



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102066482 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 19

(21) 申请号 200980122641. 1

(22) 申请日 2009. 06. 04

(30) 优先权数据

102008028571. 4 2008. 06. 16 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 12. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/003982 2009. 06. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/152955 DE 2009. 12. 23

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 A·费尔德曼 A·赛德尔 E·温茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 温宏艳 林森

(51) Int. Cl.

C08L 25/12(2006. 01)

C08L 51/08(2006. 01)

C08L 69/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1228799 A, 1999. 09. 15, 说明书第3页第3行-第5页第2行, 第7页第1行-第8页第3行, 第10页第10行-第12页第11行, 第14页第28行-第16页最后1行, 表1实施例V2.

CN 1110695 A, 1995. 10. 25, 说明书第2页第2行-第13页第9行.

CN 1110695 A, 1995. 10. 25, 说明书第2页第2行-第13页第9行.

审查员 赵金玲

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

抗冲击改性聚碳酸酯组合物

(57) 摘要

本发明涉及抗老化、耐冲击改性聚碳酸酯组合物及模塑配混料,其包含A)60~86wt%(以组分A+B+C之和为基准计)芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯,B)4~12wt%(以组分A+B+C之和为基准计)接枝聚合物,其具有B.110~50wt%(以接枝聚合物B为基准计)至少一种乙烯基单体的壳,和B.290~50wt%(以接枝聚合物B为基准计)由硅酮-丙烯酸酯-复合橡胶构成的接枝基础,C)10~30wt%(以组分A+B+C之和为基准计)基于乙烯基单体的聚合物或共聚物,以及D)0~20重量份聚合物添加剂,其中组分B和C以B:C的重量份之比介于1:1.3~1:3.5的范围存在,且其中组合物不含无机填料,其特征在于,改进的多轴低温延展性与流动性之间的平衡、优良的染色性能和高热尺寸稳定性。

1. 一种组合物,其由下列组分组成:

A) 60 ~ 86 重量份,以组分 A + B + C 之和为基准计,芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯,

B) 4 ~ 12 重量份,以组分 A + B + C 之和为基准计,接枝聚合物,其包含

B.1 10 ~ 50 wt.%,以接枝聚合物 B 为基准计,至少一种乙烯基单体的壳,以及

B.2 90 ~ 50 wt.%,以接枝聚合物 B 为基准计,硅酮-丙烯酸酯-复合橡胶的接枝基础,其中所述硅酮-丙烯酸酯-复合橡胶包含硅橡胶与丙烯酸酯橡胶的互穿网络,

C) 10 ~ 30 重量份,以组分 A + B + C 之和为基准计,基于乙烯基单体的聚合物或共聚物,以及

D) 0 ~ 20 重量份的至少一种聚合物添加剂,以组分 A + B + C 之和为基准计,

其中组分 B 和 C 以 B:C 的重量份之比介于 1:1.3 ~ 1:3.5 的范围存在,且其中组合物不含无机填料,

和其中所述聚碳酸酯用二酚来制备,所述二酚选自氢醌、二羟基联苯酚、双(羟苯基)-C₁-C₅-链烷烃,双-(羟苯基)-C₅-C₆-环烷烃,双-(羟苯基)醚,双-(羟苯基)亚砷,双-(羟苯基)酮,双-(羟苯基)-砷以及 α , α -双-(羟苯基)-二异丙基苯以及它们在环上溴化和 / 或在环上氯化的衍生物,和

其中本申请中所有重量份数据均经过规格化,以致组合物中组分 A + B + C 的重量份之和等于 100,

并且其中所述组合物在多轴标枪穿入试验中在 -10℃ 未见破碎性断裂,在 260℃ 和 1000 s⁻¹ 的剪切速率下具有最大 250 Pas 的熔体粘度,和具有至少 125℃ 的 Vicat B120 耐热畸变温度,

其中所述组合物包含,作为组分 D 的至少一种聚合物添加剂,其选自耐焰剂、防火增效剂、防滴剂、润滑剂和脱模剂,成核剂、稳定剂、抗静电剂、着色剂和颜料。

2. 权利要求 1 的组合物,其中所述双-(羟苯基)-C₅-C₆-环烷烃是 1,1-双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷。

3. 权利要求 1 的组合物,其包含:

A) 70 ~ 80 重量份,以组分 A + B + C 之和为基准计,芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯,

B) 6 ~ 10 重量份,以组分 A + B + C 之和为基准计,接枝聚合物,

C) 14 ~ 20 重量份,以组分 A + B + C 之和为基准计,基于乙烯基单体的聚合物或共聚物,以及

D) 0.2 ~ 5 重量份,以组分 A + B + C 之和为基准计,聚合物添加剂,

其中组分 B 和 C 以 B:C 的重量份比例介于 1:1.6 ~ 1:2.7 的范围存在。

4. 权利要求 1 至 3 中任一项的组合物,其包含,作为接枝基础 B.2) 的一种复合橡胶,后者包含 10 ~ 70 wt.% 硅橡胶和 90 ~ 30 wt.% 丙烯酸丁酯橡胶,这里给出的重量百分数每种工况中以接枝基础 B.2 为基准计。

5. 权利要求 4 的组合物,其包含,作为接枝基础 B.2) 的一种复合橡胶,后者包含 20 ~ 60 wt.% 硅橡胶和 80 ~ 40 wt.% 丙烯酸丁酯橡胶,这里给出的重量百分数每种工况中以接枝基础 B.2 为基准计。

6. 权利要求 1 ~ 5 的组合物,其包含,作为组分 A 的芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯,其具有 22,000 ~ 32,000 g/mol 的重均分子量 M_w , 按照例如,通过 GPC、超离心或光散射测定法测定。

7. 权利要求 6 的组合物,其包含,作为组分 A 的芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯,其具有 24,000 ~ 28,000 g/mol 的重均分子量。

8. 权利要求 1 ~ 7 的组合物,其包含,作为接枝基础 B. 2 的一种具有接枝活性部位的硅酮丙烯酸酯 - 复合橡胶,其中硅橡胶和丙烯酸酯橡胶在复合橡胶内互穿,以致它们彼此基本上无法分开。

9. 权利要求 1 ~ 8 的组合物,其包含,作为接枝壳 B. 1 的甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯与丙烯腈的混合物。

10. 权利要求 1 ~ 9 的组合物,其包含,作为组分 C 的含有以下成分的 (共) 聚合物:

C. 1 50 ~ 99 重量份乙烯基芳族化合物和 / 或环上取代的乙烯基芳族化合物和 / 或 (甲基) 丙烯酸 - (C₁-C₈) - 烷基酯, 以及

C. 2 1 ~ 50 重量份乙烯基氰化物和 / 或 (甲基) 丙烯酸 - (C₁-C₈) - 烷基酯, 和 / 或不饱和羧酸和 / 或不饱和羧酸的酸酐及不饱和羧酸的酰亚胺。

11. 权利要求 10 的组合物,其包含,作为组分 C 的一种 C. 1 苯乙烯与 C. 2 丙烯腈的共聚物。

12. 权利要求 10 的组合物,其包含作为组分 C 的聚甲基丙烯酸甲酯或包含至少 70 重量份,以组分 C 为基准计,甲基丙烯酸甲酯和最高达 30 重量份,以组分 C 为基准计,至少一种选自苯乙烯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯和丙烯酸乙酯的共聚单体的乙烯基共聚物。

13. 权利要求 1 ~ 12 的组合物用于制备模塑件的用途。

14. 模塑件,其包含权利要求 1 ~ 12 的组合物。

抗冲击改性聚碳酸酯组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及不老化 (alterungsstabile)、抗冲击改性聚碳酸酯组合物, 以及以改善的多轴低温强度与流动性间的平衡、优良的可染性及高抗热畸变为特征的模塑配混料。

背景技术

[0002] 包含聚碳酸酯、基于橡胶弹性、不老化接枝基础与乙烯基芳族共聚物的接枝聚合物的组合物, 原则上是公知的。

[0003] 例如, DE-A 4434965 就公开了这样的组合物, 它具有低温强度、刚性与流动性之间改善的平衡, 并且包含聚碳酸酯 (A)、具有特定粒度的橡胶弹性接枝基础的接枝聚合物 (B) 和热塑性乙烯基芳族 (共) 聚合物 (C), 其中对用量比例 B:C 有限制。在该申请中, 未公开将硅酮-丙烯酸酯-复合橡胶作为橡胶弹性接枝基础。

[0004] EP-A 0537014 公开了具有改善低温强度的组合物, 它包含热塑性树脂, 如聚碳酸酯、乙烯基聚合物或其混合物, 以及抗冲击改性数量的基于聚有机硅氧烷 / 聚乙烯基基础的特定多相接枝聚合物。没有公开包含聚碳酸酯、乙烯基聚合物和接枝聚合物, 且其中乙烯基聚合物与接枝聚合物以特定用量比例使用的组合物。

[0005] EP-A 0486853 公开了通过使用颜料而具有改善可染性的组合物, 它包含基于聚有机硅氧烷-聚(甲基)丙烯酸烷基酯混炼胶的特定接枝聚合物, 以及任选的进一步的热塑性塑料诸如例如聚碳酸酯。

[0006] EP-A 0430134 公开了具有优异冲击强度、表面硬度和表面质量的组合物, 它包含聚碳酸酯和特定聚有机硅氧烷接枝聚合物, 后者基于作为其接枝基础的复合橡胶, 其包含 1 ~ 10 wt. % 聚有机硅氧烷橡胶和 99 ~ 90 wt. % 聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶, 二者以不可分形式存在。文中公开了, 该组合物另外还可包含基于乙烯基单体的均聚物或共聚物。该申请中未提及当 3 种组分按特定混合比使用时在性能方面能达到的具体优点。

[0007] EP-A 0307963 公开了具有优良耐化学侵蚀、耐天候老化和耐热性能, 以及冲击强度, 包含聚碳酸酯、基于硅酮-丙烯酸丁酯-复合橡胶基础的接枝聚合物以及乙烯基共聚物的组合物。然而, 所公开的组合物表现出接枝聚合物含量与乙烯基共聚物含量之间不利的比例。此种组合物要染成深色和鲜艳颜色则要求高用量的颜料, 这将导致组合物的机械性能的恶化。

[0008] EP-A 1334153 公开了具有改善耐热老化稳定性、高表面质量和优良加工性的组合物, 其包含聚碳酸酯、基于硅酮丙烯酸酯-复合橡胶的接枝聚合物、乙烯基共聚物和无机填料(玻璃纤维)。这样的组合物的强度不足以满足许多应用领域——特别是在低温时的强度要求。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供以多轴低温强度与熔体可流动性之间改善的平衡、以优良的可染性及高抗热畸变为特征的不老化聚碳酸酯组合物和-模塑配混料。

[0010] 本发明的一个具体目的是提供一种不老化聚碳酸酯组合物，它甚至能染成深且鲜艳的颜色，用于未喷漆汽车内部元件以及汽车车身零件，在有关应用的延展性试验中低至 -10°C 都未见破碎性断裂，具有最大 250 Pas 的熔体粘度，在 260°C 和 1000 s^{-1} 的剪切速率的条件下测定，和具有至少 125°C 的耐热畸变能力，按 Vicat B120 测定。

[0011] 现已惊奇地发现，具有所要求的性能谱的组合物，其包含：

[0012] A) 60 ~ 86 重量份，优选 65 ~ 80 重量份，特别优选 70 ~ 80 重量份（以组分 A + B + C 之和为基准计）芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯，

[0013] B) 4 ~ 12 重量份，优选 5 ~ 10 重量份，特别优选 6 ~ 10 重量份（以组分 A + B + C 之和为基准计）接枝聚合物，其包含：

[0014] B.1 10 ~ 50 wt. %，优选 20 ~ 40 wt. %（每种情况以接枝聚合物 B 为基准计）至少一种乙烯基单体的壳，以及

[0015] B.2 90 ~ 50 wt. %，优选 80 ~ 60 wt. %（每种情况以接枝聚合物 B 为基准计）一种或多种由硅酮 - 丙烯酸酯 - 复合橡胶构成的接枝基础，

[0016] C) 10 ~ 30 重量份，优选 12 ~ 25 重量份，特别优选 14 ~ 20 重量份（以组分 A + B + C 之和为基准计）基于乙烯基单体的聚合物或共聚物，以及

[0017] D) 0 ~ 20 重量份，优选 0.1 ~ 10 重量份，特别优选 0.2 ~ 5 重量份（以组分 A + B + C 之和为基准计）聚合物添加剂，

[0018] 其中组分 B 与 C 以 B:C 的重量份之比在 1:1.3 ~ 1:3.5，优选在 1:1.5 ~ 1:3.0，特别优选在 1:1.6 ~ 1:2.7 的范围存在，

[0019] 其中组合物不含无机填料，并且

[0020] 其中本申请中所有重量份数据均经过规格化 (normiert)，以致组合物中组分 A + B + C 的重量份之和等于 100。

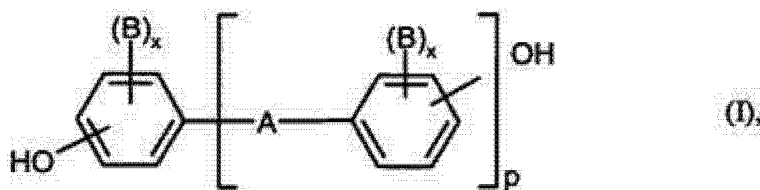
[0021] 组分 A

[0022] 按照本发明适合作组分 A 的芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯在文献中是公知的或者可按文献中公知的方法制备（关于芳族聚碳酸酯的制备参见，例如，Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 和 DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396；关于芳族聚酯碳酸酯的制备参见，例如，DE-A 3 077 934）。

[0023] 芳族聚碳酸酯的制备可以，例如通过二酚与碳酸酐，优选光气，和 / 或与芳族二羧酸二酐，优选苯二羧酸二酐之间的反应，按照界面法制备，任选地使用链终止剂，如一元酚，并任选地使用三官能或多于三官能的支化剂，例如三酚或四酚。按照熔融聚合方法通过二酚与，例如，碳酸二苯酯之间的反应来制备也是可能的。

[0024] 用于制备芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选是通式 (I) 的那些

[0025]

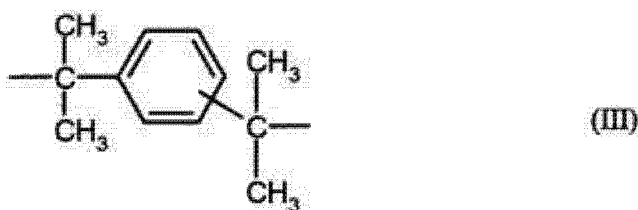


[0026] 其中

[0027] A 是单键, $C_1\sim C_5$ -亚烷基, $C_2\sim C_5$ -同位亚烷基 (Alkyliden), $C_5\sim C_6$ -同位亚环烷基 (cycloalkyliden), $-O-$, $-SO-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO_2-$, $C_6\sim C_{12}$ -亚芳基, 其上可耦合上另一些任选地含有杂原子的芳环,

[0028] 或者通式 (II) 或 (III) 的残基

[0029]



[0030] B 每种情况下是 $C_1\sim C_{12}$ -烷基, 优选甲基、卤素, 优选氯和 / 或溴,

[0031] x 每种情况下彼此独立地是 0, 1 或 2,

[0032] p 是 1 或 0, 并且

[0033] R^5 和 R^6 对于每个 X^1 而言可单独选择, 并且彼此独立地是氢或 $C_1\sim C_6$ -烷基, 优选氢, 甲基或乙基,

[0034] X^1 是碳并且

[0035] m 是 4 ~ 7 的整数, 优选 4 或 5, 条件是, 在至少一个原子 X^1 上, R^5 和 R^6 同时是烷基。

[0036] 优选的二酚是氢醌、间苯二酚、二羟基联苯酚、双(羟苯基)- C_1-C_5 -链烷烃, 双-(羟苯基)- C_5-C_6 -环烷烃, 双-(羟苯基)醚, 双-(羟苯基)亚砷, 双-(羟苯基)酮, 双-(羟苯基)-砷以及 α, α -双-(羟苯基)-二异丙基苯以及它们在环上溴化和 / 或在环上氯化的衍生物。

[0037] 特别优选的二酚是 4,4'-二羟基联苯, 双酚 A, 2,4-双(4-羟苯基)-2-甲基丁烷, 1,1-双-(4-羟苯基)-环己烷, 1,1-双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷, 4,4'-二羟基二苯基硫醚, 4,4'-二羟基二苯基砷以及它们的二-和四-溴化或氯化衍生物, 诸如例如, 2,2-双(3-氯-4-羟苯基)-丙烷, 2,2-双-(3,5-二氯-4-羟苯基)-丙烷或 2,2-双-(3,5-二溴-4-羟苯基)-丙烷。2,2-双-(4-羟苯基)-丙烷(双酚 A) 是特别优选的。

[0038] 二酚可单独使用或者作为任意混合物的形式使用。二酚是文献中公知的或者可按照文献中公知的方法制备。

[0039] 适合制备热塑性芳族聚碳酸酯的链终止剂例如是苯酚、对氯苯酚、对叔丁基酚或 2,4,6-三溴苯酚, 但还有长链烷基酚, 例如, 4-[2-(2,4,4-三甲基戊基)]-酚, 4-(1,3-四甲基丁基)-酚, 按照 DE-A 2 842 005, 或烷基取代基中具有总共 8 ~ 20 个碳原子的单

烷基酚或二烷基酚,例如,3,5-二叔丁基酚、对异辛基酚、对叔辛基酚、对十二烷基酚和2-(3,5-二甲基庚基)-酚和4-(3,5-二甲基庚基)-酚。所使用的链终止剂的用量一般介于0.5 mol%~10 mol%,以特定工况中使用的二酚的摩尔数之和为基准计。

[0040] 热塑性芳族聚酯碳酸酯可按照公知的方式支化,和甚至优选通过结合进0.05~2.0 mol%,以使用的二酚之和为基准计,三官能或多于三官能的化合物,例如,具有3或更多个酚基团的那些,实现支化。

[0041] 均聚碳酸酯和共聚碳酸酯都适合。为制备本发明组分A的共聚碳酸酯,也可以使用1~25 wt.%,优选2.5~25 wt.%,以所用二酚总量为基准计,具有羟基芳基氧基端基的聚二有机硅氧烷。这些化合物是公知的(US 3 419 634)并可按照文献中公知的方法制备。含聚二有机硅氧烷的共聚碳酸酯的制备描述在DE-A 3 334 782中。

[0042] 优选的聚碳酸酯是,除了双酚A-均聚碳酸酯之外,还有双酚A与最高达15 mol%,以二酚的摩尔数之和为基准计,除上面提到的优选或特别优选的那些以外的二酚,特别是2,2-双(3,5-二溴-4-羟苯基)-丙烷的共聚碳酸酯。

[0043] 用于制备芳族聚酯碳酸酯的芳族二羧酸二酰卤优选是间苯二甲酸、对苯二甲酸、二苯基醚4,4'-二羧酸和萘-2,6-二甲酸的二酸二酰氯。

[0044] 特别优选的是,间苯二甲酸和对苯二甲酸的二酸二酰氯以比例介于1:20至20:1之间的混合物。

[0045] 在聚酯碳酸酯的制备中,还另外地使用碳酸酐,优选光气作为双官能酸衍生物。

[0046] 适合制备芳族聚酯碳酸酯的链终止剂,除了已经提到的一元酚之外,还有它们的氯碳酸酯以及芳族单羧酸的酰氯,其上可任选地取代上C₁~C₂₂-烷基基团或卤素原子,以及脂族C₂~C₂₂-单羧酸酰氯。

[0047] 链终止剂的用量在每种工况中为0.1~10 mol%,以,在酚链终止剂的工况中的二酚摩尔数为基准计,而在单羧酸酰氯链终止剂的工况中,以二羧酸二酰氯的摩尔数为基准计。

[0048] 芳族聚酯碳酸酯也可包含结合在其中的芳族羟基羧酸。

[0049] 芳族聚酯碳酸酯既可以是线型的也可以是按公知方式支化的(有关这方面参见DE-A 2 940 024和DE-A 3 007 934)。

[0050] 作为支化剂可使用,例如三官能或多官能的羧酸酐,例如,苯均三酸三酰氯、氰尿酸三酰氯、3,3'-,4,4'-二苯酮-四甲酸四酰氯、1,4,5,8-萘四甲酸四酰氯或均苯四酸四酰氯,其用量介于0.01~1.0 mol%(以所使用的二羧酸二酰氯为基准计),或者三官能或多官能的酚,例如,间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟苯基)-庚-2-烯,4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟苯基)-庚烷、1,3,5-三-(4-羟苯基)-苯、1,1,1-三-(4-羟苯基)乙烷、三-(4-羟苯基)-苯基甲烷、2,2-双[4,4-双(4-羟苯基)-环己基]-丙烷、2,4-双(4-羟苯基-异丙基)-苯酚、四-(4-羟苯基)-甲烷、2,6-双(2-羟基-5-甲基-苄基)-4-甲基-苯酚、2-(4-羟苯基)-2-(2,4-二羟苯基)-丙烷、四-(4-[4-羟苯基-异丙基]-苯氧基)-甲烷、1,4-双[4,4'-二羟基三苯基]-甲基-苯,其用量介于0.01~1.0 mol%,以所使用的二酚为基准计。酚支化剂可与二酚一起投入容器中;酰氯支化剂可与二酰氯一起引入。

[0051] 碳酸酯结构单元在热塑性芳族聚酯碳酸酯中的含量可以任意变化。碳酸酯基团的

含量优选最高达 100 mol%，特别是最高达 80 mol%，特别优选最高达 50 mol%，以酯基团与碳酸酯基团之和为基准计。芳族聚酯碳酸酯中的酯-和碳酸酯含量都既可以以嵌段或无规分布的形式存在于缩聚产物中。

[0052] 在本发明优选的实施方案中，芳族聚碳酸酯和芳族聚酯碳酸酯具有 22,000 ~ 32,000 g/mol，特别优选 24,000 ~ 28,000 g/mol 的重均分子量 (M_w ，例如按 GPC，超离心或光散射测定法测定)。

[0053] 热塑性芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可单独或以任意混合物的形式使用。

[0054] 组分 B

[0055] 接枝共聚物 B 一般地按自由基聚合制备，例如，通过乳液、悬浮、溶液或本体聚合，优选通过乳液聚合进行。

[0056] 合适的单体 B.1 是乙烯基单体，例如，乙烯基芳族化合物和 / 或环上取代的乙烯基芳族化合物（例如，苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对氯苯乙烯）、甲基丙烯酸 (C_1 - C_8)-烷基酯（例如，甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸 (2-乙基己基) 酯、甲基丙烯酸烯丙酯）、丙烯酸- (C_1 - C_8)-烷基酯（例如，丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯）、有机酸（例如，丙烯酸、甲基丙烯酸），和 / 或乙烯基氰化物（例如，丙烯腈和甲基丙烯腈）和 / 或不饱和羧酸的衍生物（例如酸酐和酰亚胺）（例如，马来酐和 N-苯基-马来酰亚胺）。这些乙烯基单体可单独或以至少两种单体的混合物形式使用。

[0057] 优选的单体 B.1 选自单体苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯和丙烯腈的至少之一。特别优选使用甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯与丙烯腈的混合物作为单体 B.1。

[0058] 接枝基础 B.2 的玻璃化转变温度 $< 10^\circ\text{C}$ ，优选 $< 0^\circ\text{C}$ ，特别优选 $< -20^\circ\text{C}$ 。接枝基础 B.2 一般具有 0.05 ~ 10 μm ，优选 0.06 ~ 5 μm ，特别优选 0.1 ~ 1 μm 的平均粒度 (d_{50} 值)。

[0059] 平均粒度 (d_{50} 值) 是这样的直径值，直径高于和低于该值的颗粒各占 50 wt%。它可采用超离心测定法测定 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796)。

[0060] 接枝基础 B.2 是硅橡胶与丙烯酸酯橡胶的复合橡胶，其中例如这两种橡胶类型以物理混合物形式存在，或者其中例如硅橡胶与丙烯酸酯橡胶形成，例如，互穿网络，此乃由其制备过程所致，或者例如硅橡胶与丙烯酸酯橡胶形成具有芯-壳结构的接枝基础。优选的接枝基础 B.2 是 10 ~ 70 wt. %，特别优选 20 ~ 60 wt. % 硅橡胶和 90 ~ 30 wt. %，特别优选 80 ~ 40 wt. % 丙烯酸丁酯橡胶（这里给出的重量百分数每种工况中以接枝基础 B.2 为基准计）的复合橡胶。

[0061] 该硅酮-丙烯酸酯-橡胶优选是具有接枝活性部位的复合橡胶，其中硅橡胶与丙烯酸酯橡胶在复合橡胶中互穿，以致它们基本上无法彼此分开。

[0062] 硅酮-丙烯酸酯-橡胶是公知的，并例如描述在 US 5,807,914, EP 430134 和 US 4888388 中。

[0063] B.2 的硅酮-丙烯酸酯-橡胶的硅橡胶组分优选通过乳液聚合制备，其中使用硅氧烷单体结构单元、交联剂或支化剂 (IV) 以及任选的接枝剂 (V)。

[0064] 作为硅氧烷-单体结构单元，例如并优选地使用，二甲基硅氧烷或具有至少 3 个环成员，优选 3 ~ 6 个环成员的环状有机硅氧烷，例如并优选六甲基环三硅醚 (trisiloxan)、

八甲基环四硅醚、十甲基环五硅醚、十二甲基环六硅醚、三甲基-三苯基-环三硅醚、四甲基-四苯基-环四硅醚、八苯基环四硅醚。

[0065] 有机硅氧烷-单体可单独或以其 2 或多种单体的混合物形式使用。硅橡胶优选地包含不少于 50 wt%，特别优选不少于 60 wt% 有机硅氧烷，以硅橡胶组分的总重量为基准计。

[0066] 作为交联剂或支化剂 (IV) 优选使用官能度等于 3 或 4，特别优选 4 的基于硅烷的交联剂。例如和优选提及的是：三甲氧基甲基硅烷、三乙氧基苯基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷和四丁氧基硅烷。交联剂可单独或以 2 或多种的混合物形式使用。四乙氧基硅烷是特别优选的。

[0067] 交联剂以 0.1 ~ 40 wt.% 的用量范围使用，以硅橡胶组合的总重量为基准计。交联剂的用量应选择得使硅橡胶的溶胀度，在甲苯中测定，介于 3 ~ 30，优选介于 3 ~ 25，和特别优选介于 3 ~ 15。溶胀度被定义为，当在干态、25℃ 硅橡胶被甲苯所饱和时，所吸收的甲苯的量与硅橡胶的量之间的重量比。溶胀度的测定详细描述在 EP 249964 中。

[0068] 四官能支化剂比三官能支化剂更优选，因为溶胀度将更容易控制在上面描述的极限范围内。

[0069] 合适的接枝剂 (V) 是能生成下式结构的化合物：

[0070]



[0071] 其中

[0072] R^1 代表 C_1 - C_4 -烷基，优选甲基、乙基或丙基，或者苯基，

[0073] R^2 代表氢或甲基，

[0074] n 代表 0, 1 或 2, 并且

[0075] p 代表 1 ~ 6 的整数。

[0076] 丙烯酰-或甲基丙烯酰氧基硅烷特别适合用于生成上面提到的结构 (V-1)，并具有高接枝效率。因此，接枝链的有效生成因此得到保证，所获树脂组合物的冲击强度相应地提高。例如并优选提及的是： β -甲基丙烯酰氧基-乙基二甲氧基甲基-硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基-丙基二甲氧基甲基-硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基-丙基三甲氧基-硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基-丙基乙氧基二乙基-硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基-丙基二乙氧基甲基-硅烷、 δ -甲基丙烯酰氧基-丁基二乙氧基甲基-硅烷，或其混合物。

[0077] 优选使用 0 ~ 20 wt.% 接枝剂，以硅橡胶总重量为基准计。

[0078] 硅橡胶可通过乳液聚合制备，诸如例如，在 US 2891920 和 US 3294725 中所描述的。借此将获得水胶乳形式的硅橡胶。为此目的，令包含有机硅氧烷、交联剂及任选地接枝剂的混合物与水，借助剪力，例如利用均化器，在基于，在优选的实施方案中，磺酸，如烷基苯磺酸或烷基磺酸，的乳化剂的存在下进行混合，其中混合物完全聚合，从而给出硅橡胶胶乳。烷基苯磺酸特别适合，因为它不仅起乳化剂的作用，而且起聚合引发剂的作用。在此种

工况中,磺酸与烷基苯磺酸的金属盐或与烷基磺酸的金属盐的组合是有利的,因为借此,聚合物将在随后的接枝聚合反应期间得到稳定。

[0079] 聚合反应后,通过加入碱性水溶液,例如,通过加入氢氧化钠、氢氧化钾或碳酸钠水溶液中和反应混合物来终止反应。

[0080] 适合作 B. 2 硅酮丙烯酸酯-橡胶的聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶组分可由甲基丙烯酸烷基酯和/或丙烯酸烷基酯、交联剂(VI)和接枝剂(VII)来制备。例如并优选的甲基丙烯酸烷基酯和/或丙烯酸烷基酯是 $C_1 \sim C_8$ -烷基酯,例如,甲基、乙基、正丁基、叔丁基、正丙基、正己基、正辛基、正月桂基和 2-乙基己基的酯;卤代烷基酯,优选卤代 $-C_1-C_8$ -烷基酯,例如,丙烯酸氯乙酯,以及这些单体的混合物。丙烯酸正丁酯是特别优选的。

[0081] 作为用于硅酮丙烯酸酯-橡胶的聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶组分的交联剂(VI),可使用具有多于 1 个可聚合双键的单体。优选的交联单体的例子是 3~8 个碳原子的不饱和单羧酸与 3~12 个碳原子的不饱和单羟基醇的酯,或者具有 2~4 个羟基和 2~20 个碳原子的饱和多元醇,例如,乙二醇的二甲基丙烯酸酯、丙二醇的二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇的二甲基丙烯酸酯和 1,4-丁二醇的二甲基丙烯酸酯。交联剂可单独或以至少两种交联剂的混合物形式使用。

[0082] 例如和优选的接枝剂(VII)是甲基丙烯酸烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯或其混合物。甲基丙烯酸烯丙酯也可用作交联剂(VI)。接枝剂可单独或以至少两种接枝剂的混合物形式使用。

[0083] 交联剂(VI)和接枝剂(VII)的用量介于 0.1~20 wt.%,以硅酮丙烯酸酯-橡胶的聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶组分的总重量为基准计。

[0084] 硅酮丙烯酸酯-橡胶的制备是,首先制备按照 B. 2. 1 的硅橡胶的水胶乳形式。然后,该胶乳以要使用的甲基丙烯酸烷基酯和/或丙烯酸烷基酯、交联剂(VI)和接枝剂(VII)进行增浓,接着实施聚合反应。优选的是由自由基引发的乳液聚合,例如由过氧化物-、偶氮-或氧化还原引发剂引发的。特别优选采用氧化还原引发剂体系,尤其是通过硫酸铁、乙二胺四乙酸二钠、保险粉和氢过氧化物的组合制备的次硫酸盐(Sulfoxylat)-引发剂体系。

[0085] 用于制备硅橡胶的接枝剂(V)具有使聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶组分共价地结合到硅橡胶组分上去的作用。在聚合反应时,这两种橡胶组分彼此互穿,从而在聚合后生成不再可分离为其硅橡胶组分和聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶组分的成分的复合橡胶。

[0086] 为制备被称作为组分 B) 的硅酮丙烯酸酯-接枝聚合物 B,使单体 B. 1 接枝到橡胶基础 B. 2 上。

[0087] 为此可采用描述在,例如,EP 249964, EP 430134 和 US 4888388 中的聚合方法。

[0088] 例如,接枝聚合是按照下面的聚合方法实施的:在自由基引发的单-或多级乳液聚合中,要求的乙烯基单体 B. 1 聚合到以水胶乳形式存在的接枝基础上。因此,接枝效率应尽可能高,优选大于或等于 10%。接枝效率明显依赖于所使用的接枝剂(V)或(VII)。聚合成为硅酮(丙烯酸酯)-接枝橡胶后,将水胶乳加入到预先溶入了金属盐,诸如例如,氯化钙或硫酸镁的热水中。硅酮(丙烯酸酯)-接枝橡胶借此发生凝固,随后可分离出来。

[0089] 组分 C

[0090] 适合作为乙烯基(共)聚合物 C 的是至少一种选自乙烯基芳族化合物、乙烯基氰

化物（不饱和腈）、（甲基）丙烯酸（ C_1-C_8 ）-烷基酯、不饱和羧酸以及不饱和羧酸的衍生物（如酸酐和酰亚胺）的单体的聚合物。特别合适的是以下成分的（共）聚合物：

[0091] C.1 50～99 重量份，优选 60～80 重量份，特别是 72～78 重量份（以组分 C 为基准计）乙烯基芳族化合物和 / 或环上取代的乙烯基芳族化合物，例如，苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对氯苯乙烯）和 / 或（甲基）丙烯酸（ C_1-C_8 ）-烷基酯，如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯，以及

[0092] C.2 1～50 重量份，优选 20～40 重量份，特别是 22～28 重量份（以组分 C 为基准计）乙烯基氰化物（不饱和腈），例如，丙烯腈和甲基丙烯腈，和 / 或（甲基）丙烯酸（ C_1-C_8 ）-烷基酯，如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯和 / 或不饱和羧酸，例如，马来酸，和 / 或不饱和羧酸的衍生物，如酸酐和酰亚胺，例如，马来酐和 N-苯基马来酰亚胺）。

[0093] 乙烯基（共）聚合物 C 是树脂状、热塑性和不含橡胶的。特别优选作为组分 C 的是聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）或含至少 70 重量份（以组分 C 为基准计）甲基丙烯酸甲酯和高达 30 重量份（以组分 C 为基准计）至少一种选自苯乙烯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯和丙烯酸乙酯的共聚单体的乙烯基共聚物。优选的乙烯基共聚物 C 还有 C.1 苯乙烯与 C.2 丙烯腈的共聚物。

[0094] 按照 C 的（共）聚合物是公知的，并可通过自由基聚合，特别是通过乳液、悬浮、溶液或本体聚合制备。该（共）聚合物优选具有 15,000～200,000 的平均分子量 M_w （重均，按照光散射或沉降法测定）。

[0095] 组分 D

[0096] 组合物可进一步包含市售供应的聚合物添加剂，例如，耐焰剂、防火增效剂、防滴剂（例如，氟化聚烯烃、硅酮及芳族聚酰胺纤维等物质类别的化合物）、润滑剂和脱模剂（例如，季戊四醇的四硬脂酸酯）、成核剂、稳定剂、抗静电剂（例如，导电炭黑、碳纤维、碳纳米管，以及有机抗静电剂如聚亚烷基醚，烷基磺酸盐或含聚酰胺的聚合物），以及着色剂和颜料，其用量以它们对组合物的机械性能的伤害不致达到不再能满足标的综合性能（在 -10°C 不破碎性断裂）为度。

[0097] 作为耐焰剂，优选含磷耐焰剂，特别是选自单体和低聚磷酸酯和膦酸酯、膦酸酯胺和膦腈的，其中也可以用选自这些类别的一种或多种的多种组分混合物作为耐焰剂。也可以使用这里未具体举出的其他，优选无卤磷化合物，单独或者与其他，优选无卤磷化合物的任意组合。合适的磷化合物例如是：磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲酚酯、磷酸二苯基甲酚酯、磷酸二苯基辛酯、膦酸（二苯基-2-乙基甲酚）酯、三-（异丙基苯基）磷酸酯、间苯二酚桥连的二-或低聚磷酸酯，以及双酚 A 桥连的二-或低聚磷酸酯。由双酚 A 衍生的低聚磷酸酯是特别优选使用的。适合作耐焰剂的磷化合物是公知的（例如参见 EP-A 0 363 608, EP-A 0 640 655）或者可按照公知的方法依类似方式制备（例如，Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177）。

[0098] 模塑配混料和模塑体的制备

[0099] 本发明热塑性模塑配混料是按照公知的方式将诸组分混合并在传统设备如密炼机、挤塑机和双螺杆挤塑机中在 $200^{\circ}\text{C} \sim 340^{\circ}\text{C}$ ，优选在 $240 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的温度熔融混炼并将

混合物熔融挤出制备的。

[0100] 各个组分的混合可按照公知的方式,或者顺序或者同时地进行,并在约 20℃(室温)或者在较高温度实施。

[0101] 本发明的主题还是该模塑配混料的制备方法以及该模塑配混料用于制备模塑体的用途。

[0102] 本发明模塑配混料可用于制备任何种类的模塑体。它们可通过,例如,注塑、挤塑和吹塑方法制备。另一种加工形式是由预先生产的片材或薄膜经深撑压以制备模塑体。

[0103] 此种模塑体的例子是薄膜、型材、任何种类的铸件,例如,用于家用电器,例如,榨果汁机、咖啡机、混合机;用于办公设备,例如,监视器、平板屏幕、笔记本、打印机、复印机;片材、管材、电气绝缘套管、窗、门和其他建筑行业型材(室内零配件和室外用途)乃至电子的和电气工程,例如,开关、插销和插座,以及商业车辆的车身或内部零件,特别是汽车行业用的。

[0104] 本发明模塑配混料还可以例如用于制备以下模塑体或模塑件:用于轨道车辆、舰船、飞机、公共汽车和其他机动车的内部装潢,包含小变压器的电气装置外壳、用于信息传播和发射装置的外壳、医疗器械的外壳和盖子、按摩装置及其外壳、儿童玩具车、预制墙板、安全装置外壳、热绝缘运输容器、卫生间模塑件和浴室零配件、通风口格栅,以及园艺设备外壳。

[0105] 本发明模塑配混料特别适合用于制备(未喷漆的)汽车内饰元件和必须耐受光、热和任选地天候老化作用的影响的车身零件。

[0106] 下面的实施例用于进一步解释本发明。

具体实施方式

实施例

[0107] 组分 A1

[0108] 重均分子量 $\overline{M}_w$ 为 25,000 g/mol (用 GPC 测定)的基于双酚 A 的线型聚碳酸酯。

[0109] B1

[0110] 由以下成分组成的接枝聚合物:28 wt.% 苯乙烯-丙烯腈共聚物作为壳,其具有的苯乙烯:丙烯腈的比例为 71:29,接枝在 72 wt.% 由 46 wt.% 硅橡胶和 54 wt.% 丙烯酸丁酯橡胶组成的作为芯的接枝基础上,由乳液聚合制备。

[0111] 组分 B2 (对比例)

[0112] 由以下成分组成的接枝聚合物:40 wt.% 苯乙烯-丙烯腈共聚物作为壳,其具有的苯乙烯:丙烯腈的比例为 72:28 wt.%,接枝在 60 wt.% 的由纯聚丁二烯橡胶组成的作为芯的颗粒状接枝基础上,由乳液聚合制备。

[0113] 组分 B3 (对比例)

[0114] 由以下成分组成的接枝聚合物:39 wt.% 苯乙烯-丙烯腈共聚物作为壳,接枝在 61 wt.% 由丙烯酸丁酯橡胶组成的作为芯的接枝基础上,由乳液聚合制备。

[0115] 组分 B4 (对比例)

[0116] 由以下成分组成的接枝聚合物:40 wt.% 苯乙烯-丙烯腈共聚物作为壳,其具有的

苯乙烯:丙烯腈的比例为 76:24 wt.%, 接枝在 60 wt.% 作为芯的硅橡胶接枝基础上, 由乳液聚合制备。

[0117] 组分 C

[0118] 苯乙烯 / 丙烯腈共聚物, 其具有 76:24 wt.% 的苯乙烯 / 丙烯腈重量比和 100,000 g/mol 的平均分子量 M_w (按 GPC 在二甲基甲酰胺中在 20°C 测定)。

[0119] 组分 D

[0120] D1: 季戊四醇的四硬脂酸酯作为润滑剂 / 脱模剂

[0121] D2: 热稳定剂, Irganox® B 900, Ciba Speciality Chemicals 公司

[0122] D3: UV 保护剂 Tinuvin 329, Ciba Speciality Chemicals 公司

[0123] D4: Black Pearls 800, Cabot Europa G.I.E., Suresnes, Frankreich

[0124] 模塑配混料的制备和试验

[0125] 表 1 所列的加入物质在转速 225 rpm 和产量 20 kg/h, 熔体温度 260°C 和脱气真空 100 mbar 的条件下在双螺杆挤塑机 (ZSK-25) (Werner und Pfleiderer 公司) 中进行混炼, 并然后造粒。最终颗粒在注塑机上加工成相应试样体 (熔体温度 260°C, 模具温度 80°C)。

[0126] 采用以下方法鉴定试样体的性能:

[0127] 在多轴穿入试验中的表现被用作在与实用相关的冲击 -/ 破碎试验中低温延展性的量度。穿入试验是按照 ISO 6603-2 在 -10°C 的温度对尺寸为 60 mm x 60 mm x 2 mm 的试样体上实施的。在该试验中, 一方面测定最大能量吸收, 另一方面评估, 特别是总共 10 个试样体上的断裂样式, 诸如是否在大多数 (至少 90%), 就是说, 10 次实验中至少 9 次实验无破碎表现发生。

[0128] 从尺寸为 80 mm x 10 mm x 4 mm 的试样体上按照 ISO 306 测定的 Vicat B120 值被用作耐热畸变能力的量度。

[0129] 按照 ISO 11443 在 260°C 和 1000 s⁻¹ 的剪切速率下测定的熔体粘度用作压铸件中熔体流动性的量度。

[0130] 根据 DIN 6174 从包含 0.75 重量份炭黑的组合物上反射的光中测定的 L 值, 用作可染性的量度。

[0131]

表 1: 组合物及其性能

组合物	1	2	3	4	5	6	7	8
[重量份]	(对比例)			(对比例)	(对比例)	(对比例)	(对比例)	(对比例)
A-1	75	75	75	75	75	75	75	75
B-1	4	7	9	12				
B-2					7			
B-3						7		3.5
B-4							7	3.5
C-1	21	18	16	13	18	18	18	18
D-1	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
D-2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
D-3	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
D-4	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
B:C 的重量比	1:5.25	1:2.57	1:1.78	1:1.08	1:2.57	1:2.57	1:2.57	1:2.57
无双键橡胶	是	是	是	是	否	是	是	是
性能								
在-10℃下的破碎性断裂行为	是	否	否	否	否	是	否	是
在-10℃下的能量吸收[J]	39	42	38	39	38	28	41	41
熔体粘度(260℃/1000s ⁻¹) [Pas]	214	227	230	260	230	210	228	228
Vicat B120 [°C]	132	132	132	132	132	131	132	132
反射 L	28.6	29.8	29.8	30.3	27.9	27.4	31.6	29.2

[0132] 在表 1 中的实施例显示,就按照本发明目的而言的性能优点只有这样的组合物才导致,其中接枝聚合物 B 与乙烯基(共)聚合物 C 以本发明所规定的比例互相存在,且作为接枝聚合物 B 使用基于硅酮-丙烯酸酯-复合橡胶的接枝聚合物作为接枝基础(参见按照本发明的实施例 2 和 3)。如果超出接枝聚合物 B 的允许含量,则获得的模塑配混料将具有不良染色性和高熔体粘度,就是说不满意的加工性能(对比例 4)。如果接枝聚合物 B 的用

量过少,则获得的多轴低温延展性将不足(对比例 1)。

[0133] 当使用基于纯丙烯酸酯橡胶的接枝聚合物时,同样也可能获得不足的多轴低温延展性(对比例 6)。使用基于纯硅橡胶的接枝聚合物将导致染色性不满意(对比例 7)。如果使用基于 a) 的纯丙烯酸酯橡胶和 b) 纯硅橡胶的 2 种接枝聚合物的混合物,则还是获得不足的多轴低温延展性(对比例 8)。虽然使用基于丁二烯橡胶的接枝聚合物能产生优良延展性、流动性和可染性(对比例 5),但此种组合物对热、光和天候老化等作用的抗老化能力就许多应用范围而言自然是不满意的,因为该橡胶基础对氧化作用敏感,这又是因为它是不饱和的缘故。