

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 77/00

C08K 7/00

C08K 3/34

/(C08L77/00 51 : 04)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02818450.5

[43] 公开日 2005 年 6 月 29 日

[11] 公开号 CN 1633471A

[22] 申请日 2002.9.10 [21] 申请号 02818450.5

[30] 优先权

[32] 2001. 9. 21 [33] DE [31] 10146705.2

[32] 2001. 10. 4 [33] DE [31] 10149152.2

[86] 国际申请 PCT/EP2002/010098 2002.9.10

[87] 国际公布 WO2003/035758 德 2003.5.1

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.19

[71] 申请人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 M·瓦陶尔 G·夸斯 D·维特曼

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 抗冲改性的聚合物 - 组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种抗冲改性的聚酰胺 - 组合物和由其制备特别适用于在线 - 涂漆的模制件, 以及该经在线涂漆的模制件。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种组合物, 含有
 - A) 55 至 90 重量份的聚酰胺
 - B) 0.5 至 50 重量份的接枝聚合物
 - 5 C) 0.1 至 30 重量份的具有各向异性粒子几何形状的矿物质粒子, 其中排除基于乙烯-丙烯-橡胶的接枝聚合物或基于乙烯-丙烯和非共轭二烯的橡胶作接枝基体, 其中所有组分重量份的总和为 100。
2. 按权利要求 1 的组合物, 包含增容剂作为另外的组分 D)。
3. 按权利要求 2 的组合物, 包含 0.5 至 50 重量份的增容剂。
- 10 4. 按权利要求 1 至 3 的组合物, 包含乙烯基(共)聚合物。
5. 按权利要求 4 的组合物, 包含最多 30 重量份的乙烯基(共)聚合物。
6. 按权利要求 1 至 5 的组合物, 包含长径比大于 1 的矿物质粒子。
7. 按权利要求 6 的组合物, 包含长径比大于 2 的矿物质粒子。
- 15 8. 按权利要求 7 的组合物, 包含长径比大于 5 的矿物质粒子。
9. 按权利要求 1 至 8 的组合物, 含小片状或纤维状的矿物质粒子。
10. 权利要求 1 至 9 的组合物, 其中矿物质粒子选自滑石、硅酸盐和具层状或纤维几何形状的铝硅酸盐的至少一种。
11. 按权利要求 10 的组合物, 其中矿物质粒子选自膨润土、硅灰石, 云母、高岭土、水滑石, 锂蒙脱石和蒙脱土中的至少一种。
- 20 12. 按权利要求 10 的组合物, 其中作为矿物质粒子包含具有氧化镁-含量为 28 至 35 重量%和二氧化硅-含量为 55 至 65 重量%的滑石。
13. 按权利要求 1 至 11 的组合物, 含有其平均粒度 $d_{50} < 10 \mu\text{m}$ 的滑石。
- 25 14. 按权利要求 1 至 13 的组合物, 含有由至少一种乙烯基单体在至少一种玻璃化转变温度 $< 10^\circ\text{C}$ 的接枝基体上的接枝聚合物。
15. 按权利要求 1 至 13 的组合物, 含有选自:
 - B. 1.1 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、卤素-或烷基核取代的苯乙烯和(甲基)丙烯酸- C_1 - C_8 -烷基酯和
 - 30 B. 1.2 不饱和腈、(甲基)丙烯酸- C_1 - C_8 -烷基酯和不饱和羧酸衍生物的至少一种单体在玻璃化转变温度 $< 10^\circ\text{C}$ 的接枝基体上的接枝聚合物。

16. 按权利要求 1 至 15 的组合物, 其中接枝基体选自二烯橡胶、二烯橡胶共聚物、丙烯酸酯橡胶、聚氨酯硅橡胶、氯丁二烯橡胶和乙烯/醋酸乙烯酯橡胶的至少一种橡胶。

5 17. 按权利要求 16 的组合物, 其中接枝基体选自二烯橡胶、二烯和乙烯单体的共聚物或其混合物。

18. 按权利要求 1 至 17 的组合物, 它含有至少一种选自乙烯基(共)聚合物、阻燃剂、抗-滴流剂、不同于组分 C 的填充料和增强料和添加剂的其它成分。

19. 按权利要求 1 至 18 的组合物在制造模制件中的应用。

10 20. 一种可由按权利要求 1 至 18 的组合物制得的模制件。

21. 按权利要求 1 至 18 的在线-涂漆的机动车辆外部件。

22. 含以下组分的组合物在制造进行在线-涂漆的模制件中的应用

A) 55 至 90 重量份的聚酰胺,

15 B) 0.5 至 50 重量份的接枝聚合物,

C) 0.1 至 30 重量份的具有各向异性粒子几何形状的矿物质粒子。

23. 一种可由含以下组分的组合物得到的在线-涂漆的模制件

A) 55 至 90 重量份的聚酰胺,

B) 0.5 至 50 重量份的接枝聚合物,

20 C) 0.1 至 30 重量份的具有各向异性粒子几何形状的矿物质粒子。

24. 按权利要求 23 的在线-涂漆的机动车辆外部件。

抗冲改性的聚合物-组合物

本发明涉及一种抗冲改性的聚酰胺-组合物和用此制造的特别适用于在线-涂漆的模制件以及该经在线涂漆的模制件。

DE-A 101 019 225 描述一般的含有聚酰胺、接枝聚合物、乙烯基（共）聚合物、增容剂（Verträglichkeitsvermittler）和具有各向异性的粒子几何形状的细分散的矿物质粒子。按本发明的组合物是鉴于此公开文件选择的。在 DE-A 101 019 225 中没有提到在该文中所描述的组合物可以在线涂漆。

从 EP 0 202 214 可知一种由聚酰胺、苯乙烯/丙烯腈-共聚物和增容剂组成的聚合物混合物。可采用由乙烯基芳族的单体和丙烯腈、甲基丙烯腈、C₁至C₄-烷基丙烯酸甲酯或C₁至C₄-烷基丙烯酸酯以重量比为85:15至15:85的共聚物作为增容剂。通过增容剂的加入可提高抗冲强度。在该文件中描述的聚合物混合物的缺点是，它对薄壁应用刚度太小和膨胀系数太高。

从 JP 11241 016. A2 可知一种聚酰胺-模塑组合物，它除了聚酰胺外还含有以橡胶改性的苯乙烯聚合物、基于乙烯/丙烯-橡胶的接枝共聚物和粒径为1至4 μm的滑石。

EP-A 0 718 350 描述一种由结晶的和无定形的或半结晶的聚合物以及2至7重量%的可导电的碳（炭黑）组成的聚合物混合物以制备，热塑性的模制体，在下一步将其进行静电涂漆。

此外通常已知的是将细分散的无机材料加入到某些聚合物-组合物中，特别是加到聚碳酸酯-组合物中。无机材料在此组合物中例如作为增强材料用于提高刚度和抗拉强度，用于提高温度波动时的尺寸稳定性，用于改进表面性能或在阻燃材料中用作防火增效剂。既可应用矿物质材料也可用合成材料。在 US-A 5714 537 中例如描述了聚碳酸酯-混合物，它们含有某些无机填料用于改善刚度和线性热膨胀稳定性。

此外，在 DE 39 38 421 A1 中描述一种由聚酰胺和含有特定的叔-烷基酯的接枝共聚物组成的其它模塑组合物。此聚合物具有高的表面光泽和良好的尺寸稳定性。但希望进一步改进抗冲强度，如使能满足

薄壁应用的要求。

从 EP 0 785 234 A1 已知一种经橡胶改性的聚合物-组合物，它含有由苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐组成的三元共聚物作为增容剂。增容剂的加入使机械性能得以改进，特别是在低温的抗冲强度。但缺点是，
5 聚合物的总体性能，特别是浇注时的加工性能由加入增容剂而受到损害。

从 WO 01/34703 已知一种抗冲改性的聚对苯二甲酸乙二酯/聚碳酸酯混合物，它们可适用于在线-涂漆。文中没有描述聚酰胺混合物。

已知通用电气塑料 (General Electric plastics) 的 Noryl® GTX
10 适于在线-应用，它是一种含聚酰胺和聚苯醚 (PA/PP0) 的混合物。

塑料制的汽车车身的外壳通常是要涂漆的。在着色成汽车颜色的塑料情况下，通常要将由其制造的车身附属部件涂上一层或多层透明漆。在未着色成汽车颜色的塑料情况下，则要将由其制造的车身附属部件涂上多层漆，其中至少一层是着色的 (顶漆)。按塑料的热成形
15 稳定性，在不同的方法之间是有差别的，其差别在于将塑料附属部件装在汽车车身外壳的时间点上。如果塑料附属部件经过全部的涂漆过程，通常称之为“在线”涂漆，它对塑料的热成形稳定性提出最高的要求。在所谓的“在线”涂漆中将塑料附属部件在所谓的阳极浸渍涂漆 (KTL) 后装在汽车车身外壳上和放入涂漆生产线上。在所谓的“离
20 线”涂漆是将全部的塑料附属部件在涂漆生产线外于低温下涂漆和随后才装到汽车车身的外壳上。

“在线”工艺被汽车工业看好，因为它工序最小，和此外塑料和金属板材都可达到最合适的颜色匹配。在此方法中温度可最高至 205 °C，因此它对模制件的热成形稳定性提出高的要求。

此外，对塑料制的汽车车身附属部件提出的其它要求是良好的
25 刚性、小的热膨胀和后收缩、良好的表面品质、良好的可涂漆性、足够的韧性和良好的化学品稳定性。此外，制造汽车车身外壳采用的模塑组合物在熔融状态必须具有好的流动性。

本发明的目的是提供具有极好的热成形稳定性和小的热膨胀的聚
30 酰胺模塑组合物。本发明的组合物除了具有提高的抗拉强度外同时还具有好的加工性能。

此目的通过含有以下的聚合物-组合物来达到。

(A) 55-90, 优选 60-85, 特别优选 62-80 重量份的聚酰胺

(B) 0.5-50, 优选 1-30, 特别优选 1-25 重量份的接枝聚合物

(C) 0.1-30, 优选 1-20, 特别优选 2-15, 尤其是 4-13 重量份的细分散的具有各向异性的粒子几何形状的矿物质粒子,

5 组分的重量份之总和为 100。

此组合物还可含有增容剂(组分 D)和/或乙烯基(共)聚合物(组分 E)作为其它组分。

JP 1124 1016 A2 中的基于乙烯-丙烯橡胶(EPR)的接枝聚合物或基于乙烯-丙烯和非共轭二烯(DPDM)的橡胶优选不作为按本发明的
10 组分 B 中的接枝聚合物的接枝基体。

此外,本发明的目的是提供一种由上述组合物得到的在线-涂漆的模制件。

人们发现,具有上述组成的塑料显示极好的热成型稳定性和因此它很有可能应用于“在线”涂漆工艺。此外,具有 A-级的表面、高的
15 刚性和极好的抗化学品性能。

本发明的特点是用特定的矿物质粒子作为组合物的组分 C。如下面要详述的,它通过各向异性的粒子几何形状为特征。按本发明所述
20 的各向异性的粒子几何形状意指它所谓的长径比,即最大和最小的粒子尺寸比大于 1,优选大于 2 和特别优选大于约 5。这种粒子从最广义看至少是小扁平状或纤维状的。

按本发明适用的聚合物-组合物组分在下面以示例说明。

组分 A

按本发明适用的聚酰胺(组分 A)是已知的或按文献已知的方法可以制备。

25 按本发明适用的聚酰胺是已知的均聚酰胺、共聚酰胺和这两种聚酰胺的混合物。它们可以是部分结晶的和/或无定形的聚酰胺。适用的部分结晶的聚酰胺是聚酰胺-6、聚酰胺-66、由这些组分形成的混合物和相应的共聚物。此外可考虑部分结晶的聚酰胺,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/或环己烷二羧酸组成,其二胺组分完全或部分由
30 间-和/或对-苯二胺和/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,它们

的组成原则上是已知的。

除此之外，还要提到的是全部或部分由在环上有 7-12 个碳原子的内酰胺制备的聚酰胺或必要时与一个或若干个上述原料组分一起使用而制备的聚酰胺。

- 5 特别优选的部分结晶的聚酰胺是聚酰胺-6 和聚酰胺-6.6 和它们的混合物。作为无定形的聚酰胺可采用已知的产品。它们是通过二胺如乙二胺、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-苯二胺、双-(4-氨基环己基)-甲烷、双-(4-氨基环己基)-丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基-二环己基甲烷、
10 3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己胺、2,5-和/或 2,6-双(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、间苯二甲酸和对苯二甲酸通过缩聚得到的。

- 通过多种单体的缩聚得到的共聚物也是适用的，此外，在添加氨基羧酸如 ϵ -氨基己酸， ω -氨基十一烷酸或 ω -氨基月桂酸或它们的内酰胺制备的共聚物也是适用的。
15

- 特别适用的无定形的聚酰胺是由间苯二甲酸、六亚甲基二胺和其它的二胺如 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-双-(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；
20 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；或由对苯二甲酸和得自 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备的聚酰胺。

- 也可以用二胺基二环己基甲烷的位置异构体的混合物代替纯的 4,4'-二氨基二环己基甲烷，它们组成如下：
25

70 至 99 mol% 的 4,4'-二氨基-异构体，

1 至 30 mol% 的 2,4'-二氨基-异构体和

0 至 2 mol% 的 2,2'-二氨基-异构体，

- 任选地还有相应较高缩合的二胺，它们是通过工业级的二氨基二苯基甲烷的加氢得到的。最高 30% 的间苯二甲酸可由对苯二甲酸代替。
30

聚酰胺优选具有 2.0 至 5.0，特别优选 2.5-4.0 的相对粘度（在 1 重量%的间-甲酚的溶液中于 25℃测定）。

聚酰胺可以单独也可以任意的相互混合包含在组分 A 中。

组分 B

组分 B 包括一种或多种橡胶改性的接枝聚合物。橡胶改性的接枝聚合物 B 包括由乙烯基单体 B.1, 优选按 B.1.1 和 B.1.2 以及用乙烯基单体, 优选按 B.1.1 和 B.1.2 接枝的橡胶 B.2 组成的统计(共)聚合物。B 是用已知方法通过游离基聚合进行制备, 例如, 按乳液-、本体-或溶液-、或本体-悬浮-聚合方法, 例如在 US-A 3 243 481, US-A 3 509 237, US-A 3 660 535, US-A 4221 833 和 US-A 4 234 863 中所说明的。特别适用的接枝橡胶是 ABS-聚合物, 它是按 US-A 4937 285 用有机氢过氧化物和抗坏血酸形成的引发剂体系通过氧化-还原引发得到的。

优选是一种或若干种由 5 至 95, 特别是 20 至 90 重量%的至少一种的乙烯基单体 B.1 在 95-5%, 优选 80-10 重量%的玻璃化转变温度 $<10^{\circ}\text{C}$ 的一种或多种接枝基体上的接枝聚合物。

优选的单体 B.1.1 是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、卤素-或烷基核取代的苯乙烯, 如对-甲基苯乙烯、对-氯苯乙烯、(甲基)丙烯酸- C_1 - C_8 -烷基酯, 如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯。优选的单体 B.1.2 是不饱和腈, 如丙烯腈、甲基丙烯腈、(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、不饱和羧酸的衍生物(如酸酐和亚酰胺)如马来酸酐和 N-苯基-马来酰亚胺或其混合物。

特别优选的单体 B1.1 是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和/或甲基丙烯酸甲酯, 特别优选的单体 B.1.2 是丙烯腈、马来酸酐和/或甲基丙烯酸甲酯。

特别优选的单体是 B.1.1 苯乙烯和 B.1.2 丙烯腈。

对橡胶改性的接枝聚合物 B 适用的橡胶 B.2 例如是二烯橡胶、丙烯酸酯-、聚氨酯-、硅-、氯丁二烯-、和乙烯/醋酸乙烯酯-橡胶。同样由所列举的各种橡胶的复合物同样适于用作接枝基体。

优选的橡胶 B.2 是二烯橡胶(例如基于丁二烯、异丁烯等的)或二烯橡胶的混合物或二烯橡胶的共聚物或它的与其它可共聚合的乙烯基单体的混合物(例如按 B.1.1 和 B.1.2), 其前提是, 组分 B.2 的玻璃转变温度在 10°C 以下, 优选在 -10°C 以下。特别优选的是纯的聚丁

二烯橡胶。其它可共聚的单体在橡胶基础中可含最高 50 重量%，优选最高 30 重量%，特别优选最高 20 重量%（相对于橡胶基础 B.2 而言）。

按聚合物 B 的 B.2，适用的丙烯酸酯橡胶优选是由丙烯酸烷基酯，任选地含有按 B.2 最高 40 重量%的其它可聚合的烯属不饱和单体而形成的聚合物。C₁ 至 C₈-烷基酯，例如甲基-，乙基-，丁基，正-辛基-和 2-乙基己基酯；卤代烷基酯，优选卤代 C₁-C₈-烷基酯，如卤代乙基丙烯酸酯以及这些单体的混合物都属优选的可聚合的丙烯酸酯。

优选的“其它”可聚合的烯属不饱和单体，除了丙烯酸酯外任选地可用于制备接枝基体 B.2，例如是丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酰胺、乙烯基-C₁-C₆-烷基醚、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯。作为接枝基体 B.2 优选的丙烯酸酯橡胶是乳液聚合物，它的凝胶含量至少为 60 重量%。

按 B.2 的其它适用的接枝基体是具有接枝活性位置的硅橡胶，如在 DE-A 3704 657，DE-A 3 704 655，DE-A 3 631 540 和 DE-A 3 631 539 中所描述的。

接枝基体 B.2 的凝胶含量于 25℃ 下在适合的溶剂中测定（M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I 和 II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977）。

平均粒子大小 d_{50} 是在其以上和以下各为 50 重量%的粒子的直径。它可用超离心机测定（W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796）。

如需要和如果因此对组分 B.2 的橡胶性能并无损害，组分 B 还可含少量的，以 B.2 计一般低于 B2 的 5 重量%，优选低于 2 重量%的有交联作用的烯属不饱和单体。例如这种有交联作用的单体是带有 3-8 个碳原子的不饱和单羧酸的酯和带有 3 至 12 个碳原子的不饱和一元醇、或带有 2 至 4 个 OH-基和 2 至 20 个碳原子的饱和多元醇、多重不饱和的杂环化合物、多官能团的乙烯基化合物，如烷撑二醇-二（甲基）-丙烯酸酯、聚酯-二（甲基）-丙烯酸酯、二乙烯基苯、三乙烯基苯、三聚氰酸三乙烯酯、三聚氰酸三烯丙酯、（甲基）丙烯酸烯丙酯、二烯丙基马来酸酯、二烯丙基富马酸酯、三烯丙基磷酸酯和二烯丙基邻苯二甲酸酯。

优选的交联单体是甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、

邻苯二甲酸二烯丙酯和至少有 3 个烯属不饱和基团的杂环化合物。

在以本体-或溶液-或本体-悬浮聚合制备的情况下,橡胶改性的接枝聚合物 B 通过 50-99,优选 65-98,特别优选 75-97 重量份的由 50-99,优选 60-95 重量份的按 B.1.1 的单体和 1-50,优选 5-40 重量份按 B.1.2 的单体形成的混合物在有 1-50,尤其是 2-35,特别优选 2-15,特别是 2-13 重量份的橡胶组分 B.2 的存在下通过接枝聚合得到。

接枝的橡胶粒子的平均直径 d_{50} 一般值为 0.05 至 10 μm ,优选是 0.1 至 5 μm ,特别优选 0.2 至 1 μm 。

10 用本体-或溶液-或本体-悬浮聚合方法可得到的接枝橡胶粒子的平均粒子直径 d_{50} (在电子显微镜照相上通过计数来测定)一般在 0.5-5 μm ,优选是在 0.8-2.5 μm 范围。

接枝聚合物可单独或以任意相互混合包含在组分 B 中。

15 组分 B 在按本发明的聚合物-组合物中优选的含量为 0.5-50 重量份,特别优选 1-40 重量份,很特别优选 1-30 重量份。

组分 C

按本发明适用的细分散的矿物质的粒子是具有各向异性的粒子几何形状。

20 本发明中具有各向异性的粒子几何形状的矿物质粒子可理解为这样的粒子,它的所谓的长径比—即最大和最小粒子尺寸的比例大于 1,优选是大于 2,特别优选大于约 5。这样的粒子从最广义上看是小片状或纤维状。属于这种材料例如是某些滑石和某些带有层状的铝硅盐或纤维几何形状如膨润土、硅灰石、云母、高岭土、水滑石、锂蒙脱石或蒙脱土。

25 也可使用带有鳞片状的或小片状特性的无机材料如滑石、云母/粘土层矿物质、蒙脱土,后者也可呈通过离子交换改性的亲有机型、高岭土和蛭石。

特别优选的是滑石。滑石可理解为天然存在的或合成制备的滑石。纯的滑石化学组成是 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和其中 MgO -含量为 31.9 重量%, SiO_2 -含量为 63.4 重量%和化学结合的水的含量为 4.8 重量%。它是一种带有层状结构的硅酸盐。

优选的是高纯度的滑石型。例如这些型号的 MgO -含量为 28-35 重

量%，优选 30-33 重量%，特别优选 30.5-32 重量%和 SiO_2 -含量为 55-65 重量%，优选 58-64 重量%，特别优选 60-62.5 重量%。此外，优选的滑石型的特点是 Al_2O_3 -含量<5 重量%，特别优选<1 重量%，特别是<0.7 重量%。

- 5 有利的特别是将滑石磨成很细形状加入，其平均粒度 d_{50} <10 μm ，优选<5 μm ，特别优选是<2.5 μm ，很特别优选<1.5 μm 。特别优选的是采用的滑石具有平均粒度 d_{50} 为 350 nm-1.5 μm 。

在本发明的意义上粒度和粒子直径是意味着平均粒子直径 d_{50} ，它是按 W. scholtan et.al, Kolloid-Z. und Z. Polymer 250(1972),
10 S, 782-796, 用超离心机测定。

此外，可将矿物质的粒子用有机分子进行表面改性，例如硅烷化，以使达到与聚合物具有较好的相容性。用此方法可产生疏水性或亲水性表面。

此外，在本发明组合物中特别适用的具有各的异性粒子几何形状的
15 细分散的矿物质粒子是在 US-A 5714 537 和 US-A 5091 461 中所描述的无机材料。

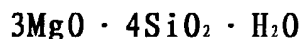
这里涉及滑石、粘土或类似类型的材料，它们具有数均粒度<10 μm 和平均直径对厚度之比(D/T)为 4 至 30。滑石和粘土填充材料的许多品种均证明是特别适用。

- 20 如在 US-A 5 091 461 所述，与纤维状或球状材料相比，用所述小粒，长形的或片状的材料特别适用。高优选的是这些组合物，它们含有按在 US-A 5 714 537 中描述的方法测定的平均直径和厚度之比(D/T)至少为 4，优选至少为 6，更加优选至少为 7 的粒子。关于 D/T 比的最大值，希望能得到的是，该值在 30 以下，包括 30；优选在 24
25 以下，包括 24；更加优选在 18 以下，包括 18；还更加优选在 13 以下，包括 13 和最为优选在 10 以下，包括 10。

优选要使用的矿物质粒子是已知的矿物质，即滑石类和粘土类。特别优选的是无锻造的滑石类和游离金属氧化物含量很低的粘土。滑石类和粘土类通常是已知的用于作各种聚合物树脂的填料。在 US-A 5
30 091 461, US-A 3 404 703 和 EP-A 391413 一般描述了这些材料和它们作用聚合物树脂的填料的适用性。

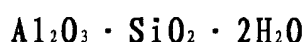
最适用的矿物质的滑石品种是水合硅酸镁，如它们通常可用理论

化学式表示如下：



滑石品种的组成可随其开采地区而变化。例如来自 Montana (美国西北部的一个州名) 的滑石品种很大程度上相应于此理论组成。这种类型的矿物质滑石适用的品种在市场上作为 Mikrotalk MP 25-38 和 Mikrotalk MP 10-52 从 Pfizer 得到。

最适用的粘土品种是铝硅酸盐型的含水化合物，它通常用下式表示：



适用的粘土材料市场上作为 Tex 10R 品种的粘土可从 Anglo American Clay Co. 得到。

优选这种矿物质的粒子的用 Coulfer 计数器测量的数均粒度小于或等于 10 μm ，更优选小于或等于 2 μm ，还更优选小于或等于 1.5 μm 和最优选小于或等于 1.1 μm 。取决于研磨和制造的方法这些填充材料的数均粒度至少为 0.05 μm ，优选至少为 0.1 μm 和更优选至少为 0.5 μm 。

此外，这些矿物质的粒子通常具有最大粒度小于或等于 50 μm ，优选小于或等于 30 μm ，更优选小于或等于 25 μm ，还更优选小于或等于 20 μm 和最优选小于或等于 15 μm 。

优选在本发明实际实施中采用的矿物质粒子所要求的均匀的小粒度和粒度分布的另一说明是，至少 98 重量%，优选至少 99 重量%的粒子在制好的混合物中具有当量球体积直径小于 44 μm ，优选小于 20 μm 。具有此直径的填料粒子的重量百分比同样可用 Counlter 计数器进行粒度分析。

矿物质粒子可以粉末、浆料、盐水分散液或悬浮液存在。从分散液、盐水或悬浮液中通过沉淀可得到粉末。

此材料可按一般方法加入到热塑性的模塑组合物中，例如通过模塑组合物和细分散的无机粉末的直接捏合或挤压。优选的方法是母料制备，例如以阻燃添加剂和在单体或溶剂中的至少是本发明模塑组合物中的一个组分，或热塑性组分和细分散的无机粉末的共沉淀，例如通过含水浮液和细分散的无机粉末的共沉淀，必要时以分散液、悬浮液、浆料或细分散的无机材料形式。

例如对按本发明优选的作为矿物质的粒子可采用的物质是 Tremin® 939-300EST Quarzwerke GmbH Frechen 德国（平均针直径为 3 μm 的氨基硅烷-涂层的硅灰石），Omya 公司的 Finntalc® M30SL, Köln 德国（粒度 $d_{50}=8.5 \mu\text{m}$ 的无涂层的滑石）Omya 公司 Wicroll® 40P A Köln 德国（粒度 $d_{50}=1.3 \mu\text{m}$ 的硅烷化的硅灰石）和 Burgess® 2211 Omya 公司, Köln 德国（粒度 $d_{50}=1.3 \mu\text{m}$ 的氨基硅烷-涂层的硅酸铝）Naintsch A3（见例子，组分 C）。

组分 C 的矿物质粒子在按本发明的组合物中的含量优选 0-30 重量份，特别优选 0-20 重量份，如果含有这些，最优选含量为 0.4-13 重量。

组分 D

作为增容剂优选采用带有极性基团的热塑性聚合物。

按本发明采用的聚合物含有：

- D1 乙烯基芳香族单体，
- 15 D2 至少一种选自 C_2 至 C_{12} -烷基-甲基丙烯酸酯、 C_2 至 C_{12} -烷基丙烯酸酯，甲基丙烯腈和丙烯腈的单体和
- D3 含有二羧酸酐的 α , β -不饱和组分。

作为乙烯基芳香族的单体 D1 特别优选是苯乙烯。

组分 D2 特别优选是丙烯腈。

- 20 含有二羧酸酐的 α , β -不饱和组分 D3 特别优选是马来酸酐。

上述单体的三元共聚物优选作为组分 D1、D. 2 和 D. 3。按此优选采用苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐的三元共聚物。这些三元共聚物特别有利于改善机械性能，如抗拉强度和断裂伸长。马来酸酐在三元共聚物的量可在大范围变化。优选用量为 0.2-5 mol%。特别优选用量为 25 0.5-1.5 mol%。在此范围可获得良好的机械性能，如抗拉强度和断裂伸长。

三元共聚物可按本身已知的方法制备。适用的方法是将三元共聚物的单体组分例如苯乙烯，马来酸酐或丙烯腈溶解在适当的溶剂，例如甲基乙基酮（MEK）中。在此溶液中加入一种或任选地多种化学引发剂。适用的引发剂例如是过氧化物。然后将此混合物在升高的温度下 30 聚合若干小时。接着将溶剂和未反应的单体用本身已知方法除去。

在三元共聚物中组分 D. 1（乙烯基芳香族单体）和组分 D. 2，例如丙

烯腈单体之间的比例优选为 80:20 至 50:50。为了改善三元共聚物和接枝聚合物 B 之间的可混合性,特别选一定量的乙烯基芳族单体,此量相当于在接枝聚合物 B 中的乙烯基单体 B.1 的量。

在 EP-A 785 234 和 EP-A 202 214 中描述了按本发明可采用的增容剂 D 的实例。按本发明特别优选是 EP-A 785 234 列举的聚合物。

增容剂可单独以组分 D 或以任意的相互混合物包含其中。

另一种,作为增容剂特别优选的物质是苯乙烯和丙烯腈以重量比为 2.1:1,其中含 1 mol% 的马来酸酐的三元共聚物。

在按本发明的聚合物-组合物中组分 D 的量优选为 0.5 至 30 重量份,特别是为 1 至 20 重量份和特别优选为 2 至 10 重量份。最高优选为 3 至 7 重量份。

组分 E

组分 E 包括一种或多种热塑性乙烯基(共)聚合物。

对组分 E 适用的乙烯基(共)聚合物是由乙烯基芳香物、丙烯腈(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(如酸酐和亚酰胺)中的至少一种单体的聚合物。由以下组分形成的(共)-聚合物是特别适用的:

E1 50-99, 优选 60-80 重量份的乙烯基芳香物和/或核取代的乙烯基芳香物(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(如甲基丙烯酸甲基、甲基丙烯酸乙酯), 和

E2 1-50, 优选 20-40 重量份的丙烯腈(不饱和腈), 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/或不饱和羧酸的亚酰胺(例如 N-苯基马来酰亚胺)。

(共)聚合物 E 是树脂状的、热塑性的和无橡胶的。

特别优选的是 E.1 苯乙烯和 E.2 丙烯腈的共物聚。

共聚物 E 是已知的和可用自由基聚合, 特别可用乳液-, 悬浮-, 溶液-或本体聚合来制备。共聚物优选具有平均分子量 M_w (重均, 可通过光散射或沉降法测定) 为 15,000 至 200,000。

乙烯基(共)聚合物可单独或以任意的相互混合物包含在组分 E 中。

组分 E 在聚合物-组合物中的含量优选为 0-30 重量份，特别是为 0-25 重量份和特别优选为 0-20 重量份，特别是为 0.5-10 重量份。

组分 F

按本发明的聚合物-组合物可包含一般的添加剂，如阻燃剂、抗滴
5 流剂、细分散的无机化合物、不同于组分 D、润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂、填充剂和增强剂以及染料和颜料。

按本发明的组合物一般可含按总组合物计的 0.01 至 20 重量%的阻燃剂。例如作为阻燃剂的是有机卤代物，如十溴双酚醚、四溴双酚，无机卤化物，如溴化铵，氮化物，如蜜胺，蜜胺甲醛-树脂，无机氢氧
10 化物，如镁-铝-氢氧化物，无机化合物，如氧化铝、二氧化钛、一氧化锑、偏硼酸钡、含羟基酸盐、氧化锆、氢氧化锆、氧化钼、钼酸铵、硼酸锡、硼酸铵和氧化锡以及硅烷化合物。

此外，磷化合物也可用作阻燃化合物，例如在 EP-A 363 608，EP-A 345 522 和/或 EP-A 640 655 所描述的。

其它的填充-和增强材料可考虑与组分 E 不同的化合物。例如适用
15 的是玻璃纤维，必要时将其切断或研磨、玻璃珠、玻璃球、高岭土、滑石、云母、硅酸盐、石英、滑石、二氧化钛、硅灰石、云母，碳纤维或它们的混合物。优选是切断的或研磨的玻璃纤维用作增强材料。优选的也有增强作用的填料是玻璃球、云母、硅酸盐、石英、云母、
20 二氧化钛、硅灰石。

按本发明的组合物制备如下，将各成分用已知方法混合，并在 200℃至 300℃的温度下在普通的设备中如内捏和机、挤压机和双螺杆挤压机进行熔体混合和熔体挤压，在其中加入以凝固的混合物形式的脱模剂。

25 各个成分的混合可按已知的方法既可逐步也可同步进行，和既可在约 20℃（室温）也可在较高的温度进行。

本发明的聚合物-组合物可用于制造各类的模制件。特别是可用注塑法制造模制件。例如这些模制件有：各类外壳部件，例如用于家用的设备如电刮须刀、平板筛、监视器、打印机、复印机或建筑部门用的
30 的盖板以及动力车辆和轨道车辆用的部件。除此之外它们还可用于电气工业领域，因为它们具有极好的电性能。

此外，按本发明的聚合物组合物还可用于制备下列的模制件：

- 用于轨道车辆、船舶、公共汽车、其它机动车辆和飞机的内构件，轮体罩、包括小变压器的电气设备外壳、信息传播和传送工具的外壳、平面的墙上部件、安全设施的外壳，尾部阻流板和其它用于机动车辆车体的外壳、运输容器的隔热板、小动物饲养和照料的设施、通风孔的盖板格栅、用于花房和工具库的模制件、花园工具的保护罩。

另一种加工方式是由以前制成的板和膜进行深度锻模 (Tiefziehen) 来制造模制件。

本发明的另一目的是应用本发明的组合物生产各类模制件，特别是上面列举的，以及由本发明组合物的制成的模制件。

- 由于极好的在线-可涂漆性，在线-涂漆的模制件，特别是在线-涂漆的机动车辆-外部件，例如齿轮箱、挡泥板、反射镜外罩等等同样是本发明的目的。

下列实施例用于进一步解释本发明。

实施例:

- 相应于表 1 的数据来制备本发明的组合物，再继续加工成试样和进行测试。

组分 A1

聚酰胺 6.6 (Radipol[®] A45, Chimica SPA. Cologno, Mouzese)。

组分 A2

- Noryl[®] GTX974, General Electric Plastics, Bergen op Zoomen, Niederlande.

组分 B

- 40 重量份的由苯乙烯和丙烯腈以 73:27 的比例形成的共聚物在 60 重量份的粒子状交联的聚丁二烯橡胶 (平均粒径 $d_{50}=0.28 \mu\text{m}$) 上的接枝共聚物。

组分 C

Naintsch A3 (Naintsch Mineralwerke GmbH, Graz, Österreich) 按制造商提供的平均粒径 (d_{50}) 为 $1.2 \mu\text{m}$ 的滑石。

组分 D

- 含有 1 mol% 的马来酸酐的重量比为 2.1:1 的苯乙烯和丙烯腈三元共聚物。

组分 E

苯乙烯/丙烯腈-重量比为 72:28 的苯乙烯/丙烯腈-共聚物，它的

特性粘度为 0.55 dl/g (在二甲基甲酰胺中于 20℃ 下测定)。

组分 F

添加剂见表 1

本发明的模塑组合物的制备和检测

- 5 组合物的组分的混合是在-3-立升-内捏和机中进行。模制体在 A rburg 270E 型的注塑机中在 260℃ 制备。

按 ISOR 75 进行热形变稳定性 HDT 的测定。

按 ASTM E 831 进行纵向膨胀系数 ($10^{-4} \times K^{-1}$) 测定。

- 10 为测定光学收缩, 在物料温度为 260℃, 压力为 500 bar 和工件温度为 80℃ 注塑制成 60×60×2 mm 的板。立即测量此板的纵向和横向尺寸, 随后在 80℃ 恒温 (getempert) 1 小时, 然后再测定。长度测量的差别以 % 表示作为长度-或宽度收缩。此过程要重复 5 次和取其平均值。

各个试验结果归纳在表 1。

15 表 1

实例/组分		V1	1	2
A1	聚酰胺-6,6		65,91	62,62
A2	Noryl® GTX 974	100		
B	接枝聚合物		20,00	19,05
C	滑石		9,42	8,95
D	增容剂			4,92
E	苯乙烯/丙烯腈共聚物		3,01	2,86
F1	脱模剂		0,25	0,25
F2	稳定剂		1,41	1,35
性能				
a_n (RT)	[kJ/m ²]	n.g. ¹⁾	66,3 s ²⁾	n.g. ¹⁾
弹性模量	[Gpa]	2150	3000	3200
HDT B	[°C]	180	186	194
收缩	[%]	1,3	-	0,95
热膨胀系数	$10^{-4}/K$	0,76	0,76	0,75
表面		i.O. ³⁾		i.O.

¹⁾ n. g. = 无破碎

²⁾ s=脆裂性能

³⁾ i. 0.=无问题 (A 级)

在在线-涂漆时, 实例(2)的材料运行通过整个涂漆线。随后的测试得到比 V1 较好的韧性, 同样好的表面和较好的收缩性能。