



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1955221 B

(45) 授权公告日 2010.05.26

(21) 申请号 200610142460.3

(22) 申请日 2006.10.25

(30) 优先权数据

102005050957.6 2005.10.25 DE

(73) 专利权人 朗盛德国有限责任公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 D·乔基米 M·比恩穆勒

J·恩德特纳 R·乌尔里希

P·帕斯格哈尔 S·克林根霍弗

J·P·乔舍克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 张轶东 李炳爱

(56) 对比文件

US 4880876 A, 1989.11.14, 权利要求书, 说明书第1栏第47行至第2栏第11行, 说明书第3栏第3行至第25行, 说明书第4栏第17行至第5栏第38行.

CN 1248991 A, 2000.03.29, 权利要求书, 说明书第3页第10行至第5页第2行, 说明书第5页第24行至第26行.

CN 1247551 A, 2000.03.15, 说明书第3页, 第9页第1,3段、第4段和倒数第2段, 第10页第1-2段.

审查员 赵长青

(51) Int. Cl.

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 33/06 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

B29C 45/26 (2006.01)

B29C 45/27 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

具有改善的流动性的基于热塑性聚酯的模制组合物

(57) 摘要

本发明涉及基于热塑性聚酯和基于至少一种共聚物的具有改善的流动性的模制组合物, 该共聚物由至少一种 α -烯烃和至少一种具有 1-4 个碳原子的脂族醇的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯构成, 该共聚物的 MFI 不小于 50g/10min, 本发明还涉及制备这些模制组合物的方法, 以及涉及这些模制组合物在生产用于电气、电子、电信、机动车或计算机工业、体育、家用、医学或娱乐行业的模制品中的用途。

1. 热塑性模制组合物,其包含
 - A) 99-10 重量份的至少一种热塑性聚酯,和
 - B) 3-9 重量份的至少一种共聚物,其由至少一种烯烃和至少一种具有 1-4 个碳原子的脂族醇的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯构成,所述共聚物 B) 的 MFI 为 80-900g/10min,并且少于 1.5%重量的共聚物 B) 由单体单元组成,所述的单体单元还含有选自环氧化物、酐、酰亚胺、氮杂环丙烷、呋喃、酸、胺、噁唑啉的反应性官能团。
2. 根据权利要求 1 的热塑性模制组合物,其特征在于所述的脂族醇包含 4 个碳原子。
3. 根据权利要求 1 或 2 的热塑性模制组合物,其特征在于所述组合物,除了包含 A) 和 B) 外,还包含一种或多种来自下面系列的组分
 - C) 0.001-70 重量份的至少一种填料或增强材料,
 - D) 0.001-50 重量份的至少一种阻燃添加剂,
 - E) 0.001-80 重量份的至少一种弹性体调节剂,
 - F) 0.001-80 重量份的聚碳酸酯,
 - G) 0.001-10 重量份的其它常规添加剂。
4. 制备根据权利要求 1-3 中任意一项的热塑性模制组合物的方法,其特征在于将所述重量比例的所述组分混合。
5. 可通过将根据权利要求 1-3 中任意一项的模制组合物注射模塑或挤出而获得的模制品或半成品。
6. 根据权利要求 1-3 中任意一项的模制组合物在薄壁技术中的用途。
7. 至少一种共聚物 B) 用于增强热塑性聚酯的流动性的用途,所述的共聚物 B) 由至少一种烯烃和至少一种具有 1-4 个碳原子的脂族醇的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯构成,所述共聚物 B) 的 MFI 为 80-900g/10min,并且少于 1.5%重量的共聚物 B) 由单体单元组成,所述的单体单元还含有选自环氧化物、酐、酰亚胺、氮杂环丙烷、呋喃、酸、胺、噁唑啉的反应性官能团。
8. 以注射模塑法通过流道系统将根据权利要求 1-3 中任意一项的模制组合物加入到至少 4 个模具中而获得的多加工体系。
9. 根据权利要求 5 的模制品或半成品或根据权利要求 8 的多加工体系在电气、电子、电信、机动车或计算机工业、体育、医学、家用或娱乐行业中的用途。

具有改善的流动性的基于热塑性聚酯的模制组合物

[0001] 本发明涉及基于热塑性聚酯和基于至少一种共聚物的模制组合物,该共聚物由至少一种 α -烯烃和至少一种具有 1-4 个碳原子的脂族醇的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯构成,该共聚物的 MFI(熔体流动指数)不小于 50g/10min,本发明还涉及制备这些模制组合物的方法,以及涉及这些模制组合物在制备用于电气、电子、电信、机动车或计算机工业、体育、医学或娱乐业的模制品中的用途。

[0002] 使人感兴趣的是,高流动热塑性组合物可用于各种注塑应用。例如,电气、电子和机动车业中的薄壁组分需要来自热塑性塑料组合物的低粘度,为的是允许以最小的注塑压力以及分别在合适的注塑成型机中采用最小的合模力将材料加入到模具中。这还适用于同时将物质加入到两个或多个注射模制组件中,通过在所谓的多腔刀具系统中的共用流道系统。而且,较短的循环时间可以经常使用低粘度的热塑性组合物来获得。良好的流动性对高填充的热塑性组合物来说也是特别非常重要的,例如,对于具有超过 40% 重量的玻璃纤维和 / 或矿物质含量的高填充的热塑性组合物来说。

[0003] 但是,虽然该热塑性组合物具有高的流动性,但是由此生产的实际组件受到严格的机械要求,因此,不能允许降低粘度而对机械性能造成任何显著的损害。确实,由于需生产的组件的结构,对机械性能如耐冲击性或外纤维应变的要求常常日益变得比标准的热塑性塑料更严格。

[0004] 有许多方法可以获得高流动性、低粘度的热塑性模制组合物。

[0005] 一种方法是使用具有极低分子量的作为热塑性模制组合物的基础聚合物的低粘度聚合树脂。然而,使用低分子量聚合物树脂通常与牺牲机械性能,特别是韧性相联系。此外,在现有的聚合工厂中制备低粘度聚合树脂通常需要复杂的介入,并伴随投资支出。

[0006] 另一种方法使用所谓的助流剂,也被称为流动活性剂或流动助剂或内部润滑剂,其可以作为添加剂被加入到聚合树脂中。

[0007] 这些助流剂在文献中是已知的,例如在 *Kunststoffe* 2000,90(9), p. 116-118 中,例如可以是多元醇的脂肪酸酯,或是来源于脂肪酸和胺的酰胺。然而,这些脂肪酸酯,例如四硬脂酸季戊四醇酯或二褐煤酸乙二醇酯,仅具有有限的与极性热塑性塑料,例如聚酰胺,聚对苯二甲酸亚烷基酯或聚碳酸酯的混溶性。它们在模具的表面处的浓度增加了,因此,它们也被用作模具释放助剂,特别是在相对高的浓度下,它们还可以从这些模具中迁移到正在加热-老化的表面上,并集中在表面处。例如,在带涂层的模具中,这可能导致有关与油漆或金属粘合的问题。

[0008] 作为一种表面活性助流剂的代替品,有可能使用与聚合物树脂相容的内部流动助剂。那些适用于此目的的实例是低分子量化合物或带分枝的、高度枝化的或树枝状聚合物,其极性类似于聚合树脂的极性。这些高度枝化的或树枝状的体系从文献中是已知的,例如,它们的基础可以是带分枝的聚酯、聚酰胺、聚酯酰胺、聚醚或聚胺,如 *Kunststoffe* 2001,91(10), pp. 179-190 或在 *Advances in Polymer Science* 1999, 143(Branched Polymers II), pp. 1-34 中所述。

[0009] EP 0 682 057 A1 描述了含氮的第一代 4 阶式树枝状聚合物:1,4-二氨基丁烷 [4]

丙胺 (N,N' - 四 (3- 氨基丙基) -1,4- 丁二胺) DAB(PA)₄ 用以降低尼龙 -6、尼龙 -6,6 和聚对苯二甲酸丁二醇酯中的粘度的用途。虽然使用 DAB(PA)₄ 来降低聚酰胺中的粘度事实上对所得模制组合物的耐冲击性没有影响 (差别 < 5%), 但是在 PBT 的情况中, 耐冲击性下降却超过了 15%。

[0010] WO-A 9827159 描述了通过使用由乙烯和丙烯酸酯构成的两种共聚物来改善玻璃纤维增强聚酯或聚碳酸酯的韧性, 其中一种共聚物带有活性环氧基或环氧乙烷功能团。模制组合物的流动性改善是本发明的一个目标, 但是与纯的聚酯体系相比, 由聚酯以及由乙烯和甲基丙烯酸酯组成的共聚物所组成的所述比较体系具有更高的熔体粘度。

[0011] JP 01247454 描述了具有低温韧性的聚酯与由乙烯和未反应的丙烯酸烷基酯构成的共聚物 (其 MFI 是 5.8g/10min (在 190°C 下, 2.16kg)) 的混合物以及聚酯与由乙烯和具有其它反应性基团的丙烯酸酯构成的共聚物。此申请的主题不是改善模制组合物的流动性。

[0012] EP-A 1191 067 (= US 6759480) 描述了通过一种混合物来改善热塑性塑料 (尤其是聚酰胺和聚对苯二甲酸丁二醇酯) 的耐冲击性, 该混合物由一种由乙烯和未反应的丙烯酸烷基酯组成的共聚物和一种由乙烯和具有其它反应性基团的丙烯酸酯构成的共聚物组成。没有讨论模制组合物的流动性。

[0013] EP-A 0 838 501 (= US 6 020 414) 描述了具有低温韧性的增强材料和聚酯与由乙烯和未反应的丙烯酸烷基酯构成的共聚物的混合物以及具有低温韧性的增强材料和聚酯与由乙烯和具有其它反应性基团的丙烯酸酯构成的共聚物的混合物。在该申请中的最佳实施方案是采用由乙烯和丙烯酸甲酯构成的共聚物而实现的。该申请的目的不是改善模制组合物的流动性。

[0014] WO-A 2 001 038 437 (AU 4 610 801A) 描述了由聚酯芯 - 壳橡胶物成的混合物以及由聚酯与由两种不同的共聚物构成的混合物, 所述两种不同的共聚物由乙烯与有和没有其它反应性基团的丙烯酸酯组成。所述模制组合物的韧性可以得到改善, 并且根据表 4 和表 9, 与纯的聚酯相比, 甚至由聚酯和所提及的其它组分之一构成的二元混合物的流动性也不比所使用的混合物的更好。由乙烯和丙烯酸 2- 乙基己基酯构成的所用的共聚物具有 2g/10min 的 MFI 值 (MFI = 熔体流动指数) (在 190°C 下, 2.16kg)。

[0015] 本发明的目标包括降低基于热塑性聚酯的缩聚物组合物的粘度, 通过用添加剂处理聚合物熔体, 在性能如耐冲击性、断裂时的拉伸应变和耐水解性方面, 当使用低粘度线性聚合物树脂时或当使用在文献中公开的添加剂时没有产生任何要接受出现的损失的需要。在刚性和极限抗拉强度方面, 基于热塑性聚酯的组合物应该没有可能与基于热塑性聚酯的并且没有用添加剂处理的缩聚物组合物有显著的差别, 以便可以毫无问题地用基于热塑性聚酯的塑料结构代替该材料。

[0016] 该目标的实现是由热塑性模制组合物来提供的, 该组合物包含

[0017] A) 99-10 重量份, 优选 98-30 重量份, 特别优选 97-60 重量份的至少一种热塑性聚酯, 优选聚对苯二甲酸亚烷基酯, 和

[0018] B) 1-20 重量份, 优选 2-15 重量份, 特别优选 3-9 重量份的至少一种共聚物, 其由至少一种烯烃, 优选一种 α - 烯烃和至少一种具有 1-4 个碳原子的脂族醇的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯构成, 共聚物 B) 的 MFI (熔体流动指数) 不小于 50g/10min, 优选是 80-900g/10min, 其因此由本发明所提供。

[0019] 为了本发明的目的,MFI(熔体流动指数)的测量或测定总是在 190℃在 2.16kg 的试验负载下进行。

[0020] 令人吃惊地是,现已发现,热塑性聚酯与 α -烯烃和 MFI 不小于 50g/10min 的含有 1-4 个碳原子的脂肪族醇的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯的共聚物的混合物将导致由此制得的本发明的模制组合物的熔体粘度降至理想值,并且这些有创造性的模制组合物,当与没有共聚物的模制组合物比较时,在性能如耐冲击性、外纤维应变、耐水解性、密度、表面质量和收缩性方面,没有表现出牺牲,而是表现出确实明显的改进。该模制组合物在薄壁技术中使用具有极好的适应性。

[0021] 根据本发明,所述的热塑性模制组合物包含作为组分 A) 的至少一种热塑性聚酯,优选半芳香族聚酯。

[0022] 根据本发明所使用的作为组分 A) 的热塑性聚酯,优选半芳香族的聚酯,选自聚对苯二甲酸亚烷基酯,优选选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸亚丙基酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯,特别优选聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯,尤其特别优选聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0023] 半芳香族聚酯是其分子不仅含有芳香族部分而且含有脂肪族部分的物质。

[0024] 为了本发明的目的,聚对苯二甲酸亚烷基酯是来源于芳香族二羧酸或来源于它们的反应性衍生物(例如二甲酯或酐)与脂肪族、环脂族或芳脂族二醇的反应产物或这些反应产物的混合物。

[0025] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯可以由对苯二甲酸(或其活性衍生物)和具有 2-10 个碳原子的脂肪族或环脂族二醇通过已知方法制备(Kunststoff-Handbuch[Plastics Handbook], Vol. VIII, pp. 695 et seq., Karl-Hanser-Verlag, Munich 1973)。

[0026] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯含有占所述的二羧酸至少 80mol%, 优选 90mol% 的对苯二甲酸基团和占所述的二醇组分至少 80mol%, 优选至少 90mol% 的乙二醇基团和/或 1,3-丙二醇基团和/或 1,4-丁二醇基团。

[0027] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯可以含有,除对苯二甲酸基团外,最高达 20mol% 的具有 8-14 个碳原子的其它芳香族二羧酸基团或具有 4-12 个碳原子的脂肪族二羧酸基团,例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、4,4'-联苯基二甲酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、环己烷二乙酸、环己烷二甲酸的基团。

[0028] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯可以分别含有,除亚乙基基团外,1,3-丙二醇基团和 1,4-丁二醇基团,最高达 20mol% 的具有 3-12 个碳原子的其它脂肪族二醇或具有 6-21 个碳原子的环脂族二醇,例如 1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、环己烷-1,4-二甲醇、3-甲基-2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇和 2,2,4-三甲基-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)丙烷的基团(DE-A 2407674(=US 4 035958)、DE-A 24 07 776、DE-A 27 15 932(=US 4 176 224))。

[0029] 所述的聚对苯二甲酸亚烷基酯可以通过混入相对少量的三元醇或四元醇或三元羧酸或四元羧酸而被枝化,例如如 DE-A 19 00 270(=US-A 3 692 744)中所述。优选的

枝化剂的实例是均苯三甲酸、偏苯三甲酸、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷和季戊四醇。

[0030] 基于所述的酸组分,优选使用不超过 1mol% 的枝化剂。

[0031] 特别优选仅从对苯二甲酸和从它的活性衍生物(例如其二烷基酯)与乙二醇和/或 1,3-丙二醇和/或 1,4-丁二醇(聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯)的聚对苯二甲酸亚烷基酯以及这些聚对苯二甲酸亚烷基酯的混合物。

[0032] 其它优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯是由至少两种上述的酸组分和/或至少两种上述的醇组分制得的共聚酯,特别优选的共聚酯是聚对苯二甲酸(乙二醇/1,4-丁二醇)酯。

[0033] 所述聚对苯二甲酸亚烷基酯的特性粘度通常为约 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ – $1.5\text{cm}^3/\text{g}$,优选为 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ – $1.3\text{cm}^3/\text{g}$,特别优选为 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ – $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,在每种情况下在苯酚/邻二氯苯(1:1 重量份)中在 25°C 下测定。

[0034] 本发明所使用的热塑性聚酯还可以与其它聚酯和/或与其它聚合物混合使用。

[0035] 常规的添加剂,例如脱模剂、稳定剂和/或助流剂可以以熔化物的形式与本发明所使用的聚酯混合,或可以被应用于它们的表面。

[0036] 本发明的组合物包含作为组分 B) 的共聚物,优选由至少一种烯烃(优选 α -烯烃)和至少一种含有 1-4 个碳原子的脂族醇的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯构成的无规共聚物,共聚物 B) 的 MFI 不小于 50g/10min,并且优选为 80–900g/10min. 在一种优选的实施方案中,小于 4% 重量,特别优选小于 1.5% 重量以及尤其特别优选 0% 重量的共聚物 B) 由单体单元组成,所述的单体单元还含有反应性官能团(选自环氧化物、氧杂环丁烷、酐、酰亚胺、氮杂环丙烷、呋喃、酸、胺、噁唑啉)。

[0037] 合适的烯烃,优选作为共聚物 B) 的组分的 α -烯烃,优选具有 2–10 个碳原子并且可以是未取代的或被一个或多个脂肪族、环脂族或芳香族基团所取代。

[0038] 优选的烯烃选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、3-甲基-1-戊烯。特别优选的烯烃是乙烯和丙烯,并且乙烯是尤其特别优选的。

[0039] 所述烯烃的混合物也是合适的。

[0040] 在另一种优选的实施方案中,共聚物 B) 的其它反应性官能团(选自环氧化物、氧杂环丁烷、酐、酰亚胺、氮杂环丙烷、呋喃、酸、胺、噁唑啉)专一性地通过烯烃被引入到共聚物 B) 中。

[0041] 在共聚物 B) 中,烯烃的含量为 50–95% 重量,优选为 61–93% 重量。

[0042] 此外,除烯烃外,进一步通过第二组分来限定共聚物 B)。合适的第二组分是丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯,其烷基是由 1–4 个碳原子形成的。

[0043] 例如,甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯的烷基任选选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基,甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯的烷基尤其特别优选具有 4 个碳原子并且包括正丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基。特别优选的是丙烯酸正丁酯。

[0044] 甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯的烷基优选选自乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基。

[0045] 根据本发明,特别优选其中所述烯烃与丙烯酸丁酯特别是丙烯酸正丁酯共聚合的共聚物 B)。

[0046] 所述的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的混合物同样是合适的。在共聚物 B) 中,优选使用占丙烯酸和甲基丙烯酸酯的总量的超过 50% 重量,特别优选超过 90% 重量以及尤其特

别优选 100% 重量的丙烯酸丁酯。

[0047] 在另一种优选的实施方案中,共聚物 B) 的其它反应性官能团(选自环氧化物、氧杂环丁烷、酐、酰亚胺、氮杂环丙烷、呋喃、酸、胺、噁唑啉)专一性地通过丙烯酸或甲基丙烯酸酯被引入到共聚物 B) 中。

[0048] 在共聚物 B) 中的丙烯酸或甲基丙烯酸酯的含量优选为 5-50% 重量,特别优选为 7-39% 重量。

[0049] 合适的共聚物 B) 的特点不仅在于它们的构成而且在于它们的低分子量。

[0050] 因此,适于本发明的模制组合物的共聚物 B) 只是其 MFI 值,在 190℃ 和 2.16kg 负载下测量时,至少为 50g/10min,优选为 80-900g/10min 的那些。

[0051] 组分 B) 的合适共聚物的实例可以选自由 Atofina (Arkema, 自 2004 年 10 月) 提供的物质,商标为 Lotryl[®],这通常被用作热熔粘接剂。

[0052] 在一种优选的实施方案中,除了包含组分 A) 和 B) 外,本发明的热塑性模制组合物还可以包含来自系列 C)、D)、E)、F) 或 G) 中的一种或多种组分。

[0053] 在这种类型的一种优选的实施方案中,除了包含组分 A) 和 B) 外,所述的热塑性模制组合物还可以包含,

[0054] C) 0.001-70 重量份,优选 5-50 重量份,特别优选 9-47 重量份的填料和 / 或增强材料。

[0055] 然而,该物质还可以包含由两种或多种不同填料和 / 或增强材料组成的混合物,例如基于滑石粉、云母、硅酸盐、石英、二氧化钛、硅灰石、高岭土、无定形硅石、碳酸镁、白垩、长石、硫酸钡、玻璃珠和 / 或纤维填料和 / 或基于碳纤维和 / 或玻璃纤维的增强材料。优选使用基于滑石粉、云母、硅酸盐、石英、二氧化钛、硅灰石、高岭土、无定形硅石、碳酸镁、白垩、长石、硫酸钡和 / 或玻璃纤维的矿物颗粒状填料。根据本发明,特别优选使用基于滑石粉、硅灰石、高岭土和 / 或玻璃纤维的矿物颗粒状填料。

[0056] 特别是对于在尺寸稳定性方面要求备向同性以及要求高的热尺寸稳定性的应用,例如在汽车应用中用于外部车身零件,优选使用矿物填料,特别是滑石粉、硅灰石或高岭土。

[0057] 其它特别优选的还有使用针状矿物填料作为组分 C)。根据本发明,针状矿物填料是具有显著的针状特征的矿物填料。可以提及的一个实例是针状硅灰石。该物质的长度:直径比优选是 2 : 1-35 : 1,特别优选是 3 : 1-19 : 1,最优选是 4 : 1-12 : 1。本发明的针状矿物质的平均颗粒尺寸优选小于 20μm,特别优选小于 15μm,尤其特别优选小于 10μm,使用 CILAS GRANULOMETER 进行测定。

[0058] 如上所述,如果合适的话,所述的填料和 / 或增强材料可以是已经进行了表面改性的,例如使用偶联剂或偶联剂体系,例如,基于硅烷的偶联剂体系进行表面改性。然而,所述的预处理不是必需的。特别是当使用玻璃纤维时,聚合物分散液、成膜剂、枝化剂和 / 或玻璃纤维加工助剂还可以被加入到硅烷中。

[0059] 本发明所使用的玻璃纤维特别优选那些纤维直径通常为 7-18μm,优选为 9-15μm,以连的续细丝纤维的形式或以切碎或研磨的玻璃纤维的形式加入。所述的纤维可以被装有合适大小的体系,并具有偶联剂或偶联剂体系,例如基于硅烷的偶联剂体系。

[0060] 用于预处理的基于硅烷的熟悉的偶联剂例如是通式 (I) 的硅烷化合物

[0061] (I) $(X-(CH_2)_q)_k-Si-(O-C_rH_{2r+1})_{4-k}$

[0062] 其中所述的取代基如下所示：

[0063] $X:MH_2-, HO-, H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown H \diagup \end{array} C-$,

[0064] $q: 2-10$ 的整数, 优选 3-4,

[0065] $r: 1-5$ 的整数, 优选 1-2,

[0066] $k: 1-3$ 的整数, 优选 1.

[0067] 优选的偶联剂是硅烷化合物, 其选自氨基丙基三甲氧基硅烷、氨基丁基三甲氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基丁基三乙氧基硅烷、以及含有缩水甘油基作为取代基 X 的相应硅烷。

[0068] 基于所述的矿物填料, 用于填料的表面涂层的该硅烷化合物的通常用量是 0.05-2% 重量, 优选 0.25-1.5% 重量, 特别优选 0.5-1% 重量。

[0069] 加工得到模制组合物或制品的结果是, 在该模制组合物或模制品中的颗粒状填料的 d97 或 d50 值可以小于最初使用的填料。加工的结果是得到模制组合物或模制品, 其中在该模制组合物或模制品中的玻璃纤维长度分布可以短于最初使用的材料的长度分布。

[0070] 在一种可供选择的优选实施方案中, 除了组分 A) 和 B) 和 / 或 C) 外, 所述的热塑性模制组合物还可以包含,

[0071] D) 0.001-50 重量份, 优选 9-35 重量份的至少一种阻燃剂。

[0072] 可以在组分 D) 中使用的阻燃剂是市场上可买到的含有协同剂的有机卤素化合物或单个的混合物的形式的市场上可买到的有机氮化合物或者是有机 / 无机磷化合物。还可能使用无机阻燃剂添加剂如氢氧化镁或 Ca Mg 碳酸盐水合物 (例如 DE-A 4 236 122 (= CA 2 109 024 A1))。还可能使用脂肪族或芳香族的磺酸盐。可以提及的含卤素 (特别是溴化化合物和氯化化合物) 化合物的实例是: 亚乙基 -1,2- 双四溴邻苯二甲酰亚胺、环氧化的四溴双酚 A 树脂、四溴双酚 A 寡聚碳酸酯、四氯双酚 A 寡聚碳酸酯、五溴聚丙烯酸酯、溴化聚苯乙烯和十溴二苯基醚。合适的有机磷化合物的实例是根据 WO-A 98/17720 (= US 6 538 024) 的磷化合物, 例如磷酸三苯基酯 (TPP)、间苯二酚二 (磷酸二苯基酯) (RDP) 以及由其衍生的低聚物, 以及双酚 A 二 (磷酸二苯基酯) (BDP) 以及由其衍生的低聚物, 有机和无机磷酸衍生物及其盐, 有机和无机次磷酸衍生物及其盐 (特别是二烷基亚磷酸金属盐), 例如三 [二烷基亚磷酸] 铝或二 [二烷基亚磷酸] 锌以及红磷、亚磷酸盐、次磷酸盐、氧化磷、磷腈、三聚氰胺焦磷酸盐及其这些的混合物。可以使用的氮化合物是来自尿囊素衍生物、三聚氰酸衍生物、双氰胺衍生物、甘脲衍生物、胍衍生物、铵衍生物和三聚氰胺衍生物的那些, 优选尿囊素、苯并三聚氰胺、甘脲、三聚氰胺、三聚氰胺的缩合物, 例如蜜勒胺、蜜白胺或 melom, 这种类型的更高缩合程度的化合物以及三聚氰胺与酸的加合物, 例如与三聚氰酸的加合物 (三聚氰胺氰尿酸盐)、与磷酸的加合物 (三聚氰胺磷酸盐) 或与缩合的磷酸的加合物 (例如三聚氰胺多磷酸盐)。合适的协同剂的实例是锑化合物, 特别是三氧化锑、偏锑酸钠和五氧化二锑, 锌化合物, 例如硼酸锌、氧化锌、磷酸锌和硫化锌, 锡化合物, 例如锡酸锡和硼酸锡, 以及镁化合物, 例如氧化镁、碳酸镁和硼酸镁。被称为碳化剂的材料还可以被加入到阻燃剂中, 实例是酚醛树脂、聚碳酸酯、聚苯醚、聚酰亚胺、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚和聚醚酮、防漏剂如四氟乙烯聚合物。

[0073] 在另一种可供选择的优选实施方案中,除组分 A) 和 B) 和 / 或 C) 和 / 或 D 外,所述的热塑性模制组合物还可以包含,

[0074] E) 0.001-80 重量份,优选 2-40 重量份,特别优选 4-19 重量份的至少一种弹性体调节剂.

[0075] 被用作组分 E) 的弹性体调节剂包含一种或多种下面的接枝聚合物

[0076] E. 15-95% 重量,优选 30-90% 重量的至少一种乙烯基单体

[0077] E. 295-5% 重量,优选 70-10% 重量的一种或多种接枝基质,其玻璃化转变温度 $< 10^{\circ}\text{C}$,优选 $< 0^{\circ}\text{C}$,特别优选 $< -20^{\circ}\text{C}$,

[0078] 接枝基质 E. 2 的中值颗粒尺寸 (d_{50} 值) 通常为 $0.05-10\ \mu\text{m}$,优选为 $0.1-5\ \mu\text{m}$,特别优选为 $0.2-1\ \mu\text{m}$.

[0079] 单体 E. 1 优选是由下面物质组成的混合物

[0080] E. 1.1 50-99% 重量的乙烯基芳香族化合物和 / 或环取代的乙烯基芳香族化合物 (例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、p-氯代苯乙烯) 和 / 或 (C_1-C_8) -甲基丙烯酸烷基酯 (例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯) 和

[0081] E. 1.2 1-50% 重量的乙烯基氰化物 (不饱和腈,例如丙烯腈和甲基丙烯腈) 和 / 或 (C_1-C_8) -(甲基)丙烯酸烷基酯 (例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯) 和 / 或不饱和羧酸的衍生物 (例如酸酐和亚胺) (例如马来酐和 N-苯基马来酰亚胺).

[0082] 优选的单体 E. 1.1 选自单体苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯中的至少一种,以及优选的单体 E. 1.2 选自单体丙烯腈、马来酸酐和甲基丙烯酸甲酯中的至少一种.

[0083] 特别优选的单体是 E. 1.1 苯乙烯和 E. 1.2 丙烯腈.

[0084] 在弹性体调节剂 E) 中使用的用于接枝聚合物的合适接枝基质 E. 2 的实例是二烯橡胶、EP(D)M 橡胶,即基于乙烯 / 丙烯以及 (如果合适的话) 二烯烃的橡胶、丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、硅酮橡胶、氯丁橡胶和乙烯-醋酸乙烯酯橡胶.

[0085] 优选的接枝基质 E. 2 是二烯橡胶 (例如基于丁二烯、异戊二烯等) 或二烯橡胶的混合物,或是二烯橡胶的共聚物或它们的混合物与其它可共聚单体的共聚物 (例如根据 E. 1.1 和 E. 1.2),条件是组分 E. 2 的玻璃化转变温度 $< 10^{\circ}\text{C}$,优选 $< 0^{\circ}\text{C}$,特别优选 $< -10^{\circ}\text{C}$.

[0086] 纯的聚丁二烯橡胶作为接枝基质 E. 2 是特别优选的.

[0087] 特别优选的聚合物 E) 的实例是 ABS 聚合物 (乳液、本体和悬浮液 ABS),例如描述在 DE-A 2 035 390 (= US-A 3 644 574) 或在 DE-A 2248 242 (= GB-A 1 409 275) 中或在 Ullmann, **Enzyklopädie** der Technischen Chemie [Encyclopaedia of Industrial Chemistry], Vol. 19 (1980), pp. 280- 中. 接枝基质 E. 2 的含胶量至少为 30% 重量,优选至少为 40% 重量 (在甲苯中测量).

[0088] 所述的弹性体调节剂或接枝共聚物 E) 通过自由基聚合制备,例如通过乳液、悬浮液、溶液或本体聚合,优选通过乳液或本体聚合.

[0089] 其它特别合适的接枝橡胶是 ABS 聚合物,其通过氧化还原引发使用由有机过氧化氢和抗坏血酸组成的引发剂体系根据 US-A 4 937 285 进行制备.

[0090] 因为众所周知,在接枝反应期间,接枝单体不必全部接枝于所述的接枝基质上,产品 (其在接枝基质存在下通过接枝单体 (共) 聚合获得并且随后在后处理期间制得) 也是

本发明的接枝聚合物 E.

[0091] 合适的丙烯酸酯橡胶基于接枝基质 E. 2, 后者优选是由丙烯酸烷基酯, 如果合适的话, 与至多占 E. 2 的 40% 重量的其它可聚合的烯属不饱和单体组成的聚合物. 在这些当中, 优选的可聚合丙烯酸酯是 C_1-C_8 -烷基酯, 例如甲基、乙基、丁基、正辛基和 2-乙基己基酯; 卤代烷基酯, 优选卤代 $-C_1-C_8$ -烷基酯, 例如丙烯酸氯乙基酯, 以及这些单体的混合物。

[0092] 对于交联, 具有一个以上可聚合双键的单体可以发生共聚合. 交联用单体的优选例子是具有 3-8 个碳原子的不饱和单羧酸和具有 3-12 个碳原子的不饱和一元醇或具有 2-4 个 OH 基团并且具有 2-20 个碳原子的饱和多元醇的酯, 例如, 二甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸烯丙基酯; 多不饱和杂环化合物, 例如氰尿酸三乙烯基酯和氰尿酸三烯丙基酯; 多官能团的乙烯基化合物, 例如二乙烯基苯和三乙烯基苯; 以及磷酸三烯丙基酯和邻苯二甲酸二烯丙基酯。

[0093] 优选的交联用单体是甲基丙烯酸烯丙基酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯和具有至少 3 个烯属不饱和基团的杂环化合物。

[0094] 特别优选的交联用单体是环状单体氰尿酸三烯丙基酯、异氰尿酸三烯丙基酯、三丙烯酸基六氢-均三嗪、三烯丙基苯. 基于接枝基质 E. 2, 该交联用单体的数量优选是 0.02-5% 重量, 特别是 0.05-2% 重量。

[0095] 在具有至少 3 个烯属不饱和基团的环状交联用单体的情况中, 将含量限于低于 1% 重量的接枝基质 E. 2 是有利的。

[0096] 优选的“其它”可聚合的、烯属不饱和单体(如果合适的话, 其可以与丙烯酸酯一起用于制备接枝基质 E. 2) 的实例是丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酰胺、乙烯基 C_1-C_6 -烷基醚、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯. 优选作为接枝基质 E. 2 的丙烯酸酯橡胶是乳液聚合物, 其凝胶含量至少是 60% 重量。

[0097] 根据 E. 2, 其它合适的接枝基质是具有接枝活性位点的硅酮橡胶, 如 DE-A 3 704 657 (= US 4 859 740)、DE-A 3 704 655 (US 4 861 831)、DE-A 3 631 540 (US 4 806 593) 和 DE-A 3 631 539 (US 4 812 515) 中所述。

[0098] 除基于接枝聚合物的弹性体调节剂外, 还可以使用作为组分 E) 的不是基于接枝聚合物但具有玻璃转化温度 $< 10^\circ\text{C}$, 优选 $< 0^\circ\text{C}$, 特别优选 $< -20^\circ\text{C}$ 的弹性体调节剂. 在这些当中, 这些例如可以是具有嵌段共聚物结构的弹性体. 在这些当中, 这些例如可以是经历热塑性熔融的弹性体. 在此所提及的优选材料例如是 EPM 橡胶、EPDM 橡胶和 / 或 SEBS 橡胶。

[0099] 在另一种可供选择的优选实施方案中, 除组分 A) 和 B) 和 / 或 C) 和 / 或 D) 和 / 或 E) 外, 所述的热塑性模制组合物还可以包含,

[0100] F) 0.001-80 重量份, 优选 10-70 重量份, 特别优选 20-60 重量份的聚碳酸酯。

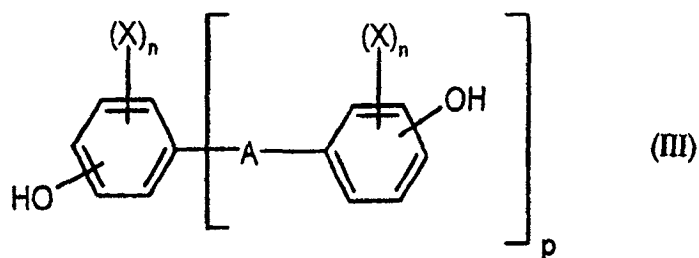
[0101] 优选的聚碳酸酯是基于通式 (II) 的双酚的那些均聚碳酸酯和共聚碳酸酯,

[0102] HO-Z-OH (II)

[0103] 其中 Z 是具有 6-30 个碳原子并且含有一个或多个芳族基团的二价有机基团。

[0104] 式 (III) 的双酚是优选的

[0105]

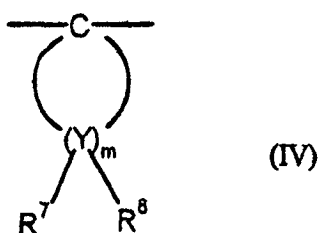


[0106] 其中

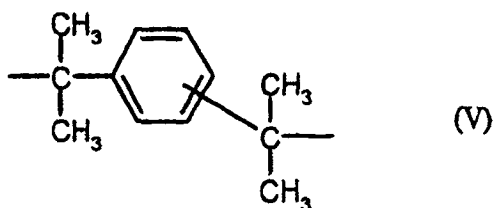
[0107] A 是单键、C1-C5-亚烷基、C2-C5-次烷基、C5-C6-环亚烷基、-CO-、-S-、-SO2- 或 C6-C12-亚芳基,在该亚芳基上可以稠合其它芳香环,如果合适的话,该其它芳香环含有杂原子,

[0108] 或 A 是式 (IV 或 (V) 的基团

[0109]



[0110]



[0111] 其中

[0112] X 在每种情况下是 C₁-C₁₂-烷基 (优选甲基) 或卤素 (优选氯和 / 或溴),

[0113] n 在每种情况下彼此独立地是 0、1 或 2,

[0114] p 是 1 或 0,

[0115] R⁷ 和 R⁸, 对于每个 Y 是可单个地选择的, 并且彼此独立地, 是氢或 C₁-C₆-烷基, 优选氢、甲基或乙基,

[0116] Y 是碳, 和

[0117] m 是 4-7 的整数, 优选 4 或 5, 条件是在至少一个 Y 原子上, R⁷ 和 R⁸ 同时是烷基.

[0118] 通式 (II) 的双酚的实例是下列的双酚: 二羟基联苯、二(羟基苯基)烷烃、二(羟基苯基)环烷烃、茚满双酚、二(羟基苯基)硫、二(羟基苯基)醚、二(羟基苯基)酮、二(羟基苯基)砜、二(羟基苯基)亚砜和 α, α'-二(羟基苯基)二异丙基苯.

[0119] 通式 (II) 的双酚的其它实例是所述双酚的衍生物, 例如在所述双酚的芳环上可通过烷基化或卤化获得的那些.

[0120] 特别地, 通式 (II) 的双酚的实例是下列化合物: 氢醌、间苯二酚、4,4'-二羟基联苯、二(4-羟基苯基)硫、二(4-羟基苯基)砜、二(3,5-二甲基-4-羟基苯基)甲烷、二(3,5-二甲基-4-羟基苯基)砜、1,1-二(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-间/对-二异丙基苯、1,1-二(4-羟基苯基)-1-苯乙烷、1,1-二(3,5-二甲基-4-羟基苯基)环己烷、1,

1-二(4-羟基苯基)-3-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)-4-甲基环己烷、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、2,2-二(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷、2,2-二(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-二(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-二-(4-羟基苯基)丙烷(即双酚A)、2,2-二(3-氯-4-羟基苯基)丙烷、2,2-二(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷、2,4-二(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、2,4-二(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、 α , α' -二(4-羟基苯基)-邻-二异丙基苯、 α , α' -二(4-羟基苯基)-间-二异丙基苯(即双酚M)、 α , α' -二(4-羟基苯基)-对-二异丙基苯和茚满双酚。

[0121] 本发明特别优选作为组分F)使用的聚碳酸酯是基于双酚A的均聚碳酸酯、基于1,1-二(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷的均聚碳酸酯和基于双酚A和1,1-二(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷两种单体的共聚碳酸酯。

[0122] 通式(II)的双酚可以通过已知方法制备,例如由相应的苯酚和酮制备。

[0123] 所述的双酚及其制备方法例如描述在专题文章H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volume 9, pp. 77-98, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964 中。

[0124] 1,1-二(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷及其制备例如描述在US-A 4 982 014 中。

[0125] 茚满双酚例如可以由异丙烯基苯酚或其衍生物或由异丙烯基苯酚的二聚体或其衍生物在Friedel-Craft 催化剂存在下在有机溶剂中制备。

[0126] 聚碳酸酯可以通过已知方法制备。制备聚碳酸酯的合适方法的实例是由双酚使用光气通过界面法制备,或者由双酚使用光气通过均相法制备(被称为吡啶法),或由双酚使用碳酸酯通过熔融酯交换法制备。这些制备方法例如描述在H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volume 9, pp. 31-76, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964 中。

[0127] 在制备聚碳酸酯的过程中,优选使用杂质含量极低的原材料和助剂。特别地,在通过熔融酯交换法制备过程中,希望所使用的双酚和所使用的碳酸衍生物具有最小含量的碱金属离子和碱土金属离子。这些纯的原料例如可通过碳酸衍生物如碳酸酯和双酚的重结晶、洗涤或蒸馏处理获得。

[0128] 本发明的合适的聚碳酸酯的重均摩尔质量(M_w),其例如可以通过超离心机法或通过散光测定法进行测定,优选是10 000-200 000g/mol。它们的重均摩尔质量特别优选是12 000-80 000g/mol,尤其特别优选20 000-35 000g/mol。

[0129] 例如,以已知方式通过适量链终止剂,可以调节本发明的聚碳酸酯的平均摩尔量。所述的链终止剂可以单独使用或者以各种链终止剂的混合物的形式使用。

[0130] 合适的链终止剂是单酚或单羧酸。合适的单酚的实例是苯酚、对-氯苯酚、对-叔丁基苯酚、枯基苯酚或2,4,6-三溴苯酚,以及长链烷基苯酚,例如4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚或单烷基苯酚,在烷基取代基中具有总共8-20个碳原子的二烷基苯酚,例如3,5-二-叔丁基苯酚、对-叔辛基苯酚、对-十二烷基苯酚、2-(3,5-二甲基庚基)苯酚或4-(3,5-二甲基庚基)苯酚。适合的单羧酸的例子是苯甲酸、烷基苯甲酸和卤代苯甲酸。

[0131] 优选的链终止剂是苯酚、对-叔丁基苯酚、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚和枯基

苯酚。

[0132] 在每种情况中,基于全部的双酚,链终止剂的数量优选是 0.25-10mol%。

[0133] 在本发明中使用的聚碳酸酯可以以已知方式分枝,特别优选地通过掺入官能度是 3 或更高的枝化剂分枝。合适的枝化剂的实例是具有 3 或以上个酚基或具有 3 个或以上羧基的那些。

[0134] 合适的枝化剂的实例是间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚-2-烯、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚烷、1,3,5-三(4-羟基苯基)苯、1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷、三(4-羟基苯基)甲苯、2,2-二[4,4-二(4-羟基苯基)环己基]丙烷、2,4-二(4-羟基苯基异丙基)苯酚、2,6-二(2-羟基-5'-甲基苄基)-4-甲基苯酚、2-(4-羟基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)丙烷、六(4-(4-羟基苯基异丙基)苯基)对苯二甲酸酯、四(4-羟基苯基)甲烷、四(4-(4-羟基苯基异丙基)苯氧基)甲烷和 1,4-二(4',4''-二羟基三苯基甲基)苯,以及 2,4-二羟基苯甲酸、均苯三甲酸、氰尿酸氯、3,3-二(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2,3-吡啶满、三甲磺酰基三氯化物和 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三(4-羟基苯基)-1,3,5-三异丙基苯。

[0135] 优选的枝化剂是 1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷和 3,3-二(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶。

[0136] 基于所使用的双酚的摩尔数,所使用的任何枝化剂的数量优选是 0.05mol%-2mol%。

[0137] 例如,如果所述的聚碳酸酯通过界面法制备,所述的枝化剂可以作为初始进料与双酚和链终止剂一起在含水碱性相中使用,或者可以溶于有机溶剂中与碳酸衍生物一起加入。在酯交换法的情况中,所述的枝化剂优选与二羟基芳族化合物或双酚一起计量。

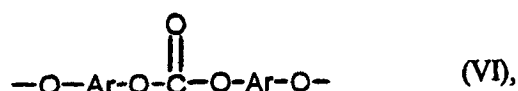
[0138] 在通过熔融酯化法制备聚碳酸酯期间,所使用的催化剂优选是文献中已知的膦鎓盐和铵盐。

[0139] 也可以使用共聚碳酸酯。对本发明来说,共聚碳酸酯特别是聚二有机硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物,其重均摩尔质量(M_w)优选是 10000-200 000g/mol,特别优选是 20 000-80 000g/mol(在事先通过光散射测量或超离心法校准后通过凝胶色谱法测定)。在聚二有机硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物中,芳香族碳酸酯结构单元的含量优选是 75-97.5 重量份,特别优选是 85-97 重量份。在聚二有机硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物中,聚二有机硅氧烷结构单元的含量优选是 25-2.5 重量份,特别优选是 15-3 重量份。所述的聚二有机硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物例如可以由聚二有机硅氧烷制备,所述的聚二有机硅氧烷含有 α, ω -二羟基芳氧基端基,它们的平均聚合度优选为 $P_n = 5-100$,特别优选 $P_n = 20-80$ 。

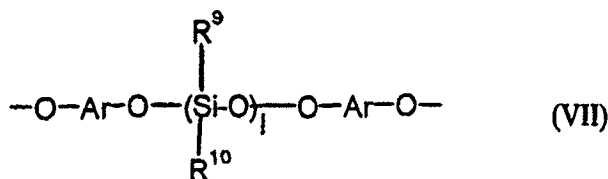
[0140] 所述的聚二有机硅氧烷-聚碳酸酯嵌段聚合物还可以是一种由具有常规无聚硅氧烷的、热塑性聚碳酸酯的聚二有机硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物组成的混合物,在此混合物中,聚二有机硅氧烷结构单元的总含量优选是 2.5-25 重量份。

[0141] 这些聚二有机硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物的特征在于,它们的聚合物链一方面含有芳香族碳酸酯结构单元(VI)和另一方面含有包含芳氧基端基的聚二有机硅氧烷(VII),

[0142]



[0143]



[0144] 其中

[0145] Ar 是相同或不同的双官能芳基,和

[0146] R^9 和 R^{10} 是相同的或不同的并且是线性烷基、支链烷基、链烯基、卤代线性烷基、卤代支链烷基、芳基或卤代芳基,优选甲基,和

[0147] 1 是平均聚合度,其优选是 5-100,特别优选是 20-80.

[0148] 在上述式 (VII) 中,烷基优选是 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -烷基,在上述式 (VII) 中,链烯基优选是 $\text{C}_2\text{--C}_6$ -链烯基;在上述式 (VI) 或 (VII) 中,芳基优选是 $\text{C}_6\text{--C}_{14}$ -芳基. 在上述式中,卤代的是指部分或全部氯化、溴化或氟化的.

[0149] 烷基、链烯基、芳基、卤代烷基和卤代芳基的实例是甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基、乙烯基、苯基、萘基、氯甲基、全氟丁基、全氟辛基和氯苯基.

[0150] 这些聚二有机硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物和它们的制备是现有技术,例如描述在 US-A 3 189 662 中.

[0151] 例如,优选的聚二有机硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物可以通过使含有 α , ω -二羟基芳氧基端基的聚二有机硅氧烷与其它双酚一起反应来制备,如果合适的话,还使用常规量的枝化剂,例如,通过界面法(例如描述在 H. Schnell, " Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volume 9, pp. 31-76, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964 中). 含 α , ω -二羟基芳氧基端基并被用作该合成的起始物质的聚二有机硅氧烷的及它们的制备是现有技术,并且例如描述在 US-A 3 419 634 中.

[0152] 常规的添加剂,例如脱模剂、稳定剂和/或流动剂可以与聚碳酸酯一起被混合到熔融体中或施加于该表面. 在此阶段,在与本发明的模制组合物的其它组分混合之前,所使用的聚碳酸酯优选包含脱模剂.

[0153] 在另一种可供选择的优选实施方案中,除组分 A) 和 B) 和/或 C) 和/或 D 和/或 E) 和/或 F 外,所述的热塑性模制组合物还可以包含,

[0154] G) 0.001-10 重量份,优选 0.05-5 重量份,特别优选 0.1-3.5 重量份的其它常规添加剂.

[0155] 组分 G) 的常规添加剂的实例是稳定剂(例如紫外线稳定剂、热稳定剂、 γ -射线稳定剂)、抗静电剂、助流剂、脱模剂、其它防火添加剂、乳化剂、成核剂、增塑剂、润滑剂、染料、颜料和用于增加电导率的添加剂. 所提及的添加剂和其它合适的添加剂例如描述在 **Gächter**, Miller, Kunststoff-Additive[Plastics Additives], 3rd Edition, Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1989 and in Plastics Additives Handbook, 5th Edition, Hanser-Verlag, Munich, 2001 中. 该添加剂可以单独使用或以混合物的形式使用,或以母料的形式使用.

[0156] 可以使用的稳定剂的实例是有机磷化合物、亚磷酸酯、位阻酚、氢醌、芳香族仲胺，例如二苯胺、取代的间苯二酚、水杨酸酯、苯并三唑和二苯甲酮，以及这些基团的各种取代的代表物及其混合物。

[0157] 可以使用的颜料的实例是二氧化钛、硫化锌、深蓝色、氧化铁、炭黑、酞菁、喹吖啶酮、苯胺黑和蒽醌。

[0158] 可以使用的成核剂的实例是苯基亚膦酸钠或苯基亚膦酸钙、氧化铝、二氧化硅，以及优选滑石。

[0159] 可以使用的润滑剂和脱模剂的实例是酯蜡、pentaerytritol tetrastearate (PETS)、长链脂肪酸（例如硬脂酸或山芋酸）、其盐（例如硬脂酸钙或硬脂酸锌），以及酰胺衍生物（例如 ethylenebisstearyl amide）或褐煤蜡（由具有 28-32 个碳原子的链长的直链、饱和和羧酸组成的混合物）。可以使用的增塑剂的实例是邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二苄酯、邻苯二甲酸丁基苄酯、烃油、N-(正丁基)苯磺酰胺。

[0160] 所使用的组分 G) 还可以是，优选聚乙烯和 / 或聚丙烯。低分子量的聚乙烯蜡和低分子量的聚丙烯蜡是特别优选的。

[0161] 可以加入以增加电导率的添加剂是炭黑、导电性黑、碳细纤维、纳米级石墨纤维和纳米级碳纤维、石墨、导电聚合物、金属纤维以及用于增加电导率的其它常规添加剂。可以优选使用的纳米级纤维是那些被称为“单层碳纳米管”或“多层碳纳米管”（例如来自 Hyperion Catalysis）。

[0162] 根据本发明，所述组分的下列组合是优选的

[0163] AB ; A, B, C ; A, B, D ; A, B, E ; A, B, F ; A, B, G ; A, B, C, D ; A, B, C, E ; A, B, C, F ; A, B, C, G ;

[0164] A, B, D, E ; A, B, D, F ; A, B, D, G ; A, B, E, F ; A, B, E, G ; A, B, F, G ; A, B, C, D, E ; A, B, C, D, F ;

[0165] A, B, C, D, G ; A, B, C, E, F ; A, B, C, E, G ; A, B, C, F, G ; A, B, E, F, G ; A, B, D, E, F ; A, B, D, E, G ; A, B, D, F, G ; A, B, C, D, E, F ; A, B, C, D, E, G ; A, B, D, E, F, G ; A, B, C, E, F, G ; A, B, C, D, F, G ; A, B, C, D, E, F, G.

[0166] 然而，本发明还提供一种制备本发明的热塑性模制组合物方法。这通过已知方法通过混合所述组分而实现。组分的混合通过将合适重量比的各组分混合而发生。组分的混合优选在 220-330°C 下通过将各组分合并、混合、捏和、挤出或翻滚在一起而进行。将各个组分预混合是有利的。此外，直接由在室温下（优选 0-40°C）制得的并且由预混合组分和 / 或各个组分组成的物理混合物（干混和）制备模制品或半成品是有利的。

[0167] 此外，本发明提供将要由本发明的模制组合物制得的模制品，该模制品组合物包含

[0168] A) 99-10 重量份，优选 98-30 重量份，特别优选 97-60 重量份的至少一种热塑性聚酯，优选聚对苯二甲酸亚烷基酯，和

[0169] B) 1-20 重量份，优选 2-15 重量份，特别优选 3-9 重量份的至少一种共聚物，其由至少一种烯烃（优选 α -烯烃）和至少一种具有 1-4 个碳原子的脂族醇的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯构成，共聚物 B) 的 MFI（在 190°C 和 2.16kg 下测得；DIN EN ISO 1133）不小于 50g/10min，并且优选是 80-900g/10min。

[0170] 与现有技术相应的模制组合物相比,本发明的模制组合物表现出下列令人惊奇的优点:

[0171] - 明显改善的流动性,特别是在与热塑性塑料加工相关的剪切速率下;

[0172] - 改善的韧性;

[0173] - 改善的外纤维应变,特别是在水解后;

[0174] - 更低的密度;

[0175] - 收缩率减少;

[0176] - 改善的耐水解性;

[0177] - 改善的模具表面质量.

[0178] 本发明的模制组合物可以通过常规方法加工,例如通过注射模塑法或挤出法加工而得到模制品或半成品. 半成品的实例是薄片和片材. 通过注射模塑法加工是特别优选的.

[0179] 由本发明的热塑性模制组合物制得的模制品或半成品可以是小型或大型零部件,例如可以被用于机动车、电气、电子、电信、信息技术或计算机工业、家用、体育、医学或娱乐行业中. 特别地,本发明的模制组合物可用于需要高熔融流动性的应用中. 这些应用的一个实例是所谓的薄壁技术,其中由模制组合物制得的模具的壁厚小于 2.5mm,优选小于 2.0mm,特别优选小于 1.5mm,以及最优选小于 1.0mm. 这些应用的另一个实例是周期减少,例如通过降低加工温度. 另一个应用实例是通过所谓的多加工工具体系来加工模制组合物,其中在注射模塑法中,材料通过流道系统被加入到至少 4 个模具,优选至少 8 个模具,特别优选至少 12 个模具,最优选至少 16 个模具中.

实施例:

[0180] 组分 A:线性聚对苯二甲酸亚乙基酯 (Pocan® B 1300, 从 Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen, Germany 处通过市场上可买到的产品), 其特性粘度约为 $0.93 \text{ cm}^3/\text{g}$ (在苯酚: 1,2-二氯苯 = 1 : 1 中在 25°C 下测量)

[0181] 组分 B:由乙烯和丙烯酸正丁酯构成的共聚物,其中乙烯含量为 70-74% 重量以及 MFI 为 175 (Lotryl® 28 BA 175, 来自 Atofina Deutschland, Dusseldorf) (Arkema GmbH 自从 2004 年 10 月) [CAS No. 25750-84-9]

[0182] 组分 C:采用含硅烷化合物上浆的玻璃纤维,直径为 $10 \mu\text{m}$ (CS7967, 由 Lanxess N. V., Antwerp, Belgium 处通过市场上可买到的产品)

[0183] 组分 G:

[0184] 下列在热塑性聚酯中使用的熟悉组分被用作其它添加剂:

[0185] 成核剂:0.01-0.59% 重量的滑石 [CAS No. 14807-96-6].

[0186] 热稳定剂:0.01-0.59% 重量的基于亚磷酸苯基酯的常规稳定剂.

[0187] 脱模剂:0.1-0.68% 重量的市场上可买到的脂肪酸酯.

[0188] 每一种其它添加剂 (组分 G) 的性质和数量在比较实施例和本发明的实施例中是相同的,具体地说使用 $G = 0.7\%$.

[0189] 将基于 PBT 的组合物在 ZSK 32 (Werner and Pfleiderer) 双螺杆挤压机中在 270-275°C 的熔融温度下混合,得到模制组合物,接着将熔融体排放到水浴中,然后制粒.

[0190] 将下表中所列的测试样品在 Arburg 320-210-500 注塑成型机中在约 260℃ 的熔融温度下和在约 80℃ 的模具温度下进行注模：

[0191] -80×10×4mm³ 测试样品（根据 ISO 178）

[0192] -根据 ISO 294-4, 60×60×2mm³ 斑点用于收缩率测定

[0193] 注射压力是在门附近所施加的内模压力以便填充模腔。在应力作为时间的函数的曲线中，在模具填充和压缩阶段之间存在一个特征性的拐点，并且可以通过过程数据俘获进行测定。在平坦样品（80×10×4mm³）的注射模塑期间，对比较实施例和本发明的实施例进行测定。

[0194] 除粘度测量外，全部测试都是在上述测试样品上进行。

[0195] 根据 DIN/EN/ISO 178 进行弯曲试验以测定挠曲模量、抗弯强度和纤维应变。

[0196] 耐冲击性：根据 ISO 1801U 的悬梁臂式冲击试验法，在室温下和在 -30℃ 下进行。

[0197] 收缩率：为了测定收缩特性，将尺寸为 60mm×60mm×2mm 的标准化片（ISO 294-4）进行注模。通过随后的测定，根据模压收缩和后收缩测定纵向收缩和横向收缩。模压收缩和后收缩一起得到总收缩率。

[0198] 密度测定是在测试样品上根据漂浮法根据 DIN EN ISO 1183-1 进行测定的。

[0199] 熔体粘度是根据 DIN 54811/ISO 11443 在所述的剪切速率和温度下，使用 Gttfert 的 Viscorobo 94.00 仪，将颗粒在 120℃ 下在真空干燥机中干燥 4 小时后进行测定的。

[0200] 水解：

[0201] 为了测定耐水解性，将由本发明的模制组合物制得的测试样品在 100℃ 和 100% 湿度下储存在蒸气消毒器中。在水解 5 天和 10 天后，测定耐冲击性并进行弯曲试验。

[0202] 表面：尺寸为 60mm×60mm×2mm 的测试样品被用于表面鉴定和视觉表面评价。用于判断的决定性标准是有光泽的、平滑的、有色的和有均匀的表面结构。

[0203] 表

[0204]

		比较	本发明的实施例
组分 A	[%]	69.3	64.3
组分 B	[%]	-	5.0
组分 C	[%]	30.0	30.0
组分 G	[%]	0.7	0.7
注射压力	[bar]	207	179
熔体粘度 (260℃, 1000s ⁻¹)	[Pas]	208	153

		比较	本发明的 实施例
熔体粘度 (260℃, 1500s ⁻¹)	[Pas]	176	125
熔体粘度 (280℃, 1000s ⁻¹)	[Pas]	127	107
熔体粘度 (280℃, 1500s ⁻¹)	[Pas]	109	89
耐悬梁臂式冲击性 (ISO180/1U, RT)	[kJ/m ²]	55	58
水解 5 天后的耐悬梁臂式冲击性 (ISO180/1U, RT)	[kJ/m ²]	25	37
水解 10 天后的耐悬梁臂式冲击性 (ISO180/1U, RT)	[kJ/m ²]	15	28
耐悬梁臂式冲击性 (ISO180/1U, -30℃)	[kJ/m ²]	56	70
总收缩率 (1h/150℃)	[%]		
纵向的		0.48	0.45
横向的		1.30	1.09
挠曲试验			
挠曲强度	[MPa]	217	196
挠曲强度的外纤维应变	[%]	3.4	3.4
挠曲模量	[MPa]	9016	8316
水解 5 天后的挠曲试验			
挠曲强度	[MPa]	158	169
挠曲强度的外纤维应变	[%]	2.2	2.6
挠曲模量	[MPa]	8676	8055
水解 10 天后的挠曲试验			
挠曲强度	[MPa]	121	138
挠曲强度的外纤维应变	[%]	1.7	2.0
挠曲模量	[MPa]	8374	8005
密度	[g/cm ³]	1.53	1.49

		比较	本发明的 实施例
表面品质		好	非常好