

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) DKE

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C08F 279/04, C08L 55/02, 25/12		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/04067 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Januar 2000 (27.01.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04651		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Juli 1999 (05.07.99)		(30) Prioritätsdaten: 198 31 735.2 15. Juli 1998 (15.07.98) DE	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).		(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): EICHENAUER, Herbert [DE/DE]; Gustav-Heinemann-Strasse 3, D-41539 Dornmagen (DE).	
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(54) Title: THERMOPLASTIC MOULDING MATERIALS BASED ON HIGHLY EFFECTIVE GRAFTED RUBBER COMPONENTS			
(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN AUF BASIS HOCHWIRKSAMER PFROPFKAUTSCHUKOMPONENTEN			
(57) Abstract			
The invention relates to ABS-type thermoplastic moulding materials containing highly effective grafted rubber components that are obtained by means of emulsion polymerization using special initiator systems and by maintaining specific reaction conditions.			
(57) Zusammenfassung			
Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen vom ABS-Typ enthaltend hochwirksame Pfropfkautschukkomponenten, die durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung spezieller Initiatorsysteme und Einhaltung definierter Reaktionsbedingungen erhalten werden.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Maurenien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Irland	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Thermoplastische Formmassen auf Basis hochwirksamer Ppropfkautschukkomponenten

5 Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen vom ABS-Typ enthaltend hochwirksame Ppropfkautschukkomponenten, die durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung spezieller Initiatorsysteme und Einhaltung definierter Reaktionsbedingungen erhalten werden.

10 Formmassen vom ABS-Typ sind Zweiphasenkunststoffe aus

I) einem thermoplastischen Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril, in dem das Styrol ganz oder teilweise durch α -Methylstyrol oder Methylmethacrylat ersetzt werden kann; dieses Copolymerisat, auch als SAN-Harz oder Matrix-15 Harz bezeichnet, bildet die äußere Phase;

II) mindestens einem Ppropfpolymerisat, welches hergestellt worden ist durch Ppropfreaktion eines oder mehrerer der unter I genannten Monomeren auf Butadien - Homo - oder -Copolymerisat ("Ppropfgrundlage"). Dieses Ppropfpolymerisat ("Elastomerphase" oder "Ppropfkautschuk") bildet die disperse 20 Phase im Matrixharz.

Bei gleicher Matrix wird die Zähigkeit einer ABS-Formmasse im wesentlichen durch 25 den Ppropfkautschuk bestimmt. Die mit üblichen ABS-Formmassen erreichbare Zähigkeit reicht jedoch für stark beanspruchte Formteile noch nicht immer mit der notwendigen Sicherheit aus, insbesondere dann, wenn auch sehr hohe Zähigkeiten bei tiefer Temperatur gefordert werden oder aber werden diese Anforderungen nur auf Kosten anderer ebenfalls benötigter Eigenschaften wie z.B. Härte oder Verarbeitungsverhalten erzielt.

Es besteht daher Bedarf an Ppropfkautschuken, auf deren Basis sich ABS-Formmassen mit sehr hohen Zähigkeitswerten bei Raumtemperatur und bei tiefer Temperatur herstellen lassen, ohne daß sich die übrigen Eigenschaften, insbesondere Härte und Verarbeitbarkeit, verschlechtern.

5

Außerdem sollten sich diese Ppropfkautschuk auch auf Basis feinerteiliger Kautschukgrundlagen herstellen lassen, damit bei Bedarf auch Formteile mit hohem Oberflächenglanz erhalten werden können.

10

Es wurde nun gefunden, daß Formmassen vom ABS-Typ mit ausgezeichneten Zähigkeiten bei Raumtemperatur und tiefer Temperatur ohne gravierende Einbußen bei den sonstigen Eigenschaften erhalten werden, wenn die Herstellung des eingesetzten Ppropfkautschuks unter Verwendung spezieller Kombinationen von Initiatorsystemen und Einhaltung definierter Reaktionsbedingungen erfolgt.

15

Die Herstellung von Ppropfkautschuken unter Verwendung verschiedener Initiatorsysteme ist bekannt. So beschreiben zahlreiche Schriften wie z.B. auch die EP-A 154 244 die Verwendung von Kaliumpersulfat als Initiator. Schriften wie z.B. die EP-A 745 623 (siehe auch dort zitierte Literatur) beschreiben die Verwendung von speziellen Redox-Systemen oder von Azoinitiatoren. Derartige Initiatorsysteme führen zwar zu Ppropfpolymerisaten, die in thermoplastischen Formmassen zu guten Eigenschaften bei speziellen Anforderungen führen, gute Zähigkeitswerte bei hohen und tiefen Temperaturen unter Erhalt der sonstigen Eigenschaften werden jedoch nicht im ausreichenden Maße erreicht.

20

25

Die Herstellung von Ppropfkautschuken unter Verwendung verschiedener Initiatorsysteme ist bekannt. So beschreiben zahlreiche Schriften wie z.B. auch die EP-A 154 244 die Verwendung von Kaliumpersulfat als Initiator. Schriften wie z.B. die EP-A 745 623 (siehe auch dort zitierte Literatur) beschreiben die Verwendung von speziellen Redox-Systemen oder von Azoinitiatoren. Derartige Initiatorsysteme führen zwar zu Ppropfpolymerisaten, die in thermoplastischen Formmassen zu guten Eigenschaften bei speziellen Anforderungen führen, gute Zähigkeitswerte bei hohen und tiefen Temperaturen unter Erhalt der sonstigen Eigenschaften werden jedoch nicht im ausreichenden Maße erreicht.

Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen vom ABS-Typ enthaltend

30

A) mindestens ein durch radikalische Emulsionspolymerisation von harzbildenden Vinylmonomeren, vorzugsweise von Styrol oder Acrylnitril, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann

durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, in Gegenwart von in Latexform vorliegendem Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur $\leq 0^\circ\text{C}$ unter Verwendung einer Initiatorkombination aus einem Redoxinitiatorsystem und einer Persulfatverbindung erhaltenes
5 elastisch-thermoplastisches Ppropfpolymerisat und

- B) mindestens ein Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch α -Methylstyrol oder Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid ersetzt werden kann,

10

dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung des Ppropfpolymerisats A) durch Zulauf der Monomeren zum Kautschuklatex erfolgt, zu Beginn der Ppropfpolymerisationsreaktion die Redoxinitiatorkomponenten in Mengen von 0,1 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 2,0 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,5 Gew.-% (jeweils bezogen auf die bis zum Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zugesetzt werden, nach einem Monomerenzusatz von 10 bis 15 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 85 Gew.-%, besonders 20 bis 80, insbesondere bevorzugt 30 bis 75 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 35 bis 70 Gew.-% (jeweils bezogen auf Gesamtmonomerenmenge) eine Persulfatverbindung in Mengen von 20 0,05 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,08 bis 1,2 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,0 Gew.-% (jeweils bezogen auf die ab dem Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zugesetzt und die Polymerisation zu Ende geführt wird.

25 Als Kautschuke zur Herstellung der erfindungsgemäßen elastisch-thermoplastischen Ppropfpolymerisate eignen sich im Prinzip alle in Emulsionsform vorliegenden kautschukartigen Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C .

30 Verwendet werden können z.B.

- 5 - Dienkautschuke, d.h. Homopolymerisate von konjugierten Dienen mit 4 bis 8 C-Atomen wie Butadien, Isopren, Chloropren oder deren Copolymerisate mit bis zu 60 Gew.-%, bevorzugt bis zu 30 Gew.-% eines Vinylmonomeren, z.B. Acrylnitril, Methacrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Halogenstyrole, C₁-C₄-Alkylstyrole, C₁-C₈-Alkylacrylate, C₁-C₈-Alkylmethacrylate, Alkylen-glykoldiacrylate, Alkylenglykoldimethacrylate, Divinylbenzol;
- 10 - Acrylatkautschuke, d.h. Homo- und Copolymerisate von C₁-C₁₀-Alkyl-acrylaten, z.B. Homopolymerisate von Ethylacrylat, Butylacrylat oder Copolymerisate mit bis zu 40 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% Mono- Vinylmonomeren, z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinylbutylether, Acrylsäure(ester), Methacrylsäure(ester), Vinylsulfonsäure. Bevorzugt werden solche Acrylatkautschukhomo- bzw. -copolymerisate eingesetzt, die 0,01 bis 8 Gew.-% Divinyl- oder Polyvinylverbindungen und/oder N-Methylolacrylamid bzw. N-Methylolmethacrylamid oder sonstige Verbindungen enthalten, die als Vernetzer wirken, z.B. Divinylbenzol, Triallylcyanurat.

20 Bevorzugt sind Polybutadienkautschuke, SBR-Kautschuke mit bis zu 30 Gew.-% einpolymerisiertem Styrol und Acrylatkautschuke, besonders solche, die eine Kern-Schalen-Struktur aufweisen, z.B. wie in DE-OS 3 006 804 beschrieben.

25 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate kommen Latices mit mittleren Teilchendurchmessern d₅₀ von 0,05 bis 2,0 μm , vorzugsweise von 0,08 bis 1,0 μm und besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,5 μm , in Betracht. Die Gelgehalte der eingesetzten Kautschuke können in weiten Grenzen variiert werden, vorzugsweise liegen sie zwischen 30 und 95 Gew.-% (Bestimmung nach der Drahtkäfigmethode in Toluol (vgl. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Teil 1, S.307 (1961). Thieme Verlag Stuttgart)).

30

Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen von Kautschuklatices mit

a) mittleren Teilchendurchmessern $d_{50} \leq 320$ nm, vorzugsweise 260 bis 310 nm, und Gelgehalten ≤ 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-% und

5 b) mittleren Teilchendurchmessern $d_{50} \geq 370$ nm, vorzugsweise 380 bis 450 nm, und Gelgehalten ≥ 70 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis 90 Gew.-%.

Dabei hat der Kautschuklatex (a) vorzugsweise eine Breite der Teilchengrößenverteilung von 30 bis 100 nm, besonders bevorzugt von 40 bis 80 nm, der Kautschuklatex (b) von 50 bis 500 nm, besonders bevorzugt von 100 bis 400 nm (jeweils gemessen als $d_{90}-d_{10}$ -Wert aus der integralen Teilchengrößenverteilung).

10 Die Mischungen enthalten die Kautschuklatices (a) und (b) vorzugsweise im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 10:90, besonders bevorzugt 60:40 bis 30:70 (jeweils bezogen auf den jeweiligen Feststoffanteil der Latices).

15 Die mittleren Teilchendurchmesser werden mittels Ultrazentrifuge (vgl. W. Scholtan, H. Lange : Kolloid-Z. u Z. Polymere 250, S. 782-796 (1972) bestimmt.

20 Die angegebenen Werte für den Gelgehalt beziehen sich auf die Bestimmung nach der Drahtkäfigmethode in Toluol (vgl. Houben- Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Teil 1, S. 307 (1961), Thieme Verlag Stuttgart).

25 Die verwendeten Kautschuklatices können durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden, die erforderlichen Reaktionsbedingungen, Hilfsstoffe und Arbeitstechniken sind grundsätzlich bekannt.

30 Es ist auch möglich, nach bekannten Methoden zunächst ein feinteiliges Kautschukpolymerisat herzustellen und es anschließend in bekannter Weise zur Einstellung der erforderlichen Teilchengröße zu agglomerieren. Einschlägige Techniken sind be-

schrieben (vgl. EP-PS 0 029 613; EP-PS 0 007 810; DD-PS 144 415; DE-AS 12 33131; DE-AS 12 58 076; DE-OS 21 01 650; US-PS 1 379 391).

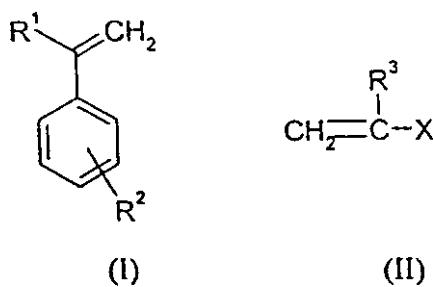
Ebenfalls kann nach der sogenannten Saatpolymerisationstechnik gearbeitet werden, bei der zunächst z.B. ein feinteiliges Butadienpolymerisat hergestellt und dann durch Weiterumsatz mit Butadien enthaltenden Monomeren zu größeren Teilchen weiterpolymerisiert wird.

Als Emulgatoren können die üblichen anionischen Emulgatoren wie Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Aralkylsulfonate, Seifen gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren (z.B. Ölsäure, Stearinsäure) sowie alkalischer disproportionierter oder hydrierter Abietin- oder Tallölsäure verwendet werden, vorzugsweise werden Emulgatoren mit Carboxylgruppe (z.B. Salze von C_{10} - C_{18} -Fettsäuren, disproportionierte Abietinsäure) eingesetzt.

15 Prinzipiell kann man Kautschukpolymerisatlatices auch herstellen durch Emulgieren von fertigen Kautschukpolymerisaten in wäßrigen Medien (vgl. japanische Patentanmeldung 55 125 102).

20 Als Pfropfmonomere, die in Gegenwart der in Emulsionsform vorliegenden kautschukartigen Polymerate polymerisiert werden, sind praktisch alle Verbindungen geeignet, die in Emulsion zu thermoplastischen Harzen polymerisiert werden können, z.B. Vinylaromaten der Formel (I) oder Verbindungen der Formel (II) bzw. deren Gemische,

25



in welchen

5 R¹ Wasserstoff oder Methyl,

R² Wasserstoff, Halogen oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in ortho-,
meta- oder para-Stellung,

10 R³ Wasserstoff oder Methyl

und .

X CN, R⁴OOC oder R⁵R⁶NOC darstellt,

15 worin

R⁴ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen;

und

20 R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, Phenyl oder Alkyl mit 1 bis
4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

25 Beispiele für Verbindungen der Formel (I) sind Styrol, α -Methylstyrol, p-Methyl-
styrol und Vinyltoluol. Verbindungen der Formel (II) sind Acrylnitril und Methyl-
methacrylat. Weitere prinzipiell geeignete Monomere sind z.B. Vinylacetat und N-
Phenylmaleinimid.

30 Bevorzugte Monomere sind Mischungen aus Styrol und Acrylnitril, α -Methylstyrol
und Acrylnitril, aus Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat sowie Kombinationen
dieser Monomerengemische mit N-Phenylmaleinimid.

Bevorzugte erfindungsgemäße Pfpolymerisate A) sind solche, die durch Pfpolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gew.-Verhältnis 90:10 bis 50:50, vorzugsweise 80:20 bis 65:35 (wobei Styrol ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol oder Methylmethacrylat) in Gegenwart von solchen Mengen Kautschuk, vorzugsweise Polybutadien, erhalten werden, daß Pfpolymerisate mit Kautschukgehalten von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 75 Gew.-% und besonders bevorzugt 35 bis 70 Gew.-% resultieren.

10 Die erfindungsgemäße Herstellung der Pfpolymerisate A) erfolgt dabei so, daß zu Beginn der Pfpreaktion dem Kautschuklatex bzw. dem Kautschuklatexgemisch ein Redoxinitiatorssystem zugesetzt wird.

15 Geeignete Redoxinitiatorssysteme bestehen in der Regel aus einem organischen Oxidationsmittel und einem Reduktionsmittel, wobei im Reaktionsmedium vorzugsweise zusätzlich Schwermetallionen vorhanden sind.

20 Erfindungsgemäß geeignete organische Oxidationsmittel sind beispielsweise Di-tert.-butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicyclohexylpercarbonat, tert.-Butylhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid, bevorzugt sind Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid. Prinzipiell kann auch H_2O_2 verwendet werden.

25 Erfindungsgemäß einsetzbare Reduktionsmittel sind vorzugsweise wasserlösliche Verbindungen, z.B. Salze von Sulfinsäure, Salze der schwefligen Säure, Natriumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhyposulfit, Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure sowie deren Salze, Rongalit C (Natriumformaldehydsulfoxylat), Mono- und Dihydroxyaceton, Zucker (z.B. Glucose oder Dextrose), Eisen(II)-salze wie z.B. Eisen(II)-sulfat, Zinn(II)-salze wie z.B. Zinn(II)-chlorid, Titan(III)-salze wie Titan(III)-sulfat.

Bevorzugte Reduktionsmittel sind wasserlösliche Verbindungen wie z.B. Dextrose, Ascorbinsäure(salze) oder Natriumformaldehydsulfoxylat (Rongalit C).

Die Einsatzmengen an Oxidationsmittel betragen 0,05 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 1,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,2 Gew.-%. Reduktionsmittel werden in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,08 bis 1,2 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,0 Gew.-% eingesetzt (jeweils bezogen auf die bis zum Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren).

10

Anschließend werden die Ppropfmonomeren zudosiert und nach Erreichen einer Zugabemenge von 10 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 80, insbesondere 30 bis 75 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 35 bis 70 Gew.-% (jeweils bezogen auf Gesamtmonomerenmenge) wird mindestens eine Persulfatverbindung in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,08 bis 1,2 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,0 Gew.-% (jeweils bezogen auf die ab dem Startpunkt der Persulfatverbindungszugabe) zudosierten Monomeren zugesetzt.

20

Geeignete Persulfatverbindungen sind z.B. Natriumperroxodisulfat, Kaliumperroxodisulfat, Ammoniumperroxodisulfat, bevorzugte Persulfatverbindung ist Kaliumperroxodisulfat.

25

Üblicherweise werden sowohl die Redoxinitiatorkomponenten als auch die Persulfatverbindung in Form wässriger Lösungen, wässriger Emulsionen, wässriger Suspensionen oder sonstiger wässriger Dispersionen eingesetzt.

Danach werden die restlichen Monomeren zudosiert und zu Ende polymerisiert.

30

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Ppropfkauschen durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung einer Initiator-

kombination aus einem Redoxinitiatorsystem und einer Persulfatverbindung, wobei man

- 5 i) die Ppropfmonomeren zum Kautschuklatex dosiert,
- ii) zu Beginn der Ppropfpolymerisationsreaktion die Redoxinitiatorkomponenten in Mengen von 0,1 bis 2,5 Gew.-% (bezogen auf die bis zum Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zusetzt,
- 10 iii) nach einem Monomerenzusatz von 10 bis 95 Gew.-% (bezogen auf Gesamtmonomerenmenge) eine Persulfatverbindung in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-% (bezogen auf die ab dem Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zusetzt und
- 15 iv) die Polymerisationsreaktion zu Ende führt.

Die Reaktionstemperatur bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Ppropfkautschuke A) kann in weiten Grenzen variiert werden. Sie ist 25°C bis 160°C, vorzugsweise 40°C bis 90°C; ganz besonders bevorzugt unterscheidet sich die 20 Temperatur zu Beginn der Monomerendosierung von der Temperatur am Ende der Monomerendosierung um maximal 20°C, vorzugsweise maximal 10°C und besonders bevorzugt maximal 5°C.

25 Zusätzlich können bei der Ppropfpolymerisation Molekulargewichtsregler eingesetzt werden, vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-% (jeweils bezogen auf Gesamtmonomermenge).

30 Eine erfindungsgemäß bevorzugte Verfahrensweise ist der Zusatz von Molekulargewichtsreglern nur in dem Reaktionsabschnitt nach Zugabe der Persulfatverbindung und die Vermeidung jeglichen Reglerzusatzes im Reaktionsabschnitt vor der Zugabe der Persulfatverbindung.

Geeignete Molekulargewichtsregler sind beispielsweise n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, dimeres α -Methylstyrol, Terpinolen sowie Mischungskombinationen aus diesen Verbindungen.

5

Als Emulgator bei der Ppropfpolymerisationsreaktion können die obengenannten Verbindungen eingesetzt werden.

Die Aufarbeitung des Ppropfkautschuklatex A) erfolgt durch bekannte Verfahren, 10 beispielsweise durch Sprühtrocknung oder durch Zusatz von Salzen und/oder Säuren, Waschen der Fällprodukte und Trocknung des Pulvers.

Als Vinylharze B) werden vorzugsweise Copolymerivate des Styrols und Acrylnitrils im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50 eingesetzt, wobei Styrol und/oder Acrylnitril 15 ganz oder teilweise durch α -Methylstyrol und/oder Methylmethacrylat ersetzt sein kann; gegebenenfalls kann anteilmäßig bis zu 30 Gew.-% (bezogen auf Vinylharz) eines weiteren Monomeren aus der Reihe Maleinsäureanhydrid, Maleinsäureimid, N-(Cyclo)-Alkylmaleinimid, N-(Alkyl)-Phenylmaleinimid mitverwendet werden.

20 Die gewichtsmittleren Molekulargewichte (\bar{M}_w) dieser Harze lassen sich in weiten Grenzen variieren, vorzugsweise liegen sie zwischen ca. 40 000 und 200 000, besonders bevorzugt zwischen 50 000 und 150 000.

25 Einzelheiten zur Herstellung dieser Harze sind beispielsweise in der DE-AS 2 420 358 und der DE-AS 2 724 360 beschrieben. Durch Masse- bzw. Lösungspolymerisation sowie durch Suspensionspolymerisation hergestellte Harze haben sich besonders bewährt.

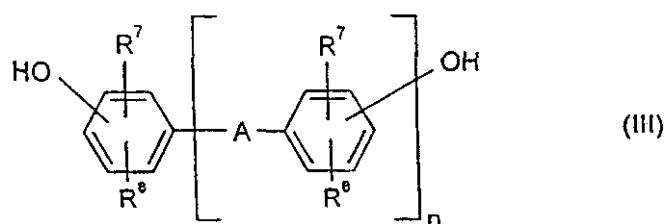
30 Der Anteil des elastisch-thermoplastischen Ppropfpolymerisats (A) an den erfindungsgemäßen Formmassen lässt sich in weiten Grenzen variieren; vorzugsweise beträgt er 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 75 Gew.-%.

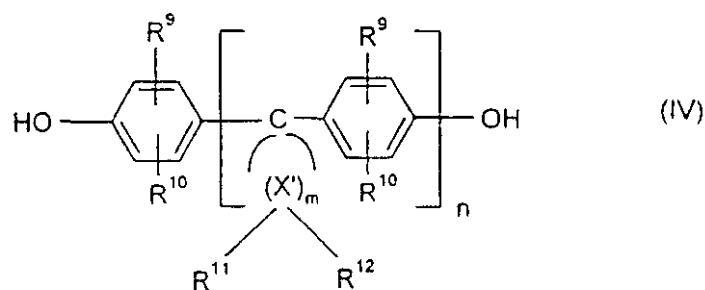
Den erfindungsgemäßen Formmassen können bei Herstellung, Aufarbeitung, Weiterverarbeitung und Endverformung die erforderlichen bzw. zweckmäßigen Additive zugesetzt werden, z.B. Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Peroxidzerstörer, 5 Antistatika, Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammeschutzmittel, Füll- oder Verstärkerstoff (Glasfasern, Kohlefasern etc.) und Farbmittel.

Die Endverformung kann auf handelsüblichen Verarbeitungsaggregaten vorgenommen werden und umfaßt z.B. Spritzgußverarbeitung, Plattenextrusion mit 10 gegebenenfalls anschließender Warmverformung, Kaltverformung, Extrusion von Rohren und Profilen oder Kalander-Verarbeitung.

Die erfindungsgemäßen Formmassen vom ABS-Typ können mit anderen Polymeren vermischt werden. Geeignete Blendpartner sind beispielsweise ausgewählt aus 15 mindestens einem Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyester, Polyestercarbonate und Polyamide.

Geeignete thermoplastische Polycarbonate und Polyestercarbonate sind bekannt (vgl. z.B. DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, 20 DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396, DE-OS 3 077 934), z.B. herstellbar durch Umsetzung von Diphenolen der Formeln (III) und (IV)





worin

5 A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -CO- ist,

R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Halogen, insbesondere für Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom stehen,

10 R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen bevorzugt Chlor oder Brom, C₁-C₈-Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, bevorzugt Cyclohexyl, C₆-C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, oder C₇-C₁₂- Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C₁-C₄-alkyl, insbesondere Benzyl, bedeuten,

15 m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 ist,

n 0 oder 1 ist,

20 R¹¹ und R¹² für jedes X individuell wählbar sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten und

X' Kohlenstoff bedeutet.

25 mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen, und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, durch

Phasengrenzflächen-Polykondensation oder mit Phosgen durch Polykondensation in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren), wobei das Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern eingestellt werden kann.

5

Geeignete Diphenole der Formeln (III) und (IV) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dichlorphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dibromphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexan oder 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4,-trimethylcyclopentan.

10

Bevorzugte Diphenole der Formel (III) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, bevorzugtes Phenol der Formel (IV) ist 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

15

Es können auch Mischungen von Diphenolen eingesetzt werden.

20

Geeignete Kettenabbrecher sind z.B. Phenol, p-tert.-Butylphenol, langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)phenol gemäß DE-OS 2 842 005, Monoalkylphenole, Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-OS 3 506 472, wie p-Nonylphenol, 2,5-di-tert.-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die erforderliche Menge an Kettenabbrechern ist im allgemeinen 0,5 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der Diphenole (I) und (II).

25

Die geeigneten Polycarbonate bzw. Polyestercarbonate können linear oder verzweigt sein; verzweigte Produkte werden vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei - oder mehr

30

als dreifunktionellen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen, erhalten.

5 Die geeigneten Polycarbonate bzw. Polyestercarbonate können aromatisch gebundenes Halogen, vorzugsweise Brom und/oder Chlor, enthalten; vorzugsweise sind sie halogenfrei.

10 Sie haben mittlere Molekulargewichte (\bar{M}_w , Gewichtsmittel) bestimmt z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000.

15 Geeignete thermoplastische Polyester sind vorzugsweise Polyalkylenterephthalate, d.h., Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Diolen und Mischungen solcher Reaktionsprodukte.

20 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäuren (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff, Carl Hanser Verlag, München 1973).

25 In bevorzugten Polyalkylenterephthalaten sind 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-% der Dicarbonsäurereste, Terephthalsäurereste und 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-% der Diolreste, Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

30 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten 0 bis 20 Mol-% Reste anderer aliphatischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 12 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexandi-methanol-1,4, 3-Methylpentandiol-1,3 und -1,6, 2-

Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2,-Bis-4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan, 2,2-Bis-(3- β -hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphephenyl)-propan (DE-OS 2 407 647, 2 407 776, 2 715 932).

5

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basiger Carbonsäuren, wie sie in der DE-OS 1 900 270 und der US-PS 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit. Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

10 Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

15 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der oben genannten Alkoholkomponenten hergestellt sind: besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykolbutandiol-1,4)-terephthalate.

20 Die vorzugsweise geeigneten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Intrinsic-Viskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,3 dl/g, insbesondere 0,6 bis 1,2 dl/g, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Teile) bei 25 25°C.

25 Geeignete Polyamide sind bekannte Homopolyamide, Copolyamide und Mischungen dieser Polyamide. Es können dies teilkristalline und/oder amorphe Polyamide sein.

30 Als teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Mischungen und entsprechende Copolymerisate aus diesen Komponenten geeignet. Weiterhin kommen

teilkristalline Polyamide in Betracht, deren Säurekomponente ganz oder teilweise aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Korksäure und/oder Sebacinsäure und/oder Azelainsäure und/oder Adipinsäure und/oder Cyclohexandicarbonsäure, deren Diaminkomponente ganz oder teilweise aus m- und/oder p-Xylylen-diamin und/oder Hexamethylendiamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexamethylendiamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexamethylendiamin und/oder Isophorondiamin besteht und deren Zusammensetzung prinzipiell bekannt ist.

5 Außerdem sind Polyamide zu nennen, die ganz oder teilweise aus Lactamen mit 7-10 C-Atomen im Ring, gegebenenfalls unter Mitverwendung einer oder mehrerer der oben genannten Ausgangskomponenten, hergestellt werden.

15 Besonders bevorzugte teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6 und Polyamid-6,6 und ihre Mischungen. Als amorphe Polyamide können bekannte Produkte eingesetzt werden. Sie werden erhalten durch Polykondensation von Diaminen wie Ethy-20 lendiamin, Hexamethylendiamin, Decamethylendiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Tri-methylhexamethylendiamin, m- und/oder p-Xylylen-diamin, Bis-(4-aminocyclo-hexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-di-cyclohexylmethan, 3-Aminomethyl,3,5,5,-trimethylcyclohexylamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornan und/oder 1,4-Diaminomethylcyclohexan mit Di-carbonsäuren wie Oxalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Azelainsäure, Decandicar-bonsäure, Heptadecandicarbonsäure, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Iso-phthalsäure und Terephthalsäure.

25 Auch Copolymer, die durch Polykondensation mehrerer Monomerer erhalten werden, sind geeignet, ferner Copolymer, die unter Zusatz von Aminocarbonsäuren wie ϵ -Aminocapronsäure, ω -Aminoundecansäure oder ω -Aminolaurinsäure oder ihren Lactamen, hergestellt werden.

30 Besonders geeignete amorphe Polyamide sind die Polyamide hergestellt aus Isophthalsäure, Hexamethylendiamin und weiteren Diaminen wie 4,4'-Diaminodi-

5 cyclohexylmethan, Isophorondiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylenediamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornen; oder aus Isophthalsäure, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan und ϵ -Caprolactam; oder aus Isophthalsäure, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan und Laurinlactam; oder aus Terephthalsäure und dem Isomerengemisch aus 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylenediamin.

10 Anstelle des reinen 4,4'-Diaminodicyclohexylmethans können auch Gemische der Stellungsisomeren Diaminodicyclohexylmethane eingesetzt werden, die sich zusammensetzen aus

15 70 bis 99 Mol-% des 4,4'-Diamino-Isomeren
1 bis 30 Mol-% des 2,4'-Diamino-Isomeren
0 bis 2 Mol-% des 2,2'-Diamino-Isomeren und

20 gegebenenfalls entsprechend höher kondensierten Diaminen, die durch Hydrierung von Diaminodiphenylmethan technischer Qualität erhalten werden. Die Isophthalsäure kann bis zu 30 % durch Terephthalsäure ersetzt sein.

25 Die Polyamide weisen vorzugsweise eine relative Viskosität (gemessen an einer 1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C) von 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt von 2,5 bis 4,0 auf.

30 Falls zusätzlich mindestens ein Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyester, Polyestercarbonate und Polyamide verwendet wird, beträgt dessen Menge bis zu 500 Gew.-Teile, vorzugsweise bis zu 400 Gew.-Teile und besonders bevorzugt bis zu 300 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile A+B).

35 In den folgenden Beispielen sind die angegebenen Teile immer Gewichtsteile und die angegebenen % immer Gew.-%, wenn nicht anders angegeben.

BeispieleBeispiel 1 (erfindungsgemäß)

5 60 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines Polybutadienlatexgemisches (50% mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 421nm und einem Gelgehalt von 85 Gew.-% und 50% mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 276 nm und einem Gelgehalt von 47 Gew.-%, beide hergestellt durch radikalische Polymerisation) werden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% gebracht, wonach auf 63°C erwärmt wird. Danach werden unter Röhren zunächst 10 0,045 Gew.-Teile Natriumascorbat (in Form einer wässrigen Lösung) und danach 0,135 Gew.-Teile tert.-Butylhydroperoxid zugesetzt.

15 Anschließend werden innerhalb 2h 20 Gew.-Teile eines Monomerengemisches aus 73 Gew.-% Styrol und 27 Gew.-% Acrylnitril und 0,06 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan gleichmäßig zudosiert.

20 Danach werden 0,25 Gew.-Teile Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser) zugegeben und anschließend werden innerhalb 2 h 20 Gew.-Teile eines Monomerengemisches aus 73 Gew.-% Styrol und 27 Gew.-% Acrylnitril und 0,06 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan gleichmäßig zudosiert.

25 Parallel zu den Monomeren wird 1 Gew.-Teil (gerechnet als Festsubstanz) des Natriumsalzes eines Harzsäuregemisches (Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen, gelöst in alkalisch eingestelltem Wasser) über 4 Stunden zudosiert.

30 Nach einer 4-stündigen Nachreaktionszeit wird der Propflatex nach Zugabe von ca. 1 Gew.-Teil eines phenolischen Antioxidans mit einem Magnesiumsulfat/Essigsäuregemisch koaguliert und nach dem Waschen mit Wasser das resultierende Pulver bei 70°C im Vakuum getrocknet.

40 Gew.-Teile dieses Ppropfpolymerisats werden mit 60 Gew.-Teilen eines Styrol/Acrylnitril-Copolymerharzes (72 : 28, $M_w \approx 115\,000$, $M_w/M_n - 1 \leq 2$),

5 2 Gew.-Teilen Ethyldiaminbisstearylamin und 0,1 Gew.-Teilen eines Silikonöls in einem Innenkneter vermischt und anschließend zu Prüfkörpern verarbeitet.

Folgende Daten wurden ermittelt:

Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur (a_k^{RT}) und bei -40°C ($a_k^{-40^\circ\text{C}}$) nach ISO 180/1A (Einheit : kJ/m^2),

10 Kugeldruckhärte (H_C) nach DIN 53 456 (Einheit: N/mm^2),

die Beurteilung der thermoplastischen Fließfähigkeit erfolgte durch Messung des notwendigen Fülldruckes bei 240°C (Einheit : bar) (siehe F. Johannaber, Kunststoffe 74 (1984), 1, Seiten 2-5),

15

der Rohton (Farbe im nichteingefärbten Zustand) wurde visuell nach den Abstufungen

++ sehr hell

+ hell

20

o mittel

- dunkel

- - sehr dunkel

beurteilt.

25 Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

30 Beispiel 1 wird wiederholt, wobei nur nach dem Zusatz von Kaliumperoxodisulfat tert.-Dodecylmercaptan in einer Menge von 0,12 Gew.-Teilen zusammen mit den Monomeren zudosiert wird.

Beispiel 3 (Vergleich)

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei anstelle der Zugabe von Natriumascorbat und tert.-
5 Butylhydroperoxid nach dem Erwärmen des Kautschuklatexgemisches 0,25 Gew.-
Teile Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser) zugegeben werden.

Beispiel 4 (Vergleich)

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei nach dem Erwärmen des
10 Kautschuklatexgemisches anstelle der Zugabe von Natriumascorbat und tert.-
Butylhydroperoxid 0,25 Gew.-Teile Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser)
zugegeben werden und nach 2-stündiger Monomerendosierung anstelle des
15 Kaliumperoxodisulfatzusatzes 0,045 Gew.-Teile Natriumascorbat (wässrige Lösung)
und 0,135 Gew.-Teile tert.-Butylhydroperoxid zugegeben werden.

15

Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

60 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines durch radikalische Polymerisation her-
gestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex mit einem Teilchendurchmesser
20 d_{50} von 421 nm und einem Gelgehalt von 85 Gew.-% werden mit Wasser auf einen
Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% eingestellt und danach auf 63°C erwärmt. Danach
erfolgt die Ppropfreaktion analog zur Beschreibung in Beispiel 1.

Beispiel 6 (Vergleich)

25

Beispiel 5 wird wiederholt, wobei die in Beispiel 3 beschriebene Vorgehensweise
angewandt wird.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

50 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines durch chemische Agglomeration aus einem Basislatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 98 nm erhaltenen
5 Kautschuklatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 276 nm und einem Gelgehalt von 93 Gew.-% werden durch Zugabe von Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 25 Gew.-% eingestellt und danach auf 58 °C erwärmt. Danach werden unter Rühren zunächst 0,2 Gew.-Teile Dextrose und 0,004 Gew.-Teile Eisen(II)sulfat (jeweils in Form einer wäßrigen Lösung) und danach 0,125 Gew.-
10 Teile Cumolhydroperoxid (in Form einer wäßrigen Emulsion) zugesetzt.

Anschließend werden innerhalb 1,5 h 30 Gew.-Teile eines Monomerengemisches aus 70 Gew.-% Styrol und 30 Gew.-% Acrylnitril und 0,27 Gew.-Teile tert.-Dodecyl-
15 mercaptan gleichmäßig zudosiert.

15 Danach werden 0,25 Gew.-Teile Kaliumperoxidisulfat (gelöst in Wasser) zugegeben und anschließend werden innerhalb 1,5 h 20 Gew.-Teile eines Monomerengemisches aus 70 Gew.-% Styrol und 30 Gew.-% Acrylnitril und 0,28 Gew.-Teile tert.-Dodecyl-
mercaptan gleichmäßig zudosiert.

20 Nach einer 3-stündigen Nachreaktionszeit wird der Ppropflatex nach Zugabe von ca. 1,5 Gew.-Teilen eines Antioxidans mit einem Magnesiumsulfat-Lösung koaguliert und nach dem Waschen mit Wasser das resultierende Pulver bei 70°C im Vakuum getrocknet.

25 40 Gew.-Teile dieses Ppropfpolymerisats werden mit 60 Gew.-Teilen eines Styrol/Acrylnitril-Copolymerharzes (72 : 28, $\bar{M}_w \approx 138\,000$),

30 1 Gew.-Teil Pentaerythrittriestearat und 0,15 Gew.-Teilen eines Silikonöls in einem Innenkneter vermischt und anschließend zu Prüfkörpern verarbeitet.

Beispiel 8 (Vergleich)

Beispiel 7 wird wiederholt, wobei eine Vorgehensweise analog Beispiel 3 angewandt wird.

5

Aus den in Tabelle 1 zusammengestellten Prüfwerten ist ersichtlich, daß nur die erfundungsgemäßen Formmassen eine Steigerung der Zähigkeitswerte ohne negative Beeinflussung von Härte und Verarbeitbarkeit zeigen.

10 Außerdem werden sehr gute Rohton-Werte erzielt.

Tabelle 1 : Prüfdaten der untersuchten Formmassen

Beispiel	a_k^{RT} (kJ/m ²)	$a_k^{-40^\circ C}$ (kJ/m ²)	H_c (N/mm ²)	Fülldruck (bar)	Rohton
1	44	30	82	174	+
2	46	30	83	166	++
3 (Vergleich)	38	26	82	159	-
4 (Vergleich)	38	28	81	170	o
5	48	30	82	175	++
6 (Vergleich)	43	26	83	168	-
7	36	14	93	210	+
8 (Vergleich)	28	10	93	205	-

Patentansprüche

1.) Thermoplastische Formmassen vom ABS-Typ enthaltend

- 5 A) mindestens ein durch radikalische Emulsionspolymerisation von harz bildenden Vinylmonomeren in Gegenwart von in Latexform vor liegendem Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur $\leq 0^{\circ}\text{C}$ unter Verwendung einer Initiatorkombination aus einem Redoxinitiator system und einer Persulfatverbindung erhaltenes elastisch-thermoplastisches Ppropfpolymerisat und
- 10 B) mindestens ein Copolymerisat aufgebaut aus Styrol und Acrylnitril und gegebenenfalls weiteren Comonomeren, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung des Ppropfpolymerisats A) durch Zulauf der Monomeren zum Kautschuklatex erfolgt, zu Beginn der Ppropfpolymerisationsreaktion die Redoxinitiatorkomponenten in Mengen von 15 0,1 bis 2,5 Gew.-% (bezogen auf die bis zum Zeitpunkt der Persulfat verbindungs zugabe zudosierten Monomeren) zugesetzt werden, nach einem Monomerenzusatz von 10 bis 95 Gew.-% (bezogen auf Gesamt monomerenmenge) eine Persulfatverbindung in Mengen von 0,05 bis 20 1,5 Gew.-% (bezogen auf die ab dem Zeitpunkt der Persulfat verbindungs zugabe zudosierten Monomeren) zugesetzt und die Polymerisation zu Ende geführt wird.
- 25 2. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) in Mengen von 10 bis 80 Gew.-% enthalten ist.
- 30 3. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Kautschuk ein Gemisch aus mindestens zwei Kautschuklatices mit

- a) einem mittleren Teilchendurchmesser $d_{50} \leq 320$ nm und einem Gelgehalt ≤ 70 Gew.-% und
- b) einem mittleren Teilchendurchmesser $d_{50} \geq 370$ nm und einem Gelgehalt ≥ 70 Gew.-% eingesetzt wird.

5

4. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das elastisch-thermoplastische Ppropfpolymerisat A) einen Kautschukgehalt von 20 bis 80 Gew.-% hat.

10 5. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als harzbildende Monomere bei der Herstellung des Ppropfpolymerisats A) Styrol und Acrylnitril eingesetzt werden.

15 6. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung des Ppropfpolymerisats A) die Polymerisation vor Zugabe der Persulfatverbindung ohne Zugabe von Molekulargewichtsregler erfolgt und die Polymerisation nach Zugabe der Persulfatverbindung unter Zugabe von Molekulargewichtsregler erfolgt.

20 7. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Redoxinitiatorsystem zur Herstellung des Ppropfpolymerisats A) ausgewählt wird aus Cumolhydroperoxid und/oder tert.-Butylhydroperoxid als oxidierende Komponente und Dextrose und/oder Ascorbinsäure bzw. Ascorbinsäuresalz und/oder Natriumformaldehydsulfoxylat als reduzierende Komponenten.

25 8. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Persulfatverbindung zur Herstellung des Ppropfpolymerisats A) Kaliumperoxodisulfat verwendet wird.

30

9. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat B) aufgebaut ist aus Monomeren ausgewählt aus Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-Phenylmaleinimid oder Mischungen daraus.

5

10. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend zusätzlich mindestens ein Harz, ausgewählt aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyestercarbonate, Polyester und Polyamide.

10 11. Verfahren zur Herstellung von kautschukhaltigen Ppropfpolymerisaten durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung einer Initiatorkombination aus einem Redoxinitiatorsystem und einer Persulfatverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß man

15

i) die Ppropfmonomeren zum Kautschuklatex dosiert,

ii) zu Beginn der Ppropfpolymerisationsreaktion die Redoxinitiatorkomponenten in Mengen von 0,1 bis 2,5 Gew.-% (bezogen auf die bis zum Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zusetzt

20

iii) nach einem Monomerenzusatz von 10 bis 95 Gew.-% (bezogen auf Gesamtmonomerenmenge) eine Persulfatverbindung in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-% (bezogen auf die ab dem Zeitpunkt der Persulfatverbindungszugabe zudosierten Monomeren) zusetzt und

25

iv) die Polymerisationsreaktion zu Ende führt.

30

12. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung von Formteilen.

13. Formteile, hergestellt aus thermoplastischen Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 10.

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F279/04

C08L 55/02 C08L 25/12

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99808600.2

[43] 公开日 2001 年 8 月 22 日

[11] 公开号 CN 1309675A

[22] 申请日 1999.7.5 [21] 申请号 99808600.2

[30] 优先权

[32] 1998.7.15 [33] DE [31] 19831735.2

[86] 国际申请 PCT/EP99/04651 1999.7.5

[87] 国际公布 WO00/04067 德 2000.1.27

[85] 进入国家阶段日期 2001.1.15

[71] 申请人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 H·艾歇瑞尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 邵红

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 基于高效接枝橡胶组分的热塑性模塑组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种 ABS 型热塑性模塑材料, 它包含高效接枝橡胶组分, 可通过乳液聚合, 采用特殊引发剂体系并维持特定反应条件获得。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. ABS 型热塑性模型组合物，包含：

5 A) 至少 1 种弹性/热塑性接枝聚合物，它由生成树脂的乙烯基单体在一种玻璃化转变温度等于或小于 0°C 的胶乳形式橡胶存在下，采用氧化还原引发剂体系与过硫酸盐化合物构成的引发剂组合进行自由基乳液聚合制成，以及

10 B) 至少 1 种由苯乙烯与丙烯腈以及任选地其它共单体组成的共聚物，特征在于，接枝聚合物 A) 是这样制备的：将单体加入到橡胶胶乳中，在接枝聚合反应开始时加入氧化还原引发剂组分，其加入量介于 0.1~2.5 wt% (每种情况均以截止到加入过硫酸盐化合物时刻加入的单体为基准)，在加入了 10~95 wt% (每种情况均以单体总量为基准) 单体以后按加入量 0.05~1.5 wt% (每种情况均以自加入过硫酸盐化合物时刻起加入的单体为基准) 加入过硫酸盐化合物，然后进行聚合反应一直到完成。

15 2. 权利要求 1 的热塑性模型组合物，其特征在于，组分 A 的含量介于 10~80 wt%。

3. 权利要求 1 的热塑性模型组合物，其特征在于，作为橡胶，采用至少 2 种橡胶胶乳的混合物，具有：

20 a) 平均颗粒直径 d_{50} 等于或小于 320 nm 以及凝胶含量等于或小于 70 wt%，和

b) 平均颗粒直径 d_{50} 等于或大于 370 nm 以及凝胶含量等于或大于 70 wt%。

4. 权利要求 1 的热塑性模型组合物，其特征在于，弹性/热塑性接枝聚合物 A) 的橡胶含量介于 20~80 wt%。

25 5. 权利要求 1 的热塑性模型组合物，其特征在于，作为接枝聚合物 A) 制备期间的生成树脂的单体，采用苯乙烯和丙烯腈。

30 6. 权利要求 1 的热塑性模型组合物，其特征在于，接枝聚合物 A) 制备期间，加入过硫酸盐化合物之前进行的聚合在不加分子量调节剂条件下进行，而加入过硫酸盐化合物之后进行的聚合在加入分子量调节剂条件下进行。

7. 权利要求 1 的热塑性模型组合物，其特征在于，制备接枝聚合物 A) 使用的氧化还原引发剂体系，选择氢过氧化枯烯和/或叔丁基过氧

化氢作为其氧化组分，选择右旋糖和/或抗坏血酸或抗坏血酸盐和/或甲醛化次硫酸钠作为还原组分。

8. 权利要求 1 的热塑性模塑组合物，其特征在于，过二硫酸钾被用作制备接枝聚合物 A) 的过硫酸盐化合物。

5 9. 权利要求 1 的热塑性模塑组合物，其特征在于，共聚物 B) 由选自下列的单体构成：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、马来酐、N-苯基马来酰亚胺或其混合物。

10 10. 权利要求 1 的热塑性模塑组合物，另外还包含至少 1 种树脂，选自聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚酯和聚酰胺。

11. 一种通过乳液聚合采用由氧化还原引发剂体系与过硫酸盐化合物构成的引发剂组合制备含橡胶的接枝聚合物的方法，其特征在于，

i) 将接枝单体加入到橡胶胶乳中，

15 ii) 接枝聚合反应开始时，按 0.1~2.5 wt% 的量（以截止到加入过硫酸盐化合物时刻所加入的单体为基准）加入氧化还原引发剂组分，

iii) 已加入 10~95 wt%（以单体总量为基准）单体以后，加入过硫酸盐化合物，加入量介于 0.05~1.5 wt%（以从加入过硫酸盐化合物的时刻起加入的单体为基准），以及

iv) 进行聚合反应直到完成。

20 12. 权利要求 1~10 的热塑性模塑组合物在生产模塑件中的应用。

13. 由权利要求 1~10 的热塑性模塑组合物生产的模塑件。

说 明 书

基于高效接枝橡胶组分的热塑性模塑组合物

本发明提供一种 ABS 型热塑性模塑组合物，它包含一种高效接枝橡胶组分，可通过乳液聚合，采用特殊引发剂体系并遵循规定反应条件获得。

ABS 型模塑组合物是由下列成分组成的两相塑料：

I) 苯乙烯与丙烯腈的热塑性共聚物，其中苯乙烯可完全和部分地由 α -甲基苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯代替；该共聚物，亦称之为 SAN 树脂或基质树脂，构成外相；

II) 至少 1 种接枝聚合物，由 1 种或多种 I) 中提到的单体在丁二烯-均聚-或共聚物（“接枝基础”）上的接枝反应制成。该接枝聚合物（“弹性体相”或“接枝橡胶”）构成在基质树脂中的分散相。

在基质相同的情况下，ABS 模塑组合物的粘度主要取决于接枝橡胶。然而，存在明显应力下进行模塑所要求的粘度不总是能通过采用传统 ABS 模塑组合物而有必然把握地达到，尤其是倘若要求在低温下有非常高的粘度的话，或者此种要求只有以牺牲同样也需要的其他性能——例如挺度或加工性能——为代价方能满足的话。

目前需要一些接枝橡胶，基于此橡胶可制成室温和低温粘度非常高的 ABS 模塑组合物，同时不损害其他性能，特别是挺度和加工性。

再有，依靠分散得更精细的橡胶基础，还可使生产出的此类接枝橡胶，在制成模塑件后具有高表面光泽，倘若需要的话。

因此现已发现，室温和低温下具有优异粘度的 ABS 型模塑组合物能够在不损害其他性能条件下获得，只要所采用的接枝橡胶的制备中采用特殊的引发剂体系的组合，同时维持规定的反应条件。

采用各种引发剂体系制备接枝橡胶的技术是已知的。譬如，大量文献，例如，EP-A 154 244，描述了过硫酸钾作为引发剂的应用。许多文献，例如 EP-A 745 623（还可参见文中援引的文献）描述了特殊氧化还原体系或偶氮引发剂的采用。虽然此种类型引发剂体系所制备的接枝聚合物能够在热塑性模塑组合物中产生满足特殊要求的优良性能，但是在保持其他性能条件下，对高和低温粘度的改善程度依然不够。

本发明提供 ABS 型热塑性模塑组合物，包含：

A) 至少 1 种弹性/热塑性接枝聚合物，由生成树脂的乙烯基单体，优选苯乙烯或丙烯腈单体的自由基乳液聚合制取，其中苯乙烯和/或丙烯腈可完全或部分地由 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基马来酰亚胺代替，聚合反应在一种玻璃化转变温度等于或小于 0°C 的胶乳形式的橡胶存在下，采用由氧化还原引发剂体系与过硫酸盐化合物构成的引发剂组合进行，和

B) 至少 1 种苯乙烯与丙烯腈的共聚物，其中苯乙烯和/或丙烯腈可完全或部分地由 α -甲基苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基马来酰亚胺代替，

特征在于，接枝聚合物 A) 是这样制备的：将单体加入到橡胶胶乳中，在接枝聚合反应开始时加入氧化还原引发剂组分，其加入量介于 0.1~2.5 wt%，优选 0.2~2.0 wt%，尤其优选 0.5~1.5 wt% (每种情况均以截止到加入过硫酸盐化合物时刻所加入的单体为基准)，在加入了 10~95 wt%，优选 20~85 wt%，尤其是 20~80 wt%，尤其优选 30~75 wt%，更尤其优选 35~70 wt% 单体 (每种情况均以单体总量为基准) 以后按加入量 0.05~1.5 wt%，优选 0.08~1.2 wt%，尤其优选 0.1~1.0 wt% (每种情况均以自加入过硫酸盐化合物时刻起加入的单体为基准) 加入过硫酸盐化合物，然后进行聚合反应一直到完成。

原则上，任何玻璃化转变温度低于 0°C、以乳液形式存在的橡胶类聚合物都适合作为制备本发明弹性/热塑性接枝聚合物的橡胶。

合适的聚合物例子包括

-二烯橡胶，即，4~8 个碳原子的共轭二烯如丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯之类的均聚物，或者它们与最高 60 wt%，优选最高 30 wt% 乙烯基单体如丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、卤代苯乙烯、 C_1 ~ C_4 烷基苯乙烯、 C_1 ~ C_8 烷基的丙烯酸酯、 C_1 ~ C_8 烷基的甲基丙烯酸酯、链烷二醇的二丙烯酸酯、链烷二醇的二甲基丙烯酸酯、二乙稀基苯之类的共聚物；

-丙烯酸酯橡胶，即， C_1 ~ C_{10} 烷基的丙烯酸酯的均聚物和共聚物，例如丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯的均聚物，或者其包含最高 40 wt%，优选不超过 10 wt% 单乙烯基单体如苯乙烯、丙烯腈、乙烯基丁基醚、丙烯酸(酯)、甲基丙烯酸(酯)、乙烯基磷酸之类的共聚物。优选采用

这样的丙烯酸酯橡胶均聚-或共聚物，其中包含 0.01~8 wt% 二乙烯基或多乙烯基化合物和/或 N-羟甲基丙烯酰胺或 N-羟甲基甲基丙烯酰胺或者其他起交联剂作用的化合物，例如二乙烯基苯、氯尿酸三烯丙基酯。

5 优选使用聚丁二烯橡胶、通过聚合结合进最高 30 wt% 苯乙烯的 SBR 橡胶以及丙烯酸酯橡胶，特别是具有芯/壳结构的那些，例如描述在 DE-OS 3 006 804 中。

10 平均颗粒直径 d_{50} 介于 0.05~2.0 μm ，优选 0.08~1.0 μm ，尤其优选 0.1~0.5 μm 的胶乳可用于生产本发明接枝聚合物。所用橡胶的凝胶含量可在宽范围变化，优选介于 30~95 wt%（按在甲苯中的金属丝笼法测定（参见，Houben-Weyl，《有机化学方法》“大分子材料”，卷 1，p. 307 (1961)，Thieme 出版社，斯图加特））。

更尤其优选的是下述橡胶胶乳的混合物，其具有

15 a) 平均颗粒直径 d_{50} 等于或小于 320 nm，优选 260~310 nm，并且凝胶含量等于或小于 70 wt%，优选 40~65 wt%，以及

b) 平均颗粒直径 d_{50} 等于或大于 370 nm，优选 380~450 nm，并且凝胶含量等于或大于 70 wt%，优选 75~90 wt%。

20 橡胶胶乳 (a) 优选的粒度分布范围介于 30~100 nm，尤其优选 40~80 nm；橡胶胶乳 (b) 介于 50~500 nm，尤其优选 100~400 nm（每种情况均根据积分粒度分布（曲线）中的 d_{90} - d_{10} 值衡量）。

该混合物包含橡胶胶乳 (a) 和 (b)，二者重量比优选介于 90:10~10:90，尤其优选 60:40~30:70（每种情况均以胶乳的相应固体含量为基准）。

25 平均颗粒直径采用超离心方法测定（参见，W. Scholtan, H. Lange:《胶体与聚合物杂志 (Kolloid-Z. u. Z. Polymere)》250, pp. 782~796 (1972)。

给出的凝胶含量数值系采用在甲苯中的金属丝笼法测定的（参见，Houben-Weyl，《有机化学方法》，“大分子材料”，卷 1，p. 307 (1961)，Thieme 出版社，斯图加特）。

30 所用橡胶胶乳可由乳液聚合制备，而需要的反应条件、助剂以及生产技术基本上是已知的。

也可以，首先采用已知方法制备精细分散的橡胶聚合物，然后按已

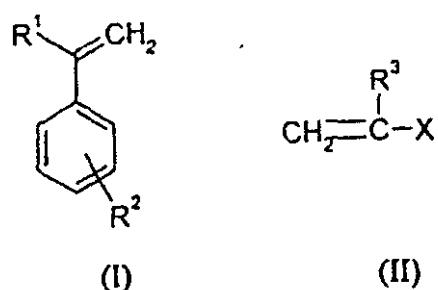
知方式使之附聚以调节所需要的颗粒尺寸。适合的技术在文献中已做了描述（参见，EP-PS 0 029 613、EP-PS 0 007 810、DD-PS 144 415、DE-AS 12 33 131、DE-AS 12 58 076、DE-OS 21 01 650、US-PS 1 379 391）。

5 也可采用所谓接种聚合技术，该聚合期间，例如首先制备精细分散的丁二烯聚合物，然后令其与含丁二烯的单体进行“后聚合”从而再聚合到较大颗粒。

传统阴离子乳化剂如烷基硫酸盐、烷基磷酸盐、芳烷基磷酸盐、饱和或不饱和脂肪酸（例如油酸、硬脂酸）皂以及碱性歧化或氢化的松香酸或松浆油酸，可用作乳化剂，而含羧基的乳化剂（例如， $C_{10} \sim C_{18}$ 脂肪酸的盐、歧化松香酸的盐）则优选使用。

橡胶聚合物胶乳原则上也可采用成品橡胶聚合物在水介质中进行乳化来制备(参见, 日本专利申请 55 125 102).

在以乳液形式存在的橡胶类聚合物存在下进行聚合的接枝单体，实际上包括所有能够在乳液中聚合生成热塑性树脂的化合物，例如对应于通式（I）的乙烯基芳族物质或对应于通式（II）的化合物或者它们的混合物



其中

R^1 代表氢或甲基,

R^2 代表氯、卤素或 1~4 个碳原子的烷基，处于邻、间或对位，

R^3 代表氢或甲基, 以及

X 代表 CN、R⁴OOC 或 R⁵R⁶NOC，

其中

R^4 代表氯或 1-4 个碳原子的烷基；以及

R^5 和 R^6 独立地代表氢、苯基或 1~4 个碳原子的烷基。

对应于通式 (I) 的化合物的例子包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯和乙烯基甲苯。对应于通式 (II) 的化合物包括丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯。另一些原则上合适的单体是例如乙酸乙烯基酯和 N-苯基 5 马来酰亚胺。

优选的单体是苯乙烯与丙烯腈的、 α -甲基苯乙烯与丙烯腈的、苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯的混合物，乃至这些单体混合物与 N-苯基马来酰亚胺的组合。

本发明优选的接枝聚合物 A) 是通过苯乙烯与丙烯腈按 90:10~10 50:50 的重量比，优选 80:20~65:35 (其中苯乙烯可完全或部分地由 α -甲基苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯代替) 在一定数量橡胶、优选聚丁二烯存在下进行接枝聚合制取的那些，其中橡胶用量应足以生产出橡胶含量介于 20~80 wt%，优选 30~75 wt%，尤其优选 35~70 wt% 的接枝聚合物。

15 在接枝聚合物 A) 按本发明的制备中，接枝反应开始时向橡胶胶乳或橡胶胶乳混合物中加入氧化还原引发剂体系。

合适的氧化还原引发剂体系通常由有机氧化剂和还原剂组成，优选在反应介质中另外还存在重金属离子。

适合本发明的有机氧化剂，例如包括二-叔丁基过氧、氢过氧化枯烯、二环己基过碳酸酯、叔丁基过氧化氢、对薄荷烷过氧化氢，其中以氢过氧化枯烯和叔丁基过氧化氢为优选。原则上也可使用过氧化氢。

可用于本发明的还原剂优选是水溶性化合物，例如，亚磷酸盐、硫酸盐、连二亚硫酸钠、亚硫酸钠、次硫酸钠、亚硫酸氢钠、抗坏血酸及其盐、Rongalite C (甲醛化次硫酸钠)、单-和二羟基丙酮、糖 (例如葡萄糖或右旋糖)，二价铁盐如硫酸亚铁 (II)、二价锡盐如氯化锡 (II)、25 三价钛盐如硫酸钛 (III)。

优选的还原剂包括水溶性化合物，例如右旋糖、抗坏血酸 (盐) 或甲醛化次硫酸钠 (Rongalite C)。

30 氧化剂的用量介于 0.05~2.0 wt%，优选 0.1~1.5 wt%，尤其优选 0.2~1.2 wt%。还原剂的加入量介于 0.05~1.5 wt%，优选 0.08~1.2 wt%，尤其优选 0.1~1.0 wt% (每种情况均以截止到过硫酸盐化合物加入的时刻加入的单体为基准)。

随后加入接枝单体，等到已加入 10~95 wt%，优选 20~85 wt%，尤其优选 20~80 wt%，特别是 30~75 wt%，更尤其优选 35~70 wt% 的数量（每种情况均以单体总量为基准）以后，加入至少 1 种过硫酸盐化合物，其加入量介于 0.05~1.5 wt%，优选 0.08~1.2 wt%，尤其优选 5 0.1~1.0 wt%（每种情况均以从开始加入过硫酸盐化合物起所加入的单体为基准）。

合适的过硫酸盐化合物包括，例如过二硫酸钠、过二硫酸钾、过二硫酸铵，其中以过二硫酸钾为优选的过硫酸盐化合物。

10 氧化还原引发剂组分以及过硫酸盐化合物，传统上以水溶液、水乳液、水悬浮体或其他含水分散体形式使用。

然后，加入其余单体并聚合至完全。

本发明还提供制备接枝橡胶的方法，它采用由氧化还原引发剂体系与过硫酸盐化合物构成的引发剂组合进行乳液聚合反应，其中

i) 接枝单体加入到橡胶胶乳中，

15 ii) 接枝聚合反应开始时，按 0.1~2.5 wt% 的用量（以截止到加入过硫酸盐化合物时刻所加入的单体为基准）加入氧化还原引发剂组分，

20 iii) 已加入 10~95 wt%（以单体总量为基准）单体以后，加入过硫酸盐化合物，加入量介于 0.05~1.5 wt%（以从加入过硫酸盐化合物的时刻起加入的单体为基准），以及

iv) 进行聚合反应直到完成。

按本发明制备接枝橡胶 A) 期间的反应温度可在宽范围内变化。该范围介于 25°C~160°C，优选在 40°C~90°C。更尤其优选的是，开始加入单体时的温度与单体加入结束时的温度相差最大 20°C，优选最大 25 10°C，尤其优选最大 5°C。

接枝聚合期间另外还可使用分子量调节剂，其用量优选介于 0.05~2 wt%，尤其优选 0.1~1 wt%（每种情况均以单体总量为基准）。

本发明优选的程序是仅在加入过硫酸盐化合物以后的反应部分才涉及分子量调节剂的加入，应避免在过硫酸盐化合物加入之前的反应部分 30 加入分子量调节剂。

合适的分子量调节剂例如包括正十二烷硫醇、叔十二烷硫醇、二聚 α -甲基苯乙烯、萜品油烯以及这些化合物的混合物的各种组合。

上述化合物可在接枝聚合反应期间作为乳化剂。

接枝橡胶胶乳 A) 采用已知方法进行后处理，例如采取喷雾干燥或加入盐和/或酸，洗涤沉淀以及对粉末进行干燥。

重量比为 90:10 ~ 50:50 的苯乙烯与丙烯腈的共聚物优选用作乙烯基树脂 B)，其中苯乙烯和/或丙烯腈可完全或部分地由 α -甲基苯乙烯和/或甲基丙烯酸甲酯单体代替；也可任选地使用比例最高 30 wt% (以乙烯基树脂为基准) 选自马来酐、马来酰亚胺、N-(环)烷基马来酰亚胺、N-(烷基)-苯基马来酰亚胺的另一种单体。

这些树脂的平均分子量 (M_n) 可在宽范围内变化，它们优选介于约 40,000 ~ 200,000，尤其优选 50,000 ~ 150,000。

有关这类树脂的生产细节例如可参见 DE-AS 2 420 358 和 DE-AS 2 724 360。通过本体和溶液聚合以及通过悬浮聚合制备的树脂已证明尤其合适。

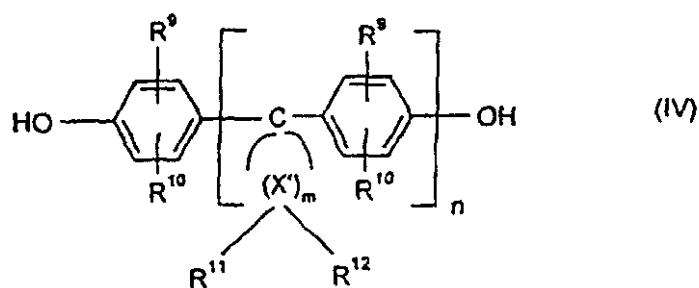
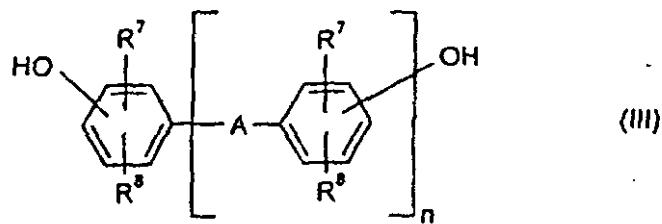
弹性/热塑性接枝聚合物 (A) 在本发明模塑组合物中所占比例可在宽范围内变化；它优选介于 10 ~ 80 wt%，尤其优选 20 ~ 75 wt%。

必需或有利的添加剂，例如抗氧剂、紫外稳定剂、过氧化物分解剂、抗静电剂、润滑剂、脱模剂、防燃剂、填料或增强剂（玻璃纤维、碳纤维等）以及着色剂，可在制备、后处理、进一步加工以及最终成形期间加入到本发明模塑组合物中。

最终成形可在传统工业加工装置上进行，例如涉及注塑、片材挤出，任选地配合随后的热成形、冷成形，管材和型材的挤出或轧光。

本发明 ABS 型模塑组合物可与其他聚合物掺混。合适的掺混对象选自，例如至少 1 种选自聚碳酸酯、聚酯、聚酯碳酸酯和聚酰胺的聚合物。

合适的热塑性聚碳酸酯和聚酯碳酸酯是已知的（例如参见，DE-AS 1 495 626、DE-OS 2 232 877、DE-OS 2 703 376、DE-OS 2 714 544、DE-OS 3 000 610、DE-OS 3 832 396、DE-OS 3 077 934），例如可通过对应于通式 (III) 和 (IV) 的二酚



其中

5 A是单键、 $C_1 \sim C_5$ -亚烷基、 $C_2 \sim C_5$ (1,1-)亚烷基、 $C_5 \sim C_6$ 环(1,1-)
-)亚烷基、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-或-CO-,

R^7 和 R^8 独立地代表氢、甲基或卤素，尤其是氯、甲基、氯或溴，

R^9 和 R^{10} 独立地代表氢、卤素，优选氯或溴， C_1 ~ C_8 烷基，优选甲基、乙基， C_5 ~ C_8 环烷基，优选环己基， C_6 ~ C_{10} 芳基，优选苯基，或者 C_7 ~ C_{12} 芳烷基，优选苯基- C_1 ~ C_4 烷基，尤其是苄基，

10 m是4~7的整数, 优选4或5,

n是0或1,

R^{11} 或 R^{12} 就每个 X 而言可独立地选择，并独立地代表氢或 $C_1 - C_6$ 烷基，以及

X' 代表碳,

15 与碳酰卤，优选与光气，和/或与芳族二羧酸的二酰卤，优选苯二羧酸二酰卤，按相界面缩聚进行反应，或者与光气在均相中进行缩聚（所谓吡啶法），其中分子量可按照已知方法借助适当数量已知链终止剂予以调节。

对应于通式 (III) 和 (IV) 的合适二酚包括, 例如, 氢醌、间苯二酚、4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟苯基)丙烷、2,4-双(4-羟

5 芳基) -2-甲基丁烷、2, 2-双(4-羟基-3, 5-二甲基苯基)丙烷、2, 2-双(4-羟基-3, 5-二氯苯基)丙烷、2, 2-双(4-羟基-3, 5-二溴苯基)丙烷、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、1, 1-双(4-羟苯基)-3, 3-二甲基环己烷、1, 1-双(4-羟苯基)-3, 3, 5, 5-四甲基环己烷或1, 1-双(4-羟苯基)-2, 4, 4-三甲基环戊烷。

10 2, 2-双(4-羟苯基)-丙烷和1, 1-双(4-羟苯基)-环己烷是优选的对应于通式(III)的二酚；1, 1-双(4-羟苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷是优选的对应于通式(IV)的二酚。

15 二酚的混合物也可使用。

15 合适的链终止剂包括，例如，苯酚、对叔丁基酚、长链烷基酚，例如4-(1, 3-四甲基-丁基)酚，按DE-OS 2 842 005；单烷基酚、二烷基酚，其烷基取代基中总共有8~20个碳原子，按DE-OS 3 506 472，例如对壬基酚、2, 5-二叔丁基酚、对叔辛基酚、对十二烷基酚、2-(3, 5-二甲基庚基)酚以及4-(3, 5-二甲基庚基)酚。所需要的链终止剂的用量一般介于0.5~10 mol%，以二酚(I)与(II)之和为基准。

20 合适的聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可以是线型或支链的；支化产物优选通过结合进，以二酚用量之和为基准0.05~2.0 mol%三官能或三官能以上的化合物，例如具有3或3个以上酚羟基基团的那些，来制取。

25 合适的聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可包含芳核上键合的卤素，优选溴和/或氯；它们优选为不含卤素的。

它们的平均分子量(M_w ，重均)，按例如超离心或光散射测定法测定，介于10,000~200,000，优选20,000~80,000。

合30 适的热塑性聚酯优选是聚对苯二甲酸链烷二醇酯，即，芳族二羧酸或其活性衍生物（例如，二甲酯或酸酐）与脂族、环脂族或芳脂族二醇的反应产物以及这些反应产物的混合物。

优选的聚对苯二甲酸链烷二醇酯可由对苯二甲酸（或其活性衍生物）与2~10个碳原子的脂族或环脂族二醇按已知方法（《塑料手册》，卷VIII，p. 695起，Car Hanser出版社，慕尼黑1973）来制备。

在优选的聚对苯二甲酸链烷二醇酯中，80~100，优选90~100 mol%

二羧酸残基是对苯二甲酸残基；80~100，优选90~100 mol%二醇残基是乙二醇和/或丁二醇-1,4-残基。

除了乙二醇和丁二醇-1,4-残基之外，优选的对苯二甲酸链烷二醇酯还可包含0~20 mol%3~12个碳原子的其它脂族二醇残基或6~12个碳原子的环脂族二醇残基，例如下列化合物的残基：丙二醇-1,3、2-乙基丙二醇-1,3、新戊二醇、戊二醇-1,5、己二醇-1,6、环己烷二甲醇-1,4、3-甲基戊二醇-1,3和-1,6、2-乙基己二醇-1,3、2,2-二乙基丙二醇-1,3、己二醇-2,5、1,4-二(β -羟乙氧基)苯、2,2-双-4-羟环己基)丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基环丁烷、2,2-双(3- β -羟乙氧基苯基)丙烷以及2,2-双(4-羟丙氧基苯基)丙烷(DE-OS 2 407 647、2 407 776、2 715 932)。

聚对苯二甲酸链烷二醇酯可通过结合进较少数量三羟基或四羟基醇或三元或四元羧酸，如DE-OS 1 900 270和US-PS 3 692 744中描述的那类，而达到支化。优选的支化剂的例子包括1,3,5-苯三酸、1,2,4-苯三酸、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷以及季戊四醇。建议采用，以酸组分为基准，不超过1 mol%的支化剂。

仅由对苯二甲酸及其活性衍生物(例如其二烷基酯)与乙二醇和/或丁二醇-1,4制备的聚对苯二甲酸链烷二醇酯以及这些聚对苯二甲酸链烷二醇酯的混合物，是尤其优选的。

优选的聚对苯二甲酸链烷二醇酯还包括由至少2种上述醇组分生成的共聚物；聚(乙二醇丁二醇-1,4)-对苯二甲酸酯是尤其优选的共聚物。

优选的聚对苯二甲酸链烷二醇酯的特性粘度一般介于0.4~1.5 dl/g，优选0.5~1.3 dl/g，尤其是0.6~1.2 dl/g，每种情况均在25°C、苯酚/邻二氯苯(1:1重量份)中测定。

合适的聚酰胺包括已知的均聚酰胺和共聚酰胺以及这些聚酰胺的混合物。它们可以是部分结晶和/或无定形的聚酰胺。

聚酰胺-6、聚酰胺-6,6，这类组分的混合物和相应的共聚物适合作为部分结晶聚酰胺。也可使用这样的部分结晶聚酰胺，其酸组分完全或部分地由对苯二甲酸和/或间苯二甲酸和/或辛二酸和/或癸二酸和/或壬二酸和/或己二酸和/或环己烷二羧酸组成，其二胺组分完全或部分地由间-和/或对-二甲苯二胺和/或六亚甲基二胺和/或2,2,4-三甲基六亚甲

基二胺和/或 2, 2, 4-三甲基六亚甲基二胺和/或异佛尔酮二胺组成，并且其组成原则上是已知的那些。

还应当提及的是完全或部分地由环内具有 7~12 个碳原子的内酰胺、任选地同时采用 1 种或多种上面提到的起始组分生成的聚酰胺。

聚酰胺-6 和聚酰胺-6, 6 及其混合物是尤其优选的部分结晶聚酰胺。许多已知产物可用作无定形聚酰胺。它们可通过二胺，例如乙二胺、六亚甲基二胺、十亚甲基二胺、2, 2, 4-和/或 2, 4, 4-三甲基六亚甲基二胺、间-和/或对二甲苯二胺、双(4-氨基环己基)-甲烷、双(4-氨基环己基)-丙烷、3, 3'-二甲基-4, 4'-二氨基-二环己基甲烷、3-氨基-3, 5, 5-三甲基环己胺、2, 5-和/或 2, 6-双(氨基)-降冰片烷和/或 1, 4-二氨基环己烷，与二羧酸，例如草酸、己二酸、壬二酸、癸烷二羧酸、十七烷二羧酸、2, 2, 4-和/或 2, 4, 4-三甲基己二酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸进行缩聚反应来制取。

通过多种单体的缩聚制取的共聚物也是合适的，乃至通过加入氨基羧酸如 ϵ -氨基己酸、 ω -氨基十一烷酸或 ω -氨基月桂酸或其内酰胺，制备的共聚物。

尤其合适的无定形聚酰胺包括由间苯二甲酸、六亚甲基二胺和其他二胺如 4, 4'-二氨基二环己基甲烷、异佛尔酮二胺、2, 2, 4-和/或 2, 4, 4-三甲基六亚甲基二胺、2, 5-和/或 2, 6-双(氨基)-降冰片烯制备的聚酰胺；或者由间苯二甲酸、4, 4'-二氨基-二环己基甲烷和 ϵ -己内酰胺制备的聚酰胺；或者由间苯二甲酸、3, 3'-二甲基-4, 4'-二氨基二环己基甲烷和月桂内酰胺制备的聚酰胺；或者由对苯二甲酸与 2, 2, 4-和/或 2, 4, 4-三甲基六亚甲基二胺的异构体混合物制备的聚酰胺。

若不用纯 4, 4'-二氨基二环己基甲烷，也可使用由下列位置异构体二氨基二环己基甲烷组成的混合物：

70~99 mol% 4, 4'-二氨基异构体

1~30 mol% 2, 4'-二氨基异构体

0~2 mol% 2, 2'-二氨基异构体，以及

任选地，相应地由工业品质二氨基二苯甲烷的氢化制取的较高度稠合的二胺。最多 30% 间苯二甲酸可由对苯二甲酸代替。

该聚酰胺的相对粘度（按 1 wt% 在间甲酚中的溶液、25°C 测定）优

选介于 2.0~5.0, 尤其优选 2.5~4.0.

如果另外使用至少 1 种选自聚碳酸酯、聚酯、聚酯碳酸酯和聚酰胺中的聚合物, 则其用量最高为 500 重量份、优选最高 400 重量份, 尤其优选最高 300 重量份 (每种情况均以 100 重量份 A+B 为基准).

5 在下面的实施例中, 凡提到份数, 皆为重量份; 凡提到%, 皆为 wt%, 除非另行说明.

实施例

实施例 1 (按照本发明)

10 60 重量份 (按固体物质计) 聚丁二烯胶乳混合物 (50%, 平均颗粒直径 d_{50} 等于 421 nm, 凝胶含量 85 wt%, 与 50%, 平均颗粒直径 d_{50} 为 276 nm, 凝胶含量 47 wt%, 二者均通过自由基聚合制备), 用水调节到固体含量约 20 wt%, 然后加热到 63°C. 在搅拌下依次地, 首先加入 0.045 重量份抗坏血酸钠 (水溶液形式), 随后加入 0.135 重量份叔丁基过氧化氢.

15 随后, 将 20 重量份由 73 wt% 苯乙烯和 27 wt% 丙烯腈组成的单体混合物以及 0.06 wt% 叔十二烷硫醇, 在 2 h 内均匀地加入.

随后加入 0.25 重量份过二硫酸钾 (溶解在水中), 然后在 2 h 内均匀地加入 20 重量份由 73 wt% 苯乙烯和 27 wt% 丙烯腈组成的单体混合物以及 0.06 重量份叔十二烷硫醇.

20 与单体同时地, 在 4 h 内加入 1 重量份 (按固体物质计) 树脂酸混合物钠盐 (Dresinate 731, Abieta Chemie 公司, Gersthofen, 溶解在碱性水中).

25 经过 4 h 的后反应时间以后, 在加入约 1 重量份酚类抗氧剂后用硫酸镁/乙酸混合物将接枝胶乳凝聚出来, 所获粉末以水洗涤之后在 70°C、真空下进行干燥.

在密炼机中, 将 40 重量份该接枝聚合物与 60 重量份苯乙烯/丙烯腈共聚物树脂 (72:28, M_w 为约 115 000, M_w/M_n-1 等于或小于 2)、2 重量份乙二胺的双硬脂酰胺和 0.1 重量份硅油掺混, 随后加工成试样.

测定了下列数据:

30 缺口冲击强度, 室温下的 (a_k^{RT}) 和 -40°C 的 ($a_k^{-40°C}$), 按 ISO 180/1A (单位: kJ/m^2),

球压入硬度 (H_c), 按照 DIN 53 456 (单位: N/mm^2);

热塑性流动(性), 通过测定240°C下所需要的注塑压力(单位: bar)予以评估(参见, F. Johannaber, 《塑料》74(1984), 1, pp. 2~5);本色(未着色时的颜色)以目测评估并分为以下等级:

++非常浅

5 +浅

○中等

-深

--非常深

结果载于表1中.

10 实施例2(按照本发明)

重复实施例1, 不同的是, 加入过二硫酸钾以后随同单体一起加入0.12重量份数量的叔十二烷硫醇.

实施例3(对比例)

15 重复实施例1, 不同的是, 橡胶胶乳混合物加热后加入0.25重量份过二硫酸钾(溶解在水中), 而不是加入抗坏血酸钠和叔丁基过氧化氢.

实施例4(对比例)

20 重复实施例1, 不同的是, 橡胶胶乳混合物加热后加入0.25重量份过二硫酸钾(溶解在水中), 以代替加入抗坏血酸钠和叔丁基过氧化氢; 以及在加入单体以后2 h内加入0.045重量份抗坏血酸钠(水溶液)和0.135重量份叔丁基过氧化氢, 以代替加入过二硫酸钾.

实施例5(按照本发明)

25 60重量份(按固体物质计)由自由基聚合制备的、颗粒直径 d_{50} 为421 nm、凝胶含量85 wt%、阴离子乳化的聚丁二烯胶乳, 以水调节到固体含量为约20 wt%, 然后加热到63°C. 然后按照实施例1中所描述的方式进行接枝反应.

实施例6(对比例)

重复实施例5, 但采用实施例3中描述的程序.

实施例7(按照本发明)

30 50重量份(按固体物质计)橡胶胶乳, 由平均颗粒直径 d_{50} 等于98 nm的基础胶乳通过化学附聚制成, 平均颗粒直径 d_{50} 等于276 nm、凝胶含量93 wt%, 通过加入水调节到固体含量为约25 wt%, 然后加热到58°C.

在搅拌下依次地, 先加入 0.2 重量份右旋糖和 0.004 重量份硫酸亚铁(每种情况均为水溶液形式), 然后加入 0.125 重量份氢过氧化枯烯(水乳液形式).

5 随后在 1.5 h 内均匀地加入 30 重量份由 70 wt% 苯乙烯和 30 wt% 丙烯腈组成的单体混合物以及 0.27 重量份叔十二烷硫醇.

然后加入 0.25 重量份过二硫酸钾(溶解在水中), 随后在 1.5 h 内均匀地加入 20 重量份由 70 wt% 苯乙烯和 30 wt% 丙烯腈组成的单体混合物以及 0.28 重量份叔十二烷硫醇.

10 经过 3 h 的后反应时间以后, 在加入约 1.5 重量份抗氧剂之后以硫酸镁溶液凝聚出接枝胶乳, 所获粉末以水洗涤之后在 70°C、真空下进行干燥.

在密炼机中, 将 40 重量份接枝聚合物与 60 重量份苯乙烯/丙烯腈共聚物树脂(72:28, M_w 为约 138 000)、1 重量份季戊四醇的四硬脂酸酯和 0.15 重量份硅油掺混, 然后加工为试样.

15 实施例 8 (对比例)

重复实施例 7, 但采用类似于实施例 3 中的程序.

从表 1 所载试验数值可以看出, 只有本发明的模塑组合物, 在挺度和加工性不恶化的条件下显示出粘度的提高.

还达到了非常好的本色数值.

20 表 1: 被测模塑组合物的试验数据

实施例	a_t^{II} (kJ/m ²)	$a_t^{-40^\circ\text{C}}$ (kJ/m ²)	H _c (N/mm ²)	注塑压力 (bar)	本色
1	44	30	82	174	+
2	46	30	83	166	++
3(对比例)	38	26	82	159	-
4(对比例)	38	28	81	170	o
5	48	30	82	175	++
6(对比例)	43	26	83	168	-
7	36	14	93	210	+
8(对比例)	28	10	93	205	-