

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03806106.6

[51] Int. Cl.

C08K 13/02 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100347232C

[22] 申请日 2003.3.3 [21] 申请号 03806106.6

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 15 [33] DE [31] 10212120.6

[32] 2002. 3. 15 [33] DE [31] 10212119.2

[32] 2002. 3. 15 [33] DE [31] 10212118.4

[86] 国际申请 PCT/EP2003/002168 2003. 3. 3

[87] 国际公布 WO2003/078523 德 2003. 9. 25

[85] 进入国家阶段日期 2004. 9. 15

[73] 专利权人 兰爱克谢斯德有限责任公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 H·艾歇瑙尔

[56] 参考文献

CN1304427A 2001. 7. 18

CN1069085A 1993. 2. 17

WO00/12602A1 2000. 3. 9

US3860558 1975. 1. 14

US4328132 1982. 5. 4

GB1072922 1967. 6. 21

US5414030A 1995. 5. 9

US5401797A 1995. 3. 28

CN85105942A 1987. 2. 25

审查员 孙 红

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 王景朝

权利要求书 1 页 说明书 24 页

[54] 发明名称

用于聚合物体系的稳定剂组合物

[57] 摘要

本发明提供了具有空间位阻苯酚基团的抗氧化剂和特殊水溶性无机磷化合物的稳定化组合物，用于生产通过乳液聚合反应得到和在干燥过程中具有改进的热稳定性以及具有改进的性能分布的接枝橡胶聚合物，和通过该方法得到的接枝橡胶聚合物。本发明还涉及包含这些接枝橡胶聚合物作为冲击改性剂的冲击改性的热塑性模塑组合物，尤其是 ABS 模塑组合物。该模塑组合物是特征在于在处理之后的改进的散味性质。

1. 一种用于稳定化ABS聚合物、MBS聚合物和选自聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、聚氯丁二烯、聚异戊二烯、丙烯酸酯橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯橡胶、乙烯基吡啶-丁二烯橡胶、乙烯基吡啶-苯乙烯-丁二烯橡胶、乙烯基吡啶-丙烯腈-丁二烯橡胶以及羧化橡胶的橡胶聚合物的方法，其中，将包含下列组分a)和b)的稳定化组合物或者该稳定化组合物的单个组分以水溶液或水分散体或含水乳液或这些含水形式的组合的形式共同或各自加入存在于含水乳液或含水悬浮液中的聚合树脂材料中：

a) 1至99重量份的至少一种抗氧化剂，其为分子结构包括至少一个位阻酚的化合物形式，和

b) 99至1重量份的至少一种选自次磷酸 H_3PO_2 和亚磷酸 H_3PO_3 和 HPO_2 的酸的水溶性无机盐。

2. 权利要求1的方法，其中所述a)是3-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八酯，所述b)是次磷酸钠。

3. 权利要求1的方法，其中所述稳定化组合物还包含至少一种水溶性的含磷有机化合物作为组分c)。

4. 权利要求1的方法，其中所述稳定化组合物还包含至少一种含硫化合物作为组分d)。

5. 权利要求1的方法，其中所述稳定化组合物的含量相对于100重量份的聚合树脂为0.1-10重量份。

用于聚合物体系的稳定剂组合物

技术领域

本发明涉及具有空间位阻苯酚基团的抗氧化剂和特殊水溶性无机磷化合物的起稳定化作用的组合物，用于生产在干燥过程中具有改进的热稳定性以及具有改进的性能分布的通过乳液聚合反应而得到的接枝橡胶聚合物的方法，和通过该工艺而得到的接枝橡胶聚合物。本发明还涉及包含这些接枝橡胶聚合物作为冲击改性剂的冲击改性的热塑性模塑组合物，尤其是ABS模塑组合物。该模塑组合物特征在于在热塑处理之后的改进的散味性质。

背景技术

合成聚合物，尤其是在分子链中具有不饱和键的那些通过氧化剂（如氧，臭氧）、热或光的作用而分解，这样性能受到损害并在实际使用由这些聚合物制成的模塑制品时出现问题。

为了防止这种分解，已经描述了许多用于聚合物的稳定剂（参见例如EP-A 669 367和其中引用的文献）。

发明内容

本发明的一个特定问题和第一目的是在早期阶段对在水分散体、含水乳液或含水悬浮液中制成的聚合物进行有效稳定化。

现已惊人地发现，具有空间位阻苯酚基团的抗氧化剂和特殊水溶性无机磷化合物的组合物对于在水分散体中制成的聚合物的稳定化具有特别有效的作用。

接枝橡胶聚合物，尤其是用于例如聚合物体系用冲击改性剂的接枝橡胶通常通过含水乳液聚合反应工艺而制成，其中通常干燥工艺作为最终处理步骤是必需的。

尤其包含在接枝橡胶聚合物中的橡胶级分具有对具有氧化作用的试剂（如过氧化物，氧，臭氧）的敏感性，这通常以一种负面的方式在处理 and 干燥工艺中表现。该敏感性对于在分子链中具有不饱和部分的橡胶，例如聚丁二烯特别明显。

在处理通过在含水乳液中聚合反应而制成的接枝橡胶聚合物时的一个特殊问题因此是尽可能早期地针对氧化分解或其它氧化损害而保

护橡胶。

尽管文献中描述了许多用于稳定化接枝橡胶聚合物的方法（参见例如Gächter/Müller: Kunststoff-Additive, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1979），但这些方法的缺点是，针对水相中的氧化试剂对聚合物的保护不足，而且大量加入因此必需的主和次抗氧化剂（通常是空间位阻酚类和硫代二丙酸的酯和/或其它含硫化合物），它们可带来高成本和导致其它问题如太高比例的挥发性物质（排放问题）或非所需的性能变化（如弹性模量的下降）。

因此，本发明的另一目的是要提供已在较早阶段使用尽可能少量的以有机化合物形式存在的主抗氧化剂和/或视需要也尽可能少量的相应的次抗氧化剂而高度稳定化的乳液接枝橡胶。

现已发现，通过乳液聚合反应而制成和在处理和干燥工艺中具有改进的稳定性的接枝橡胶聚合物通过在处理阶段之前加入具有空间位阻酚类基团的化合物和含水制剂形式的特殊水溶性无机磷化合物的特定组合物而得到。

ABS模塑组合物是由形成树脂的单体，如苯乙烯和丙烯腈的热塑性共聚物以及至少一种接枝聚合物组成的两相塑料，其中苯乙烯可完全或部分被替代为 α -甲基苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯，也称作SAN树脂或基质树脂的该共聚物形成外相，而所述接枝聚合物通过一种或多种形成树脂的单体如上述单体在橡胶如丁二烯均聚物或共聚物（“接枝底物”）存在下的聚合反应而得到。该接枝聚合物（“弹性体相”或“接枝橡胶”）在基质树脂中形成分散相。

前述聚合物原则上可通过已知的方法如乳液，溶液，本体，悬浮液或沉淀聚合反应，或通过这些工艺的组合物而制成。

在处理这些ABS聚合物时，尤其在高处理温度下通常产生非所需气味。这些固有气味可在模塑部件的特殊应用（例如在汽车内）中带来问题。

为了解决这些问题，尤其已经提出在配混阶段中加入氧化锌和/或氧化镁和含环氧化物基团的化合物的特殊组合物（参见EP-B 849 317）。

但模塑组合物的弹性模量性质和排放性质可因为加入含环氧化物基团的化合物而受不利影响。氧化锌和氧化镁另外可对光泽性质产生

负面影响。

本发明的另一目的因此是生产在被加工成模塑部件之后不具有任何扰人气味的冲击改性的热塑性模塑组合物，尤其是ABS聚合物模塑组合物。同时其它性能不应受到不利影响。

现已发现，该目的可通过包含特殊接枝橡胶作为冲击改性剂的热塑性模塑组合物而实现。

本发明一方面提供了包含以下物质的组合物：

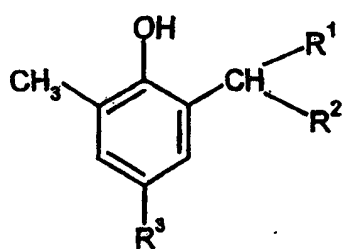
a) 1至99重量份，优选10至90重量份和尤其优选20至80重量份的至少一种具有至少一个空间位阻苯酚基团的抗氧化剂，和

b) 99至1重量份，优选90至10重量份和尤其优选80至20重量份的至少一种选自次磷酸 (H_3PO_2) 和亚磷酸 (H_3PO_3 和 HPO_2) 的盐的水溶性无机磷化合物。

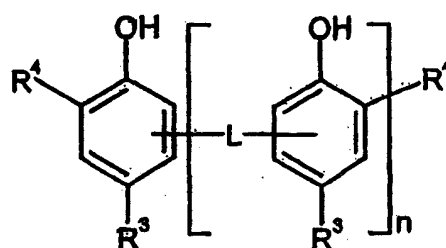
根据组分a) 的合适抗氧化剂是包含至少一个空间位阻苯酚基团的化合物。

这些化合物的例子是2, 6-二-叔丁基-4-甲基苯酚, 2-叔丁基-4, 6-二甲基苯酚, 2, 6-二-叔丁基-4-乙基苯酚, 2, 6-二-叔丁基-4-正丁基苯酚, 2, 6-二-叔丁基-4-异丁基苯酚, 2, 6-二环戊基-4-甲基苯酚, 2-(α -甲基环己基)-4, 6-二甲基苯酚, 2, 6-二-十八烷基-4-甲基苯酚, 2, 4, 6-三环己基苯酚, 2, 6-二-叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚, 2, 6-二壬基-4-甲基苯酚, 2, 4-二甲基-6-(1'-甲基十一-1'-基)-苯酚, 2, 4-二甲基-6-(1'-甲基十七-1'-基)-苯酚, 2, 4-二甲基-6-(1'-甲基十三-1'-基)-苯酚, 2, 2'-亚甲基-二-(6-叔丁基-4-甲基苯酚), 2, 2'-亚甲基-二-(6-叔丁基-4-乙基苯酚), 2, 2'-亚甲基-二-[4-甲基-6-(α -甲基环己基)-苯酚], 2, 2'-亚甲基-二-(4-甲基-6-环己基苯酚), 2, 2'-亚甲基-二-(6-壬基-4-甲基苯酚), 2, 2'-亚甲基-二-(4, 6-二-叔丁基苯酚), 2, 2'-乙叉基-二-(4, 6-二-叔丁基苯酚), 2, 2'-乙叉基-二-(6-叔丁基-4-异丁基苯酚), 2, 2'-亚甲基-二-[6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚], 2, 2'-亚甲基-二-[6-(α , α -二甲基苄基)-4-壬基苯酚], 4, 4'-亚甲基-二-(2, 6-二-叔丁基苯酚), 4, 4'-亚甲基-二-(6-叔丁基-2-甲基苯酚), 1, 1-二-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)-丁烷, 2, 6-二-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚, 1, 1, 3-三-(5-叔

丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-丁烷, 1, 1-二-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基巯基丁烷, 乙二醇-二-[3, 3-二-(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸酯], 二-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)-二环戊二烯, 二-[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]-对苯二甲酸酯, 1, 1-二-(3, 5-二甲基-2-羟基苯基)-丁烷, 2, 2-二-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-丙烷, 4, 4'-亚丁基-二-(2-叔丁基-5-甲基苯酚), 2, 2'-异亚丁基-二-(4, 6-二甲基苯酚), 2, 2-二-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基巯基丁烷, 1, 1, 5, 5-四-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-戊烷, 三甘醇-二-3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)-丙酸酯, 3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基乙酸与一元或多元醇, 例如与甲醇, 乙醇, 十八醇, 1, 6-己二醇, 1, 9-壬二醇, 乙二醇, 1, 2-丙二醇, 新戊二醇, 硫代二甘醇, 二甘醇, 三甘醇, 季戊四醇, 三-(羟基)-乙基异氰尿酸酯, N, N'-二-(羟基乙基)-草酸二酰胺, 3-硫代十一醇, 3-硫代十五烷醇, 三甲基己二醇, 三羟甲基丙烷, 4-羟基甲基-1-磷杂-2, 6, 7-三氧杂双环-[2.2.2]-辛烷的酯, 例如十八烷基-3-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯, 1, 6-己烷二醇-二-3-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯或四[亚甲基-3-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]-甲烷, 3, 5-二-(1, 1-二甲基乙基)-4-羟基苯丙酸的混合 C_{13-15} -烷基酯, 2, 2-硫代-二-(6-叔丁基-4-甲基苯酚), 2, 2'-硫代-二-(4-辛基苯酚), 4, 4'-硫代-二-(6-叔丁基-3-甲基苯酚), 4, 4'-硫代-二-(6-叔丁基-2-甲基苯酚), 4, 4'-硫代-二-(3, 6-二-仲戊基苯酚), 4, 4'-二-(2, 6-二甲基-4-羟基苯基)-二硫化物, 以及具有通式(I)的化合物或通式(II)的化合物



(I)



(II)

其中 $R^1 = C_1 - C_2$ -烷基

$R^2 = C_2 - C_{30}$ -烷基

$R^3 = C_1 - C_4$ -烷基

R^4 =叔丁基, 环己基

$L = -CH_2-$, 三环[5, 2, 1, 0^{2,6}]癸烷-3, 8-亚基, 和
 $n \geq 1$

以及前述苯酚的任意混合物。

优选的酚类a) 是2, 2'-亚甲基-二-(6-叔丁基-4-甲基苯酚), 2, 2'-亚甲基-二-(6-叔丁基-4-乙基苯酚), 三甘醇-二-3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)-丙酸酯, 十八烷基-3-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯, 其中 $R^1 = CH_3$, $R^2 = n-C_{14}H_{29}$ 和 $R^3 = CH_3$ 的化合物 (I), 其中 $R^3 = CH_3$, $R^4 = t-C_4H_9$, $L =$ 三环[5, 2, 1, 0^{2,6}]癸烷-3, 8-亚基且 $n \leq 1$ 的化合物 (II)。

根据组分b) 的合适的水溶性无机磷化合物是次磷酸 (H_3PO_2) 或亚磷酸 (H_3PO_3 和 HPO_2) 的盐。

此处的"水溶性"在本发明中表示在100 g水中至少1 g盐的溶解度。根据b) 的合适的水溶性无机磷化合物具有在100 g水中的水溶解度优选至少2 g盐和尤其优选在100 g水中至少5 g盐 (分别在50℃下)。

这些化合物的例子包括次磷酸钠, 次磷酸钾, 次磷酸镁, 次磷酸钙, 亚磷酸钠, 亚磷酸钾, 亚磷酸钙以及其混合物。

优选的化合物b) 是次磷酸钠和亚磷酸钠。

根据本发明的组合物可另外包含作为组分c) 的有机非水溶性含磷稳定剂例如亚磷酸三苯酯, 亚磷酸二苯基烷基酯, 亚磷酸苯基二烷基酯, 亚磷酸三-(壬基苯基)-酯, 亚磷酸三月桂基酯, 亚磷酸三(十八烷基)酯, 二硬脂基季戊四醇亚磷酸酯, 亚磷酸三-(2, 4-二-叔丁基苯基)-酯, 二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯, 二-(2, 4-二-叔丁基苯基)-季戊四醇二亚磷酸酯, 二-(2, 6-二-叔丁基-4-甲基苯基)-季戊四醇二亚磷酸酯, 二-异癸基氧基季戊四醇二亚磷酸酯, 二-(2, 4-二-叔丁基-6-甲基苯基)-季戊四醇二亚磷酸酯, 二-(2, 4, 6-三-叔丁基苯基)-季戊四醇二亚磷酸酯, 三硬脂基-山梨醇三亚磷酸酯, 四-(2, 4-二-叔丁基苯基)-4, 4'-亚联苯基二亚磷酸酯, 6-异辛基氧基-2, 4, 8, 10-四-叔丁基-12H-二苯并[d, g]-1, 3, 2-二氧杂

phosphocine, 6-氟-2, 4, 8, 10-四-叔丁基-12-甲基-二苯并[d, g]-1, 3, 2-二氧杂phosphocine, 二-(2, 4-二-叔丁基-6-甲基苯基)-甲基亚磷酸酯, 二-(2, 4-二-叔丁基-6-甲基苯基)-乙基亚磷酸酯以及其混合物, 其量为相对100重量份a)+b)为最高50重量份。

优选的化合物c)是三-(2, 4-二-叔丁基苯基)-亚磷酸酯, 二-(2, 4-二-叔丁基苯基)-季戊四醇二亚磷酸酯和三-(壬基苯基)-亚磷酸酯。

另外根据本发明的组合物可包含作为含硫组分d)的含硫稳定剂例如 β -硫代二丙酸的酯(如硫代二丙酸二月桂基酯, 硫代二丙酸二硬脂基酯, 硫代二丙酸二肉豆蔻基酯, 硫代二丙酸十三烷基酯), 硫基苯并咪唑, 2-硫基苯并咪唑的锌盐, 二(十八烷基)二硫化物, 季戊四醇四-(β -十二烷基硫基)-丙酸酯, 通过乙烯基单体例如苯乙烯, 丙烯腈, 甲基丙烯酸甲酯在硫醇存在下的聚合反应而得到的化合物(参见例如EP-PS 195 918), 以及其混合物, 其量为相对100重量份a)+b)为最高50重量份。优选的化合物d)是硫代二丙酸二月桂基酯, 硫代二丙酸二硬脂基酯和通过乙烯基单体例如苯乙烯, 丙烯腈, 甲基丙烯酸甲酯在硫醇存在下的聚合反应而得到的化合物。

根据本发明的组合物适用作针对氧化分解或其它氧作用所导致的变化而用于稳定化聚合物, 尤其是在水分散体例如含水乳液(乳液聚合反应)或含水悬浮液(悬浮液聚合反应)中聚合的聚合物的试剂。

本发明因此还提供了根据本发明的组合物用于稳定化聚合物的用途。

可通过加入根据本发明的混合物而稳定化的聚合物是例如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元聚合物(ABS), 甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元聚合物(MBS), 苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN), α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物, 聚苯乙烯, 耐冲击性聚苯乙烯(HIPS), 聚甲基丙烯酸甲酯, 聚丁二烯, 苯乙烯-丁二烯橡胶, 丙烯腈-丁二烯橡胶, 聚氯丁二烯, 聚异戊二烯, 丙烯酸酯橡胶, 乙烯-乙酸乙烯酯橡胶, 乙烯基吡啶-丁二烯橡胶, 乙烯基吡啶-苯乙烯-丁二烯橡胶, 乙烯基吡啶-丙烯腈-丁二烯橡胶以及羧化橡胶。

根据本发明的混合物特别有效地用于稳定化ABS聚合物, MBS聚合物和橡胶聚合物。

本发明还提供一种用于稳定化聚合物的方法，其特征在于将一种包含以下物质的组合物：

a) 1至99重量份，优选10至90重量份和尤其优选20至80重量份的至少一种具有至少一个空间位阻苯酚基团的抗氧化剂，和

b) 99至1重量份，优选90至10重量份和尤其优选80至20重量份的至少一种选自次磷酸(H_3PO_2)和亚磷酸(H_3PO_3 和 HPO_2)的盐的水溶性无机磷化合物基团，

或该组合物的各个组分共同或单独以水溶液或水分散体或含水乳液或选自这些含水形式的组合的形式加入存在于含水乳液或含水悬浮液中的聚合物材料中，随后根据常规方法进行处理。

常规处理方法包括例如通过加入电解质例如盐或酸，或通过剧烈冷却而沉淀乳液聚合物，喷雾干燥该乳液，或在悬浮液聚合物的情况下通过过滤或离心而分离聚合物。

用于稳定化的根据本发明的组合物的用量是0.1至10重量份，优选0.2至8重量份和尤其优选0.5至5重量份，相对100重量份所要稳定化的聚合物计。

本发明另外提供可通过包括以下步骤的方法而得到的稳定化聚合物材料：在处理之前加入0.1至10重量份，优选0.2至8重量份和尤其优选0.5至5重量份（在每种情况下相对100重量份聚合物）的包含以下物质的组合物：

a) 1至99重量份，优选10至90重量份和尤其优选20至80重量份的至少一种具有至少一个空间位阻苯酚基团的抗氧化剂，和

b) 99至1重量份，优选90至10重量份和尤其优选80至20重量份的至少一种选自次磷酸(H_3PO_2)和亚磷酸(H_3PO_3 和 HPO_2)的盐的水溶性无机磷化合物。

为此将稳定剂混合物以水溶液或水分散体或含水乳液或这些含水形式的组合的形式加入存在于含水乳液或含水悬浮液中的所要稳定化的聚合物材料中。也可将稳定剂混合物的各个成分以不同的含水形式加入聚合物。

优选可通过按照本发明的方法得到的稳定化聚合物材料是通过乳液聚合反应而制成并包含以下物质的接枝橡胶聚合物：

I) 至少一种作为接枝底物的玻璃化转变温度 $<10^\circ\text{C}$ 的橡胶，和

II) 至少一种通过至少一种乙烯基单体在所述橡胶存在下进行聚合反应而构成的接枝壳。

合适的橡胶I) 是玻璃化转变温度 $<10^{\circ}\text{C}$ 的以乳液形式存在的橡胶。这些橡胶的例子包括丁二烯的聚合物，例如聚丁二烯，优选具有苯乙烯含量3至40重量%的丁二烯/苯乙烯共聚物，优选具有丙烯腈含量3至20重量%的丁二烯-丙烯腈共聚物，丁二烯、苯乙烯和丙烯腈的三元聚合物，丁二烯与其它乙烯基单体例如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基吡啶、 C_{1-8} -丙烯酸酯例如丙烯酸正丁酯或丙烯酸2-乙基己酯， C_{1-8} -甲基丙烯酸酯例如甲基丙烯酸甲酯的共聚物和三元聚合物，以及 C_{1-8} -丙烯酸烷基酯的均聚物和共聚物例如聚丙烯酸正丁酯。

优选的橡胶I) 是聚丁二烯，丁二烯/苯乙烯共聚物，丁二烯/丙烯腈共聚物。

尤其优选的是聚丁二烯和丁二烯/苯乙烯共聚物。

为了生产根据本发明的接枝橡胶聚合物，橡胶适于以乳液形式存在。用于生产接枝橡胶聚合物的橡胶胶乳通常具有平均颗粒直径50至1000 nm，优选80至800 nm和尤其优选100至600 nm。此时可以使用单模、双模、三模和多模橡胶胶乳。

用于构成接枝壳II) 的合适的乙烯基单体是可在含水乳液中在橡胶胶乳存在下聚合的单体。这些单体的例子是乙烯基芳族化合物例如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯，不饱和腈例如丙烯腈或甲基丙烯腈， C_{1-8} -丙烯酸酯和 C_{1-8} -甲基丙烯酸酯例如丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯或甲基丙烯酸甲酯，以及N-取代的马来酰亚胺例如N-苯基马来酰亚胺。

尤其合适的是单体混合物例如苯乙烯/丙烯腈混合物，苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯混合物，苯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯混合物，苯乙烯/丙烯腈/N-苯基马来酰亚胺混合物。尤其优选的乙烯基单体是苯乙烯，丙烯腈以及其混合物。

根据本发明的接枝橡胶聚合物具有橡胶含量10至90重量%，优选30至80重量%和尤其优选40至75重量%，相对于I) 和II) 计。

根据本发明的接枝橡胶聚合物特征在于在处理和干燥工艺中的改进的稳定性。甚至较少总量的有机稳定剂也足以实现改进的产物热稳定性。

根据本发明的接枝橡胶聚合物例如适用作热塑性树脂的冲击改性

剂。这些热塑性树脂的例子包括聚氯乙烯，聚甲基丙烯酸甲酯，苯乙烯/丙烯腈共聚物， α -甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物，聚酰胺，聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚对苯二甲酸丁二醇酯，芳族聚碳酸酯，芳族聚酯碳酸酯以及选自这些热塑性树脂的组合物。

本发明因此还提供热塑性模塑组合物，其包含：

A) 至少一种接枝橡胶，其通过至少一种乙烯基单体，优选苯乙烯和丙烯腈按重量比90:10至50:50（其中苯乙烯和/或丙烯腈可完全或部分被替代为 α -甲基苯乙烯，甲基丙烯酸甲酯或N-苯基马来酰亚胺）的自由基乳液聚合反应，尤其优选通过苯乙烯和丙烯腈在至少一种玻璃化转变温度低于0℃的以胶乳形式存在的橡胶，优选以胶乳形式存在的丁二烯橡胶，尤其优选聚丁二烯的存在下的自由基乳液聚合反应而制成，在处理之前向所述橡胶中加入以下物质的组合物：

a) 至少一种具有至少一个空间位阻苯酚基团的抗氧化剂，和

b) 至少一种水溶液或分散体形式的选自次磷酸（ H_3PO_2 ）或亚磷酸（ H_3PO_3 和 HPO_2 ）的盐的水溶性无机磷化合物，和

B) 至少一种热塑性无橡胶的聚合物，其通过至少一种形成树脂的乙烯基单体，优选苯乙烯和丙烯腈按照重量比90:10至50:50进行聚合反应而得到，其中苯乙烯和/或丙烯腈可完全或部分被替代为 α -甲基苯乙烯，甲基丙烯酸甲酯或N-苯基马来酰亚胺。

一般来说，根据本发明的模塑组合物可包含任意量的接枝橡胶A)和热塑性无橡胶的乙烯基聚合物B)，通常是5至95重量份A)和95至5重量份B)，优选10至60重量份A)和90至40重量份B)，尤其优选15至50重量份A)和85至50重量份B)。

另外，根据本发明的模塑组合物可包含不由乙烯基单体构成的其它无橡胶的热塑性树脂，其中这些热塑性树脂的用量是最高1000重量份，优选最高700重量份和尤其优选最高500重量份（各相对100重量份A+B计）。

为了生产接枝橡胶A)，优选使20至70重量份，尤其优选25至60重量份的至少一种乙烯基单体，优选苯乙烯和丙烯腈的混合物在优选30至80重量份，尤其优选40至75重量份（在每种情况下均相对于固体计）橡胶胶乳的存在下进行聚合，其中苯乙烯和/或丙烯腈可完全或部分替代为 α -甲基苯乙烯，甲基丙烯酸甲酯或N-苯基马来酰亚胺。

用于这些接枝聚合的单体优选为苯乙烯和丙烯腈按照重量比90:10至50:50, 尤其优选按照重量比80:20至65:35的混合物。

用于生产接枝橡胶A)的胶乳形式的合适的橡胶本通常是玻璃化转变温度低于0℃的所有的橡胶聚合物。

这些橡胶聚合物的例子是聚二烯例如聚丁二烯和聚异戊二烯, 基于C₁₋₈-丙烯酸烷基酯例如聚丙烯酸正丁酯的丙烯酸烷基酯橡胶, 聚硅氧烷橡胶例如基于聚二甲基硅氧烷的产品。

用于生产接枝橡胶A)的优选的橡胶是可通过丁二烯和任选性共聚单体的乳液聚合反应而制成的丁二烯聚合物胶乳。该聚合反应工艺是已知的和例如描述于Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, 第1部分, 第674页(1961), Thieme Verlag Stuttgart.

作为共聚单体, 可使用最高50重量%(相对用于丁二烯聚合物生产的单体的总量)的一种或多种可与丁二烯共聚的单体。这些单体的优选例子是异戊二烯, 氯丁二烯, 丙烯腈, 苯乙烯, α -甲基苯乙烯, C₁-C₄-烷基苯乙烯, 丙烯酸C₁-C₈-烷基酯, 甲基丙烯酸C₁-C₈-烷基酯, 亚烷基二醇二丙烯酸酯, 亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯和二乙烯基苯。优选单独使用丁二烯。

用于生产接枝橡胶A)的橡胶可以以具有单模, 双模, 三模或多模颗粒尺寸分布的胶乳形式存在。优选的是橡胶胶乳具有单模, 双模或三模颗粒尺寸分布。

用于生产接枝橡胶A)的单模, 双模, 三模或多模橡胶胶乳的平均颗粒直径(d_{50} 值)可在宽范围内变化。合适的颗粒直径是例如50-600 nm, 优选80-550 nm和尤其优选100-500 nm。

为了生产具有双模, 三模或多模颗粒尺寸分布的橡胶胶乳, 优选将具有不同的平均颗粒尺寸和窄颗粒尺寸分布的单模橡胶胶乳相互混合。

具有窄颗粒尺寸分布的单模橡胶胶乳在本发明中被理解为是指具有颗粒尺寸分布宽度(由积分颗粒尺寸分布测定为 d_{90} - d_{10})30至150 nm, 优选35至100 nm和尤其优选40至80 nm的那些胶乳。

具有窄颗粒尺寸分布的单模橡胶胶乳优选通过合适的单体, 优选包含丁二烯的单体混合物, 尤其优选丁二烯本身根据所谓的种子聚合

反应技术的乳液聚合反应而制成，其中首先将细颗粒聚合物，优选橡胶聚合物，尤其优选丁二烯聚合物作为种子胶乳制成并随后通过进一步用形成橡胶的单体，优选包含丁二烯的单体转化而进一步聚合，以形成较大颗粒（参见例如Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, 第1部分, 第339页(1961), Thieme Verlag Stuttgart).

在这方面，优选使用种子间歇工艺或种子加料工艺。

也可在生产橡胶胶乳时通过已知的方法首先生产细颗粒丁二烯聚合物并随后按照已知的方式将后者聚集以调节所需的颗粒尺寸。相关技术例如描述于EP-A 0 029 613; EP-A 0 007 810; DD-A 144 415; DE-A 1 233 131; DE-A 1 258 076; DE-A 2 101 650; GB-A 1 379391.

原则上，橡胶胶乳也可通过在含水介质中乳化细颗粒橡胶聚合物而制成（参见例如JP-A 55-125 102）。

在双模，三模或多模颗粒尺寸分布的优选生产中，用于混合物的橡胶胶乳在平均颗粒直径（积分颗粒尺寸分布的 d_{50} 值）上的差异是至少30 nm，优选至少60 nm和尤其优选至少80 nm。

用于生产接枝橡胶A)的橡胶胶乳的凝胶含量通常不是重要的和可在宽范围内变化。通常，该值是约30%-98%，优选40%-95%。

橡胶胶乳的凝胶含量原则上可按照已知的方式通过使用合适的反应条件（如高反应温度和/或直至高转化的聚合反应，以及视需要加入交联物质以实现高凝胶含量，或例如低反应温度和/或在交联过度之前终止聚合反应，以及视需要加入分子量调节剂例如正十二烷基硫醇或叔十二烷基硫醇以实现低凝胶含量）而调节。

作为乳化剂，可使用常规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的皂，以及碱性歧化或氢化松香酸或妥尔油酸；优选使用具有羧基基团的乳化剂（如 C_{10} - C_{18} -脂肪酸的盐，歧化松香酸，氢化松香酸，根据DE-A 3 639 904和DE-A 3 913 509的乳化剂）。

平均颗粒直径 d_{50} 以及 d_{10} 和 d_{90} 值的确定可通过超离心测量而进行（参见W. Scholtan, H. Lange: Kolloid Z. u. Z. Polymere 250, 第782至796页(1972)）。

凝胶含量的特定的值是指在甲苯中根据丝笼方法的测量值（参见

Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, 第1份, 第307页 (1961), Thieme Verlag Stuttgart).

在生产接枝橡胶A)时的接枝聚合反应可如此进行,以使得单体混合物分批或连续加入橡胶胶乳并随后聚合。为此,优选保持特殊的单体/橡胶比率。

用于生产接枝橡胶A)的接枝聚合反应可例如通过加入单体以下述方式进行,即在头一半的总单体加入时间内计量加入用于接枝聚合反应的总单体的55至90重量%,优选60至80重量%和尤其优选65至75重量%,剩余部分的单体在后一半的总单体加入时间内计量加入。优选将单体均匀地连续计量加入橡胶胶乳中。

分子量调节剂也可用于接枝聚合反应,优选其量是0.05至2重量%,尤其优选0.1至1重量%(均相对于接枝聚合反应阶段中的单体的总量计)。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,以及二聚 α -甲基苯乙烯或萘品油。

根据本发明用于生产接枝橡胶A)的合适的引发剂包括无机和有机过氧化物,例如 H_2O_2 ,过氧化二叔丁基,氢过氧化枯烯,过碳酸二环己基酯,氢过氧化叔丁基,氢过氧化对薄荷烷,偶氮引发剂如偶氮二异丁腈,无机过盐如过硫酸铵、钠或钾,过磷酸钾,过硼酸钠以及氧化还原体系。氧化还原体系通常由有机氧化剂和还原剂组成,其中重金属离子也可存在于反应介质中(参见Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 第14/1期, 第263至297)。

聚合反应温度一般是25℃至160℃,优选40℃至90℃。接枝聚合反应可在正常温度条件下,例如等温地进行;但接枝聚合反应优选以如下方式进行,即使得反应开始和结束之间的温差是至少10℃,优选至少15℃和尤其优选20℃。

合适的乳化剂是例如常规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的皂,以及碱性歧化或氢化松香酸或妥尔油酸。优选采用具有羧基基团的乳化剂(例如 C_{10-18} 脂肪酸的盐,歧化松香酸,氢化松香酸,根据DE-A 3 639 904和DE-A 3 913 509的乳化剂)。

在生产接枝橡胶A)时,优选在处理之前向接枝橡胶乳液中加入水溶液或分散体形式的如上所述包含以下物质的组合物:

a) 至少一种包含至少一个空间位阻苯酚基团的抗氧化剂, 和
b) 至少一种选自次磷酸 (H_3PO_2) 或亚磷酸 (H_3PO_3 和 HPO_2) 的盐的水溶性无机磷化合物。

a) 和 b) 的组合物的量通常是 0.1 至 10 重量份, 优选 0.2 至 8 重量份和尤其优选 0.5 至 5 重量份 (均相对于 100 重量份所要稳定化的接枝橡胶计)。

视需要另外使用的化合物 c) 的量是通常 0.1 至 5 重量份, 优选 0.2 至 3 重量份和尤其优选 0.4 至 2 重量份 (均相对于 100 重量份所要稳定化的接枝橡胶计)。

视需要另外使用的化合物 d) 的量是通常 0.2 至 7 重量份, 优选 0.3 至 6 重量份和尤其优选 0.4 至 5 重量份 (均相对于 100 重量份所要稳定化的接枝橡胶计)。

在处理之前的组分 a) 和 b) 的加入和视需要 c) 和/或 d) 的加入以含水制剂的形式进行, 其中可使用水溶液, 水分散体, 含水乳液, 含水悬浮液或前述含水体系的组合物。这些化合物的加入可以前述含水体系的形式共同或单独进行。

优选不将含硫有机化合物在处理之前加入接枝橡胶乳液中。

作为无橡胶的共聚物 B), 优选使用苯乙烯和丙烯腈按重量比 95:5 至 50:50 的共聚物, 其中苯乙烯和/或丙烯腈可完全或部分替换为 α -甲基苯乙烯, 甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基马来酰亚胺。

尤其优选的是其丙烯腈比例低于 30 重量 % 的那些共聚物 B)。

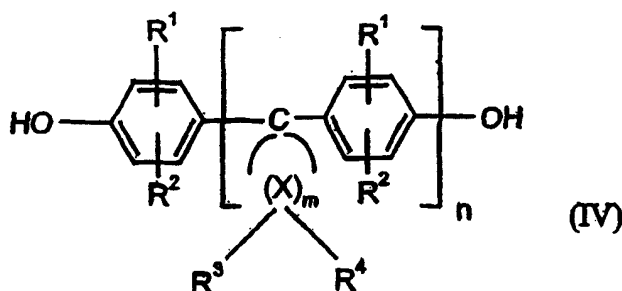
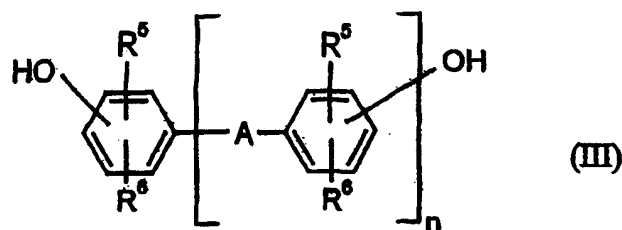
共聚物优选具有平均分子量 $\bar{M}_w$ 20000 至 200000 和本征粘度 $[\eta]$ 20 至 110 ml/g (在二甲基甲酰胺中在 25°C 下测定)。

生产这些树脂的细节例如描述于 DE-A 24 20 358 和 DE-A 27 24 360。通过本体聚合反应或溶液聚合反应制成的乙烯基树脂已证实是尤其合适的。共聚物可单独或以任意混合加入。

除了由乙烯基单体构成的热塑性树脂, 也可在根据本发明的模塑组合物中使用缩聚物, 例如芳族聚碳酸酯, 芳族聚酯碳酸酯, 聚酯, 聚酰胺作为无橡胶的共聚物。

合适的热塑性聚碳酸酯和聚酯碳酸酯是已知的 (参见例如 DE-A 14 95 626, DE-A 22 32 877, DE-A 27 03 376, DE-A 27 14 544, DE-A 30 00 610, DE-A 38 32 396, DE-A 30 77 934), 可例如通过将具有结

构式 (III) 和 (IV) 的二酚类



其中

A表示单键, C₁-C₅-亚烷基, C₂-C₅-亚烷基, C₅-C₆-亚环烷基, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-或-CO-,

R⁵和R⁶相互独立地表示氢, 甲基或卤素, 尤其是氢, 甲基, 氯或溴,

R¹和R²相互独立地表示氢, 卤素, 优选氯或溴, C₁-C₈-烷基, 优选甲基, 乙基, C₅-C₆-环烷基, 优选环己基, C₆-C₁₀-芳基, 优选苯基, 或C₇-C₁₂-芳烷基, 优选苯基-C₁-C₄-烷基, 尤其是苄基,

m是整数4至7, 和优选为4或5,

n是0或1,

R³和R⁴可针对每个X各自地选择且相互独立地表示氢或C₁-C₆-烷基, 和

X表示碳,

通过相界面缩聚与碳酰卤, 优选光气, 和/或与芳族二羧酸二卤化物, 优选苯二甲酸二卤化物反应, 或通过均相中的缩聚(所谓的吡啶工艺)与光气反应而制成, 其中分子量可按照已知的方式通过相应量的已知的链终止剂而调节。

合适的具有结构式 (III) 和 (IV) 的二酚类包括例如对苯二酚,

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。

优选的具有结构式(III)的二酚类是2, 2-二-(4-羟基苯基)-丙烷和1, 1-二-(4-羟基苯基)-环己烷; 优选的具有结构式(IV)的酚是1, 1-二-(4-羟基苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷。

也可使用二酚类的混合物。

合适的链终止剂包括例如苯酚, 对叔丁基苯酚, 长链烷基酚类如根据DE-A 2 842 005的4-(1, 3-四甲基丁基)苯酚, 单烷基酚类, 根据DE-A 3 506 472的在烷基取代基中具有总共8至20个C原子的二烷基酚类, 如对壬基苯酚, 2, 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)-苯酚和4-(3, 5-二甲基庚基)-苯酚。链终止剂的所需量一般是0.5至10摩尔%, 相对二酚类(III)和(IV)的总和计。

合适的聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯可以是直链或支链的; 支化产物优选通过引入相对所用二酚类的总和为0.05至2.0摩尔%的三官能或更高官能化合物, 例如具有三个或超过三个酚类OH基团的那些而得到。

合适的聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯可包含芳族键接的卤素, 优选溴和/或氯; 但它们优选为无卤的。

聚碳酸酯/聚酯碳酸酯具有例如通过超离心或光散射测量测定的平均分子量($\bar{M}_w$, 重均)为10000至200000, 优选20000至80000。

合适的热塑性聚酯优选为聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯, 即芳族二羧酸或其反应性衍生物(例如二甲基酯或酸酐)和脂族、脂环族或芳基脂族二醇的反应产物和这些反应产物的混合物。

优选的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯可由对苯二甲酸(或其反应性衍生物)和包含2至10个C原子的脂族或脂环族二醇根据已知的方法制成(Kunststoff-Handbuch, 第VIII卷, 第695页以下, Carl Hanser

Verlag, Munich 1973).

在优选的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯中, 80至100摩尔%, 优选90至100摩尔%的二羧酸基团是对苯二甲酸基团, 80至100摩尔%, 优选90至100摩尔%二醇基团是乙二醇和/或丁二醇-1, 4基团。

除了乙二醇基团和/或丁二醇-1, 4基团, 优选的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯还包含0至20摩尔%的具有3至12个C原子的其它脂族二醇或具有6至12个C原子的环脂族二醇的基团, 例如丙二醇-1, 3, 2-乙基丙二醇-1, 3, 新戊二醇, 戊二醇-1, 5, 己二醇-1, 6, 环己烷二甲醇-1, 4, 3-甲基戊二醇-1, 3和-1, 6, 2-乙基己二醇-1, 3, 2, 2-二乙基丙二醇-1, 3, 己二醇-2, 5, 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 24 07 647, 24 07 776, 27 15 932)。

聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯可通过引入相对少量的三元或四元醇或三元或四元羧酸而支化, 如DE-A 1 900 270和US-A 3, 692, 744中所述。优选的支化剂的例子包括1, 3, 5-苯三酸, 1, 2, 4-苯三酸, 三羟甲基乙烷和三羟甲基丙烷, 和季戊四醇。建议使用相对酸组分计不超过1摩尔%的支化剂。

尤其优选的是仅由对苯二甲酸和其反应性衍生物(如其二烷基酯)和乙二醇和/或丁二醇-1, 4制成的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯和这些聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯的混合物。

优选的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯还有由至少两种以上提及的醇组分制成的共聚酯; 尤其优选的共聚酯是聚(乙二醇丁烷二醇-1, 4)对苯二甲酸酯。

优选合适的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯一般具有特性粘度0.4至1.5 dl/g, 优选0.5至1.3 dl/g, 尤其是0.6至1.2 dl/g, 分别在苯酚/邻二氯苯(1: 1重量份)中在25℃下测定。

合适的聚酰胺是已知的均聚酰胺, 共聚酰胺和这些聚酰胺的混合物。这些可以是部分结晶和/或无定形聚酰胺。

适用作部分结晶聚酰胺的是聚酰胺-6, 聚酰胺-6, 6, 这些组分的混合物和相应的共聚物。还合适的是其酸组分完全或部分由对苯二甲酸和/或间苯二甲酸和/或辛二酸和/或癸二酸和/或壬二酸和/或己

二酸和/或环己烷二甲酸组成，其二胺组分完全或部分由间和/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, 2, 4-三甲基六亚甲基二胺和/或异佛尔酮二胺组成，且其组成原则上是已知的部分结晶聚酰胺。

还应该提及完全或部分由在环中包含7至12个C原子的内酰胺，视需要同时使用一种或多种以上提及的起始组分制成的聚酰胺。

尤其优选的部分结晶聚酰胺是聚酰胺-6和聚酰胺-6, 6和其混合物。已知的产品可用作无定形聚酰胺。这些物质通过二胺如亚乙基二胺，六亚甲基二胺，十亚甲基二胺，2, 2, 4-和/或2, 4, 4-三甲基六亚甲基二胺，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-氨基甲基-3, 5, 5-三甲基环己基胺，2, 5-和/或2, 6-二-(氨基甲基)-降冰片烷和/或1, 4-二氨基甲基环己烷与二羧酸如草酸，己二酸，壬二酸，癸二酸，十七烷二羧酸，2, 2, 4-和/或2, 4, 4-三甲基己二酸，间苯二甲酸和对苯二甲酸的缩聚而制成。

也合适的是通过多种单体的缩聚而得到的共聚物，以及通过加入氨基酸如 ϵ -氨基己酸， ω -氨基十一酸或 ω -氨基月桂酸或其内酰胺而制成的共聚物。

尤其合适的无定形聚酰胺是由间苯二甲酸，六亚甲基二胺和其它二胺如4, 4'-二氨基二环己基甲烷，异佛尔酮二胺，2, 2, 4-和/或2, 4, 4-三甲基六亚甲基二胺，2, 5-和/或2, 6-二-(氨基甲基)-降冰片烯；或由间苯二甲酸，4, 4'-二氨基二环己基甲烷和 ϵ -己内酰胺；或由间苯二甲酸，3, 3'-二甲基-4, 4'-二氨基二环己基甲烷和月桂内酰胺；或由对苯二甲酸和2, 2, 4-和/或2, 4, 4-三甲基六亚甲基二胺的异构体混合物制成的聚酰胺。

替代纯的4, 4'-二氨基二环己基甲烷，也可使用由组成如下的位置异构体二氨基二环己基甲烷的混合物：

70至99摩尔%的4, 4'-二氨基异构体

10至30摩尔%的2, 4'-二氨基异构体

0至2摩尔%的2, 2'-二氨基异构体，和

视需要通过工业质量二氨基二苯基甲烷的氢化而得到的相应更高级缩合的二胺。最高30%的间苯二甲酸可被对苯二甲酸替代。

聚酰胺优选具有相对粘度（在1重量%间甲酚溶液中在25℃下测定）2.0至5.0，尤其优选2.5至4.0。

根据本发明的模塑组合物的生产通过在常规混合装置中（优选在多辊工作台上或在混合挤出机或内捏合机中）混合组分A）和B）以及视需要其它成分而进行。

本发明因此还提供一种用于生产根据本发明的模塑组合物的方法，其中组分A）和B）和视需要其它的成分被混合，并在升高的温度下，一般来说在温度150至300℃下配混和挤出。

必需的或适宜的其它的添加剂，如UV稳定剂，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）和着色剂可在生产、处理、进一步处理和最终成型过程中被加入根据本发明的模塑组合物中。

最终成型可在市售加工装置中进行，并包括例如注塑加工，板挤塑并视需要随后热成型，冷成型，管和型材的挤塑，或压光处理。

本发明另外提供了根据本发明的模塑组合物用于生产模塑部件的用途以及模塑部件本身。

具体实施方式

实施例

本发明在以下实施例中更详细描述。所规定的份数总是重量份并在每种情况下是指固体成分和/或可聚合成分。

涉及稳定化聚合物的热稳定性的实施例

稳定性利用差示扫描量热法（DSC）通过测量放热反应出现最大值时的温度（ T_g ）而确定。

所有的DSC测量使用来自Perkin-Elmer的DSC-2量热计（氧作为漂洗气体，氧流通量为60 ml/min）进行。动态测量中的加热速率恒定在20 K/min。

以下用作聚合物：

聚合物I（通过41重量份苯乙烯/丙烯腈=73：27混合物在59重量份聚丁二烯胶乳存在下的聚合反应而得到的接枝橡胶），

聚合物II（通过乳液聚合反应而制成的聚丁二烯），和

聚合物III（通过相应的丁二烯/丙烯腈混合物的乳液聚合反应而制成的丁二烯/丙烯腈=64：36共聚物）。

以下物质用于进行以下描述的试验:

A) 十八烷基-3-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯
(Irganox®1076, 来自Ciba, Basel, 瑞士)

B-1) 次磷酸钠

B-2) 亚磷酸钠

在表1中规定的稳定剂或稳定剂组合物的引入通过将存在于水溶液或水分散体中的稳定剂组分(Irganox®1076的25%水分散体, 通过将歧化松香酸的钠盐, 次磷酸钠和亚磷酸钠作为10%水溶液分散而得到)加入以乳液形式存在的聚合物中而进行。

通过用1%水溶液形式的硫酸镁/乙酸=1:1混合物凝固, 用水洗涤和在40℃下真空干燥而进行处理。

表1

实施例	聚合物	稳定剂(重量份/100重量份聚合物)	在DSC测量中的热稳定性, t_g (min)
1	I	1 A+1 B-1	229
2	I	1 A+1 B-2	231
3 (对比例)	I	1 A	226
4 (对比例)	I	1 B-1	204
5 (对比例)	I	--	204
6	II	1 A+1 B-1	215
7 (对比例)	II	1 A	201
8 (对比例)	II	1 B-1	190
9 (对比例)	II	--	195
10	III	1 A+1 B-1	268
11 (对比例)	III	1 A	260
12 (对比例)	III	1 B-1	214
13 (对比例)	III	--	212

从表1所示的结果显然看出, 根据本发明的稳定剂组合物导致用其处理的聚合物明显改进的氧化稳定性。这是特别惊人的, 因为仅使用组分B-1或B-2不表现出任何稳定化作用。

涉及稳定化接枝橡胶的热稳定性的实施例

以下物质用于进行以下描述的试验:

作为接枝橡胶, 使用由第一接枝橡胶胶乳I (通过50重量份苯乙烯/丙烯腈混合物 (73: 27) 在50重量份具有平均颗粒尺寸 d_{50} 为125 nm的聚丁二烯胶乳的存在下聚合反应而得到) 和第二接枝橡胶胶乳II (通过41重量份苯乙烯/丙烯腈混合物 (73: 27) 在59重量份具有平均颗粒尺寸 d_{50} 为345 nm的聚丁二烯胶乳的存在下聚合反应而得到) 组成的混合物, 其中接枝橡胶I与接枝橡胶II的重量比是1: 1.

以下稳定剂按照表2给出的量加入接枝橡胶中:

A) 十八烷基-3-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯 (Irganox®1076, 来自Ciba, Basel, 瑞士)

B) 次磷酸钠

C) 三-(2, 4-二-叔丁基苯基)-亚磷酸酯 (Irgafos®168, 来自Ciba, Basel, 瑞士)

D-1) 硫代二丙酸二月桂基酯 (Irganox®PS 800, 来自Ciba, Basel, 瑞士)

D-2) 由苯乙烯、丙烯腈和叔十二烷基硫醇构成的含硫聚合物, 以胶乳形式存在, 根据EP-B 195 918实施例1制成.

稳定剂的引入通过将水溶液或水分散体形式存在的物质加入接枝橡胶胶乳中而实现.

处理在每种情况下通过用1%水溶液形式的硫酸镁和乙酸的1: 1混合物沉淀, 用水洗涤, 和在40℃下真空干燥而实现.

接枝橡胶的热稳定性通过使用Metrastat PSD 260试验体系 (制造商: PSD-Prüfgerate-Systeme Dr. Stapfer GmbH, Düsseldorf) 确定氧化变色而测定. 接枝橡胶粉末在空气下储存在规定的温度下并测定发生变色的时间. 这样模拟在干燥过程中施加的热应力.

各种稳定化接枝橡胶的稳定性通过测量在其之后在180℃下形成棕色变色的时间而测定.

从表2给出的结果显然看出, 根据本发明的接枝橡胶具有非常好的热稳定性, 其中产物中甚至非常少的总量的有机稳定剂也带来改进的或相当的热稳定性.

表2

实施例	稳定剂 (重量份/100重量份接枝橡胶)					有机稳定剂的总量 (重量份/100重量 份接枝橡胶)	Metrastat试验 (直至开始变色时 的时间, 分钟)
	A	B	C	D-1	D-2		
14	0.75	0.5			1.75	2.50	220
15 (对比)	0.75				2.65	3.40	100
16	0.75	0.5		0.6		1.35	210
17 (对比)	0.75			0.9		1.65	205
18	0.75	0.5	0.8			1.55	140
19	1.0	0.5	0.8			1.80	150
20 (对比)	1.0		0.8			1.80	135

涉及稳定化模塑组合物的散味性质的实施例

所用的组分:

接枝橡胶A1:

第一接枝橡胶胶乳I (通过50重量份苯乙烯/丙烯腈73: 27混合物在50重量份具有平均颗粒尺寸 d_{50} 为125 nm的聚丁二烯胶乳的存在下聚合反应而得到和第二接枝橡胶胶乳II (通过41重量份苯乙烯/丙烯腈=73: 27混合物在59重量份具有平均颗粒尺寸 d_{50} 为345 nm的聚丁二烯胶乳的存在下聚合反应而得到) 按接枝橡胶I/接枝橡胶II重量比1: 1的混合物, 在处理之前将水分散体形式的稳定剂组合物K1加入接枝橡胶中。

接枝橡胶A2:

类似于A1的接枝橡胶, 其中在处理之前将水分散体形式的稳定剂组合物K2加入接枝橡胶中。

接枝橡胶A3:

类似于A1的接枝橡胶, 其中在处理之前将水分散体形式的稳定剂组合物K3加入接枝橡胶中。

接枝橡胶A4:

类似于A1的接枝橡胶, 其中在处理之前将水分散体形式的稳定剂组合物K4加入接枝橡胶中。

接枝橡胶A5:

类似于A1的接枝橡胶, 其中在处理之前将水分散体形式的稳定剂组合物K5加入接枝橡胶中。

接枝橡胶A6:

类似于A1的接枝橡胶, 其中在处理之前将水分散体形式的稳定剂组合物K6加入接枝橡胶中。

接枝橡胶A7:

类似于A1的接枝橡胶, 其中在处理之前将水分散体形式的稳定剂组合物K7加入接枝橡胶中。

所用的稳定剂组合物(在每种情况下相对100重量份接枝橡胶):

K1: 0.75份十八烷基-3-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯(Irganox®1076, 来自Ciba, Basel, 瑞士), 0.8份三-(2, 4-二-叔丁基苯基)-亚磷酸酯(Irgafos®168, 来自Ciba, Basel, 瑞士), 0.5份次磷酸钠

K2: 1.0份Irganox®1076, 0.8份Irgafos®168, 0.5份次磷酸钠

K3: 1.0份Irganox®1076, 0.8份Irgafos®168

K4: 0.75份Irganox®1076, 1.75份根据EP-B 195 918实施例1由苯乙烯、丙烯腈和叔十二烷基硫醇制成的聚合物, 0.5份次磷酸钠

K5: 0.75份Irganox®1076, 2.65份根据EP-B 195 918实施例1由苯乙烯、丙烯腈和叔十二烷基硫醇的制成的聚合物

K6: 0.75份Irganox®1076, 0.6份Irganox®PS 800(Ciba, Basel, 瑞士), Switzerland), 0.5份次磷酸钠

K7: 0.75份Irganox®1076, 0.9份Irganox®PS 800

树脂组分B:

通过自由基溶液聚合反应得到的具有 $\overline{M}_w$ 约为85000和 $\overline{M}_w/\overline{M}_n-1 \leq 2$ 的无规苯乙烯/丙烯腈共聚物(苯乙烯/丙烯腈重量比72: 28)。

模塑组合物

上述聚合物组分按照表3给出的比例与2重量份亚乙基二胺二硬脂基酰胺和0.1重量份硅油在内捏合机中混合并在造粒之后在处理温度

240℃下通过注塑而被加工成测试品。

散味性质根据1992年10月的汽车工艺联合会 (Verband der Automobilindustrie e.V. (VDA)) 推荐的用于确定用于机动车内饰材料的散味性质的方法 (VDA 270 C3嗅觉试验, 参见Documentation Kraftfahrwesen e.V. (DKF), Ulrichstraße 14, Bietigheim-Bissingen) 进行评估。

根据VDA 270用于评估嗅觉的评估等级

得分1: 不可测出

得分2: 可测出, 不扰人,

得分3: 明显可检测到, 但仍不扰人

得分4: 扰人

得分5: 非常扰人

得分6: 不可忍受

发黄指数 (YI) 根据ASTM Norm 1925 (光的种类: C, 观察者: 2°, 测量开口: 大面积值) 根据等式 $YI = (128 X - 106 Z) / Y$ 确定, 其中X, Y, Z=根据DIN 5033的颜色坐标。结果另外在表3中给出。

从表3显然看出, 根据本发明的模塑组合物具有改进的发黄值和尤其是具有改进的散味性质, 使得气味不再扰人。

表3: 模塑组合物的组成和试验值

实施例	A1 重量 份	A2 重量 份	A3 重量 份	A4 重量 份	A5 重量 份	A6 重量 份	A7 重量 份	B 重量 份	YI	散味评估 (按照 VDA 270 C3)
21	30	--	--	--	--	--	--	70	30	2.5
22	--	30	--	--	--	--	--	70	31	2.5
23 (对比)	--	--	30	--	--	--	--	70	34	3.5
24	--	--	--	30	--	--	--	70	34	3
25 (对比)	--	--	--	--	30	--	--	70	36	4.5
26	--	--	--	--	--	30	--	70	33	3
27 (对比)	--	--	--	--	--	--	30	70	35	4.5