

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08L 55/02
C08L 51/04 C08F279/04
C08F279/02



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99814623.4

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1140579C

[22] 申请日 1999. 12. 7 [21] 申请号 99814623. 4
[30] 优先权
[32] 1998. 12. 18 [33] DE [31] 19858731. 7
[86] 国际申请 PCT/EP99/09559 1999. 12. 7
[87] 国际公布 WO00/37559 德 2000. 6. 29
[85] 进入国家阶段日期 2001. 6. 18
[71] 专利权人 拜尔公司
地址 德国莱沃库森
[72] 发明人 H·艾歇瑙尔
审查员 高志纯

[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 15 页

[54] 发明名称 耐冲击 ABS 模塑组合物
[57] 摘要

本发明涉及特殊的、基于三种橡胶胶乳的混合物通过乳液聚合制备的接枝聚合物与通过溶液、本体或悬浮聚合制备的 ABS 聚合物的组合物。获得的产品具有极高韧性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. ABS 模塑组合物, 包含:

I) 一种接枝橡胶聚合物, 它可在包含平均颗粒直径 $d_{50} \leq 230\text{nm}$ 及凝胶含量为 40 至 95wt.% 的丁二烯聚合物胶乳 (A)、平均颗粒直径 d_{50} 为 250 至 330nm 及凝胶含量为 35 至 75wt.% 的丁二烯聚合物胶乳 (B) 和平均颗粒直径 $d_{50} \geq 350\text{nm}$ 及凝胶含量为 60 至 90wt.% 的丁二烯聚合物胶乳 (C) 的混合物存在下由苯乙烯和丙烯腈以 90:10 至 50:50 的重量比乳液聚合获得, 其中苯乙烯和/或丙烯腈可以全部或部分由 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基顺丁烯二酰亚胺替代, 其中, 丁二烯聚合物胶乳各以共聚的形式含有 0 至 50wt.% 的其它乙烯基单体, 并且其中所用的接枝单体与所用的丁二烯聚合物的重量比为 10:90 至 60:40, 其中用于形成组分 I) 的反应温度为 25-160°C,

II) 至少一种接枝聚合物, 它可在橡胶存在下由苯乙烯和丙烯腈按 90:10 至 50:50 的重量比通过溶液聚合、本体聚合或悬浮聚合获得, 其中苯乙烯和/或丙烯腈可以全部或部分由 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基顺丁烯二酰亚胺替代, 其中, 橡胶以共聚的形式含有 0 至 50wt.% 的其它乙烯基单体, 并且其中所用的接枝单体与所用的橡胶的重量比为 50:50 至 97:3, 其中组分 II) 中的橡胶含量为 3-50wt%, 所用橡胶的玻璃化转变温度 $\leq 10^\circ\text{C}$, 并且其中组分 II) 中的 ABS 聚合物的平均颗粒直径为 100nm 至 10000nm, 和可有可无的

III) 至少一种重量比为 90:10 至 50:50 的苯乙烯与丙烯腈的不含有橡胶的共聚物, 其中, 苯乙烯和/或丙烯腈可以全部或部分由 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基顺丁烯二酰亚胺替代。

2. 权利要求 1 所述的 ABS 模塑组合物, 其中:

在成分 I) 中, 所述丁二烯聚合物胶乳 (A) 的平均颗粒直径 150 至 220nm 及凝胶含量为 50 至 90wt.%、所述丁二烯聚合物胶乳 (B) 的平均颗粒直径 d_{50} 为 260 至 320nm 及凝胶含量为 40 至 70wt.% 的和所述丁二烯聚合物胶乳 (C) 的平均颗粒直径 d_{50} 为 370 至 450nm 及凝胶含量为 65 至 85wt.%, 并且所述的接枝单体与所用的丁二烯聚合物的重量比为 20:80 至 50:50,

成分 II) 中所用的接枝单体与所用的橡胶的重量比为 70:30 至

95:5.

3. 根据权利要求1所述的热塑性模塑组合物, 其中, 组分II中的橡胶平均颗粒直径为200nm至5,000nm。

5 4. 根据权利要求1所述的热塑性模塑组合物, 其中, 组分II中的橡胶平均颗粒直径为400nm至2,000nm。

5. 根据权利要求1所述的热塑性模塑组合物, 其中, 在接枝橡胶聚合物(I)的生产中丁二烯聚合物胶乳(A)、(B)和(C)的用量均相对于每种情况下胶乳的固体物含量计, 分别是(A)为10至40wt.%, (B)为20至37.5wt.%及(C)为5至50wt.%。

10 6. 根据权利要求1所述的热塑性模塑组合物, 其中, 丁二烯聚合物胶乳(A)、(B)和(C)中的一种或多种含有最多50wt.%的通过聚合引入的选自以下的共单体: 异戊二烯、氯丁二烯、丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、C₁-C₄-烷基苯乙烯、丙烯酸C₁-C₈-烷基酯、甲基丙烯酸C₁-C₈-烷基酯、烷二醇二丙烯酸酯、烷二醇二甲基丙烯酸酯、二
15 乙烯基苯或其混合物。

7. 根据权利要求1所述的热塑性模塑组合物, 还包含至少一种选自芳香族聚碳酸酯、芳香族聚酯碳酸酯、聚酯、聚酰胺或其混合物的树脂。

8. 生产权利要求1所述的模塑组合物的方法, 其中, 将组分I)、
20 II)和任选地III)混合, 然后在高温下配混和挤出。

9. 权利要求1所述的热塑性模塑组合物在生产模塑制品中的应用。

10. 由权利要求1所述的模塑组合物可获得的模塑制品。

耐冲击 ABS 模塑组合物

技术领域

- 5 大量利用 ABS 模塑组合物作为热塑树脂生产各种模塑制品已有许多年。这些树脂的性能范围从较易脆至非常坚韧。

背景技术

- 10 ABS 模塑组合物应用的特殊领域是生产具有高度需要在冲击下，也特别在低温下有韧性，以及表面光泽具有可选择性调节（光滑和无光泽之间）的可能性的模塑制品（例如汽车领域中或生产房屋部件）。

尽管使用传统的乳液 ABS 和大量的橡胶可以生产具有高耐冲击和较高表面光泽的 ABS 产品，但是与之相联系的是关于其它性能如 E-模数、热挠曲温度和热塑流动性的缺点。

- 15 例如，通过溶液或本体聚合法聚合可制得具有较低表面光泽的 ABS 产品；然而，通过此法不能获得具有高的低温冲击强度的产品。

尽管将传统的乳液 ABS 类型与溶液或本体 ABS 类型共混可以获得某些特殊的改进（参见例如 US 4 430 478），但这些材料在获得低表面光泽特征的本体 ABS 的同时不能满足对冲击强度和流动性的高要求。

- 20 尽管由本体聚合生产的 ABS 聚合物与由乳液聚合生产的小的和大的颗粒尺寸的各种接枝橡胶聚合物的混合也是已知的（参见例如 US 4 430 478、US 4 713 420、EP-A 190 884、EP-A 390 781、EP-A 436 381 和其中引用的文献），但是获得的产品不能显示出改良的低温冲击强度。

- 25 EP-A 845 497 描述了含由本体或悬浮聚合获得的 ABS 聚合物和由两种橡胶组分乳液聚合获得的特殊的接枝橡胶的共混物。然而，由此生产的模塑组合物的冲击强度常常不适合生产遭受极限应力的模塑制品。

发明内容

- 30 已经发现由特殊的、基于三种橡胶胶乳的混合物通过乳液聚合制备的接枝聚合物与通过溶液、本体或悬浮聚合制备的 ABS 聚合物的组合物获得的产品具有极高冲击强度。

本发明提供高耐冲击的 ABS 模塑组合物，包含：

- 35 I) 一种接枝橡胶聚合物，它通过在丁二烯聚合物胶乳(A)、丁二烯聚合物胶乳(B)和丁二烯聚合物胶乳(C)的混合物存在下使苯乙

烯和丙烯腈以 90:10 至 50:50 的重量比进行乳液聚合获得, 其中, 苯乙烯和/或丙烯腈可以全部或部分由 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基顺丁烯二酰亚胺代替, 其中所述的丁二烯聚合物胶乳(A)的平均颗粒直径 $d_{50} \leq 230\text{nm}$ 、优选 150 至 220nm、特别优选 170 至 215nm 和非常特别优选 175 至 200nm, 凝胶含量为 40 至 95wt. %、优选 50 至 90wt. %和特别优选 60 至 85wt. %; 丁二烯聚合物胶乳(B)的平均颗粒直径 d_{50} 为 250 至 330nm、优选 260 至 320nm 和特别优选 270 至 310nm, 凝胶含量为 35 至 75wt. %、优选 40 至 70wt. %和特别优选 45 至 60wt. %; 而丁二烯聚合物胶乳(C)的平均颗粒直径 $d_{50} \geq 350\text{nm}$ 、优选 370 至 450nm、特别优选 375 至 430nm 和非常特别优选 380 至 425nm, 凝胶含量为 60 至 90wt. %、优选 65 至 85wt. %和特别优选 70 至 80wt. %, 其中, 丁二烯聚合物胶乳各以共聚的形式含有 0 至 50wt. % 的其它乙烯基单体, 并且其中所用的接枝单体与所用的丁二烯聚合物的重量比为 10:90 至 60:40、优选 20:80 至 50:50 和特别优选 25:75 至 45:55,

II) 至少一种接枝聚合物, 它在橡胶存在下使苯乙烯和丙烯腈以 90:10 至 50:50 的重量比通过溶液聚合、本体聚合或悬浮聚合获得, 其中苯乙烯和/或丙烯腈可以全部或部分由 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基顺丁烯二酰亚胺替代, 其中, 橡胶以共聚的形式含有 0 至 50wt. %的其它乙烯基单体, 并且其中所用的接枝单体与所用的橡胶的重量比为 50:50 至 97:3、优选 70:30 至 95:5, 和任选地

III) 至少一种由重量比为 90:10 至 50:50 的苯乙烯和丙烯腈构成的不含橡胶的共聚物, 其中, 苯乙烯和/或丙烯腈可以全部或部分由 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基顺丁烯二酰亚胺代替。

通常, 本发明的模塑组合物可以含有

1 至 50 份(重量)、优选 2.5 至 45 份(重量)和特别优选 5 至 40 份(重量)的 I,

50 至 99 份(重量)、优选 55 至 97.5 份(重量)和特别优选 60 至 95 份(重量)的 II,

0 至 100 份(重量)、优选 0 至 80(重量)和特别优选 0 至 60 份(重量)的 III。

此外, 本发明的模塑组合物还可以含有不是由乙烯基单体构成的

不含橡胶的热塑树脂, 其中这些热塑树脂用量最多为 500 份(重量)、优选最多 400 份(重量)和特别优选最多 300 份(重量)(均相对于 100 份(重量)的 I) + II) + III))。

在生产接枝橡胶聚合物(I)时, 优选使用以下比例的丁二烯聚合物胶乳(A)、(B)和(C), 即(A)为 10 至 40wt. %、优选 20 至 37.5wt. %和特别优选为 22.5 至 35wt. %, (B)为 10 至 70wt. %、优选 20 至 65wt. %和特别优选 30 至 60wt. %以及(C)为 5 至 50wt. %、优选 7.5 至 45wt. %和特别优选 10 至 40wt. % (均基于胶乳当时的固体物含量)。

在生产接枝橡胶聚合物(I)时, 优选的另一组是使用以下比例的丁二烯聚合物胶乳(A)、(B)和(C), 即(A)为 10 至 40wt. %和优选 20 至 35wt. %, (B)为 30 至 70wt. %和优选 35 至 65wt. %以及(C)为 5 至 45wt. %和特别优选 10 至 35wt. % (均基于胶乳当时的固体物含量)。

尤其是, 丁二烯聚合物胶乳(A)、(B)和(C)的用量使得方程 $B \leq A+C$ 、 $B > A$ 和 $B > C$ 对橡胶的量是适用的。

可以通过丁二烯的乳液聚合生产丁二烯聚合物胶乳(A)、(B)和(C)。此聚合方法是已知的, 并且, 例如, 在 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, part 1, p. 674(1961), Thieme Verlag Stuttgart 中有描述。可以使用最多 50wt. %, 优选最多 30wt. % (相对于生产丁二烯聚合物所用的单体总量)的一种或多种可以与丁二烯共聚的单体作为共聚单体。

此种单体例如是异戊二烯、氯丁二烯、丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 C_1 - C_4 -烷基苯乙烯、 C_1 - C_8 -烷基丙烯酸酯、 C_1 - C_8 -烷基甲基丙烯酸酯、烷二醇二丙烯酸酯、烷二醇二甲基丙烯酸酯和二乙烯基苯; 优选单独使用丁二烯。在生产(A)、(B)和(C)时, 也可以根据已知方法先生产细粒丁二烯聚合物, 然后以已知的方法将其聚结调整到符合要求的颗粒直径。

相关的技术已有描述(参见 EP B 0 029 613、EP B 0 007 810、DD-PS 144 415、DE-AS 1 233 131、DE-AS 1 258 076、DE-OS 2 101 650 和 US 1 379 391)。

也可以采用所谓的种子聚合技术, 其中, 首先生产细粒丁二烯聚合物, 然后通过再与含丁二烯的单体反应进一步聚合以生产较大的颗粒。

原则上, 丁二烯聚合物胶乳(A)、(B)和(C)也可以通过在水相介质中乳化细粒丁二烯聚合物制得(参见日本专利申请 55 125 102)。

丁二烯聚合物胶乳(A)的平均颗粒直径 $d_{50} \leq 230\text{nm}$ 、优选 150 至 220nm、特别优选 170 至 215nm 和非常特别优选 175 至 200nm, 凝胶含量为 40 至 95wt.%、优选 50 至 90wt.%和特别优选 60 至 85wt.%。

丁二烯聚合物胶乳(B)的平均颗粒直径 d_{50} 为 250 至 330nm、优选 260 至 320nm 和特别优选 270 至 310nm, 凝胶含量为 35 至 75wt.%、优选 40 至 70wt.%和特别优选 45 至 60wt.%。

丁二烯聚合物胶乳(C)的平均颗粒直径 $d_{50} \geq 350\text{nm}$ 、优选 370 至 450nm、特别优选 375 至 430nm 和非常特别优选 380 至 425nm, 凝胶含量为 60 至 90wt.%、优选 65 至 85wt.%和特别优选 70 至 80wt.%。

可以利用超离心测量法测定平均颗粒直径 d_{50} (参见 W.Scholtan, H.Lange:Kolloid Z.u Z.Polymere 250, p.782-796(1972)), 引用的凝胶含量值参照甲苯中以金属丝笼法测定(参见 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie; Makromolekulare Stoffe, part 1, p.307(1961), Thieme Verlag Stuttgart)。

原则上, 通过利用合适的反应条件用已知的方法可以调整丁二烯聚合物胶乳(A)、(B)和(C)的凝胶含量(例如, 高反应温度和/或聚合至高转化率及任选地加入交联物质以获得高凝胶含量或, 例如, 低反应温度和/或在太多的交联发生之前终止聚合反应及任选地加入分子量调节剂如正十二烷基硫醇或叔十二烷基硫醇以获得低凝胶含量)。作为乳化剂可以使用常规的阴离子乳化剂如烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、芳烷基磺酸盐、饱和或不饱和脂肪酸皂和碱歧化的或氢化的松香亭酸或妥尔油, 优选使用具有羧基基团的乳化剂(如 C_{10} - C_{18} 脂肪酸的盐和歧化的松香亭酸)。

生产接枝聚合物 I) 时的接枝聚合反应可以这样进行, 即, 将单体混合物连续地加入丁二烯聚合物胶乳(A)、(B)和(C)的混合物中, 并进行聚合。

优选在此过程中保持特定的单体/橡胶比率且将单体以已知的方法加入橡胶胶乳中。

为了生产本发明的组分 I), 在优选 50 至 85 份(重量)、特别优选 60 至 80 份(重量)(均基于固体物)的含有丁二烯聚合物胶乳

(A)、(B)和(C)的混合物存在下,将优选15至50份(重量)、特别优选20至40份(重量)的可以任选地含有最多50wt.%(相对于接枝聚合过程所用单体的总量)的一种或多种共聚单体的苯乙烯和丙烯腈的混合物聚合。

- 5 接枝聚合过程中使用的单体优选为重量比为90:10至50:50的苯乙烯和丙烯腈的混合物、特别优选重量比65:35至75:25,其中,可以用可共聚的单体、优选 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或N-苯基顺丁烯二酰亚胺全部或部分地替代苯乙烯和/或丙烯腈。

此外,接枝聚合过程中可以使用分子量调节剂,用量优选为0.05
10 至2wt.%,特别优选0.1至1wt.%(均相对于接枝聚合过程所用单体的总量)。

合适的分子量调节剂是例如烷基硫醇如正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、二聚的 α -甲基苯乙烯和蒽品油烯。

合适的引发剂是无机和有机过氧化物,例如 H_2O_2 、二叔丁基过
15 氧化物、氢过氧化枯烯、二环己基过碳酸酯、氢过氧化叔丁基、氢过氧化对蒽烷、偶氮引发剂如偶氮二异丁腈、无机过盐如过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾、过磷酸钾、过硼酸钠以及氧化还原体系。氧化还原体系一般包括一种有机氧化剂和一种还原剂,其中反应介质中也可以存在重金属离子(参见Houben-Weyl, Methoden der Organischen
20 Chemie, vol.14/1, p.263-297)。

聚合温度为25至160℃,优选40至90℃。合适的乳化剂是上文已经提及的。

为了生产本发明的组分I),接枝聚合反应可优选地通过如下的
25 单体进料方式进行:在总单体加入时间的第一半时间内加入用于接枝聚合的单体总量的55至90wt.%,优选60至80wt.%,特别优选65至75wt.%的单体;在总单体加入时间的另一半时间内加入剩下的单体。

组分II)的生产是已知的(参见,例如DE-OS 1 300 241、DE-OS 2 659 175、EP 67 536、EP 103 657、EP 412 801、EP 505 798、US 4 252 911、US 4 362 850、US 5 286 792和在这些文件中引用的
30 文献)。

按照已知的溶液、本体或悬浮聚合的方法,在可溶性橡胶存在下,苯乙烯和丙烯腈可以以重量比90:10至50:50、优选65:35至

75:25 聚合, 其中, 苯乙烯和/或丙烯腈可以全部或部分由可共聚单体、优选 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基顺丁烯二酰亚胺替代。

使用玻璃化转变温度 $\leq 10^{\circ}\text{C}$ 的橡胶; 优选使用聚丁二烯、丁二烯/苯乙烯共聚物(例如统计(结构)共聚物、嵌段共聚物和星形共聚物)、丁二烯/丙烯腈共聚物和聚异戊二烯。

特别优选聚丁二烯和丁二烯/苯乙烯共聚物为生产组分 II) 的橡胶。

本发明组分 II) 的橡胶含量为 3 至 50wt%、优选 5 至 30wt%、特别优选 6 至 25wt%。

在组分 II) 中, 橡胶以平均颗粒直径为约 100nm 至 10,000nm 以上的橡胶相存在, 优选使用橡胶相的平均颗粒直径为 200nm 至 5,000nm、特别优选 400nm 至 2,000nm、更特别优选 500nm 至 1,500nm 的 ABS 聚合物。

重量比为 90:10 至 50:50 的苯乙烯和丙烯腈的共聚物优选被用作任选地另外使用的不含橡胶的共聚物 III), 其中苯乙烯和/或丙烯腈可以全部或部分由 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基顺丁烯二酰亚胺替代。

特别优选的是掺入的丙烯腈单元含量 $<30\text{wt.}\%$ 的共聚物 III)。

共聚物 III) 优选具有的平均分子量 $\overline{M}_n$ 为 20,000 至 200,000 和/或特性粘度 $[\eta]$ 为 20 至 110ml/g(25 $^{\circ}\text{C}$ 下在二甲基甲酰胺中测定)。

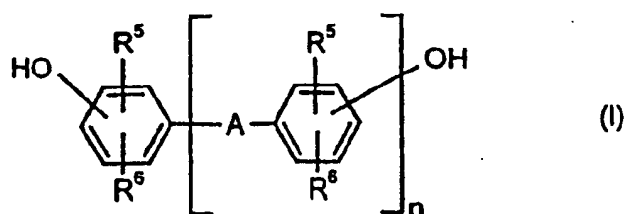
生产这些树脂的详细情况描述在例如 DE-AS 2 420 358 和 DE-AS 2 724 360 中。已证明通过本体和/或溶液聚合生产的乙烯基树脂特别成功。

可以单独地或以任意混合物形式加入所述共聚物。

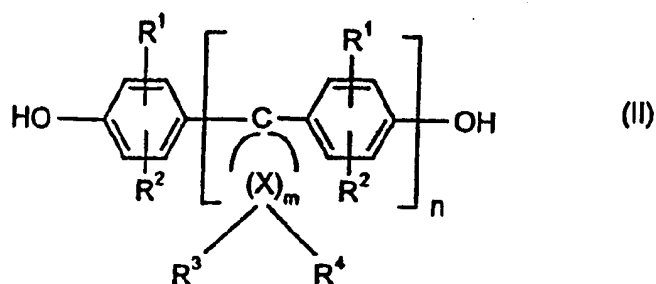
除了由乙烯基单体构成热塑树脂外, 也可以使用缩聚物如芳香族聚碳酸酯、芳香族聚酯碳酸酯、聚酯或聚酰胺作为本发明模塑组合物中不含橡胶的共聚物。

合适的热塑性聚碳酸酯和聚酯碳酸酯是已知的(参见如 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 和 DE-OS 3 077 934), 它们例如可以通过式(I)和(II)的二酚与碳酰卤, 优选光气, 和/或芳香

族二羧酸二卤化物, 优选苯二羧酸二卤化物以相界面缩聚或与光气均相缩聚(所谓的吡啶法)制得, 其中, 可以用相应量的已知链终止剂以已知的方法调节分子量,



5



其中

- A 为单键、 $\text{C}_1\text{-C}_5$ -亚烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_5$ -(1, 1-)亚烷基(alkylidene)、
 10 $\text{C}_5\text{-C}_6$ -(1, 1-)环亚烷基、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-或-CO-,
 R^5 和 R^6 分别独立地表示氢原子、甲基或卤原子, 特别是氢原子、甲基、氯或溴,
 R^1 和 R^2 分别独立地表示氢原子, 卤原子、优选氯或溴, $\text{C}_1\text{-C}_8$ -烷基、
 优选甲基或乙基, $\text{C}_5\text{-C}_6$ -环烷基、优选环己基, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -芳基、优选苯
 15 基, 或 $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -芳烷基、优选苯基- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、特别优选苄基,
 m 为4至7之间的整数, 优选4或5,
 n 为0或1,
 R^3 和 R^4 对各X可以单独选择, 分别独立地表示氢原子或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基,
 及
 20 X表示碳原子。

合适的式(I)和(II)的二酚是例如对苯二酚、间苯二酚、4, 4'-二羟基联苯、2, 2-二(4-羟基苯基)丙烷、2, 4-二(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、2, 2-二(4-羟基-3, 5-二甲基苯基)丙烷、2, 2-二(4-

羟基-3,5-二氯苯基)丙烷、2,2-二(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷、1,1-二(4-羟基苯基)环己烷、1,1-二(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(4-羟基苯基)-3,3-二甲基环己烷、1,1-二(4-羟基苯基)-3,3,5,5-四甲基环己烷或1,1-二(4-羟基苯基)-2,4,4-三甲基环戊烷。

式(I)的二酚优选为2,2-二(4-羟基苯基)丙烷和1,1-二(4-羟基苯基)环己烷,式(II)的酚优选为1,1-二(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷。

也可以使用二酚的混合物。

合适的链终止剂是例如苯酚、对叔丁基苯酚、长链烷基酚如 DE-OS 2 842 005 所述的 4-(1,3-四甲基丁基)酚、单烷基酚、DE-OS 3 506 472 所述的烷基取代基中共有 8 至 20 个碳原子的二烷基酚如对壬基酚、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)酚和 4-(3,5-二甲基庚基)酚。相对于二酚(I)和(II)的总量,所需的链终止剂的量通常为 0.5 至 10mol%。

合适的聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯可以是直链或支链的;优选通过掺合相对于所用二酚总量的 0.05 至 2.0mol% 的三个官能团或三个以上官能团的化合物,如具有三个或三个以上酚羟基基团的化合物来获得支链产品。

合适的聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯可以含有芳香地键合的卤素,优选溴和/或氯;优选地它们不含卤。

通过超离心或散射光测量法测定的它们的平均分子量($\overline{M}_w$, 重均)为 10,000 至 200,000, 优选 20,000 至 80,000。

合适的热塑聚酯优选聚亚烷基对苯二酸酯,即芳香族二羧酸或其活性衍生物(如二甲基酯或酐)与脂肪族、环脂族或芳脂族二醇的反应产物及反应产物的混合物。

优选的聚亚烷基对苯二酸酯可以由对苯二酸(或其活性衍生物)与含 2 至 10 个碳原子的脂肪族或环脂族二醇以已知的方法制得(Kunststoff-Handbuch, vol. VIII, p. 695 et seq., Carl Hanser Verlag publishers, München 1973)。

优选的聚亚烷基对苯二酸酯中,80 至 100mol%、优选 90 至 100mol%的二羧酸基团为对苯二酸基团,80 至 100mol%, 优选 90 至

100mol%的二醇基团为乙二醇和/或 1,4-丁二醇基团。

除了乙二醇或 1,4-丁二醇基团以外,优选的聚亚烷基对苯二酸酯可以含有 0 至 20mol%其它含 3 至 12 个碳原子的脂肪族二醇或含 6 至 12 个碳原子的环脂族二醇的基团,例如下列醇的基团: 1,3-丙二醇、
5 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-甲基-1,3-戊二醇、3-甲基-1,6-戊二醇、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、2,2-二(4-羟基环己基)丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基环丁烷、2,2-二(3-β-羟基乙氧基苯基)丙烷和 2,2-二(4-羟基丙氧基苯基)丙烷(DE-OS 2 407 647、2 407 776、2 715 932)。
10

聚亚烷基对苯二酸酯可以通过掺入少量的三元或四元醇或三元或四元羧酸如 DE-OS 1 900 270 和 US-A 3 692 744 中所述那些而被支化。优选的支化剂是例如苯均三酸、苯偏三酸、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷和季戊四醇。使用不超过相对于酸组分 1mol%的支化剂是
15 可取的。

特别优选仅由对苯二酸及其活性衍生物(如它的二烷基酯)与乙二醇和/或 1,4-丁二醇制备的聚亚烷基对苯二酸酯及其混合物。

由至少两种上述的醇组分制备的共聚酯也是优选的聚亚烷基对苯二酸酯;聚(乙二醇/1,4-丁二醇)对苯二酸酯是特别优选的共聚
20 酯。

优选使用的合适的聚亚烷基对苯二酸酯的特性粘度通常为 0.4 至 1.5dl/g、优选 0.5 至 1.3dl/g、特别优选 0.6 至 1.2dl/g,它们都是在 25℃下于苯酚/邻二氯苯(1:1 重量)中测定的。

合适的聚酰胺为已知的均聚酰胺、共聚酰胺及其混合物。它们可以
25 是部分结晶的和/或无定形的聚酰胺。

合适的部分结晶的聚酰胺是聚酰胺-6、聚酰胺-6,6 及包含这些组分的混合物和相应的共聚物。作为合适的部分结晶的聚酰胺,也被考虑的是其中酸组分全部或部分由对苯二酸和/或间苯二酸和/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而
30 二胺组分全部或部分由间和/或对亚二甲苯基二胺和/或六亚甲基二胺和/或 2,2,4-三甲基六亚甲基二胺和/或 2,4,4-三甲基六亚甲基二胺和/或异佛尔酮二胺组成的那些,并且它们的组合物一般是已知

的。

此外，可提及的聚酰胺是全部和部分由环中具有 7 至 12 个碳原子的内酰胺、任选地使用一种或多种上述的起始组分制备的聚酰胺。

特别优选的部分结晶的聚酰胺是聚酰胺-6、聚酰胺-6,6 及这些组分的混合物。可以用已知产品作为无定形的聚酰胺。通过二胺与二羧酸的缩聚获得它们，其中二胺是如乙二胺、己二胺、癸二胺、2,2,4-和/或 2,4,4-三甲基己二胺、间和/或对亚二甲苯基二胺、二(4-氨基环己基)甲烷、二(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-3,5,5-三甲基环己基胺、2,5-和/或 2,6-二(氨基甲基)降冰片烷和/或 1,4-二氨基甲基环己烷，而二羧酸是如草酸、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、间苯二酸和对苯二酸。

通过多种单体的缩聚获得的共聚物也是合适的，此外，通过加入氨基羧酸如 ϵ -氨基己酸、 ω -氨基十一酸或 ω -氨基十二酸或它们的内酰胺制备的共聚物也是合适的。

特别合适的无定形聚酰胺是由间苯二酸、己二胺和其它的二胺如 4,4'-二氨基-二环己基甲烷、异氰尿酸二胺、2,2,4-和/或 2,4,4-三甲基己二胺、2,5-和/或 2,6-二(氨基甲基)降冰片烯制备的；或由间苯二酸、4,4'-二氨基-二环己基甲烷和 ϵ -己内酰胺制备的；或由间苯二酸、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；或由对苯二酸和 2,2,4-和/或 2,4,4-三甲基己二胺的异构体混合物制备的。

也可以用二氨基二环己基甲烷的位置异构体混合物替代纯的 4,4'-二氨基二环己基甲烷，所述的位置异构体混合物的组成为：

70 至 99mol% 的 4,4'-二氨基异构体

1 至 30mol% 的 2,4'-二氨基异构体

0 至 2mol% 的 2,2'-二氨基异构体和

任选地相应的较高的缩合的二胺，它们是由工业级二氨基二苯基甲烷加氢获得的。可以用对苯二酸替代最多 30% 的间苯二酸。

聚酰胺的相对粘度优选为 2.0 至 5.0，特别优选 2.5 至 4.0（在 25℃ 下对 1wt.% 在间甲酚中的溶液测定）。

优选的本发明的模塑组合物含有 1 至 50 份（重量）、优选 2.5

至 45 份（重量）和特别优选 5 至 40 份的接枝聚合物组分 I）和 50 至 99 份（重量）、优选 55 至 97.5 份（重量）和特别优选 60 至 95 份的接枝聚合物组分 II）。

如果还使用共聚物组分 III，则其用量最多 100 份（重量）、优选最多 80 份（重量）和特别优选最多 60 份（重量）。

如果使用其它不是由乙烯基单体制得的不含橡胶的热塑树脂，其量最多 500 份（重量）、优选最多 400 份（重量）和特别优选最多 300 份（重量）（均相对于 100 份（重量）的 I）+ II）+ III））。

在常用的混炼设备（优选多辊研磨机、混炼挤出机或密炼机）中混炼组分 I）、II）和 III）制备本发明的模塑组合物。

因此，本发明也提供了生产本发明的模塑组合物的方法，其中，将组分 I）、II）和 III）混炼，然后在通常为 150 至 300℃ 的高温下配混并挤出。

制备、加工、深加工及最后成型时，可以将所需的和适当的添加剂加入本发明的模塑组合物中，例如抗氧化剂、UV 稳定剂、过氧化物分解剂、抗静电剂、润滑剂、脱模剂、阻燃剂、填料或增强剂（玻璃纤维、碳纤维等）及着色剂。

在市售的加工设备中进行最后的成型，包括如注塑成型、片材挤塑加工，任选地接着进行热成型、冷成型、管材和型材挤塑及压延加工。

具体实施方式

在以下的实施例中，除非另外说明，否则份数总是以重量计，百分数总是 wt.%。

实施例

组分

ABS 接枝聚合物 1（组分 I）

将 15 份（重量）（以固体物计）通过自由基聚合制得的具有 d_{50} 值为 183nm 和凝胶含量为 79wt.% 的阴离子乳化的聚丁二烯胶乳、30 份（重量）（以固体物计）通过自由基聚合制得的具有 d_{50} 值为 305nm 和凝胶含量为 55wt.% 的阴离子乳化的聚丁二烯胶乳和 15 份（重量）（以固体物计）通过自由基聚合制得的具有 d_{50} 值为 423nm 和凝胶含量为 78wt.% 的阴离子乳化的聚丁二烯胶乳用水调至固体物含量约为 20wt.%，然后将混合物加热到 63℃，将 0.5 份（重量）的过二硫酸钾

(溶于水)加入混合物中。然后在4小时时间内将40份(重量)73wt.%的苯乙烯和27wt.%的丙烯腈的混合物与0.12份(重量)叔十二烷基硫醇均匀地加入混合物中,与此平行地在4小时内将1份(重量)(以固体物计)的树脂酸混合物的钠盐(Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen, 德国, 溶于碱化的水)加入混合物中。在4小时的后反应时间之后,在加入约1.0份(重量)的酚类抗氧化剂后,将接枝胶乳用硫酸镁/乙酸混合物凝结,用水洗涤之后,将得到的粉末在70℃下真空干燥。

ABS 接枝聚合物 2 (组分 I)

10 将17.5份(重量)(以固体物计)通过自由基聚合制得的具有 d_{50} 值为183nm和凝胶含量为79wt.%的阴离子乳化的聚丁二烯胶乳、35份(重量)(以固体物计)通过自由基聚合制得的具有 d_{50} 值为305nm和凝胶含量为55wt.%的阴离子乳化的聚丁二烯胶乳和17.5份(重量)(以固体物计)通过自由基聚合制得的具有 d_{50} 值为423nm和凝胶含量为78wt.%的阴离子乳化的聚丁二烯胶乳用水调至固体物含量约为20wt.%,然后将混合物加热到63℃,将0.4份(重量)的过二硫酸钾(溶于水)加入混合物中。然后在4小时内将30份(重量)73wt.%的苯乙烯和27wt.%的丙烯腈的混合物与0.1份(重量)叔十二烷基硫醇均匀地加入混合物中。接着进行的生产过程与生产ABS接枝
15 聚合物1所描述的一样。
20

ABS 接枝聚合物 3 (组分 I)

将17.5份(重量)(以固体物计)通过自由基聚合制得的具有 d_{50} 值为182nm和凝胶含量为71wt.%的阴离子乳化的苯乙烯/丁二烯=10:90的共聚物、30份(重量)(以固体物计)通过自由基聚合制得的具有 d_{50} 值为288nm和凝胶含量为51wt.%的阴离子乳化的聚丁二烯胶乳和12.5份(重量)(以固体物计)通过自由基聚合制得的具有 d_{50} 值为410nm和凝胶含量为75wt.%的阴离子乳化的聚丁二烯胶乳用水调至固体物含量约为20wt.%,然后将混合物加热到63℃,将0.5份(重量)的过二硫酸钾(溶于水)加入混合物中。然后每4小时将
25 40份(重量)73wt.%的苯乙烯和27wt.%的丙烯腈的混合物与0.12份(重量)叔十二烷基硫醇均匀地加入。接着进行的生产过程与生产ABS接枝聚合物1所描述的一样。
30

ABS 接枝聚合物 4 (对比材料, 不是根据本发明)

- 重复“ABS 接枝聚合物 1”下描述的方法, 利用含 30 份(重量)(以固体物计)具有 d_{50} 值为 305nm 和凝胶含量为 55wt.% 的聚丁二烯胶乳和 30 份(重量)(以固体物计)具有 d_{50} 值为 423nm 和凝胶含量为 78wt.% 的聚丁二烯胶乳的混合物替代聚丁二烯胶乳混合物。

ABS 接枝聚合物 5 (对比材料, 不是根据本发明)

重复“ABS 接枝聚合物 1”下描述的方法, 其中, 利用 60 份(重量)(以固体物计)具有 d_{50} 值为 423nm 和凝胶含量为 78wt.% 的聚丁二烯胶乳替代聚丁二烯胶乳混合物。

10 ABS 接枝聚合物 6 (组分 II)

橡胶含量为约 10wt% 且橡胶相平均颗粒直径为约 900nm 的本体 ABS Magnum 3504 (Dow Chemical Europe S.A., Horgen, Schweiz).
ABS 接枝聚合物 7 (组分 II)

- 通过悬浮聚合生产的 ABS 聚合物, 其橡胶含量为约 15wt% (苯乙烯:丙烯腈=74:26 (重量比)) 且橡胶相平均颗粒直径为约 800nm。

树脂组分 1 (组分 III)

通过自由基溶液聚合获得 $\overline{M}_w$ 约为 85,000, $\overline{M}_w/\overline{M}_n - 1 \leq 2$ 的无规苯乙烯/丙烯腈共聚物 (苯乙烯与丙烯腈重量比为 72:28)。

模塑组合物

- 20 将表 1 中所示重量比的上述的聚合物组分、2 份(重量)的乙二胺二硬脂酰胺及 0.1 份(重量)的硅油在密炼机中混炼, 造粒后, 加工成样品棒和平片材 (以估算表面积)。

测定以下数据:

- 25 根据 ISO180/1A 的室温下的切口冲击强度 (a_k^{RT}) 和 -40°C 下的切口冲击强度 ($a_k^{-40^\circ\text{C}}$) (单位: kJ/m^2),

根据 DIN53456 的球压入硬度 (H_c) (单位: N/mm^2),

根据 DIN 53735U 的热塑性流动特性 (MVI) (单位: $\text{cm}^3/10\text{min}$)

和

根据 DIN 67530 在 20° 反射角的表面光泽度 (反射计值)。

- 30 从实施例 (参见表 2 的实验数据) 可以看出本发明模塑组合物的特征为非常高的冲击强度, 并且对其它性能没有任何负面影响。

表 1 模塑组合物组成

实施例	ABS接枝 聚合物1 (重量 份数)	ABS接枝 聚合物2 (重量 份数)	ABS接枝 聚合物3 (重量 份数)	ABS接枝 聚合物4 (重量 份数)	ABS接枝 聚合物5 (重量 份数)	ABS接枝 聚合物6 (重量 份数)	ABS接枝 聚合物7 (重量 份数)	树脂 组分 1 (重量 份数)
1	10					90		
2	20					80		
3	30					70		
4		8.6				91.4		
5		17.2				82.8		
6		25.8				74.2		
7 (对比)				10		90		
8 (对比)				20		80		
9 (对比)				30		70		
10 (对比)					10	90		
11 (对比)					20	80		
12 (对比)					30	70		
13			20				80	
14			30				70	
15	20						60	20
16 (对比)				20			60	20
17 (对比)					20		60	20

表 2 模塑组合物的实验数据

实施例	RT a_k (kJ/m ²)	-40 °C a_k (kJ/m ²)	Hc (N/mm ²)	MVI (cm ³ /10 mins)	光泽度
1	39.6	17.2	80	8.1	66
2	47.3	28.2	69	6.9	69
3	50.7	34.2	62	5.4	67
4	40.7	17.0	79	7.4	54
5	47.8	30.2	69	6.7	57
6	50.5	34.8	63	5.2	64
7 (对比)	36.0	15.8	74	7.9	70
8 (对比)	43.6	27.0	65	6.4	68
9 (对比)	46.0	28.9	56	5.5	67
10 (对比)	32.7	11.0	75	8.5	68
11 (对比)	34.3	13.0	68	7.4	69
12 (对比)	31.0	17.9	56	6.0	70
13	40.1	26.3	62	6.4	67
14	44.4	32.5	60	5.5	69
15	45.0	22.3	80	16.4	70
16 (对比)	41.2	20.0	78	15.8	71
17 (对比)	32.1	12.4	80	17.6	71