



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 29 587 T2** 2007.08.09

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 185 585 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 29 587.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/07616**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 923 080.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/056816**

(86) PCT-Anmeldetag: **21.03.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **28.09.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.03.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **26.07.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.08.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 69/00** (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
276215 25.03.1999 US

(73) Patentinhaber:
Bayer Corp., Pittsburgh, Pa., US

(74) Vertreter:
**Feldhues, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,
51467 Bergisch Gladbach**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:
**SPANGLER, L., Lora, Belchertown, MA 01007, US;
JANARTHANAN, Venkatarayaloo, Vadodara,
Gujarat 390 020, IN**

(54) Bezeichnung: **THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN MIT VERBESSERTER SCHLAGZÄHIGKEIT BEI TIEFEN
TEMPERATUREN AUS POLYCARBONATEN UND GEPFROPFTEN KAUTSCHUKEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine thermoplastische Formungszusammensetzung und insbesondere eine Zusammensetzung, die Polycarbonat und gefropften Gummi enthält.

Zusammenfassung der Erfindung

[0002] Es wird eine thermoplastische Formungszusammensetzung mit der Eignung zur Herstellung geformter Gegenstände mit verbesserten Eigenschaften, ganz besonders mit hoher Duktilität und Schlagzähigkeit bei niedriger Temperatur, offenbart. Die Zusammensetzung enthält ein harziges Gemisch aus aromatischem Polycarbonat und aus einer Mischung von mindestens zwei gefropften Gummiprodukten. Die Mischung der gefropften Gummiprodukte enthält eine Komponente vom "kleinen Modus" und eine Komponente vom "großen Modus", wie diese gemäß Anspruch 1 definiert sind.

Technischer Hintergrund der Erfindung

[0003] Thermoplastische Formungszusammensetzungen, die einen gefropften Gummi, wie ABS, und ein Polycarbonatharz enthalten, sind bekannt. Kommerzielle Produkte auf Basis solcher Zusammensetzungen, wie namentlich "Bayblend"-Zusammensetzungen, die von Bayer Corporation verfügbar sind, genießen seit langem eine breite Marktakzeptanz. US 3,954,905 und 4,560,725, worin relevante Zusammensetzungen offenbart sind, sind diesbezüglich zu nennen. Ebenfalls bekannt sind Zusammensetzungen, die ABS-Komponenten einschließen, deren Gummipartikel bimodale Größenverteilungen aufweisen. Zum Stand der Technik gehört auch US 3,509,237, worin eine Zusammensetzung offenbart ist, die erste und zweite Pfpfocopolymere enthält, die ein Gummi-Substrat und ein Superstrat (Pfpfauflage) aus einem Interpolymer aus einem aromatischen Monovinyliden-Kohlenwasserstoff und einem ungesättigten Nitril aufweisen. Die ersten und zweiten Pfpfocopolymere weisen eine zahlendurchschnittliche Partikelgröße von 0,8 bis 2,0 µm bzw. von 0,01 bis 0,25 µm auf. Das erste Pfpfocopolymer soll das Produkt einer Suspensionspolymerisation und das zweite Copolymer soll durch Emulsion hergestellt sein. US 4,677,162 ist bezüglich der darin offenbarten Zusammensetzung zu nennen, die Polycarbonat, ein Pfpfocopolymer und ein Stoßmodifizierungsmittel enthält. Während das Pfpfocopolymer Partikel mit im Durchschnitt mehr als 75 µm aufweist, umfasst das in den Ausführungsbeispielen genannte Stoßmodifizierungsmittel ein zweites Pfpfocopolymer mit einer vorliegend relevanten chemischen Beschaffenheit und Partikelgröße.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0004] Die erfindungsgemäße thermoplastische Formungszusammensetzung besteht aus einem Gemisch aus (i) 60 bis 80% Polycarbonatharz und (ii) 20 bis 40% einer Mischung aus mindestens zwei gefropften Gummiprodukten, wobei die genannten Prozente auf das Gewicht des Gemisches bezogen sind, und worin die Mischung enthält:

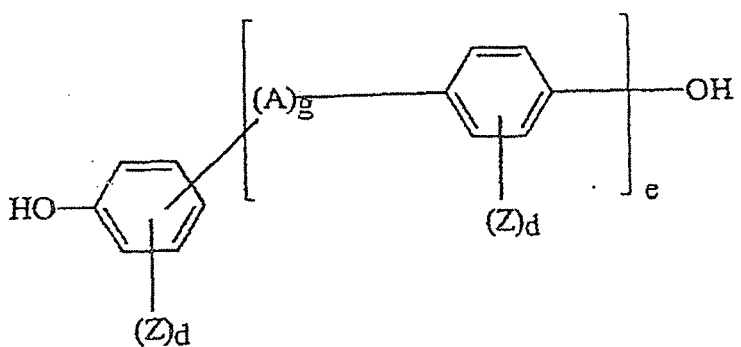
- eine Komponente vom kleinen Modus (ABS-s), bestehend aus einem gefropften Gummi, bestehend aus einem Substrat mit einer gewichtsdurchschnittlichen Partikelgröße von 0,15 bis 0,28 µm, das ein Butadien-Homopolymer oder ein Interpolymer aus 90 bis 95 Gew.-% Butadien und 5 bis 10 Gew.-% Acrylnitril oder Styrol ist, und aus einer gefropften Phase, bestehend aus 60 bis 85 Gew.-% polymerisierten aromatischen Monovinyliden-Kohlenwasserstoffen und 15 bis 40 Gew.-% polymerisierten ungesättigten Nitrilen, und
- eine Komponente vom großen Modus (ABS-1), enthaltend einen gefropften Gummi, bestehend aus einem Substrat mit einer gewichtsdurchschnittlichen Partikelgröße von 0,35 bis 0,65 µm, das ein Butadien-Homopolymer oder ein Interpolymer aus 90 bis 95 Gew.-% Butadien und 5 bis 10 Gew.-% Acrylnitril oder Styrol ist, und aus einer gefropften Phase, bestehend aus 60 bis 85 Gew.-% polymerisierten aromatischen Monovinyliden-Kohlenwasserstoffen und 15 bis 40 Gew.-% polymerisierten ungesättigten Nitrilen,

worin die genannte Mischung ferner dadurch gekennzeichnet ist, dass die Komponente vom kleinen Modus und die Komponente vom großen Modus im Gemisch in einem Gewichtsverhältnis von 3/27 bis 7,5/22,5 vorhanden sind. In den bevorzugten Ausführungsformen sind das ABS-s ein Produkt eines gut bekannten Emulsionspolymerisationsverfahrens und das ABS-1 ein Produkt eines bekannten Masse- und bevorzugter des kontinuierlichen Massepolymerisationsverfahrens.

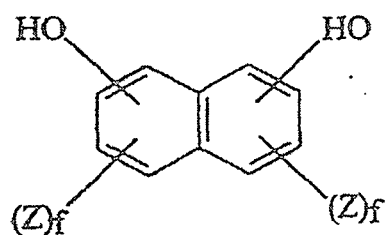
[0005] Die aromatischen Polycarbonatharze, die im Zusammenhang der vorliegenden Erfindung verwendet werden, schließen Homopolycarbonate und Copolycarbonate und Mischungen davon ein. Die geeigneten Po-

lycarbonate weisen ein gewichtsdurchschnittliches Molekulargewicht von 10.000 bis 200.000 und vorzugsweise von 20.000 bis 80.000 auf, und deren Schmelzflussrate gemäß ASTM D-1238 bei 300°C beträgt ca. 1 bis 65 und vorzugsweise ca. 2 bis 24 g/10 min. Diese Harze können beispielsweise durch das bekannte zweiphasige Grenzflächenverfahren aus einem Carbonsäurederivat wie Phosgen und aus Dihydroxyverbindungen durch Polykondensation hergestellt werden (siehe DE-Ossen 2 063 050, 2 063 052, 1 570 703, 2 211 956, 2 211 957 und 2 248 817; FR 1 561 518 und die Monografie H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, New York, New York, 1964, welche alle durch Bezugnahme hierin aufgenommen sind).

[0006] Im vorliegenden Zusammenhang sind die Dihydroxyverbindungen, die sich gemäß der Erfindung zur Herstellung der Polycarbonate eignen, durch die Strukturformeln (1) oder (2) dargestellt:



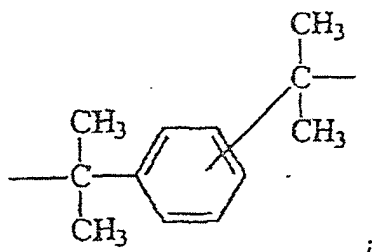
(1)



(2)

worin gilt:

A stellt eine Alkylengruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine Alkylidengruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylengruppe mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylidengruppe mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, eine Carbonylgruppe, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, -SO- oder -SO₂- oder den Rest der Formel dar:



e und g sind beide eine Zahl von 0 bis 1; Z bedeutet F, Cl, Br oder C₁₋₄-Alkyl, und falls mehrere Z-Reste Substituenten in 1 Arylrest sind, können sie gleich oder verschieden voneinander sein; d bedeutet eine ganze Zahl von 0 bis 4; und f bedeutet eine ganze Zahl von 0 bis 3.

[0007] Unter den Dihydroxyverbindungen, die zur Durchführung der Erfindung verwendet werden, sind Hydrochinon, Resorcin, Bis(hydroxyphenyl)alkane, Bis(hydroxyphenyl)ether, Bis(hydroxyphenyl)ketone, Bis(hydroxyphenyl)sulfoxide, Bis(hydroxyphenyl)sulfide, Bis(hydroxyphenyl)sulfone und α,α-Bis(hydroxyphenyl)di-

isopropylbenzole sowie deren Kern-alkylierte Verbindungen zu nennen. Diese und weitere geeignete aromatische Dihydroxyverbindungen sind z.B. in den USsen 5,126,428, 5,104,723, 5,041,521, 5,034,457, 3,028,356, 2,999,835, 3,148,172, 2,991,273, 3,271,367 und 2,999,846 beschrieben, welche alle hierin durch Bezugnahme aufgenommen sind.

[0008] Weitere Beispiele geeigneter Bisphenole sind 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan, α,α' -Bis(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, 2,2-Bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)methan, 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan, Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)sulfid, Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)sulfoxid, Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)sulfon, Dihydroxybenzophenon, 2,4-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexan, α,α' -Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol und 4,4'-Sulfonyldiphenol.

[0009] Beispiele besonders bevorzugter aromatischer Bisphenole sind 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan und 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan.

[0010] Das am meisten bevorzugte Bisphenol ist 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A).

[0011] Die Polycarbonate können gemäß der Erfindung in ihrer Struktur Einheiten aufweisen, die aus einem oder mehreren der geeigneten Bisphenole abgeleitet sind.

[0012] Unter den Harzen, die sich zur Durchführung der Erfindung eignen, sind auch Phenolphthalein-basierte Polycarbonate, Copolycarbonate und Terpolycarbonate eingeschlossen, wie beschrieben in US 3,036,036 und 4,210,741, welche beide durch Bezugnahme hierin aufgenommen sind.

[0013] Die Polycarbonate können gemäß der Erfindung durch Einkondensieren kleiner Mengen von z.B. 0,05 bis 2,0 mol% (bezogen auf die Bisphenole) Polyhydroxylverbindungen verzweigt sein.

[0014] Polycarbonate dieses Typs sind z.B. in den DE-OSsen 1 570 533, 2 116 974 und 2 113 374, GB 885 442 und 1 079 821 und in US 3 544 514 beschrieben. Die folgenden Verbindungen stellen einige Beispiele von Polyhydroxylverbindungen dar, die für diesen Zweck verwendet werden können: Phloroglucin; 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri(4-hydroxyphenyl)heptan, 1,3,5-Tri(4-hydroxyphenyl)benzol; 1,1,1-Tri(4-hydroxyphenyl)ethan; Tri(4-hydroxyphenyl)phenylmethan; 2,2-Bis[4,4-(4,4'-dihydroxydiphenyl)]cyclohexylpropan; 2,4-Bis(4-hydroxy-1-isopropyliden)phenol; 2,6-Bis(2'-dihydroxy-5'-methylbenzyl)-4-methylphenol; 2,4-Dihydroxybenzoesäure; 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)propan und 1,4-Bis(4,4'-dihydroxytriphenylmethyl)benzol. Einige weitere polyfunktionelle Verbindungen sind 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

[0015] Zusätzlich zum oben genannten Polykondensationsverfahren werden gemäß der Erfindung weitere Verfahren zur Herstellung der Polycarbonate durch eine Polykondensation in homogener Phase und durch Umesterung dargestellt. Die geeigneten Verfahren sind in den hierin durch Bezugnahme aufgenommenen USsen 3,028,365, 2,999,846, 3,153,008 und 2,991,273 offenbart.

[0016] Das bevorzugte Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten ist das Grenzflächenpolykondensationsverfahren.

[0017] Weitere Syntheseverfahren können gemäß der Erfindung zur Bildung der Polycarbonate angewandt werden, wie offenbart in der hierin durch Bezugnahme aufgenommenen US 3,912,688.

[0018] Geeignete Polycarbonatharze sind im Handel verfügbar, z.B. Makrolon 2400, Makrolon 2600, Makrolon 2800 und Makrolon 311, welche alle ein Bisphenol auf Basis von Homopolycarbonatharzen sind, die sich bezüglich ihrer jeweiligen Molekulargewichte unterscheiden und dadurch gekennzeichnet sind, dass ihre Schmelzflussindizes (MFR) gemäß ASTM D-1238 ca. 16,5 bis 24, 13 bis 16, 7,5 bis 13,0 bzw. 3,5 bis 6,5 g/10 min betragen. Diese sind Produkte von Bayer Corporation aus Pittsburgh, Pennsylvania.

[0019] Die Polycarbonatharze, die sich zur Durchführung der Erfindung eignen, sind bekannt und deren Strukturen und Herstellverfahren z.B. in den USsen 3,030,331, 3,169,121, 3,395,119, 3,729,447, 4,255,556, 4,260,731, 4,369,303 und 4,714,746 offenbart, welche durch Bezugnahme hierin aufgenommen sind.

[0020] Die gefropfte Phase besteht in beiden gefropften Gummikomponenten der vorliegenden Mischung

aus einem aromatischen Monovinyliden-Kohlenwasserstoff und aus einem ungesättigten Nitril. Beispiele der aromatischen Monovinyliden-Kohlenwasserstoffe, die zur Herstellung der gepfropften Phase verwendet werden können, schließen Stryrol, aromatische α -Alkylmonovinylidenverbindungen, z.B. α -Methylstyrol, α -Ethylstyrol, α -Methylvinyltoluol, α -Methyldialkylstyrole usw., Ring-substituierte Alkylstyrole, z.B. Vinyltoluol, o-Ethylstyrol, p-Ethylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol usw., Ring-substituierte Halostyrole, z.B. o-Chlorstyrol, p-Chlorstyrol, o-Bromstyrol, 2,4-Dichlorstyrol usw., Ring-Alkyl- und Ring-Halo-substituierte Styrole, z.B. (2-Chlor-4-methylstyrol, 2,6-Dichlor-4-methylstyrol usw., Vinylnaphthalin, Vinylanthracen usw. ein. Die Alkylsubstituenten weisen generell 1 bis 4 Kohlenstoffatome auf und können Isopropyl- und Isobutylgruppen einschließen. Falls gewünscht, können auch Mischungen aus derartigen aromatischen Monovinylidenmonomeren eingesetzt werden.

[0021] Beispiele der ungesättigten Nitrile, die einzeln oder in Kombination miteinander zur Herstellung der gepfropften Phase verwendet werden können, schließen Acrylnitril, Methacrylnitril und Ethacrylnitril ein.

[0022] Die polymerisierbare Monomerenmischung, die die gepfropfte Phase bildet, besteht aus 60 bis 85 Gew.-% aromatischem Vinyliden-Kohlenwasserstoff und aus 40 bis 15 Gew.-% ungesättigtem Nitril.

[0023] Das Gummi-Substrat in beiden gepfropften Gummikomponenten, auf das die gepfropfte Phase während des Polymerisationsverfahrens in dessen Gegenwart gepfropft wird, ist ein Butadien-Homopolymer oder ein Interpolymer aus 90 bis 95 Gew.-% Butadien und 5 bis 10 Gew.-% Acrylnitril oder Styrol.

[0024] Vorzugsweise wird gemäß der Erfindung die Komponente ABS-s mit einem bekannten Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellt. Ihr Gummisubstrat beträgt ca. 50 bis 60%, bezogen auf ihr Gewicht, und die gepfropfte Phase ist dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der polymerisierten aromatischen Monovinyliden-Kohlenwasserstoffe zu den polymerisierten ungesättigten Nitrilen 70 bis 80/30 bis 20 und vorzugsweise 75 bis 78/25 bis 22 beträgt.

[0025] Im Emulsionspolymerisationsverfahren werden die Monomeren und das Gummi-Substrat in Wasser mittels geeigneter Emulgatoren wie Fettsäureseifen, Alkalimetall- oder Ammoniumseifen hochmolekularer Alkyl- oder Alkarylsulfate oder -sulfonate, langkettiger aliphatischer Amine usw. emulgiert. Emulgatoren, die sich als besonders vorteilhaft erwiesen haben, sind Natriumoleat, Natriumpalmitat, Natriumstearat und weitere Natriumseifen. Im Allgemeinen liegen der Emulgator in Mengen von ca. 1 bis 15 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile der Monomeren und das Wasser in Mengen von ca. 1 bis 4 Teilen pro Teil der Monomeren und sogar in größeren Verhältnissen vor, wenn eine größere Verdünnung erwünscht ist.

[0026] Gegebenenfalls kann ein wässriger Latex, der in der Emulsionspolymerisation des Gummi-Substrats gebildet wird, das wässrige Medium ergeben, in welches die Monomeren mit oder ohne zusätzliche Emulgatoren usw. eingebracht werden. Allerdings können der Gummi auch in den Monomeren gelöst und die Mischung emulgiert oder ein Latex davon getrennt zubereitet werden.

[0027] Verschiedene wasserlösliche freie Radikal-Polymerisationsinitiatoren werden in üblicher Weise zur Emulsionspolymerisation der Gummimonomeren verwendet, einschließlich üblicher Peroxi- und Perazo-Katalysatoren, und der entstandene Latex kann als das wässrige Medium verwendet werden, mit dem die Interpolymer-Monomeren vermischt werden. Auf diese Weise kann der Katalysator für die Gummi-Polymerisation ganz oder teilweise auch als Katalysator für die Pfropfpolymerisation fungieren. Allerdings können zusätzliche Katalysatoren zum Zeitpunkt der Pfropfpolymerisation zugegeben werden. Beispiele geeigneter Peroxi-Katalysatoren sind die Alkalimetallperoxide, -persulfate, -perborate, -peracetate und percarbonate sowie Wasserstoffperoxid. Gegebenenfalls kann der Katalysator aktiviert werden, um Redox-Systeme zu bilden. Außerdem kann es vorteilhaft sein, einen öllöslichen Katalysator wie die nachfolgend für Masseemulsionspolymerisationsverfahren genannten einzuschließen. Auch können weitere Katalysatoren zur Erzeugung freier Radikale, wie aktinische Strahlung, angewandt werden.

[0028] Kettenübertragungsmittel und weitere Polymerisationsmodifizierungsmittel können gegebenenfalls eingeschlossen werden, und es ist ganz allgemein von Vorteil, ein höheres Alkylmercaptan, wie t-Dodecylmercaptan, einzubringen, das sowohl das Promotor als auch als Regulator wirkt. Zusätzlich können Antioxidanzien und Stabilisierungsmittel wie alkylierte Phenole zugegeben werden.

[0029] Die Emulsionsmischung wird dann in einer Inert-Atmosphäre bei Temperaturen von 20 bis 100°C unter Rühren polymerisiert. Drücke von 1 bis 100 pounds per square inch können angewandt werden, und die Monomeren und/oder weiteren Katalysatoren können anteilsweise oder kontinuierlich über einen Teilabschnitt des

Reaktionszyklus zugegeben werden. Die Polymerisation wird fortgesetzt, bis im Wesentlichen alle, d.h. mehr als 90%, der Monomeren umgesetzt worden sind. Die verbliebenen Monomeren und weitere flüchtige Komponenten werden dann aus dem Latex abdestilliert, der dann entwässert und getrocknet wird.

[0030] Die Komponente ABS-1 der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wird vorzugsweise mit einem bekannten Masse- und bevorzugter mit dem kontinuierlichen Masse-Polymerisationsverfahren durchgeführt. Der Gummi in diesem Pfropfcopolymer ist vorzugsweise Butadien oder ein Butadien/Styrol-Copolymer (90/10, bezogen auf das Gewicht), und der Gummigehalt beträgt ca. 14 bis 20%, bezogen auf das Gewicht des Pfropfcopolymer. Die gepfropfte Phase ist dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der polymerisierten aromatischen Monovinyliden-Kohlenwasserstoffe zu den polymerisierten ungesättigten Nitrilen dann 70 bis 80/27 bis 20 und vorzugsweise 75 bis 78/25 bis 22 beträgt.

[0031] Im kontinuierlichen Massepolymerisationsverfahren wird das Gummi-Substrat anfänglich in den Monomeren gelöst, und die Lösung, der Initiator und jede weitere gegebenenfalls zuzufügende Komponente wie ein Lösungsmittel werden kontinuierlich in einen gerührten oder nicht gerührten Reaktor gegeben, der eine kontinuierliche Polymerisationszone ergibt, die die zu polymerisierende Mischung mit einer im Wesentlichen einheitlichen Zusammensetzung durchgängig enthält. Eine Vielzahl von Reaktoren kann in Reihe angewandt werden, wobei jeder kontinuierlich betrieben wird, und worin die Polymerisation bis zum erforderlichen Umsatz abläuft. Nach Fortschreiten der Polymerisation bis zum gewünschten Umsatzniveau wird das restliche Monomer aus dem Polymer abgezogen. Die Entlüftung, die die gleiche ist, unabhängig ob ein oder eine Reihe von Polymerisationsreaktoren angewandt werden, wird in herkömmlicher Weise in einer getrennten Vorrichtung wie in einem Wischfilm- oder Fallstrang-Entlüfter durchgeführt.

[0032] Typische Verfahren des Standes der Technik zur kontinuierlichen Herstellung von gepfropften Gummi-Produkten durch Massepolymerisation sind in den USsen 3,243,481, 3,337,750, 3,511,895 und 4,417,030 beschrieben, deren Inhalt durch Bezugnahme hierin aufgenommen ist.

[0033] Die Polymerisation kann durch einen Initiator zur Erzeugung freier Radikale, der die Pfropfung vorantreibt, initiiert werden und wird bei den entsprechenden Reaktionstemperaturen aktiviert. Geeignete Initiatoren umfassen die herkömmlichen, in den Monomeren löslichen Peroxi- und Perazo-Verbindungen. Beispielhafte Initiatoren sind t-Butylperoxineodecanoat, t-Butylperoxi-2-ethylhexanoat, 1-t-Butylazo-1-cyanocyclohexan, Di-t-butylperoxid, Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, Oleylperoxid, Toluylperoxid, Di-t-butylidiphenylphthalat, t-Butylperacetat, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylperoxidisopropylcarbonat, 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxi)hexan, 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxi)hexin-3, t-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, p-Methanhydroperoxid, Cyclopentanhydroperoxid, Diisopropylbenzolhydroperoxid, p-t-Butylcumolhydroperoxid, Pentanhydroperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid sowie Percarbonatverbindungen wie t-Butyl-2-ethylhexylmonoperoxycarbonat usw. sowie Mischungen davon.

[0034] Der Initiator ist im Allgemeinen mit 0,001 bis 1,0 und vorzugsweise in der Größenordnung von 0,005 bis 0,5 Gew.-% des polymerisierbaren Materials enthalten, abhängig von den Monomeren und dem gewünschten Polymerisationszyklus.

[0035] Oft ist es erwünscht, Molekulargewichtsregulatoren wie Mercaptane, Halogenide und Terpene in relativ kleinen Gewichtsprozentsätzen in der Größenordnung von 0,001 bis 1,0 Gew.-% des polymerisierbaren Materials einzubringen. Außerdem kann es erwünscht sein, relativ kleine Mengen an Antioxidanzien oder Stabilisiermitteln wie die herkömmlichen alkylierten Phenole einzuschließen. Alternativ davon, können diese während oder nach der Polymerisation zugegeben werden. Die Formulierung kann auch weitere Additive, wie Weichmacher, Schmiermittel, Färbemittel und nicht-reaktive vorgeformte Polymermaterialien enthalten, die geeignet oder darin dispergierbar sind.

[0036] Ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel können verwendet werden, um die Reaktionsmischung bis zu einem Punkt zu verdünnen, an welchem der Energiebedarf zum Rühren in den gerührten Reaktoren nicht zu groß wird. Einige oder alle derartigen Verdünnungsmittel können mit dem Gummi in die Monomerenlösung entweder als zugefügte Komponente oder mittels eines Gummi eingebracht werden, der bereits in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst ist. Das Verdünnungsmittel kann auch getrennt in den einen oder die mehreren der Reaktoren gegeben werden.

[0037] Die Verdünnungsmittel können flüssige aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, p-Cymol, Cumol oder Mischungen davon sein. Weitere organische Lösungsmittel wie gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Hexan, Cyclohexan, Cyclopentan und wei-

tere Lösungsmittel mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen, Ketone, z.B. Methylethylketon, Methylcyclopentan, Methylisobutylketon, Cyclohexan oder Methylpropylketon können verwendet werden. Methylethylketon ist bevorzugt.

[0038] Ein bevorzugtes kontinuierliches Masseverfahren zur getrennten Herstellung eines ungepfropften Matrix-Copolymer ist in US 3,813,369 offenbart, die durch Bezugnahme hierin aufgenommen ist. Zusammenfassend gesagt, werden die Monomeren kontinuierlich zu einer gut durchmischten Polymerisationsreaktionszone aus Flüssigkeits- und Dampfphasen gegeben. Die Flüssigkeitsphase enthält die Monomerenzusammensetzung als Lösungsmittel, worin Copolymer, das aus der Monomerenzusammensetzung gebildet wird, gelöst ist. Die Dampfphase über der Flüssigkeitsphase umfasst die Monomerenzusammensetzung. Flüssigkeit und Dampf werden kontinuierlich aus der Reaktionszone entfernt und durch Beaufschlagung im ungefähr gleichen Verhältnis wie demjenigen Verhältnis wieder aufgefüllt, mit welchem die Monomeren polymerisiert und abgezogen werden. Die abgezogene Dampfphase kann durch Rückflusskondensation wieder kondensiert und zur Reaktionszone als Teil der Monomerenzusammensetzung rückgeführt werden, mit der die Zone beaufschlagt wird. Die Mischung von abgezogenem Polymer und Monomer wird durch einen oder mehrere Entlüfter des obigen Typs geleitet, um das Polymer abzutrennen. Die heiße Schmelze kann dann in einer herkömmlichen Vorrichtung pelletiert werden, während das abgetrennte Monomer kondensiert und in die Reaktionszone rückgeführt wird. Kettenübertragungsmittel und flüssige Lösungsmittel, Initiatoren und weitere Additive des oben bezüglich des kontinuierlichen Masse-Pfropfpolymerisationsverfahrens beschriebenen Typs können kontinuierlich mit der Monomerenzusammensetzung oder getrennt in die Reaktionszone eingeleitet werden.

[0039] Die Durchschnittspartikelgröße des Gummi-Pfropfcopolymer, d.h. des Gummi-Substrats und seiner Pfropfcopolymer-Auflage bezieht sich auf den Durchschnitt von Partikeln mehrerer Größen in jeder Gummi-Pfropfcopolymerkomponente. Die Partikelgröße wird in einem Fotosedimentometer mit dem veröffentlichten Verfahren von M. J. Graves et al. "Size Analysis of Subsieve Powders Using a Centrifugal Photosedimentometer", British Chemical Engineering 9: 742-744 (1964), gemessen. Alternativ dazu, kann ein Elektronenmikroskop angewandt werden.

[0040] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann in herkömmlicher Weise mit Mitteln und Maßnahmen und mit den folgenden Verfahrensweisen hergestellt, zubereitet und verarbeitet werden, die dem Fachmann gut bekannt sind.

Beispiele

[0041] Zusammensetzungen, mit denen die Erfindung dargelegt wird, sind hergestellt worden, und deren Eigenschaften wurden bestimmt. In der unten dargestellten Tabelle sind die Bewertungsergebnisse zusammengefasst. Zur Herstellung der Zusammensetzung wurden die folgenden Komponenten verwendet:

Polycarbonat: ein Homopolycarbonat auf Basis von Bisphenol A mit einer Schmelzflussrate von ca. 11 g/10 min gemäß ASTM D-1238

ABS-1 (a): Ein Pfropfcopolymer, enthaltend 16% Butadien/Styrol (90/10 Gew.-%)-Gummi, mit dem Verhältnis von S/AN von 77/23 mit einer gewichtsdurchschnittlichen Partikelgröße von 0,64 µm

ABS-1 (b): Ein Pfropfcopolymer, enthaltend 16% Butadien/Styrol (90/10 Gew.-%)-Gummi mit dem Verhältnis von S/AN von 77/23 mit einer gewichtsdurchschnittlichen Partikelgröße von 0,35 µm

ABS-s: Ein Pfropfcopolymer, enthaltend 53% Butadien-Gummi, mit einem SAN-Verhältnis von 73/27 und einer gewichtsdurchschnittlichen Partikelgröße von 0,28 µm

SAN: Eine Copolymerphase mit einem Verhältnis von Styrol/Acrylnitril von 72,5/27,5

[0042] Die Vicat-Temperatur wurde gemäß ASTM 1525 bestimmt; Izod-Kerbschlagzähigkeit gemäß ASTM D 256; Multiaxiale Stoßfestigkeit gemäß ASTM D3763 (Testgeschwindigkeit = 6,7 m/s; Schlägermasse, ausgewählt zur Minimierung des Geschwindigkeitsverlusts beim Stoß). Duktilität: die Definition des duktilen Versagens für die unten in der Tabelle angegebenen Beispiele beruht auf dem General Motors Engineering-Standard GMP.ABS+PC.002. Beim multiaxialen Stoßtest wird ein Testspezimen angenommen, um ein duktilen Versagen aufzuweisen, wenn die Punktur des Testspezimen von Brüchen begleitet ist, die nicht mehr als 10 mm aus dem Zentrum des Stoßpunktes ausstrahlen. Das angegebene duktile Versagen bezeichnete die Prozente der Spezimen, die auf diese Weise versagt haben, aus 15 getesteten Spezimen.

[0043] Die Zusammensetzungen enthielten auch ein Formfreisetzungsmittel und ein Antioxidans in herkömmlichen Mengen, wobei diese im Zusammenhang der Erfindung nicht kritisch waren. Die Zusammensetzungen der Erfindung (dargestellt durch die Beispiele 2 und 4) sind mit einer entsprechenden Zusammensetzung der Beispiele 1, 3 und 5 verglichen, die, obwohl sie eine entsprechende Gummimenge enthalten und weitgehend identische oder bessere Vicat-Eigenschaften und Izod-Kerbschlagzähigkeit aufweisen, in charakteristischer

Weise spröder bei niedriger Temperatur als die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind.

Tabelle

	1 (Vergl.)	2	3 (Vergl.)	4	5 (Vergl.)
Polycarbonat	70	70	70	70	70
ABS-1(a)	30	27			
ABS-1(b)			30	27	
ABS-s		3		3	13
SAN					17
Gesamt-Gummi	4,8	5,91	4,8	5,91	6,89
Eigenschaften					
Vicat-Temp. (°C) 1 kg bei 120°C/h	144	144,9	144,2	144,3	145
Kerbschlagzähigkeit, Izod (ft-lb/in)					
1/8" bei 23°C	11,7	10,9	10,9	11	11,5
1/8" bei -30°C	5,3	7,1	5,7	7,8	9
multiaxiale Stoßfestigkeit bei -30°C C(J)					
(Emax)	50	56	52	51	46
(Efall)	55	60	56	56	48
spröde/duktile	9/6	1/14	10/5	2/13	10/0
duktiler Versagen, %	40	93	33	87	0

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formungszusammensetzung, bestehend aus einem Gemisch aus (i) 60 bis 80% Polycarbonatharz und (ii) 20 bis 40% einer Mischung aus mindestens 2 gepfropften Gummiprodukten, wobei die genannten Prozente auf das Gewicht des Gemisches bezogen sind, worin die Mischung enthält:

– eine Komponente von kleinem Modus, bestehend aus einem gepfropften Gummi, bestehend aus einem Substrat mit einer gewichtsdurchschnittlichen Partikelgröße von 0,15 bis 0,28 µm, das ein Butadien-Homopolymer oder ein Interpolymer aus 90 bis 95 Gew.-% Butadien und 5 bis 10 Gew.-% Acrylnitril oder Styrol ist, und aus einer gepfropften Phase, bestehend aus 60 bis 85 Gew.-% polymerisierten aromatischen Monovinyliden-Kohlenwasserstoffen und 15 bis 40 Gew.-% polymerisierten ungesättigten Nitrilen, und

– eine Komponente vom großen Modus, enthaltend einen gepfropften Gummi, bestehend aus einem Substrat mit einer gewichtsdurchschnittlichen Partikelgröße von 0,35 bis 0,65 µm, das ein Butadien-Homopolymer oder ein Interpolymer aus 90 bis 95 Gew.-% Butadien und 5 bis 10 Gew.-% Acrylnitril oder Styrol ist, und aus einer gepfropften Phase, bestehend aus 60 bis 85 Gew.-% polymerisierten aromatischen Monovinyliden-Kohlenwasserstoffen und 15 bis 40 Gew.-% polymerisierten ungesättigten Nitrilen,

wobei die genannte Mischung ferner **dadurch gekennzeichnet** ist, dass die genannte Komponente vom kleinen Modus und die genannte Komponente vom großen Modus im Gemisch in einem Gewichtsverhältnis von 3/27 bis 7,5/22,5 vorhanden sind.

2. Thermoplastische Formungszusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin das genannte Gemisch 65 bis 75% Polycarbonatharz und 25 bis 35% der genannten Mischung enthält.

3. Thermoplastische Formungszusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin der genannte Bereich 3/27 bis 5/25 beträgt.

4. Thermoplastische Formungszusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin die genannte Komponente

vom kleinen Modus das Produkt einer Emulsionspolymerisation ist.

5. Thermoplastische Formungszusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin die genannte Komponente vom großem Modus das Produkt einer Massepolymerisation ist.

6. Thermoplastische Formungszusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin die genannte Komponente vom großen Modus das Produkt einer kontinuierlichen Massepolymerisation ist.

7. Thermoplastische Formungszusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin die genannte Komponente vom kleinen Modus Gummi in einer Menge von 50 bis 60 Gew.-% enthält.

8. Thermoplastische Formungszusammensetzung gemäß Anspruch 7, worin die genannte Komponente vom kleinen Modus die gepfropfte Phase aus polymerisierten aromatischen Monovinyliden-Kohlenwasserstoffen und polymerisierten ungesättigten Nitrilen in einem Gewichtsverhältnis von 70 bis 80/30 bis 20 enthält.

9. Thermoplastische Formungszusammensetzung gemäß Anspruch 7, worin die genannte Komponente vom kleinen Modus die gepfropfte Phase aus polymerisierten aromatischen Monovinyliden-Kohlenwasserstoffen und polymerisierten ungesättigten Nitrilen in einem Gewichtsverhältnis von 75 bis 78/25 bis 22 enthält.

10. Thermoplastische Formungszusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin die die genannte Komponente vom großen Modus den Gummi in einer Menge von 14 bis 20 Gew.-% enthält.

11. Thermoplastische Formungszusammensetzung gemäß Anspruch 10, worin die genannte Komponente vom großen Modus die gepfropfte Phase aus polymerisierten aromatischen Monovinyliden-Kohlenwasserstoffen und polymerisierten ungesättigten Nitrilen in einem Gewichtsverhältnis von 70 bis 80/30 bis 20 enthält.

12. Thermoplastische Formungszusammensetzung gemäß Anspruch 10, worin die genannte Komponente vom großen Modus die gepfropfte Phase aus polymerisierten aromatischen Monovinyliden-Kohlenwasserstoffen und polymerisierten ungesättigten Nitrilen in einem Gewichtsverhältnis von 75 bis 78/25 bis 22 enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen