能，使得它们适合广泛的用途。下面举出的不过是几个例子而已：照相机壳体、双筒望远镜的管段、排蒸汽罩的蒸汽管道、压力锅零件、
30 热风烤架外壳以及泵壳。

上面提到的性能使得该新模塑件特别适合于机动车领域。

特别由该新模塑组合物制备的新模塑件的例子例如是以下的零

件:照明开关外壳、灯壳、中央电气系统的外壳、多点连接器、插销连接器、ABS 控制器外壳以及铭牌支架以及车顶槽架。

该新模塑件的优良气味释放表现使得它特别适合用于机动车内部。由该新模塑组合物制备的新模塑件具体地说有, 保护覆盖物、后
5 货厢、挡泥板支架、车门胸板、中央仪表盘零件、以及用于收音机和
空调系统的固定元件, 中央仪表盘的面板, 收音机、空调系统以及烟
灰缸的面板或盖子、中央仪表盘的延长部, 驾驶员侧门和前座乘客门
储物袋和贮存区域, 以及中央仪表盘的盛物区域、驾驶员和乘客座椅
的零件, 例如座椅面板、除霜导管、车内镜子外壳, 防晒元件例如防
10 晒顶板框、仪表周围保护、仪表插座、转向(盘)柱的上、下罩壳、送
风管、个人空气流动装置的风扇和适配器, 以及除霜管、门侧面板、
膝部区域的面板、空气出口喷嘴、除雾器喷嘴、开关以及杠杆。这些
用途不过是在机动车内部可能用途的某些例子。

本发明还提供该新模塑组合物生产上述模塑件的应用。

15 下面的实施例更详细地说明本发明:

实施例

实例 1~4 和对比例

数量如表 1 所示的聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、标准或回收聚
对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、玻璃纤维、接枝橡胶 P1 和 P2、共聚物
20 PSAN 1、PSAN 2 以及 PSAN 3 以及添加剂, 在螺杆挤塑机中、250~
270℃条件下进行混合。由上面所获模塑组合物注塑成按照相关 DIN
标准的试样。

P1 是细颗粒 ASA 接枝橡胶, 在 SAN 接枝外壳内是 25 wt%丙烯腈,
平均粒度为约 100 nm。

25 P2 是粗颗粒 ASA 接枝橡胶, 平均粒度为约 500 nm。

PSAN 1 是丙烯腈占 25 wt%的苯乙烯-丙烯腈共聚物。

PSAN 2 是丙烯腈占 19 wt%的苯乙烯-丙烯腈共聚物。

PSAN 3 是丙烯腈占 35 wt%的苯乙烯-丙烯腈共聚物。

30 气味释放表现是按照 PV 3341, 也按照 DIN 50011/PV 3900 C3
进行评估的。

按照 DIN 50011/PV 3900 C3 的气味释放测定过程如下:

50 cm³样品材料紧密地密封在 1 L 备有无气味垫圈和盖子的容器

内，整个容器在备有 80℃循环风的预热加热室内贮存 2 h。从加热室取出试验容器，然后冷却至 60℃，然后立即由至少 3 位试验者进行评估。气味评估依照评估表进行，其中分 1~6 级，精确至半级。

评估表：

- 5 级 1 不可察觉
 级 2 可察觉，但不感到不愉快
 级 3 可清楚察觉，但仍然不感到不愉快
 级 4 不愉快
 级 5 非常不愉快
 10 级 6 不可容忍

表 2 给出气味试验结果以及另外进行的机械试验结果。

表 1：

原料(wt%)	对比例	实例1	实例2	实例3
PBT	46.62	46.62	46.62	46.62
玻璃纤维	20	20	20	20
PET	9	9	9	
P 1	12	3	3	
P 2		2	2	12
PSAN 1		17		
PSAN 2			16	10
PSAN 3	10			
Loxiol	0.58	0.58	0.58	0.58
炭黑	1.8	1.8	1.8	1.8

表 2:

	对比例	实例 1	实例 2	实例 3
流动性, 按 MVR 250/10 测定 (cm ³ /10 分钟)	18	16	58	25
密度 (g/cm ³)	1.391	1.388	1.367	1.372
冲击强度, 按 ISO 179/1eU	49	48	52	53
缺口冲击强度, 按 ISO 179/1eA (kJ/m ²)	6.7	7.0	7.2	7.6
弹性模量, 按 DIN 53457 (MPa)	6850	7600	7600	6800
断裂应力, 按 DIN 53457 (MPa)	103	118	120	103
断裂伸长, 按 DIN 53457 (%)	2.4	2.3	2.5	2.4
针入能量, 按 ISO 6603/2 (Nm)	2.5	2	3	3
HDT, 按 ISO 75 B (℃)	208	207	205	203
气味试验, 按 PV 3900 C3 (级)	4	3.5	3	3.5
碳释放量, 按 PV 3341 (μg C/g)	70	38	28	38