

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷: C08L 55/02, 51/04, C08F 279/04, 279/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/37559 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juni 2000 (29.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09559 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. Dezember 1999 (07.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 58 731.7 18. Dezember 1998 (18.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EICHENAUER, Herbert [DE/DE]; Gustav-Heinemann-Strasse 3, D-41539 Dormagen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, <u>CN</u> , CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, <u>GH</u> , GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: HIGHLY IMPACT-RESISTANT ABS MOULDING MATERIALS (54) Bezeichnung: HOCHSCHLAGZÄHE ABS-FORMMASSEN (57) Abstract The invention relates to a combination of special graft polymers produced by emulsion polymerization on the basis of a mixture of three rubber latexes and ABS polymers prepared by solution, mass or suspension polymerization. Products presenting extremely high toughness are obtained. (57) Zusammenfassung Gegenstand der Erfindung ist eine Kombination von speziellen, durch Emulsionspolymerisation hergestellten Pfropfpolymerisaten auf Basis einer Mischung dreier Kautschuklatices mit durch Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation hergestellten ABS-Polymerisaten, wodurch Produkte mit extrem hohen Zähigkeitswerten erhalten werden.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

Hochschlagzähe ABS-Formmassen

5 ABS-Formmassen werden schon seit vielen Jahren in großen Mengen als thermoplastische Harze für die Herstellung von Formteilen aller Art eingesetzt. Dabei reicht das Eigenschaftsspektrum dieser Harze von relativ spröde bis hochzäh.

10 Ein spezielles Einsatzgebiet für ABS-Formmassen ist die Herstellung von Formteilen mit hohen Anforderungen an die Zähigkeit bei Schlageinwirkung, insbesondere auch bei tiefen Temperaturen, sowie die Möglichkeit zur gezielten Einstellung (Abstufungen zwischen glänzend und matt) des Oberflächenglanzes (z.B. im Automobilbereich oder zur Herstellung von Gehäuseteilen).

15 ABS-Produkte mit hohen Zähigkeiten und relativ hohem Oberflächenglanz lassen sich unter Verwendung von herkömmlichem Emulsions-ABS bei Einsatz hoher Kautschukmengen herstellen; damit verbunden sind jedoch Nachteile bei anderen Eigenschaften, z.B. E-Modul, Wärmeformbeständigkeit und thermoplastische Fließfähigkeit.

20 ABS-Produkte mit relativ niedrigem Oberflächenglanz sind z.B. durch Polymerisation nach dem Lösungs- oder Massepolymerisationsverfahren zugänglich; allerdings werden nach diesem Verfahren keine Produkte mit hohen Tieftemperaturzähigkeiten erhalten.

25 Durch Abmischen von herkömmlichen Emulsions-ABS-Typen mit Lösungs- oder Masse-ABS-Typen lassen sich zwar punktuelle Verbesserungen erzielen (vgl. z.B. US-PS 4 430 478), die hohen Anforderungen an Zähigkeit und Fließfähigkeit bei gleichzeitigem Erhalt des für Masse-ABS charakteristischen niedrigen Oberflächenglanzes werden durch diese Werkstoffe jedoch nicht erfüllt.

30 Auch ist bekannt, durch Massepolymerisation hergestellte ABS-Polymerisate mit verschiedenen, durch Emulsionspolymerisation hergestellten Pfropfkautschukpolymerisa-

ten mit kleiner und großer Teilchengröße abzumischen (vgl. z.B. US-A 4 430 478, US-A 4 713 420, EP-A 190 884, EP-A 390 781, EP-A 436 381 und dort zitierte Literatur), die resultierenden Produkte haben jedoch keine verbesserte Tieftemperaturzähigkeit.

5

EP-A 845 497 beschreibt eine Mischung aus ABS-Polymerisat, erhalten durch Masse- oder Suspensionspolymerisation und speziellem Pffropfkautschuk, erhalten durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung zweier Kautschukkomponenten. Die Zähigkeit der daraus hergestellten Formmassen sind jedoch für die Herstellung extrem beanspruchter Formteile oft nicht ausreichend.

10

Es wurde gefunden, daß durch Kombination von speziellen, durch Emulsionspolymerisation hergestellten Pffropfpolymerisaten auf Basis einer Mischung dreier Kautschuklatices mit durch Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation hergestellten ABS-Polymerisaten Produkte mit extrem hohen Zähigkeitswerten erhalten werden.

15

Gegenstand der Erfindung sind hochzähe ABS-Formmassen enthaltend

20

I) ein Pffropfkautschukpolymerisat, welches erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, in Gegenwart einer Mischung aus einem Butadienpolymerisatlatex (A) mit einem mittleren Teilchendurchmesser $d_{50} \leq 230$ nm, vorzugsweise 150 bis 220 nm, besonders bevorzugt 170 bis 215 nm und ganz besonders bevorzugt 175 bis 200 nm und einem Gelgehalt von 40 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 60 bis 85 Gew.-%, einem Butadienpolymerisatlatex (B) mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 250 bis 330 nm, vorzugsweise von 260 bis 320 nm und besonders bevorzugt von 270 bis 310 nm und einem Gelgehalt von 35 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 40

25

30

bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 45 bis 60 Gew.-% und einem Butadienpolymerisatlatex (C) mit einem mittleren Teilchendurchmesser $d_{50} \geq 350$ nm, vorzugsweise 370 bis 450 nm, besonders bevorzugt 375 bis 430 nm und ganz besonders bevorzugt 380 bis 425 nm und einem Gelgehalt von 60 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 65 bis 85 Gew.-% und besonders bevorzugt 70 bis 80 Gew.-%, wobei die Butadienpolymerisatlatices jeweils 0 bis 50 Gew.-% eines weiteren Vinylmonomeren copolymerisiert enthalten und wobei das Massenverhältnis von eingesetzten Pfropfmonomeren zu eingesetzten Butadienpolymerisaten 10:90 bis 60:40, vorzugsweise 20:80 bis 50:50 und besonders bevorzugt 25:75 bis 45:55 ist,

II) mindestens ein Pfropfpolymerisat, welches erhältlich ist durch Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, in Gegenwart eines Kautschuks, wobei der Kautschuk 0 bis 50 Gew.-% eines weiteren Vinylmonomeren copolymerisiert enthält und wobei das Massenverhältnis von eingesetzten Pfropfmonomeren zu eingesetztem Kautschuk 50:50 bis 97:3, vorzugsweise 70:30 bis 95:5, ist und gegebenenfalls

III) mindestens ein kautschukfreies Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid ersetzt werden kann.

Im allgemeinen können die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten

1 bis 50 Gew.-Teile, bevorzugt 2,5 bis 45 Gew.-Teile, und besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-Teile I,

50 bis 99 Gew.-Teile, bevorzugt 55 bis 97,5 Gew.-Teile, und besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-Teile II,

0 bis 100 Gew.-Teile, bevorzugt 0 bis 80 Gew.-Teile, und besonders bevorzugt 0 bis 60 Gew.-Teile III.

5

Außerdem können die erfindungsgemäßen Formmassen weitere kautschukfreie nicht aus Vinylmonomeren aufgebaute Thermoplastharze enthalten, wobei man diese Thermoplastharze in Mengen bis zu 500 Gew.-Teilen, vorzugsweise bis zu 400 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt bis zu 300 Gew.-Teilen (jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile I) + II) + III)) verwendet.

10

Vorzugsweise werden die Butadienpolymerisatlatices (A), (B) und (C) bei der Herstellung des Pfropfkautschukpolymerisats (I) in Anteilen von 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 37,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 22,5 bis 35 Gew.-% (A), 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-% (B) und 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis 45 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% (C) eingesetzt werden (jeweils bezogen auf den jeweiligen Feststoffanteil der Latices).

15

Als weitere bevorzugte Gruppe werden die Butadienpolymerisatlatices (A), (B) und (C) bei der Herstellung des Pfropfkautschukpolymerisats (I) in Anteilen von 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-% (A), 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 65 Gew.-% (B) und 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-% (C) eingesetzt (jeweils bezogen auf den jeweiligen Feststoffanteil der Latices).

20

25

Insbesondere werden die Butadienpolymerisatlatices (A), (B) und (C) in solchen Mengen eingesetzt, daß für die Kautschukmengen die Gleichungen $B \leq A + C$, $B > A$ und $B > C$ erfüllt sind.

30

Die Butadienpolymerisatlatices (A), (B) und (C) können durch Emulsionspolymerisation von Butadien hergestellt werden. Dieses Polymerisationsverfahren ist bekannt

und z.B. in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Teil 1, S. 674 (1961), Thieme Verlag Stuttgart, beschrieben. Als Comonomere können bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% (bezogen auf die gesamte zur Butadienpolymerisatherstellung eingesetzte Monomerenmenge) eines oder mehrerer mit Butadien copolymerisierbarer Monomere eingesetzt werden.

Beispiele für solche Monomere sind Isopren, Chloropren, Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, C₁-C₄-Alkylstyrole, C₁-C₈-Alkylacrylate, C₁-C₈-Alkylmethacrylate, Alkylenglycoldiacrylate, Alkylenglykoldimethacrylate, Divinylbenzol; vorzugsweise wird Butadien alleine eingesetzt. Es ist bei der Herstellung von (A), (B) und (C) auch möglich, nach bekannten Methoden zunächst ein feinteiliges Butadienpolymerisat herzustellen und es anschließend in bekannter Weise zur Einstellung der erforderlichen Teilchendurchmesser zu agglomerieren.

Einschlägige Techniken sind beschrieben (vergl. EP-PS 0 029 613; EP-PS 0 007 810; DD-PS 144 415 DE-AS 1 233 131; DE-AS 1 258 076; DE-OS 2 101 650; US-PS 1 379 391).

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

Prinzipiell kann man die Butadienpolymerisatlatices (A), (B) und (C) auch herstellen durch Emulgieren von feinteiligen Butadienpolymerisaten in wäßrigen Medien (vergl. japanische Patentanmeldung 55 125 102).

Der Butadienpolymerisatlatex (A) besitzt einen mittleren Teilchendurchmesser $d_{50} \leq 230$ nm, vorzugsweise 150 bis 220 nm, besonders bevorzugt 170 bis 215 nm und ganz besonders bevorzugt 175 bis 200 nm, und einen Gelgehalt von 40 bis

95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 60 bis 85 Gew.-%.

5 Der Butadienpolymerisatlatex (B) besitzt einen mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 250 nm bis 330 nm, vorzugsweise von 260 bis 320 nm und besonders bevorzugt von 270 bis 310 nm und einen Gelgehalt von 35 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 45 bis 60 Gew.-%.

10 Der Butadienpolymerisatlatex (C) besitzt einen mittleren Teilchendurchmesser d_{50} ≥ 350 nm, vorzugsweise 370 bis 450 nm, besonders bevorzugt 375 bis 430 nm und ganz besonders bevorzugt 380 bis 425 nm und einen Gelgehalt von 60 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 65 bis 85 Gew.-% und besonders bevorzugt 70 bis 80 Gew.-%.

15 Die Bestimmung des mittleren Teilchendurchmesser d_{50} kann durch Ultrazentrifugennmessung ermittelt werden (vgl. W. Scholtan, H. Lange: Kolloid Z. u. Z. Polymere 250, S. 782 bis 796 (1972)), die angegebenen Werte für den Gelgehalt beziehen sich auf die Bestimmung nach der Drahtkäfigmethode in Toluol (vgl. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Teil 1, S. 307 (1961),
20 Thieme Verlag Stuttgart).

Die Gelgehalte der Butadienpolymerisatlatices (A), (B) und (C) können in prinzipiell bekannter Weise durch Anwendung geeigneter Reaktionsbedingungen eingestellt werden (z.B. hohe Reaktionstemperatur und/oder Polymerisation bis zu hohem Um-
25 satz sowie gegebenenfalls Zusatz vernetzend wirkender Substanzen zur Erzielung eines hohen Gelgehaltes oder z.B. niedrige Reaktionstemperatur und/ oder Abbruch der Polymerisationsreaktion vor Eintreten einer zu starken Vernetzung sowie gegebenenfalls Zusatz von Molekulargewichtsreglern wie beispielsweise n-Dodecylmercaptan oder t-Dodecylmercaptan zur Erzielung eines niedrigen Gelgehaltes). Als
30 Emulgatoren können die üblichen anionischen Emulgatoren wie Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Aralkylsulfonate, Seifen gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren sowie

alkalischer disproportionierter oder hydrierter Abietin- oder Tallölsäuren verwendet werden, vorzugsweise werden Emulgatoren mit Carboxylgruppen (z.B. Salze von C₁₀-C₁₈-Fettsäuren, disproportionierte Abietinsäure) eingesetzt.

- 5 Die Pffropfpolymerisation bei der Herstellung des Pffropfpolymerisats I) kann so durchgeführt werden, daß das Monomergemisch kontinuierlich zu dem Gemisch der Butadienpolymerisatlatices (A), (B) und (C) gegeben und polymerisiert wird.

10 Dabei werden bevorzugt spezielle Monomer/Kautschuk-Verhältnisse eingehalten und die Monomeren in einer bekannten Weise zum Kautschuklatex gegeben.

15 Zur Erzeugung der erfindungsgemäßen Komponente I) werden vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.-Teile, eines Gemisches aus Styrol und Acrylnitril, das gegebenenfalls bis zu 50 Gew.-% (bezogen auf Gesamtmenge der in der Pffropfpolymerisation eingesetzten Monomeren) eines oder mehrerer Comonomerer enthalten kann, in Gegenwart von vorzugsweise 50 bis 85 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-Teilen (jeweils bezogen auf Feststoff) des Butadienpolymerisatlatex-Gemisches aus (A), (B) und (C) polymerisiert.

20 Die bei der Pffropfpolymerisation eingesetzten Monomeren sind vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril im Gew.-Verhältnis 90:10 bis 50:50, besonders bevorzugt im Gew.-Verhältnis 65:35 bis 75:25, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch copolymerisierbare Monomere, vorzugsweise durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid ersetzt werden können.

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

Geeignete Molekulargewichtsregler sind beispielsweise Alkylmercaptane wie n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan; dimeres α -Methylstyrol; Terpinolen.

5 Als Initiatoren kommen anorganische und organische Peroxide, z.B. H_2O_2 , Di-tert.-butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicyclohexylpercarbonat, tert.-Butylhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid, Azoinitiatoren wie Azobisisobutyronitril, anorganische Persalze wie Ammonium-, Natrium-, oder Kaliumpersulfat, Kaliumperphosphat, Natriumperborat sowie Redox-Systeme in Betracht. Redox-Systeme bestehen
10 in der Regel aus einem organischen Oxidationsmittel und einem Reduktionsmittel, wobei im Reaktionsmedium zusätzlich Schwermetallionen vorhanden sein können (siehe Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 14/1, S. 263 bis 297).

15 Die Polymerisationstemperatur ist $25^\circ C$ bis $160^\circ C$, vorzugsweise $40^\circ C$ bis $90^\circ C$. Geeignete Emulgatoren sind oben angegeben.

Zur Erzeugung der erfindungsgemäßen Komponente I) kann die Pffropfpolymerisation vorzugsweise durch Monomerenzulauf derart durchgeführt werden, daß innerhalb der ersten Hälfte der Gesamtmonomerzudosierzeit 55 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 65 bis 75 Gew.-% der gesamten
20 bei der Pffropfpolymerisation einzusetzenden Monomeren zudosiert werden; der verbleibende Monomeranteil wird innerhalb der zweiten Hälfte der Gesamtmonomerzudosierzeit zudosiert.

25 Die Herstellung der Komponente II) ist bekannt (vgl. z.B. 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 sowie die in diesen Schriften zitierte Literatur).

30 Es kann Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, vorzugsweise im Gewichtsverhältnis 65:35 bis 75:25 polymerisiert werden, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch copolymerisierbare Monomere, vorzugsweise

durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, ersetzt werden kann, in Gegenwart eines löslichen Kautschuks nach bekannten Methoden der Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation.

5 Es werden Kautschuke mit einer Glasübergangstemperatur $\leq 10^\circ\text{C}$ eingesetzt; bevorzugt sind Polybutadien, Butadien/Styrol-Copolymerisate (z.B. statistische Copolymerisate, Blockcopolymerisate, Sterncopolymerisate), Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate und Polyisopren.

10 Besonders bevorzugte Kautschuke zur Herstellung der Komponente II) sind Polybutadien und Butadien/Styrol-Copolymerisate.

Die Kautschukgehalte der erfindungsgemäßen Komponente II) sind 3 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, und besonders bevorzugt 6 bis 25 Gew.-%.

15

Die Kautschuke liegen in der Komponente II) in Form von Kautschukphasen mit mittleren Teilchendurchmessern von ca. 100 nm bis über 10 000 nm vor, vorzugsweise werden ABS-Polymerisate mit mittleren Teilchendurchmessern der Kautschukphase von 200 nm bis 5 000 nm, besonders bevorzugt 400 nm bis 2 000 nm, insbesondere

20

500 bis 1 500 nm, eingesetzt.

Als gegebenenfalls zusätzlich eingesetzte kautschukfreie Copolymerisate III) werden vorzugsweise Copolymerisate des Styrols und Acrylnitrils im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50 verwendet, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch α -

25

Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid ersetzt werden kann.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate III) mit Anteilen an eingebauten Acrylnitril-Einheiten < 30 Gew.-%.

Die Copolymerisate III) besitzen vorzugsweise mittlere Molekulargewichte \bar{M}_w von 20 000 bis 200 000 bzw. Grenzviskositäten $[\eta]$ von 20 bis 110 ml/g (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C).

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

Die Copolymerisate können allein oder in beliebiger Mischung zugesetzt werden.

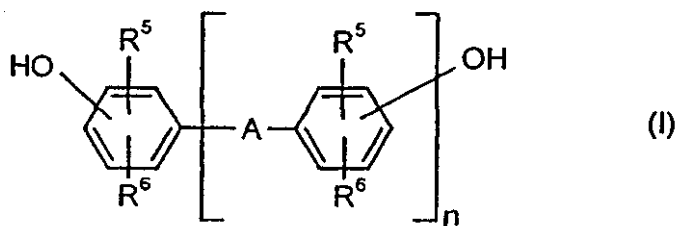
10

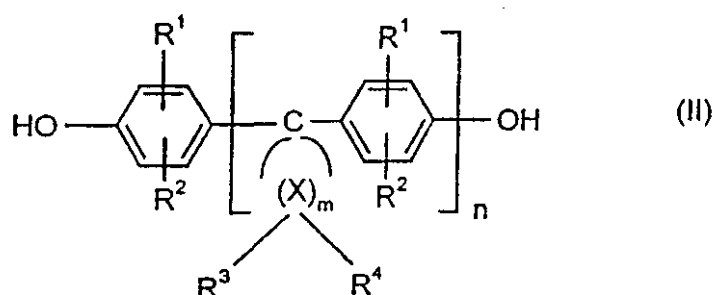
Außer aus Vinylmonomeren aufgebauten Thermoplastharzen ist auch die Verwendung von Polykondensaten z.B. aromatischen Polycarbonaten, aromatischen Polyester-carbonaten, Polyestern, Polyamiden als kautschukfreies Copolymerisat in den erfindungsgemäßen Formmassen möglich.

15

Geeignete thermoplastische Polycarbonate und Polyester-carbonate sind bekannt (vgl. z.B. DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396, DE-OS 3 077 934), z.B. herstellbar durch Um-

20





worin

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

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Halogen, insbesondere für Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom stehen,

10

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen bevorzugt Chlor oder Brom, C₁-C₈-Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, bevorzugt Cyclohexyl, C₆-C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, oder C₇-C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C₁-C₄-alkyl, insbesondere Benzyl, bedeuten,

15

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

n 0 oder 1 ist,

- 20 R³ und R⁴ für jedes X individuell wählbar sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten und

X Kohlenstoff bedeutet,

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

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

5

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

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

Es können auch Mischungen von Diphenolen eingesetzt werden.

20

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

25

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

30

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

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

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

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

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

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

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

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

5

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

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

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der oben genannten Alkoholkomponenten hergestellt sind: besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykolbutandiol-1,4)-terephthalate.
20

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

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

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

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

Außerdem sind Polyamide zu nennen, die ganz oder teilweise aus Lactamen mit 7-12 C-Atomen im Ring, gegebenenfalls unter Mitverwendung einer oder mehrerer der oben genannten Ausgangskomponenten, hergestellt werden.

Besonders bevorzugte teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6 und Polyamid-6,6 und ihre Mischungen. Als amorphe Polyamide können bekannte Produkte eingesetzt werden. Sie werden erhalten durch Polykondensation von Diaminen wie Ethylen-diamin, Hexamethyldiamin, Decamethyldiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, m- und/oder p-Xylylen-diamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, 3-Aminomethyl,3,5,5-trimethylcyclohexylamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornan und/oder 1,4-Diaminomethylcyclohexan mit Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Azelainsäure, Decandicarbonsäure, Heptadecandicarbonsäure, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure.

Auch Copolymere, die durch Polykondensation mehrerer Monomere erhalten werden, sind geeignet, ferner Copolymere, die unter Zusatz von Aminocarbonsäuren wie ϵ -Aminocaprinsäure, ω -Aminoundecansäure oder ω -Aminolaurinsäure oder ihren Lactamen, hergestellt werden.

Besonders geeignete amorphe Polyamide sind die Polyamide hergestellt aus Isophthalsäure, Hexamethyldiamin und weiteren Diaminen wie 4,4'-Diaminodicyclo-

hexylmethan, Isophorondiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendi-
amin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornen; oder aus Isophthalsäure, 4,4'-
Diamino-dicyclohexylmethan und ϵ -Caprolactam; oder aus Isophthalsäure, 3,3'-
Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan und Laurinlactam; oder aus Terephthal-
säure und dem Isomerengemisch aus 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylen-
diamin.

Anstelle des reinen 4,4'-Diaminodicyclohexylmethans können auch Gemische der
stellungsisomeren Diaminodicyclohexylmethane eingesetzt werden, die sich zusam-
mensetzen aus

70 bis 99 Mol-% des 4,4'-Diamino-Isomeren

1 bis 30 Mol-% des 2,4'-Diamino-Isomeren

0 bis 2 Mol-% des 2,2'-Diamino-Isomeren und

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

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

Bevorzugte erfindungsgemäße Formmassen enthalten 1 bis 50 Gew.-Teile, vorzugs-
weise 2,5 bis 45 Gew.-Teile und besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-Teile
Pfropfpolymerkomponente I) und 50 bis 99 Gew.-Teile, vorzugsweise 55 bis 97,5
Gew.-Teile und besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-Teile, Pfropfpolymerkomponente
II).

- Falls zusätzlich Copolymerkomponente III) verwendet wird, beträgt die Menge bis zu 100 Gew.-Teilen, vorzugsweise bis zu 80 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt bis zu 60 Gew.-Teilen, Komponente III).
- 5 Falls zusätzlich weitere kautschukfreie nicht aus Vinylmonomeren aufgebaute Thermoplastharze verwendet werden, beträgt deren Menge bis zu 500 Gew.-Teile, vorzugsweise bis zu 400 Gew.-Teile und besonders bevorzugt bis zu 300 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile I) + II) + III)).
- 10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen erfolgt durch Vermischen der Komponenten I), II) und III) auf üblichen Mischaggregaten (vorzugsweise auf Mehrwalzenstühlen, Mischextrudern oder Innenknetern).
- 15 Gegenstand der Erfindung ist daher weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen, wobei man die Komponenten I), II) und III) vermischt und bei erhöhter Temperatur, im allgemeinen bei Temperaturen von 150°C bis 300°C, compoundiert und extrudiert.
- 20 Den erfindungsgemäßen Formmassen können bei Herstellung, Aufarbeitung, Weiterverarbeitung und Endverformung die erforderlichen bzw. zweckmäßigen Additive zugesetzt werden, z.B. Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Peroxidzerstörer, Anti- statika, Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Füll- oder Verstärkerstoffe (Glasfasern, Kohlefasern, etc.), Farbmittel.
- 25 Die Endverformung kann auf handelsüblichen Verarbeitungsaggregaten vorgenommen werden und umfaßt z.B. Spritzgießverarbeitung, Plattenextrusion mit gegebenenfalls anschließender Warmverformung, Kaltverformung, Extrusion von Rohren und Profilen, Kalanderverarbeitung.
- 30 In den folgenden Beispielen sind die angegebenen Teile immer Gewichtsteile und die angegebenen % immer Gew.-%, wenn nicht anders angegeben.

Beispiele

Komponenten

5 ABS-Pfropfpolymerisat 1 (Komponente I)

15 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines durch radikalische Polymerisation her-
gestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex mit einem d_{50} -Wert von 183 nm
und einem Gelgehalt von 79 Gew.-%, 30 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines
10 durch radikalische Polymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadien-
latex mit einem d_{50} -Wert von 305 nm und einem Gelgehalt von 55 Gew.-% und
15 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines durch radikalische Polymerisation her-
gestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex mit einem d_{50} -Wert von 423nm
und einem Gelgehalt von 78 Gew.-% werden mit Wasser auf einem Feststoffgehalt
15 von ca. 20 Gew.-% gebracht, wonach auf 63°C erwärmt und mit 0,5 Gew.-Teilen
Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser) versetzt wird. Danach werden 40 Gew.-
Teile eines Gemisches aus 73 Gew.-% Styrol und 27 Gew.-% Acrylnitril und
0,12 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan innerhalb 4 Stunden gleichmäßig zudosiert,
parallel dazu wird 1 Gew.-Teil (gerechnet als Festsubstanz) des Natriumsalzes eines
20 Harzsäuregemisches (Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen, Deutschland
gelöst in alkalisch eingestelltem Wasser) über einen Zeitraum von 4 Stunden zudo-
siert. Nach einer vierstündigen Nachreaktionszeit wird der Pfropflatex nach Zugabe
von ca. 1,0 Gew.-Teilen eines phenolischen Antioxidans mit einem Magnesiumsul-
fat/-Essigsäure-Gemisch koaguliert und nach dem Waschen mit Wasser das resultie-
25 rende Pulver bei 70°C im Vakuum getrocknet.

ABS-Pfropfpolymerisat 2 (Komponente I)

17,5 Gew.-Teile (gerechnet als Feststof) eines durch radikalische Polymerisation her-
30 gestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex und einem d_{50} -Wert von 183 nm
und einem Gelgehalt von 79 Gew.-%, 35 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines

durch radikalische Polymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadien-latex und einem d_{50} -Wert von 305 nm und einem Gelgehalt von 55 Gew.-% und 17,5 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines durch radikalische Polymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex mit einem d_{50} -Wert von
5 423 nm und einem Gelgehalt von 78 Gew.-% werden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% gebracht, wonach auf 63°C erwärmt und mit 0,4 Gew.-Teilen Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser) versetzt wird. Danach werden 30 Gew.-Teile eines Gemisches aus 73 Gew.-% Styrol und 27 Gew.-% Acrylnitril und 0,1 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan innerhalb 4 Stunden gleichmäßig
10 zudosiert. die weitere Herstellung erfolgt wie bei ABS-Pfropfpolymerisat 1 beschrieben.

ABS-Pfropfpolymerisat 3 (Komponente I)

15 17,5 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines durch radikalische Polymerisation hergestellten anionisch emulgierten Styrol/Butadien = 10:90-Copolymeren mit einem d_{50} -Wert von 182 nm und einem Gelgehalt von 71 Gew.-%, 30 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines durch radikalische Polymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex mit einem d_{50} -Wert von 288 nm und einem Gelgehalt
20 von 51 Gew.-% und 12,5 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines durch radikalische Polymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex mit einem d_{50} -Wert von 410 nm und einem Gelgehalt von 75 Gew.-% werden mit Wasser auf einem Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% gebracht, wonach auf 63°C erwärmt und mit 0,5 Gew.-Teilen Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser) versetzt wird. Da-
25 nach werden 40 Gew.-Teile eines Gemisches aus 73 Gew.-% Styrol und 27 Gew.-% Acrylnitril und 0,12 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan innerhalb 4 Stunden gleichmäßig zudosiert. Die weitere Herstellung erfolgt wie bei ABS-Pfropfpolymerisat 1 beschrieben.

ABS-Pfropfpolymerisat 4 (Vergleichsmaterial, nicht erfindungsgemäß)

Die unter "ABS-Pfropfpolymerisat 1" beschriebene Vorschrift wird wiederholt, wobei anstelle des Polybutadienlatexgemisches eine Mischung aus 30 Gew.-Teile des
5 Polybutadienlatex mit einem d_{50} -Wert von 305 nm und einem Gelgehalt von 55 Gew.-% und 30 Gew.-Teilen (jeweils gerechnet als Feststoff) des Polybutadienlatex mit einem d_{50} -Wert von 423 nm und einem Gelgehalt von 78 Gew.-% eingesetzt werden.

10 ABS-Pfropfpolymerisat 5 (Vergleichsmaterial, nicht erfindungsgemäß)

Die unter "ABS-Pfropfpolymerisat 1" beschriebene Vorschrift wird wiederholt, wobei anstelle des Polybutadienlatexgemisches 60 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) des Polybutadienlatex mit einem d_{50} -Wert von 423 nm und einem Gelgehalt
15 von 78 Gew.-% eingesetzt werden.

ABS-Pfropfpolymerisat 6 (Komponente II)

Masse-ABS Magnum 3504 (Dow Chemical Europe S.A., Horgen, Schweiz) mit
20 einem Kautschukgehalt von ca. 10 Gew.-% und einem mittleren Teilchendurchmesser der Kautschukphase von ca. 900 nm.

ABS-Pfropfpolymerisat 7 (Komponente II)

25 Durch Suspensionspolymerisation hergestelltes ABS-Polymerisat mit einem Kautschukgehalt von ca. 15 Gew.-% (Styrol:Acrylnitril-Gewichtsverhältnis = 74:26) und einem mittleren Teilchendurchmesser der Kautschukphase von ca. 800 nm.

Harzkomponente 1 (Komponente III)

Statistisches Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat (Styrol:Acrylnitril-Gewichtsverhältnis 72:28) mit einem \bar{M}_w von ca. 85.000 und $\bar{M}_w/\bar{M}_n - 1 \leq 2$ erhalten durch radikalische Lösungspolymerisation.

Formmassen

Die oben beschriebenen Polymerkomponenten werden in den in Tabelle 1 angegebenen Anteilen, 2 Gew.-Teilen Ethylendiaminbisstearylamid und 0,1 Gew.-Teilen eines Silikonöls in einem Innenknetzer vermischt und nach Granulierung zu Prüfstäben und zu einer ebenen Platte (zur Beurteilung der Oberfläche) verarbeitet.

Folgende Daten werden ermittelt:

Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur (a_k^{RT}) und bei -40°C ($a_k^{-40^\circ\text{C}}$) nach ISO 180/1A (Einheit: kJ/m^2),
Kugeldruckhärte (H_C) nach DIN 53456 (Einheit: N/mm^2),
thermoplastische Fließfähigkeit (MVI) nach DIN 53735U (Einheit: $\text{cm}^3/10 \text{ min}$) und
Oberflächenglanz nach DIN 67530 bei einem Reflektionswinkel von 20° (Reflektometerwert).

Aus den Beispielen (Prüfdaten siehe Tabelle 2) ist ersichtlich, daß sich die erfindungsgemäßen Formmassen durch extrem hohe Zähigkeitswerte auszeichnen, ohne daß die sonstigen Eigenschaften negativ beeinflusst werden.

Tabelle 1 Zusammensetzungen der Formmassen

Bsp.	ABS-Pfropf-polymer 1 (Gew.-Teile)	ABS-Pfropf-polymer 2 (Gew.-Teile)	ABS-Pfropf-polymer 3 (Gew.-Teile)	ABS-Pfropf-polymer 4 (Gew.-Teile)	ABS-Pfropf-polymer 5 (Gew.-Teile)	ABS-Pfropf-polymer 6 (Gew.-Teile)	ABS-Pfropf-polymer 7 (Gew.-Teile)	Harzkomponente 1 (Gew.-Teile)
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(Vergleich)				10		90		
8(Vergleich)				20		80		
9(Vergleich)				30		70		
10(Vergleich)					10	90		
11(Vergleich)					20	80		
12(Vergleich)					30	70		
13			20				80	
14			30				70	
15	20						60	20
16(Vergleich)				20			60	20
17(Vergleich)					20		60	20

Tabelle 2 Prüfdaten der Formmassen

Beispiel	RT a_k (kJ/m ²)	-40°C a_k (kJ/m ²)	Hc (N/mm ²)	MVI (cm ³ /10 min)	Glanz- grad
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 (Ver- gleich)	36,0	15,8	74	7,9	70
8 (Ver- gleich)	43,6	27,0	65	6,4	68
9 (Ver- gleich)	46,0	28,9	56	5,5	67
10 (Ver- gleich)	32,7	11,0	75	8,5	68
11 (Ver- gleich)	34,3	13,0	68	7,4	69
12 (Ver- gleich)	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 (Ver- gleich)	41,2	20,0	78	15,8	71
17 (Ver- gleich)	32,1	12,4	80	17,6	71

Patentansprüche

1. ABS-Formmassen enthaltend

- 5 I) ein Pfropfkautschukpolymerisat, welches erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, in Gegenwart einer Mischung aus einem Butadienpolymerisatlatex (A) mit einem mittleren Teilchendurchmesser $d_{50} \leq 230$ nm und einem Gelgehalt von 40 bis 95 Gew.-%, einem Butadienpolymerisatlatex (B) mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 250 bis 330 nm und einem Gelgehalt von 35 bis 75 Gew.-% und einem Butadienpolymerisatlatex (C) mit einem mittleren Teilchendurchmesser $d_{50} \geq 350$ nm und einem Gelgehalt von 60 bis 90 Gew.-%, wobei die Butadienpolymerisatlatices jeweils 0 bis 50 Gew.-% eines weiteren Vinylmonomeren copolymerisiert enthalten und wobei das Massenverhältnis von eingesetzten Pfropfmonomeren zu eingesetzten Butadienpolymerisaten 10:90 bis 60:40 ist,
- 10 20 II) mindestens ein Pfropfpolymerisat, welches erhältlich ist durch Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, in Gegenwart eines Kautschuks, wobei der Kautschuk 0 bis 50 Gew.-% eines weiteren Vinylmonomeren copolymerisiert enthält und wobei das Massenverhältnis von eingesetzten Pfropfmonomeren zu eingesetztem Kautschuk 50:50 bis 97:3 ist und gegebenenfalls
- 25 30

- III) mindestens ein kautschukfreies Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid ersetzt werden kann.

5

2. ABS-Formmassen gemäß Anspruch 1 enthaltend

- I) ein Pfropfkautschukpolymerisat, welches erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, in Gegenwart einer Mischung aus einem Butadienpolymerisatlatex (A) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 150 bis 220 nm und einem Gelgehalt von 50 bis 90 Gew.-%, einem Butadienpolymerisatlatex (B) mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 260 bis 320 nm und einem Gelgehalt von 40 bis 70 Gew.-% und einem Butadienpolymerisatlatex (C) mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 370 bis 450 nm und einem Gelgehalt von 65 bis 85 Gew.-%, wobei die Butadienpolymerisatlatices jeweils 0 bis 50 Gew.-% eines weiteren Vinylmonomeren copolymerisiert enthalten und wobei das Massenverhältnis von eingesetzten Pfropfmonomeren zu eingesetzten Butadienpolymerisaten 20:80 bis 50:50 ist,
- II) mindestens ein Pfropfpolymerisat, welches erhältlich ist durch Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, in Gegenwart eines Kautschuks, wobei der Kautschuk 0 bis 50 Gew.-% eines weiteren Vinylmonomeren copolymerisiert enthält und wobei das

Massenverhältnis von eingesetzten Pfropfmonomeren zu eingesetztem Kautschuk 70:30 bis 95:5 ist und gegebenenfalls

- 5 III) mindestens ein kautschukfreies Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid ersetzt werden kann.
- 10 3. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 2 und 3, wobei die Kautschuke der ABS-Polymerisate der Komponente II mittlere Teilchendurchmesser von 100 bis 10 000 nm haben.
- 15 4. Thermoplastische Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Kautschuke der Komponente II mittlere Teilchendurchmesser von 200 nm bis 5 000 nm haben.
- 20 5. Thermoplastische Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, wobei die Kautschuke der Komponente II mittlere Teilchendurchmesser von 400 nm bis 2 000 nm haben.
- 25 6. Thermoplastische Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, wobei die Butadienpolymerisatlatices (A), (B) und (C) bei der Herstellung des Pfropfkautschukpolymerisats (I) in Anteilen von 10 bis 40 Gew.-% (A), 20 bis 37,5 Gew.-% (B) und 5 bis 50 Gew.-% (C) eingesetzt werden (jeweils bezogen auf den jeweiligen Feststoffanteil der Latices).
- 30 7. Thermoplastische Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, wobei eines oder mehrere der Butadienpolymerisatlatices (A), (B) und (C) bis zu 50 Gew.-% Comonomere ausgewählt aus der Gruppe Isopren, Chloropren, Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, C₁-C₄-Alkylstyrole, C₁-C₈-Alkylacrylate, C₁-C₈-Alkylmethacrylate, Alkylenglycoldiacrylate, Alkylenglykoldi-

methacrylate, Divinylbenzol oder Mischungen hieraus einpolymerisiert enthalten.

- 5 8. Thermoplastische Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche enthaltend zusätzlich mindestens ein Harz ausgewählt aus aromatischem Polycarbonat, aromatischem Polyestercarbonat, Polyester, Polyamid oder Mischungen daraus.
- 10 9. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Komponenten I), II) und gegebenenfalls III) vermischt und bei erhöhter Temperatur compoundiert und extrudiert.
- 15 10. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formteilen.
11. Formteile, erhältlich aus Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 9.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09559

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L55/02 C08L51/04 C08F279/04 C08F279/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 91 15544 A (DOW CHEMICAL CO) 17. Oktober 1991 (1991-10-17) das ganze Dokument	1
A	EP 0 845 497 A (BAYER AG) 3. Juni 1998 (1998-06-03) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	US 4 430 478 A (SCHMITT BURGHARD ET AL) 7. Februar 1984 (1984-02-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. April 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/04/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meulemans, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09559

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9115544 A	17-10-1991	AU 640478 B	26-08-1993
		AU 7695591 A	30-10-1991
		CA 2078337 A	06-10-1991
		EP 0523161 A	20-01-1993
		MX 174589 B	27-05-1994
		US 5270387 A	14-12-1993
EP 0845497 A	03-06-1998	DE 19649249 A	04-06-1998
		AU 4689097 A	04-06-1998
		BR 9706038 A	08-06-1999
		JP 10158342 A	16-06-1998
		US 5883190 A	16-03-1999
US 4430478 A	07-02-1984	DE 3044110 A	24-06-1982
		EP 0052732 A	02-06-1982

[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] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99814623.4

[43] 公开日 2002 年 1 月 9 日

[11] 公开号 CN 1330687A

[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 W000/37559 德 2000.6.29

[85] 进入国家阶段日期 2001.6.18

[71] 申请人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 H·艾歇瑞尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 邵红

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 0 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

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. ABS 模塑组合物, 包含:

- I) 一种接枝橡胶聚合物, 它可在平均颗粒直径 $d_{50} < 230\text{nm}$ 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,

- 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, 和任选地

- 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, 包含:

- I) 一种接枝橡胶聚合物, 它可在平均颗粒直径 150 至 220nm 及凝胶含量为 50 至 90wt.% 的丁二烯聚合物胶乳(A)、平均颗粒直径 d_{50} 为 260 至 320nm 及凝胶含量为 40 至 70wt.% 的丁二烯聚合物胶乳(B)和平均颗粒直径 d_{50} 为 370 至 450nm 及凝胶含量为 65 至 85wt.% 的丁二烯聚合物胶乳(C)的混合物存在下由苯乙烯与丙烯腈按 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 20:80 至 50:50,

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 70:30 至 95:5, 和任选地

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。

3. 根据权利要求 2 和 3 所述的热塑性模塑组合物, 其中, 组分 II 中 ABS 聚合物中的橡胶平均颗粒直径为 100nm 至 10,000nm.

4. 根据权利要求 1 至 3 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. 根据权利要求 1 至 4 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.

6. 根据权利要求 1 至 5 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) 的用量分别是 (A) 为 10 至 40wt.%、(B) 为 20 至 37.5wt.% 及 (C) 为 5 至 50wt.% (均相对于胶乳当时的固体物含量)。

7. 根据权利要求 1-6 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、 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、二乙烯基苯或其混合物。

8. 根据前述权利要求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。

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

10. 前述权利要求所述的热塑性模塑组合物在生产模塑制品中的应用。

11. 由权利要求 1-9 所述的模塑组合物可获得的模塑制品。

说明书

耐冲击 ABS 模塑组合物

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。

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。

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。

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。

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。

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：

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 $B < A+C$ 、 $B > A$ 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 $d_{50} < 230\text{nm}$ 、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 -甲基苯乙烯和萘品油烯。

- 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、氢过氧化对蒎烷、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。

5 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。

10 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。

15 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)。

20 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)。

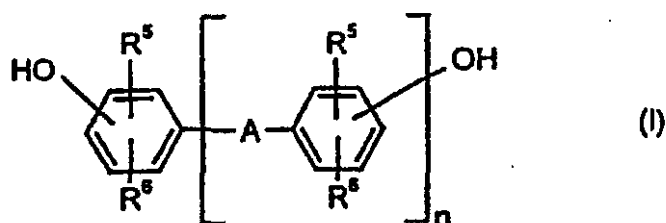
生产这些树脂的详细情况描述在例如 DE-AS 2 420 358 和 DE-AS 2 724 360 中。已证明通过本体和/或溶液聚合生产的乙烯基树脂特别成功。

25 可以单独地或以任意混合物形式加入所述共聚物。

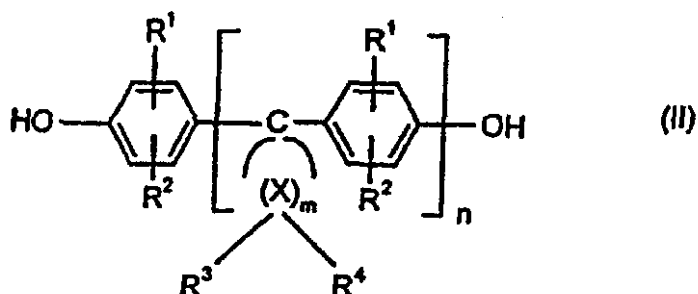
除了由乙烯基单体构成热塑树脂外, 也可以使用缩聚物如芳香族聚碳酸酯、芳香族聚酯碳酸酯、聚酯或聚酰胺作为本发明模塑组合物中不含橡胶的共聚物。

30 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、 $\text{C}_2\text{-C}_6$ -(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(\bar{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)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)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 99%mol% 的 4,4'-二氨基异构体
1 至 30%mol% 的 2,4'-二氨基异构体
0 至 2%mol% 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。

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

25 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
15 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
20 聚合物 1 所描述的一样。

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
25 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
30 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。

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℃ 下的切口冲击强度 ($a_k^{-40^\circ C}$) (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