



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103946309 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201280058169. 1

(22) 申请日 2012. 11. 28

(30) 优先权数据

11191310. 9 2011. 11. 30 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/073875 2012. 11. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/079555 DE 2013. 06. 06

(73) 专利权人 拜耳知识产权有限责任公司

地址 德国蒙海姆

(72) 发明人 T. 图尔克 U. 格罗泽 M. 德布勒

B. 泽米施 A. 迈尔 C. 克林肯贝格

R. 奥泽

(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 林森

(51) Int. Cl.

C08L 69/00(2006. 01)

C08K 7/00(2006. 01)

B29C 45/00(2006. 01)

B29C 45/73(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2006-82267 A, 2006. 03. 30, 说明书摘要.

JP 特开 2006-240085 A, 2006. 09. 14, 说明书摘要.

CN 101180365 A, 2008. 05. 14, 权利要求 1-6 项.

CN 1537145 A, 2004. 10. 13, 说明书第 1 页第 2 段 - 第 19 页第 1 段, 实施例 1.

审查员 姜方志

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

具有高的表面质量的成型体

(57) 摘要

本发明涉及热塑性组合物, 含有:
A) 30. 0-100. 0 重量份的至少一种芳族聚碳酸酯,
B) 0. 0 重量份-50. 0 重量份的橡胶改性的接枝聚合物和 / 或乙烯基共聚物, C) 0. 00-50. 00 重量份的聚酯, D) 5. 0-50. 0 重量份的至少一种具有选自如下的颗粒形状的无机填料: 球形 / 立方体、管状 / 圆盘形和片状几何结构, E) 0. 00 - 5. 00 重量份的其它常规添加剂。本发明进一步涉及具有高的表面质量、高的尺寸稳定性和高的耐热变形性的热塑性成型体, 以及热塑性模塑组合物和用于制备所述成型体的方法。本发明另外涉及由所述热塑性成型部件制备的涂敷的成品部件。

1. 用于制备成型部件的方法,所述成型部件具有提高的表面耐刮擦性、改善的尺寸稳定性和改善的表面光泽度,所述方法包括如下步骤:

- a) 配混包含组分 A)-E) 的组合物用于制备由下列成分组成的热塑性组合物的粒料,
A) 30.0-90.0 重量份的至少一种芳族聚碳酸酯,
B) 0.0-50.0 重量份的橡胶改性的接枝聚合物和 / 或乙烯基共聚物,
C) 0.00-50.00 重量份的聚酯,
D) 5.0-50.0 重量份的至少一种具有球形颗粒形状的无机填料,其中所述填料为石英,
E) 0.00-5.00 重量份的其它常规添加剂,
其中组分 A)-E) 的重量份相加之和为 100 重量份,

b) 在动态模具温度控制下由如此制备的粒料注射模塑成型部件。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于:所述热塑性组合物包含如下量的组分 A-E:

- A) 50.0-85.0 重量份的至少一种芳族聚碳酸酯,
B) 0-20.0 重量份的橡胶改性的接枝聚合物和 / 或乙烯基共聚物,
C) 10.00-25.00 重量份的聚酯,
D) 15.0-30.0 重量份的至少一种具有球形颗粒形状的无机填料,其中所述填料为石英,
E) 0.75-1.25 重量份的其它常规添加剂,
其中组分 A)-E) 的重量份相加之和为 100 重量份。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于:接着进行表面的金属化作为进一步的步骤。

4. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于:所述成型部件的表面用 40kHz 的交变频率和 >1,000V 的电压在等离子体源上进行等离子体预处理。

5. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于:所述金属是铝。

6. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于:通过等离子体聚合施加另外的腐蚀保护层。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于:所述石英具有 0.1-10 μm 的平均直径 d50%。

8. 根据权利要求 1 的方法制备的成型部件。

9. 根据权利要求 8 的成型部件,其特征在于:将其在真空中金属化。

具有高的表面质量的成型体

[0001] 本发明涉及具有高的表面质量的热塑性成型体以及热塑性模塑组合物和用于制备所述成型体的方法。本发明另外涉及由所述热塑性成型部件制备的涂敷的成品部件。

[0002] 如果问题是要制备平面的成品部件,例如为了美观的原因要使其均匀或如果要求的话还要有高光泽度的观感,则一直要求具有高的表面质量的热塑性成型体。如果成型体必须进一步例如通过施加功能层而功能化,所述功能层本身也必须具有高的表面质量,则高的表面质量也是重要的。在此条件下,不利的是要充当功能层的载体的所述成型体已经具有较差的表面。

[0003] 具有高的表面质量的成型体可以在不同的用途或成品部件中使用。这些包括尤其是具有高的反射能力的成品部件。这些的例子是作为使灯或照明体的光成束的探照灯反射器以便生成规定的光束性能的金属化的成型体。然而,使用根据本发明的成型体同样令人感兴趣的是在聚能器方面的用途,即:光伏领域中的反射镜,其将太阳光聚焦到例如光学结构元件上,然后所述光学元件将所述光引导到生成电流的光伏电池中。

[0004] 然而,在上述用途的情况下,由于太阳或辐射源强烈的热作用而发生基体的严重加热,在探照灯的情况下特别在光源区域比成品部件的其它区域更严重。

[0005] 所述加热对用于制备成型体的热塑性模塑组合物在关于确保高的尺寸稳定性同时保持成型体的高表面质量方面提出特别的要求。

[0006] 光导或光反射的塑料成型体文献中已经进行了描述。

[0007] DE 3940436 C2 公开了一种制备反射器的方法,特别是用于机动车前灯。在此方法中,具有非常低含量的填料或不含填料的热塑性材料连续注入模具中,其填满部分模具型腔,然后注入各向同性的热塑性材料,其通过矿物填料或有机填料进行增强。

[0008] DE 4404604 A1 提供了一种制备用于刚性载体壳体的照明器件的塑料反射器的方法,所述载体壳体带有光滑的覆盖有金属的热塑性塑料(例如聚碳酸酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯)的表皮,所述热塑性塑料在其上面形成热固性塑料材料的刚性芯体。

[0009] JP 2000322918 A、JP 11241005 和 JP 11241006 公开了具有良好的表面性能、良好的热稳定性和对金属高的粘附性的反射器。这里将金属施加到包含聚酯、聚碳酸酯、填料和其它成分的塑料组合物的成型部件上。然而,以这种方式制成的反射器没有所要求的尺寸稳定性和/或表面质量。

[0010] JP 2006240085 A 描述了用于制备具有高的耐热变形性和对镀覆表面良好的粘附性的反射组件的方法,其中镀覆表面和镀覆步骤不利也不适合用于高精密度的反射器用途。

[0011] 因此本发明的目的是制备一种成型体,所述成型体

- [0012] • 可以在热塑性条件下制备
- [0013] • 具有低的各向同性热膨胀系数
- [0014] • 具有高的尺寸稳定性
- [0015] • 具有高的表面质量,在暴露于热的条件下也可保持所述质量
- [0016] • 具有尽可能高的耐热性,但至少到 100°C

[0017] • 可以在真空中金属化和

[0018] • 金属化之后具有高的反射率。

[0019] 通过注射模塑法与模具的动态温度控制相结合并借助根据本发明的增强的热塑性模塑组合物可以实现所述的目的。

[0020] 已经令人惊讶地发现包含如下组分的组合物具有所希望的性能特征：

[0021] A) 30-100 重量份, 优选 40-90 重量份, 特别优选 50-85 重量份的芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯, 优选聚碳酸酯,

[0022] B) 0-50 重量份, 优选 0-40.0 重量份, 特别优选 5.0-20.0 重量份的橡胶改性的接枝聚合物和 / 或乙烯基共聚物,

[0023] C) 0-50.0 重量份, 优选 0-30.0 重量份, 特别优选 10.0-25.0 重量份的聚酯, 优选 PBT 或 PET,

[0024] D) 5.0-50.0 重量份, 优选 10.0-30.0 重量份, 特别优选 15.0-25.0 重量份的无机填料, 所述无机填料具有选自下组的颗粒形状: 球形 / 立方体、管状 / 圆盘形和片状几何结构,

[0025] G) 0-5.0 重量份, 优选 0.5-3.0 重量份, 特别优选 0.75-1.25 重量份的其它常规聚合物添加剂,

[0026] 其中将在本申请中所述的所有重量份进行标准化使得组合物中全部组分 A+B+C+D+E 的重量份总和为 100。

[0027] 在一个特别优选的实施方案中, 所述组合物仅仅由组分 A、D 和 E 组成, 并且在一个另外的优选实施方案中由上述含量的组分 A-E 组成。

[0028] 组分 A:

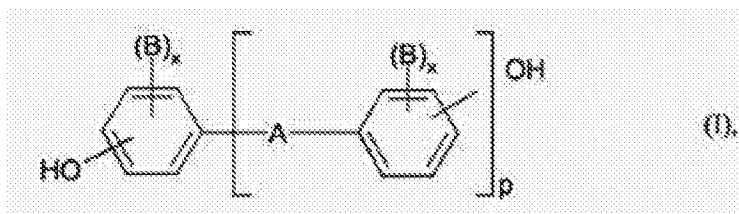
[0029] 在本发明中, 聚碳酸酯既可以是均聚碳酸酯, 也可以是共聚碳酸酯; 所述聚碳酸酯可以是以已知方式直链的或者支化的。

[0030] 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", 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、DE-A 3 832 396; 关于芳族聚酯碳酸酯的制备, 例如 DE-A 3 007 934)。

[0031] 芳族聚碳酸酯例如通过二酚与碳酰卤, 优选光气, 和 / 或与芳族二羧酸二酰卤, 优选苯二羧酸酰卤通过相界面法进行制备, 任选地使用链终止剂例如一元酚和任选地使用三官能或多于三官能的支化剂, 例如三酚或四酚。同样可以的是经熔体聚合法通过二酚与例如碳酸二苯基酯的反应进行制备。

[0032] 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,

[0033]

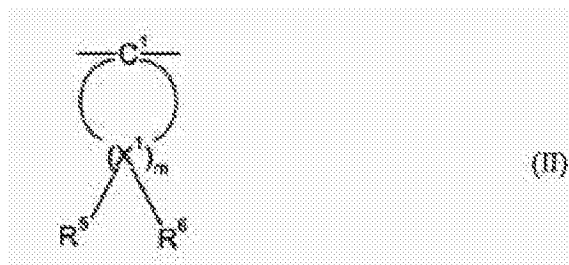


[0034] 其中

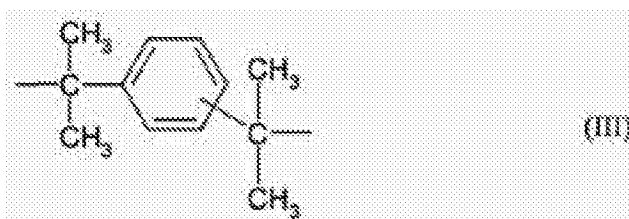
[0035] A 是单键、 C_1-C_5 -烷基、 C_2-C_5 -烷叉基、 C_5-C_6 -环烷叉基、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 C_6-C_{12} -亚芳基,该亚芳基上可以耦合任选地含有杂原子的其它芳环,

[0036] 或式 (II) 或 (III) 的基团

[0037]



[0038]



[0039] B 分别为 C_1-C_{12} -烷基,优选甲基、卤素,优选氯和 / 或溴,

[0040] X 分别相互独立地为 0、1 或 2,

[0041] p 是 1 或 0,和

[0042] R^5 和 R^6 对于每个 X^1 是可以单独选择的并相互独立地为氢或 C_1-C_6 -烷基,优选氢、甲基或乙基,

[0043] X^1 表示碳和

[0044] 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。

[0045] 优选的二酚是氢醌、间苯二酚、二羟基二酚、双(羟苯基)- C_1-C_5 -烷烃、双(羟苯基)- C_5-C_6 -环烷烃、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)-二异丙基苯和它们的在环上溴化和 / 或在环上氯化的衍生物。

[0046] 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'-二羟基二苯基硫醚、4,4'-二羟基二苯基砷和它们的二溴代和四溴代或氯代衍生物例如 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。

[0047] 二酚可以单独地或以任意的混合物使用。二酚是文献中已知的或可以通过文献中已知的方法获得。

[0048] 适合于制备热塑性芳族聚碳酸酯的链终止剂例如是苯酚、对氯苯酚、对叔丁基苯酚、或 2,4,6-三溴苯酚,而且也可以是根据 DE-A 2 842 005 的长链烷基酚,例如 4-[2-(2,4,4-三甲基苯基)]-苯酚, 4-(1,3-四甲基丁基)-苯酚,或在烷基取代基上总共具有 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)-苯酚和 4-(3,5-二甲基庚

基)-苯酚。待使用的链终止剂的量通常为 0.5mol%-10mol%，基于分别使用的二酚的摩尔总数计。

[0049] 热塑性芳族聚碳酸酯具有的平均分子量（重均 M_w ，根据 GPC（凝胶渗透色谱法）利用标准聚碳酸酯测量）为 10,000-200,000 g/mol，优选 15,000-80,000 g/mol，特别优选 24,000-32,000 g/mol。

[0050] 热塑性芳族聚碳酸酯可以以已知的方式进行支化，特别优选通过引入基于使用的二酚总量计 0.05 - 2.0 mol% 的三官能或多于三官能的化合物，例如具有三个或更多的酚类基团的那些。优选地使用直链的聚碳酸酯，更优选使用基于双酚 A 的直链聚碳酸酯。

[0051] 均聚碳酸酯和共聚碳酸酯都是合适的。为了制备按照组分 A 的根据本发明的共聚碳酸酯，也可以使用基于待使用的二酚总量计 1-25 重量%，优选 2.5-25 重量%的含有羟基芳氧基端基的聚二有机硅氧烷。它们是已知的（US 3 419 634）并可以通过文献中已知的方法进行制备。含有聚二有机硅氧烷的共聚碳酸酯同样是合适的；例如在 DE-A 3 334 782 中描述了含有聚二有机硅氧烷的共聚碳酸酯的制备。

[0052] 除了双酚 A 均聚碳酸酯外，优选的聚碳酸酯是双酚 A 的共聚碳酸酯，它含有基于二酚的摩尔总数计最高到 15mol% 的二酚，该二酚不同于优选或特别优选提到的二酚，特别是 2,2-双-(3,5-二溴-4-羟苯基)-丙烷。

[0053] 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'-二甲酸和萘-2,6-二甲酸的二酸二酰氯。

[0054] 间苯二甲酸和对苯二甲酸的二酸二酰氯以 1:20-20:1 比例的混合物是特别优选的。

[0055] 在聚酯碳酸酯制备中另外共同使用碳酰卤，优选光气作为双官能的酸衍生物。

[0056] 作为用于制备芳族聚酯碳酸酯的链终止剂，除了已经提到的一元酚，还可以是它们的氯代碳酸酯和芳族一元羧酸的酰氯，它们可以任选地被 C_1 - C_{22} 烷基或卤原子取代，以及是脂族 C_2 - C_{22} 一元羧酸酰氯。

[0057] 链终止剂的量分别为 0.1-10 mol%，在酚类链终止剂情况下是基于二酚摩尔数计，和在一元羧酸酰氯链终止剂情况下基于二羧酸二酰氯的摩尔数计。

[0058] 在芳族聚酯碳酸酯制备中可以另外使用一种或多种芳族羟基羧酸。

[0059] 芳族聚酯碳酸酯可以是以已知方式直链的或支化的（为此参见 DE-A 2 940 024 和 DE-A 3 007 934），其中优选直链聚酯碳酸酯。

[0060] 可以使用的支化剂例如是三官能或多于三官能的羧酸酰氯类，例如 1,3,5-苯三酸三酰氯、氰脲酸三酰氯、3,3',4,4'-二苯酮四甲酸四酰氯、1,4,5,8-萘四甲酸四酰氯或苯均四酸四酰氯，用量为 0.01-1.0 mol%（基于使用的二羧酸二酰氯计），或三官能或多于三官能的酚类，例如间苯三酚、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)-苯酚，四-(4-羟苯基)-甲烷，2,6-双(2-羟基-5-甲基-苄基)-4-甲基-苯酚，2-(4-羟苯基)-2-(2,4-二羟苯基)-丙烷，四-(4-[4-羟苯基-异丙基]-苯氧基)-甲烷，1,4-双[4,4'-二羟基三苯基]-甲基-苯，用量为 0.01-1.0 mol%，基于使用的二酚计。酚类支化剂可以与二酚一起起始加入；酸酰氯支化剂

可以与酸二酰氯一起加入。

[0061] 碳酸酯结构单元在热塑性芳族聚酯碳酸酯中的含量可以按照需要进行变化。优选地,碳酸酯基团的含量为最高 100mol%,特别是最高 80mol%,特别优选最高 50mol%,基于酯基和碳酸酯基团的总量计。芳族聚酯碳酸酯的酯部分和碳酸酯部分都可以以嵌段或以无规分布的形式存在于缩聚物中。

[0062] 热塑性芳族聚酯碳酸酯和聚酯碳酸酯可以单独地或以任意的混合物形式使用。

[0063] 组分 B

[0064] 组分 B 包括一种或多种 B. 1 接枝到 B. 2 上的接枝聚合物

[0065] B. 1 5-95 重量%,优选 20-90 重量%,特别是 30-60 重量%的至少一种乙烯基单体,

[0066] B. 2 95-5 重量%,优选 80-10 重量%,特别优选 70-40 重量%的一种或多种接枝基础。

[0067] 所述接枝基础的玻璃转化温度优选 $< 10^{\circ}\text{C}$,更优选 $< 0^{\circ}\text{C}$,并特别优选 $< -20^{\circ}\text{C}$ 。

[0068] 所述接枝基础 B. 2 通常具有的平均粒度 (d_{50} 值) 为 $0.05-10.00\ \mu\text{m}$,优选 $0.10-5.00\ \mu\text{m}$,更优选 $0.20-1.00\ \mu\text{m}$ 和特别优选 $0.25-0.50\ \mu\text{m}$ 。

[0069] 单体 B. 1 优选是 B. 1. 1 和 B. 1. 2 的混合物:

[0070] B. 1. 1 :50-99 重量份的乙烯基芳族化合物和 / 或在环上取代的乙烯基芳族化合物 (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 (C_1-C_8)-烷基酯 (如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯), 和

[0071] B. 1. 2 :1 至 50 重量份乙烯基氰 (不饱和腈,如丙烯腈和甲基丙烯腈) 和 / 或 (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、丙烯酸叔丁酯,和 / 或不饱和羧酸的衍生物 (如酸酐和酰亚胺),例如马来酸酐。

[0072] 优选的单体 B. 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 B. 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。特别优选的单体是 B. 1. 1 苯乙烯和 B. 1. 2 丙烯腈。

[0073] 适用于接枝聚合物 B 的接枝基础 B. 2 是例如二烯橡胶、EP(D)M 橡胶,即基于乙烯 / 丙烯和任选二烯的那些,丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、硅酮橡胶、氯丁二烯橡胶和乙烯 / 乙酸乙烯酯橡胶。

[0074] 优选的接枝基础 B. 2 是例如基于丁二烯和异戊二烯的二烯橡胶,或二烯橡胶的混合物或二烯橡胶的共聚物或二烯橡胶与其它可共聚合的单体 (例如根据 B. 1. 1 和 B. 1. 2 的) 的混合物。纯的聚丁二烯橡胶是特别优选的。

[0075] 玻璃转化温度是借助于动态差示扫描量热法 (DSC) 根据 DIN EN 61006 以 10K/分钟 的加热速率测定的,其中 T_g 定义为中间点测定值 (正切法)。

[0076] 特别优选聚合物 B 是,例如 ABS 聚合物 (乳液、本体和悬浮液 ABS),例如在 DE-OS 2 035 390 (= US 3 644 574) 或 DE-OS 2 248 242 (= GB 1 409 275) 中和 Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, vol. 19 (1980), 第 280 页及以后中所描述。所述接枝基础 B. 2 的凝胶含量为至少 30 重量%,优选至少 40 重量% (在甲苯中测量)。

[0077] 通过自由基聚合,例如通过乳液、悬浮液、溶液或本体聚合,优选通过乳液或本体聚合制备接枝共聚物 B。

[0078] 特别合适的接枝橡胶也是根据 US 4 937 285 在乳液聚合法中通过用包含有机氢

过氧化物和抗坏血酸的引发剂体系氧化还原引发而制备的 ABS 聚合物。

[0079] 由于在接枝反应过程中接枝单体已知不是必然完全地接枝在接枝基础上,根据本发明,接枝聚合物 B 也理解为通过接枝单体在接枝基础存在下(共)聚合制备的以及在后处理过程中获得的那些产物。

[0080] 根据聚合物 B 的 B.2 的合适的丙烯酸酯橡胶优选是丙烯酸烷基酯的聚合物,任选含有基于 B.2 最多 40 重量%的其它可聚合烯属不饱和单体。优选的可聚合丙烯酸酯包括 C₁ 至 C₈ 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,优选卤代-C1-C8 烷基酯,如丙烯酸氯乙酯,和这些单体的混合物。

[0081] 可以将具有一个以上可聚合双键的单体进行共聚用于交联。交联单体的优选例子是具有 3-8 个碳原子的不饱和一元羧酸和具有 3-12 个碳原子的不饱和一元醇或具有 2-4 个 O H 基团和 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、甲基丙烯酸烯丙基酯;多不饱和杂环化合物,如三乙烯基氰尿酸酯和三烯丙基氰尿酸酯;多官能乙烯基化合物,例如二-和三乙烯基苯;但也可以是磷酸三烯丙基酯和邻苯二甲酸二烯丙基酯。优选的交联单体是甲基丙烯酸烯丙基酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯和具有至少三个烯属不饱和基团的杂环化合物。特别优选的交联单体是环状单体氰尿酸三烯丙基酯、异氰尿酸三烯丙基酯、三丙烯酰基六氢-s-三嗪、三烯丙基苯。交联单体的量优选是 0.02-5.00,特别地 0.05-2.00 重量%,基于接枝基础 B.2 计。在具有至少 3 个烯属不饱和基团的环状交联单体情况下,有利的是限制该量到少于接枝基础 B.2 的 1 重量%。

[0082] 除了丙烯酸酯外可任选地用于制备接枝基础 B.2 的优选的“其它”可聚合的烯属不饱和单体例如是丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酰胺、乙烯基-C₁-C₆-烷基醚、甲基丙烯酸甲酯和丁二烯。作为接枝基础 B.2 的优选丙烯酸酯橡胶是具有至少 60 重量%的凝胶含量的乳液聚合物。

[0083] 另外适合的根据 B.2 的接枝基础是具有接枝活性位点的硅酮橡胶,如 DE-OS 3 704 657、DE-OS 3 704 655、DE-OS 3 631 540 和 DE-OS 3 631 539 中所描述。

[0084] 接枝基础 B.2 的凝胶含量是在 25°C 下在合适的溶剂中测定的(M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

[0085] 平均粒径 d_{50} 是其上和其下各有 50 重量%的粒子存在的直径。它可以借助于超离心测量进行测定(W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796)。

[0086] 组分 C

[0087] 组分 C 包括一种或多种热塑性聚对苯二甲酸烷二醇酯。

[0088] 所述聚对苯二甲酸烷二醇酯是芳族二羧酸或它们的反应性衍生物,如二甲基酯或酸酐,与脂族、环脂族或芳脂族二醇的反应产物,和这些反应产物的混合物。

[0089] 优选的聚对苯二甲酸烷二醇酯含有基于二羧酸组分计至少 80 重量%,优选至少 90 重量%的对苯二甲酸基团,和基于二醇组分计至少 80 重量%,优选至少 90 重量%的乙二醇和/或 1,4-丁二醇基团。

[0090] 优选的聚对苯二甲酸烷二醇酯除了对苯二甲酸基团之外还可以含有最多 20mol%,优选最多 10mol%的具有 8-14 个碳原子的其它芳族或环脂族二羧酸或具有 4-12 个碳原子

的脂族二羧酸的基团,例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、4,4'-联苯基二甲酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、环己烷二乙酸的基团。

[0091] 除了乙二醇或1,4-丁二醇的基团外,优选的聚对苯二甲酸烷二醇酯还可以含有最高20mol%,优选最高10 mol%的具有3-12个碳原子的其它的脂族二醇或具有6-21个碳原子的环脂族二醇,例如1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、环己烷-1,4-二甲醇、3-乙基-2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇和2-乙基-1,3-己二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2,5-己二醇、1,4-二(β-羟基乙氧基)苯、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基环丁烷、2,2-双(4-β-羟基乙氧基苯基)丙烷和2,2-双(4-羟基丙氧基苯基)丙烷的基团(DEA 2 407 674、2 407 776、2 715 932)。

[0092] 聚对苯二甲酸烷二醇酯可以例如根据DE-A 1 900 270和US-PS 3 692 744通过引入相对少量的三-或四-元醇或三-或四-元羧酸而支化。优选的支化剂的实例是苯均三酸、偏苯三酸、三羟甲基乙烷和三羟甲基丙烷以及季戊四醇。

[0093] 特别优选只由对苯二甲酸及其反应性衍生物(例如它的二烷基酯)与乙二醇和/或1,4-丁二醇制备的聚对苯二甲酸烷二醇酯,和/或这些聚对苯二甲酸烷二醇酯的混合物。

[0094] 聚对苯二甲酸烷二醇酯的混合物含有1-50重量%,优选1-30重量%的聚对苯二甲酸乙二醇酯和50-99重量%,优选70-99重量%的聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0095] 通常优选使用的聚对苯二甲酸烷二醇酯具有0.4-1.5 dl/g,优选0.5-1.2 dl/g的极限粘度,用乌氏粘度计在25℃下在苯酚/邻-二氯苯(1:1重量份)中测量。

[0096] 聚对苯二甲酸烷二醇酯可以通过已知的方法制备(例如参见Kunststoff-Handbuch,第VIII卷,第695及以后页,Carl-Hanser-Verlag,慕尼黑1973)。

[0097] 组分D:

[0098] 这些无机填料是具有选自下组的颗粒形状的特定无机颗粒:球形/立方体、管状/圆盘形和片状几何结构。在本发明中杆状的颗粒形状并不合适。

[0099] 具有球形或片状几何结构,优选为具有较大外表面积和/或内表面积的细分的和/或多孔形式的无机填料是特别适合的。这些优选热惰性的无机材料,特别是基于氮化物的无机材料,例如氮化硼,或者是氧化物或混合氧化物,如氧化铈、氧化铝,或是碳化物,如碳化钨、碳化硅或碳化硼,粉末石英,如石英粉、无定形SiO₂、粉砂,玻璃颗粒,如玻璃粉,特别是玻璃球,硅酸盐或硅铝酸盐,石墨,特别是高纯度合成石墨。在此情况下,特别优选石英和滑石,并最优选石英(球形颗粒形状)。

[0100] 本发明中使用的填料特征在于平均粒径d_{50%}为0.1-10 μm,优选为0.2-8.0 μm,进一步优选0.5-5 μm。

[0101] 在优选的实施方案中,组分D是由加工的石英砂通过无铁研磨随后风选制备的细分的石英粉。

[0102] 本发明中使用的硅酸盐特征在于平均粒径d_{50%}为2-10 μm,优选为2.5-8.0 μm,进一步优选3-5 μm,并特别优选为3 μm,上直径d_{95%}相应地为6-34 μm,进一步优选为6.5-25.0 μm,更进一步优选为7-15 μm,并特别优选为10 μm。

[0103] 优选地,根据ISO 9277通过氮吸附测定,所述硅酸盐具有的BET比表面积为

0.4–8.0 m²/g,更优选为 2–6 m²/g 和特别优选的 4.4–5.0 m²/g。

[0104] 进一步优选的硅酸盐仅具有最多 3 重量 % 的副成分,其中优选

[0105] Al₂O₃含量为 < 2.0 重量 %,

[0106] Fe₂O₃含量为 < 0.05 重量 %,

[0107] (CaO + MgO) 含量为 < 0.1 重量 %,

[0108] (Na₂O + K₂O) 含量为 < 0.1 重量 %,分别基于硅酸盐的总重量计。

[0109] 优选地,使用具有根据 ISO 10390 在水性悬浮液中测量的 pH 为 6–9,更优选为 6.5–8.0 的硅酸盐。

[0110] 它们另外具有根据 ISO 787-5 优选 20–30 g/100 g 的油吸收值。

[0111] 另一有利的实施方案使用细磨形式的滑石,具有的平均粒径 d₅₀ < 10 μm,优选 < 5 μm,特别优选 < 2 μm,非常特别优选 < 1.5 μm。

[0112] 颗粒尺寸分布通过风选测定。

[0113] 特别优选使用用有机硅化合物上浆的无机填料,特别是硅酸盐,其中优选使用环氧基硅烷浆料、甲基硅氧烷浆料和甲基丙基硅烷浆料。特别优选环氧基硅烷浆料。

[0114] 无机填料的上浆通过本领域技术人员已知的一般方法进行。

[0115] 组分 E:

[0116] 该组合物可以含有另外的添加剂作为组分 E。根据组分 E 的另外的添加剂特别是常规的聚合物添加剂,如防火剂(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)、抗滴流剂(例如氟化的聚烯烃类物质的化合物,例如聚四氟乙烯,硅酮和芳族聚酰胺纤维),润滑剂和脱模剂,优选四硬脂酸季戊四醇酯,成核剂,稳定剂(例如 UV 稳定剂、热稳定剂和 / 或水解稳定剂以及抗氧化剂),以及染料和颜料(例如炭黑、二氧化钛或氧化铁)。

[0117] 使用的稳定剂特别是磷基稳定剂和 / 或酚类稳定剂,优选三(2,4-二叔丁基-苯基)亚磷酸酯或 2,6-二叔丁基-4-(十八烷氧基羰基乙基)苯酚和它们的混合物。

[0118] 配混:

[0119] 用常用的掺入方法通过将各成分合并、混合和均化来制备根据本发明的含有组分 A)–E) 的聚合物组合物,其中均化特别优选在熔体中在剪切力的作用下进行。合并和混合任选地在熔体均化之前,使用粉末预混物进行。

[0120] 也可使用粒料或粒料和粉末与根据本发明的添加剂的预混物。

[0121] 也可以使用已由混合组分在适合的溶剂中的溶液制备好的预混物,其中任选地在溶液中进行均化并接着除去溶剂。

[0122] 特别地,在此可通过已知方法或作为母料引入根据本发明的组合物的添加剂。

[0123] 特别优选使用母料用于引入添加剂,特别优选使用基于特定的聚合物基质的母料。

[0124] 在这方面,可以将该组合物在常规装置,如螺杆挤出机(例如双螺杆挤出机, ZSK)、捏合机、Brabender 或 Banbury 研磨机中合并、混合、均化并随后挤出。挤出之后,可以将挤出物冷却和粉碎。也可以预混各组分,然后单独添加和 / 或同样以混合物形式添加其余原料物质。

[0125] 熔体中预混物的合并和充分混合也可在注射成型机的塑化单元中进行。在此程序中,熔体在随后的步骤中被直接转化为成型体。

[0126] 注射模塑法:

[0127] 注射模塑中的动态模具温度控制的方法特征在于:在注入熔体之前快速加热模具壁。由于升高的模具温度,所以预防了熔体的过早凝固,从而尤其是可以具有更高的模具表面浇注精确度和提高了组件表面的质量。模具壁的温度应当在维卡温度 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ 的范围内,优选在 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 范围,特别优选在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 范围。动态模具温度控制另外特征在于:注射操作之后将模具壁的温度尽快再次冷却到原始温度,并且以常规方式将组件冷却到模具中的脱模温度。对于下面提到的实施例,使用借助感应加热的动态模具温度控制。

[0128] 金属化:

[0129] 金属施加到聚合物上可以经由各种方法,例如通过气相沉积或溅射进行。所述方法例如更详细地描述于“Vakuumbeschichtung 卷1至5”, H. Frey, VDI-Verlag Düsseldorf 1995 or “Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie” 第1部分, R. A. Haefer, Springer Verlag 1987。

[0130] 为了达到更好的金属粘附性和为了清洁基体表面,通常使所述基体经历等离子体预处理。在某些情况下,等离子体预处理可改变聚合物的表面性能。例如 Friedrich 等在 Metallized plastics 5 & 6: Fundamental and applied aspects 和 H. Grünwald 等在 Surface and Coatings Technology 111 (1999) 287-296 中描述了这些方法。

[0131] 另外的层如减少腐蚀的保护层可以 PECVD(等离子体增强化学气相沉积法)或等离子体聚合合法施加。这里,将主要基于硅氧烷的低沸点前体气化成等离子体并由此活化而使它们可以形成膜。这里典型的物质是六甲基二硅氧烷(HMDSO)、四甲基二硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、八甲基环四硅氧烷和三甲氧基甲基硅烷。

[0132] 优选地,可能的金属是 Ag、Al、Ti、Cr、Cu、VA 钢、Au、Pt,特别优选 Ag、Al、Ti 或 Cr。

[0133] 模塑组合物的测试

[0134] 热暴露试验

[0135] 样品片材在规定温度的烘箱中分别贮存 1 小时。贮存在烘箱中起到模仿各组件在后来的使用过程中可能暴露的热条件。在此试验中,样品片材在逐渐增加的烘箱温度下分阶段贮存。在每种情况下每个温度阶段使用一套试样。最大使用温度定义为最高至不发生目视可见的表面反射程度损坏的温度。

[0136] 测量值

[0137] 耐热变形性根据 DIN ISO 306(维卡软化点,方法 B,使用 50 N 荷载和 120 K/h 的加热速率)在一个尺寸为 80 x 10 x 4 mm 的一边注塑的测试棒上测量。

[0138] 热膨胀系数 (CLTE) 根据 DIN ISO 11359-1, -2 进行测量(线性热膨胀系数,平行/垂直,在 $23-55^{\circ}\text{C}$, 单位 $10^{-4}/\text{K}$)。

[0139] 根据 ASTM E 1331-04 测量金属化的样品片材上的反射率。单独进行“包括镜面反射的”具有光泽的测量(总反射率 [%])和“排除镜面反射的”没有光泽的测量(漫反射率 [%])。由关系式 $R_{\text{直接}} = R_{\text{总}} - R_{\text{漫}}$ 计算直接反射率 [%]。使用带有并入的光度计球的 Hunter UltraScan PRO 作为测量装置。

[0140] 使用的成分:

[0141] 组分 A1

[0142] 基于双酚A的直链聚碳酸酯,在二氯甲烷中在25℃下具有1.255的特性粘度和0.5 g/100 ml 的浓度。

[0143] 组分 A2

[0144] 基于双酚A的直链聚碳酸酯,在二氯甲烷中在25℃下具有1.270的特性粘度和0.5 g/100 ml 的浓度。

[0145] 组分 A3

[0146] 基于双酚A的直链聚碳酸酯,在二氯甲烷中在25℃下具有1.290的特性粘度和0.5 g/100 ml 的浓度。

[0147] 组分 Ba(纯 B.1 / SAN):

[0148] 由77重量%苯乙烯和23重量%丙烯腈形成的共聚物,具有的重均分子量 M_w 为130 K g/mol(通过GPC测定),通过本体方法制备。

[0149] 组分 Bb(B.1和 B.2与硅酮 / 丙烯酸酯接枝的接枝聚合物):

[0150] 冲击改性剂,苯乙烯 / 丙烯腈 - 改性的硅酮 / 丙烯酸酯橡胶,得自 Mitsubishi Rayon Co., Ltd. 的 Metablen® SRK 200, CAS 178462-89-0。

[0151] 组分 Bc(B.1和 B.2与聚丁二烯接枝的接枝聚合物):

[0152] 本体聚合法制备的ABS,具有的丙烯腈:丁二烯:苯乙烯比率为21:10:69。

[0153] 组分 C1:

[0154] 直链聚对苯二甲酸乙二醇酯,具有特性粘度为0.62,在25℃下在苯酚 / 邻 - 二氯苯(1:1重量份)中测量。

[0155] 组分 D1:

[0156] 使用 Quarzwerke GmbH 的石英粉(50226 Frechen,德国),以商品名 Sikron SF 600 可得($d_{50} = 3 \mu m$, $d_{95} = 10 \mu m$,未上浆)。

[0157] 组分 D2:

[0158] HTP Ultra 5C,得自 Imifabi S.p.A 的滑石,其中滑石具有的 SiO_2 含量为61.5%、 MgO 含量为31%、 Al_2O_3 含量为0.4%。(平均粒径:0.5 μm)。

[0159] 组分 D3:

[0160] 玻璃纤维,具有13.7 μm 的平均直径和3.0 - 4.0 mm 的平均长度(上浆用于聚碳酸酯用途)。

[0161] 组分 E1:

[0162] 四硬脂酸季戊四醇酯,作为润滑剂 / 脱模剂。

[0163] 粒料的制备

[0164] 表1中列举的原料在双螺杆挤出机(ZSK-25)(Werner und Pfleiderer)上以225 rpm 的转速和20 kg/h 的通过量,在260℃ -290℃ 的机器温度下进行配混和造粒。在如下所述的注射模塑机上将成品粒料加工成相应的试样。

[0165] 试样的制备:

[0166] 对于下面提到的实施例,使用借助感应加热的动态模具温度控制。所述试样是DIN A5 大小的具有不同表面结构的样品片材。在具有高光泽度的表面进行光学测量。设定用于制备样品片材的模具和物料温度示于表“性能和加工参数”中。

[0167] 金属化方法:

[0168] 涂敷单元由真空室构成,其中样品定位在旋转样品架上。样品架以大约 20rpm 旋转。在试样被导入真空室之前,将其用离子化的空气鼓风以便从所述试样上除去灰尘。之后,将带有试样的真空室抽真空至压力为 $p \leq 1 \cdot 10^{-5}$ mbar。然后等离子体以 500 W 用氩气灼烧 1 分钟至压力 $p = 0.1$ mbar 并将所述样品暴露于此等离子体(等离子体预处理)。使用的等离子体源是由 2 个平行的金属电极组成的二极管装置,以 40 kHz 的交变频率和大于 1000V 的电压操作。然后将所述样品金属化。为此,允许 Ar 气进入,其中压力为 $5 \cdot 10^{-3}$ mbar。借助 DC 磁控管,用 6.4 W/cm^2 的功率密度将大约 100nm 厚的铝层施加到所述样品上。溅射时间为 2.5 min。然后,通过等离子体聚合施加 HMDSO 腐蚀保护层。为此,将 HMDSO 气化并使蒸气进入真空室直到产生大约 0.08mbar 的压力。之后,在 1500W 用上述的二极管装置灼烧等离子体并施加腐蚀保护层 1 分钟。

[0169] 组合物:

[0170]

组成[重量%]	V0	V1	V2	1	2	3	4
A1	-	-	35%	63%	-	-	82%
A2	99.7%	62%	-	-	-	49.3%	-
A3	-	-	50.3%	-	80%	-	-
Ba	-	27%	-	-	-	16%	-
Bb	-	0.5%	-	-	-	6%	-
Bc	-	-	-	-	-	8%	8.6%
C1	-	-	-	21%	-	-	-
D1	-	-	-	-	20%	-	-
D2	-	-	-	15%	-	20%	8.6%
D3	-	10%	14%	-	-	-	-
E1	0.3%	0.5%	0.3%	1%	-	0.7%	0.8%

[0171] 性能和加工参数

[0172]

组成	对比例			实施例(根据本发明)			
	V0	V1	V2	1	2	3	4
CLTE 平行[10 ⁻⁴ /K]	0.65	0.38	0.35	0.45	0.5	0.4	0.55
CLTE 垂直[10 ⁻⁴ /K]	0.65	0.62	0.65	0.45	0.5	0.56	0.65
维卡 @ 50 N; 50 °C/h [°C]	143	132	144	140*	143	128	140
正常加工							
物料温度[°C]	300	280	315	280	310	280	270
模具温度[°C]	100	100	130	80	115	100	100
目测评价(金属化之前)	++	~	--	-	O	o	-
金属化之后的直接反射[%]	84.01	74.66	81.08	62.18	64.17	74.63	59.41
用动态模具温度控制进行加工:							
物料温度[°C]	300	280	315	280	310	280	270
模具温度[°C]	100	100	130	80	115	100	100
短期模具温度[°C]	156	143	156	153	153	147	155
目测评价(金属化之前)	++	+	o	++	++	++	++
金属化之后的直接反射[%]	81.62	81.60	82.11	82.87	82.57	82.36	80.32
最大使用温度[°C]	135	100	120	115	125	100	125

[0173] * 维卡 @ 50 N; 120 °C /h [°C]。

[0174] 测定根据本发明的实施例 1 和 2 的最大使用温度：

[0175]

温度	直接反射%		
	1	2	3
25 °C	82.36	82.57	80.32
105 °C	82.12	82.76	79.90
110 °C	82.25	82.30	80.59
115 °C (= 实施例 1 的最大温度)	81.14	82.26	80.30
120 °C	76.09	82.44	80.08
125 °C (= 实施例 2、3 的最大温度)	67.09	82.48	79.35
130 °C	41.87	80.06	62.91
135 °C	-	75.09	-