



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03822518.2

[43] 公开日 2005 年 10 月 19 日

[11] 公开号 CN 1684814A

[22] 申请日 2003.9.8 [21] 申请号 03822518.2
[30] 优先权
[32] 2002.9.20 [33] EP [31] 02021020.9
[86] 国际申请 PCT/EP2003/009941 2003.9.8
[87] 国际公布 WO2004/028781 德 2004.4.8
[85] 进入国家阶段日期 2005.3.21
[71] 申请人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
[72] 发明人 N·京特贝格 B·乔德纳
M·绍尔 R·巴尔东 安优婉

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 34 页

[54] 发明名称 用于挤制热塑性塑料的装置

[57] 摘要

一种用于挤出热塑性塑料的装置，其具有至少一个排气口、且必要时可具有至少一个脱水口，其中该至少一个排气口已装有金属丝网复合板片、细穿孔金属板片或狭缝隔板。

ISSN 1008-4274

1. 一种用于挤出热塑性塑料的装置，其具有至少一个排气口，其中该至少一个排气口已装有金属丝网复合板片、细穿孔金属板片或狭缝隔板。

2. 权利要求 1 的装置，其具有至少一个脱水口，其中自其排放的一些或全部水以液相排放。

3. 权利要求 1 或 2 的装置，其在上游方向、在相反于运送方向的方向的第一计量装置前具有至少一个已装有金属丝网复合板片、细穿孔金属板片或狭缝隔板的脱水口。

4. 权利要求 1 或 3 的装置，其在下游方向、于运送方向的第一计量装置后，具有至少一个已装有金属丝网复合板片、细穿孔金属板片或狭缝隔板的脱水口。

5. 权利要求 1 至 4 中任意一项的装置，其中金属丝网复合板片、细穿孔金属板片或狭缝隔板已引入经由夹钳而连接到相关的排气口或脱水口的框架中。

6. 权利要求 1 至 5 中任意一项的装置，其中金属丝网复合板片、细穿孔金属板片或狭缝隔板经由铰链或四分之一转扣件而连接于相关的口。

7. 权利要求 1 至 6 中任意一项的装置，其中使用金属丝网复合板片。

8. 权利要求 1 至 7 中任意一项的装置，其中所用的挤出机具有至少二个同向旋转或反向旋转的螺杆，该挤出机在运送方向（下游方向）上基本由以下组件构成：

- 至少一个计量区，其中经由计量装置，含水或含其它可挥发液体的热塑性塑料通过其间而引入挤出机中，必要时，该计量区包含至少一个必要时已装有金属丝网复合板片、细穿孔金属板片或狭缝隔板的脱水口，

- 必要时至少一个挤压区，其适用于使该热塑性塑料脱水且包含至少一个阻滞组件，且在每一情况下也具有至少一个相关的脱水口，其中该

脱水口必要时已装有金属丝网复合板片、细穿孔板片或狭缝隔板,

- 必要时至少一个进料区, 额外的热塑性塑料在此处作为熔体引入挤出机中,

- 至少一个塑化区, 其具有混合、捏合和/或其它增塑组件,

- 至少一个除挥发成分区, 其具有至少一个排气口, 剩余水在此处以蒸气除去, 其中这些排气口中至少的一个已装有金属丝网复合板片、细穿孔金属板片或狭缝隔板, 和

- 一个排出区 (VI)。

9. 权利要求 1 至 8 中任意一项的装置, 其中所用的挤出机为具有至少一个进料区的挤出机。

10. 权利要求 9 的装置, 其中所用的挤出机为具有排列于第一进料区前的至少一个除挥发成分区的挤出机。

11. 权利要求 10 的装置, 其中所用的挤出机为在最终塑化区后的具有至少一个除挥发成分区的挤出机。

12. 一种在具有除挥发成分作用的挤出机中制备热塑性塑料的方法, 其包括将热塑性塑料引入权利要求 1 至 11 中任意一项的装置中, 在该装置中使该热塑性塑料除去挥发成分, 且接着将其排出。

13. 权利要求 12 的方法, 其中热塑性塑料由含有至多 90 重量%残余水的湿成分, 在除去挥发成分及脱水的情况下, 通过将该成分引入权利要求 1 至 11 中任意一项的装置中、必要时与其它成分混合, 接着将该热塑性塑料排出制备。

14. 权利要求 12 或 13 的方法, 其中制备了经增韧的热塑性塑料或聚合物共混物。

15. 一种权利要求 1 至 11 中至少一项的装置的用途, 其用于制备经增韧的热塑性塑料或含有经增韧的热塑性塑料的聚合物共混物。

16. 一种金属丝网复合板片、细穿孔金属板片和/或狭缝隔板的用途, 其用于覆盖挤出热塑性塑料的装置中的排气口和/或脱水口。

用于挤制热塑性塑料的装置

本发明涉及一种适用于挤出热塑性塑料且具有至少一个排气口的装置。本发明进一步涉及一种在具有机械脱水的挤出机中制备热塑性塑料的方法。本发明进一步涉及该装置在制备经增韧的热塑性塑料或含有经增韧的热塑性塑料的聚合物共混物的使用。其它优选实施方案可见于权利要求书及说明书中。

利用挤出机使热塑性塑料除去挥发成分及脱水为已知：

例如，JP-A 2-286208 公开了使用具有二螺杆的挤出机的三种不同的脱水方法。在每一情况下，液态形式及气体形式的水分经由滤网罩（Seiher Housing）自挤出材料除去。

在 JP-A 57167303 中，挤出产物（在此情况下为例如聚合物颗粒的淤浆）经计量加入双螺杆挤出机中，脱水、去除挥发成分及捏合。在过渡区的上游，水以液态形式自挤出机排出。残余水可以气体形式逸出。滤网罩用作脱水口。

JP-A 60222223 公开了一种自挤出产物（优选为食品但也可以是其它材料）除去液态形式水的方法。脱水步骤经由双螺杆挤出机进行。水分经由脱水口（必要时连接于真空泵）向后排放。

WO 98/13412 公开了具有至少一个挤压区的挤出机，其中挤压区具有至少一个阻滞组件且位于第一阻滞组件前上游具有相关的脱水口。此挤出机也包含位于最终塑化区后的除挥发成分区。排气口及脱水口可具有阻碍挤出产物排放的装置。保留螺旋经描述为优选用于此目的。也据称滤网罩或筛网不适于覆盖脱水口，因为滤网罩变得太快阻塞。筛网具有机械不稳定性的另一缺点。根据 WO 98/13412，排气口优选不具有任何覆盖物。

已知筛网或过滤器可用于挤出装置，以便自熔体除去污染物：

例如，US 5,055,244、EP-A1 229 346 或 EP-A2 728 510 公开了可于注射成型前使挤出材料通过过滤器挤压以除去污染物。再者，DE-A1 23 122 公开了可使用利用增强筛网（可穿过 40 微米）覆盖的挤出口制造极细单丝。

DE-A1 42 37 174 公开了一种用于使吸湿注射材料去除挥发成分的注射成型机。螺杆在外壁具有多层结构的缸体中运转。内壁由经烧结的金属组成。这可透过水蒸汽。通过烧结金属的蒸汽经由位于缸体壁中的通道送出。外壁形成围绕缸体的护套。

CH 512 979 公开了一种适用于塑料且可用于使待处理的材料脱水的挤出装置。其以类似原理为基础。料筒具有烧结金属内衬。这可由串联排列的烧结金属环构成。每一这些烧结金属环具有可排空的外部环状通道，以便使气体通过烧结的环送出。此设计的缺点为其复杂性。

保留螺旋可非常有效地阻碍挤出材料排放通过排气口或脱水口，但需要高资本支出。由于其为移动部件，故需要经常保养。此外，其无法完全地有效地保留极细分散的产物颗粒。

滤网罩具有由层压物构成的区域，该面积旨在保留挤出材料，但容许水蒸汽或水通过宽度通常为 0.1 至 1 毫米的长窄裂缝。虽然其使挤出材料保留，但其容许通过不必要的高比例细固体颗粒，或容易地变为阻塞，因而需要经常清洁。此外，必须定期地且小心地移走已漏出的细颗粒，因为极细颗粒引起火灾风险。

自可穿过的材料（遍及所有地方或为烧结环形式）制造挤出机内料筒的方法首先就技术方面而言是复杂的。其次，机器必须完全停工以供清洁，且必须移走螺杆并进一步拆卸机器。此类型的技术设计也经常不足以禁得起在装置中产生的压力。

自现有技术可发现，排气口或脱水口优选未覆盖常用的筛网，因为其相当快地阻塞且不足以禁得起机械负载。

因此，本发明的目的是提供一种不具有上述缺点的上述类型的装置。

尤其是，本发明发现一种使小于1克的细颗粒（就每公斤通过相关口引导通过的挤出材料而言）经由通过排气口的气体排放的装置。本发明的另一目的是用以阻碍挤出材料自排气口排放的装置应具有高机械强度、容易清洁以及需要最小资本支出。

本发明人发现此目的利用由用于挤出热塑性塑料且具有至少一个排气口的装置而达成，其中该至少一个排气口已装有金属丝网复合板片（"MCS"）、细穿孔金属板片或狭缝隔板。

可用的热塑性塑料可为高分子量或低聚化合物中的任一种，其当温度提高超过玻璃转变温度时将会变软。这些可包括塑料、天然产品或医药产品。热塑性塑料为本领域的技术人员已知的。因此，作为实例可提及者仅为聚酰胺、聚碳酸酯、苯乙烯聚合物及衍生物、这些聚合物的共聚物或混合物。苯乙烯聚合物的实例为苯乙烯-丙烯腈共聚物（通常也称为 SAN 聚合物）、橡胶改性苯乙烯共聚物（例如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（通常也称为 ABS）、丙烯腈-丙烯酸酯-苯乙烯共聚物（通常也称为 ASA））。除此的外，也可使用 SAN 聚合物、ABS 或 ASA 的衍生物或变体，例如以 α -甲基苯乙烯或甲基丙烯酸酯为基础的或包含其它共聚单体（例如被称为 MABS 的材料）的那些。当然也可能使用两种或多种不同苯乙烯共聚物的混合物。也可利用完全地或部分地以其它橡胶为基础（例如以乙烯-丁二烯橡胶为基础或以硅酮橡胶为基础）的橡胶改性苯乙烯共聚物。优选上述聚合物与聚酰胺、与聚对苯二甲酸丁二醇酯和/或与聚碳酸酯的混合物。其它热塑性塑料将详细地列于以下。

本发明适合的装置本身为任一种包含至少一个排气口且可挤出热塑性塑料的挤出机。其也包含用于诸如注射成型方法中的挤出机。挤出机为本身已知，且可参照一般可得到的文献。例如，可使用如上述文件中公开的挤出机。挤出机通常包含至少一个计量区、至少一个塑化区及至少一个排出区。

排气口的数目、排列及设计通常取决于意欲自挤出机逸出的气体量。

例如，用于挤出含水热塑性塑料的排气口的数目、排列及设计取决于热塑性塑料的水含量及取决于最终产物所需的残余水含量。

根据本发明，挤出机具有至少一个排气口。然而，也可有两个或更多个排气口。例如，其可含二或三个排气口。然而，也可使挤出机具有非常多个排气口，例如达到 30 个。

排气口位置可在挤出机料筒的较高侧。然而，其排列也可侧向或面朝下。例如，也可使排气口在相对成对侧向排列或相对成对面朝上与朝下排列。也可使用所述排列的组合。例如，每一个排气口排列可与另一个排气口并排或在另一个排气口上方。然而，另一可能的排列具有两个或更多个彼此并排或位于彼此上方的排气口。

排气口数目及位置取决于欲达到的特殊目的。

除挥发成分作用通常发生在计量区的上游（沿运送方向）或计量区及均化区的下游（即沿前进方向）。然而，除挥发成分作用也可在相反于运送方向（即沿着相对在计量区的退后方向）的上游发生。在最简单的情况下，仅有一个排气口，其排列可在计量区的上游或下游。如果有两个或更多个排气口，则除挥发成分作用也可于相对于每一这样的计量区的上游或下游发生。

排气口的设计可为本身已知，且其几何学相当于已知的口，例如通常用以自挤出机除去气态物质的那些。例如，可使用挤出机料筒中开口和/或洞的排气口。适合的排气口为圆形或水平 8 字形（即二个直接相邻的圆形），例如，此 8 字型的可能的长轴排列与挤出机运送方向呈直角（相垂直）或平行（对齐）。排气口的另一个优选设计为矩形、正方形、或椭圆形，侧向的、在顶部的或在底部的。这些正方形或矩形排气口设计可具有圆角。如果使用超过一个排气口，则也可使这些排气口具有不同的几何学。矩形或椭圆形排气口的排列特别优选使其较长边平行于挤出机的轴。如果排气口的位置为在顶部或在底部，则排气口的一个实施方案延伸穿越所有螺杆，例如穿越双轴螺杆机的两根螺杆，以致于可看见两根螺杆。然而，完

全或部分运送螺杆之一也是可能的，这样仅一边去除挥发成分。另外，排气口的排列也可使得其不具有紧密安排，因而容许自所有螺杆进行除挥发成分作用，但仅利用未覆盖的螺杆排出气体。如果压力条件容许，则排气口排列也可涉及缸体的整个周围。

根据本发明，排气口已装有金属丝网复合板片 ("MCS")、细穿孔金属板片或狭缝隔板的脱水口。其中特别优选 MCS。

如果装置具有超过一个排气口，则至少一个符合此规范。在一个实施方案中，所有排气口符合此规范。在另一个优选实施方案中，一些排气口符合此规范，且剩下的排气口是开放的或者已具有其它妨碍被运送的材料排放的装置。此装置的实例为保留螺旋。例如，气体排放速度最大处的每一个排气口可具有 MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板，而几乎不排放运送材料处的排气口可为开放的。也可有利地使工艺产生高压处的排气口已具有 MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板，在每一这些装置的离开侧上具有压力保留器。

MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板优选具有与排气口相匹配的几何学。例如，其可为圆形、具有水平 8 字型的形状、或为矩形、正方形或椭圆形。

有极广泛类型的固定 MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板于排气口内的方法。优选利用熔接或焊接或压力作用下将每一所述装置插入稳定的框架中。接着可利用夹紧或于减压下或利用螺丝将框架插入排气口内适当的夹钳开口中。利用铰链连接也是可能的，且框架的一侧于此处已装有固定连接的铰链或类似装置。可变的连接方式（例如容许使用铰链、容许在减压下拆入、容许螺丝连接、卡入连接或利用四分之一转扣件（quarter-turn fastener）连接）具有可快速交换适当预制框架的优点。这使得清洁、保养或检查更为容易，且也使其更易适合于例如产品转换改变机器。

MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板于排气口内的连接方式可使得装置表面与挤出机料筒内壁形成平坦表面。其与 MCS、细穿孔金属板片或狭缝

隔板的表面通常不超过挤出机内部螺杆与内壁间的间距。这可避免破坏螺杆或破坏 MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板。此类型设计的另一优点是避免沉积物形成于 MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板上或持续粘着挤出材料。

在另一个实施方案中，可有利地以某程度凹离螺杆的方式连接 MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板。这可避免螺杆与 MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板间的机械接触。然而，以此种连接方式时确保没有挤出材料残余物沉积形成于存在的死角可能是必要的。当排气口位置在顶部（尤其在计量区中）且存在粉状挤出材料时，凹陷连接可能特别有利。在除挥发成分期间提供某些程度空间以容许此材料落回螺杆螺纹中。

如果 MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板的表面与挤出机料筒内侧形成平坦表面时，其优选具有与挤出机料筒相同的曲率。然而，也可使 MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板的表面具有任何其它曲率。例如，可有利地使其表面具有凹形或凸形曲率或成为完全平坦。在一个特别优选的实施方案中，其曲率对应于螺杆曲率，因而容许螺杆跟随表面的弯曲，且定期地自其移走材料。如果脱水口的位置位于二螺杆间的空隙中，则可有利地或必要地例如采用此表面的形状，以便使其相当于长度切开的 8 字型。

MCS 可为丝网，例如，其为平滑的或具有平纹织造结构。丝网可具有正方形筛形或具有斜纹编织结构。然而，其也可能为平滑织造或平纹织造的编织筛网或斜纹编织物或增强编织物。具有二、三或更多层（例如达到 30 层，优选为 2 至 10 层）制成的多层结构的丝网具有极佳的机械稳定性，因而优选。其中优选具有粗织造背衬层（具有粗筛但机械上稳定的（支持筛））的 MCS，于其上有中间层结构及渐窄的筛且具有渐细织造结构的过滤层。就大部分应用而言，优选使最细筛位置位于面对产物的一侧上。此最细筛的筛宽度实例可为 1 微米至 500 微米。背衬层的筛宽通常明显地大于此，且可达到数毫米。此最细筛的更小筛宽也是可能的（例如意欲保留特细颗粒时）。就所有层而言，筛网的本性可相同。然而，也可使某些层

的筛网本性相同且接着改变或逐层改变。筛网本性及其层数取决于特定目的，尤其取决于所需的机械强度、压力条件或分离需求。为了提高 MCS 的机械强度，单个丝网可彼此烧结。此实施方案为优选。MCS 本身已知且于市面上有售，例如用于熔体过滤目的或作为接收流体化床反应器中流体的基质。然而，其也可自本身已知的部分制得。

根据本发明可用的细穿孔板片为例如具有穿孔宽度 0.06 至 4 毫米的细穿孔金属板片。其也可结合上述类型的丝网，细穿孔金属板片通常适合作为背衬材料且丝网作为过滤材料。然而，也可能相反：粗丝网用作背衬且极细的穿孔金属板片用作过滤层。细穿孔板片为本身已知，且于现有技术中用于筛分离离心机及其它离心机。

根据本发明可用的狭缝隔板具有狭缝形式的口且与滤网罩不同，尤其不具有任何连续狭缝但具有大量分开的口。这些口的排列理论上对螺杆轴可呈任何角度，例如平行于螺杆的轴。然而，口也可于相对于螺杆轴的某些其它方向延伸。在一个优选实施方案中，狭缝隔板的口垂直于螺杆轴延伸，尤其于相对于螺杆轴呈 90° 方向延伸。口大小可相同。然而，也可改变其大小。口的较长与较短的轴的长度比可在 60:1 至 2:1 的范围内，例如优选为 50:1 至 4:1。例如，口的较短轴长度可为 0.05 至 0.1 毫米，优选 0.05 至 0.09 毫米。对于多层狭缝隔板，口的较短轴也可较长，例如达到长度 0.5 毫米，且具有这些较大口的狭缝隔板优选在面对远离运送材料侧具有具有较大口的层或多层。此类型狭缝隔板为本身已知，且于现有技术中用于筛分离离心机、其它离心机及流体化床干燥器。

用以制造 MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板的材料取决于其用途。通常为涂锌或涂锡的非合金钢、NiC（-碳）钢、Cr 钢、不锈钢，例如材料族 1.43（CrNi 钢）或 1.44（CrNiMo 钢）的马氏或奥氏钢。然而，也可使用耐高温钢或衍生自含铜、含镍、含钛或含铝的合金钢。对于用于食品工业的天然物质的挤出或对于药物工业的挤出，使用贵金属（例如银）可能是必要的。也可能使用抛光的（尤其是平滑至镜面精加工）的金属材料。

也可使用具有已知的莲花效应的金属表面。就特殊例子而言，在低温工业中也可能使用塑料。金属族 1.40 至 1.45 可涵盖大部分应用，且其中最常使用铬-镍-钼钢。

使用 MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板可非常有效地保留细固体颗粒，其结果为实质上逸出的唯一材料为气体，例如水蒸汽。

可简单地利用逆流清洗、刷洗或燃烧而清洁 MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板，因为在筛网的层内任何深度处通常没有大量材料污染物。

在一个特别优选的实施方案中，本发明的装置为具有至少两根同向旋转或反向旋转的螺杆的挤出机，该挤出机上基本由以下组件在运送方向（下游方向）构成：

- 至少一个计量区，由计量装置将含水的热塑性塑料通过其间而引入挤出机中，

- 必要时至少一个挤压区，其用于使热塑性塑料脱水且含有至少一个阻滞组件，且在每一情况下也具有至少一个相关联的脱水口，其中该脱水口必要时已装有 MCS、细穿孔板片或狭缝隔板，

- 必要时至少一个进料区，其中额外的热塑性塑料在此处作为熔体引入挤出机中，

- 至少一个塑化区，其具有混合、捏合和/或其它增塑组件，

- 至少一个除挥发成分区，其具有至少一个排气口，且剩余水在此处作为蒸气除去，其中这些排气口中至少的一个已装有 MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板，及

- 一个排出区。

其中，优选具有至少一个进料区的挤出机。在上述挤出机中，更优选为包含至少一个挤压区的那些。特别优选的挤出机包含具有至少一个进料区以及至少一个挤压区的那些。

本发明的装置可以用于挤出热塑性塑料（其可除去挥发成分，同时脱水）。也可将水与热塑性塑料的混合物（例如热塑性塑料于水中的淤浆）

供料给该装置并挤出上述混合物。在此情况下，热塑性塑料的水含量最高达到例如 90 重量%。也可挤出不同热塑性塑料的混合物。根据本发明，也可使用此装置，通过将此成分供料给该装置、使此成分脱水至某一程度并与其它成分混合、接着排放热塑性塑料而由含有至多 60 重量%残余水的湿成分制备热塑性塑料。优选使用此方法制备经增韧的热塑性塑料或含有经增韧的热塑性塑料的聚合物共混物。

在一个优选实施方案中，本发明的装置可以用于制备经增韧的热塑性塑料或含有经增韧的热塑性塑料的聚合物共混物或利用混合至少一种含有至多 60 重量%残余水的弹性体成分 A 与至少一种热塑性聚合物 B 以及其它聚合物 C 及添加剂 D 在挤出机中伴随着弹性体成分 A 的机械性脱水而制备。

一个特别优选装置及一个优选处理系统将更详细地说明如下。装置的组份称为区段或区域，但不必与用以组装装置的各个组件（例如料筒区、螺杆部分）相同。一个区段或一个区域通常由超过一个组件构成。

在一个优选实施方案中，装置为双螺杆挤出机。然而，也可能使用具有三根或更多根螺杆的挤出机，或具有一个大直径主螺杆及周围围绕排列小螺杆（行星式排列）的挤出机。

另外，挤出机的螺杆优选为同向旋转的。然而，反向旋转的也可能。使用具有同向旋转螺杆的双螺杆挤出机为特别优选。

含有至多 60 重量%残余水的弹性体成分 A 通常为湿固形物。例如，其可为利用乳液聚合反应制得、经沉淀及部分脱水，残余水含量为至多 60 重量%的接枝橡胶，其中用于部分脱水的方法的实例为过滤、沉降、压紧、倾析、离心及热干燥；部分脱水的接枝橡胶经供给于挤出机的计量区。计量区通常由自动计量装置及实际计量口构成。计量装置的实例为运送或迫使欲运送的材料进入计量口的运送螺杆。也可能使成分 A 经由适合的重量或体积计量装置计量以及在重力作用下计量加入挤出机入口中。计量区中的螺杆的适合几何学用来确保成分 A 被取出及脱气。可经由一个或多个口

(未密封或利用 MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板密封,排列于计量口的上游或下游)进行脱气。

如果有两种或更多种弹性体成分 A, 则其可一起或分开地投料于相同的计量口中或进入计量区 2 的不同计量口中。

在一可能的实施方案中, 位于相反于挤出机运送方向的上游有一个区域 1。其可用于排水, 优选用于排水系统和/或用于脱气。一般而言, 其具有一个或多个可使所包含的空气逸出的脱气口。其也可具有一个或多个优选用于排水系统的脱水口。根据本发明, 一个或超过一个或所有这些排气口可具有 MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板。在一个优选实施方案中, 可使用 MCS。

在另一个实施方案中, 成分 C 和/或成分 D 或所添加的成分 C 和/或成分 D 的总量的一部分可供给在一个或多个排列于脱气区的其它口中。如果引入两成分 C 及 D, 则这可经由一个口或经由不同口 (C 及 D 各用一个) 而一起完成。

在另一个优选实施方案中, 成分 C 和/或成分 D 或所添加的成分 C 和/或成分 D 的总量的一部分供给在计量区的计量口中或供给在一个或多个排列在计量区的其它口中。此也可在位于第一计量区 2 下游且基本与区段 2 的说明相符的另一计量区 2' 中发生。根据本发明, 计量区 2 和/或额外计量区 2' 可具有一个或多个同样地优选用于排水系统的脱水口。根据本发明, 这些区域可具有 MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板 (MCS 为优选)。

成分 C 及 D 可与 A 分开或与 A 一起以以下组合供给于挤出机的计量区: $A+C+D$ 、 $A/C+D$ 、 $A+C/D$ 、 $A+D/C$ 、 $A/C/D$ (其中就每一者而言, / 代表经由分开的口, 各自表示分开的口, + 代表一起经由相同口)。

于所述的二实施方案中, 成分 C 和/或 D 的计量装置可为运送螺杆 (如用于计量弹性体成分 A)、或泵或挤出机 (视 C 及 D 的物理本性而定)。

在计量区及于脱气区中, 必要时, 挤出机螺杆的设计通常与常用的运送螺杆同。就此应用目的而言, 常用的运送螺杆为具有土混合器轮廓 (完

全自我清扫)的组件、具有推动边的组件、具有梯形轮廓的组件及具有矩形轮廓的组件及在运送方向具有大螺距运送螺纹(螺距大于螺杆直径)的螺杆组件(称为 RGS 组件)或这些组件的组合。也可能使螺杆具有比挤压区中的螺纹数较小或较大的螺纹数。此处可一起使用双螺纹与单螺纹、或双螺纹或三螺纹组件。运送螺杆的螺杆组件在上述区域中可相同或不同。

湿弹性体成分朝下游运送进入第一挤压区。

在于第一挤压区 3 中,机械地除去一些存在于弹性体成分中的残余水。材料朝保留组件(充当阻碍,其位置通常在挤压区末端)运送。其结果为建立压力(于减压下强迫排来自弹性体成分的水分)。视橡胶流变学而定,可使用不同排列的螺杆组件、捏合组件或其它阻滞组件建立压力。理论上,任一种适用于建立压力的市售装置组件是适合的。

可提到的适合的阻滞组件例如为

- 推过 (pushed-over), 运送螺杆组件
- 具有相反于运送方向的螺距的螺杆组件, 含在相反于运送方向具有大螺距运送螺纹(螺距大于螺杆直径)的螺杆组件(称为 LGS 组件)
- 具有不同宽度运送捏合盘的捏合块
- 具有反向运送螺距的捏合块
- 具有运送螺距的捏合块
- 圆柱盘、同心盘及由此构造的块
- 具有各种设计的齿状混合组件(称为 ZME)
- 中性阻滞盘("挡板")
- 机械调整的限制器(滑动料筒、径向限制器、中央限制器)

也可使二或更多阻滞组件彼此结合。经由各个阻滞组件的长度及强度,阻滞动作也适用于各个弹性体。

在挤压区中,位于限制流动区上游(第一阻滞组件之前)的螺杆组件通常具有相当于常用螺杆的设计。一个实施方案使用其螺距角度朝限制流

动区变浅的运送螺杆。此设计引起相对缓慢的压力上升，术语过渡区是常用的，这可有利于使某些弹性体成分脱水。

在另一个优选实施方案中，脱水口与第一阻滞组件间的挤压区使用其例子在以下针对塑化区 5 给出的混合组件和/或捏合组件。本实施方案可特别有利于弹性体成分的某些稠度及形态学。

优选使挤出机第一挤压区中的所有设计特性及所有操作参数彼此平衡，依此方式，虽然弹性体材料以选择的螺杆旋转速率运送及压缩，但不历经或仅历经极少的增塑作用（如果经历的话）、并且不完全熔化。

为了建立压力，挤出机挤压区 3 优选包含在相反于运送方向具有螺距的螺杆组件和/或包含适当的捏合块。

于减压下在于第一挤压区自弹性体材料排出的水以液相而非蒸汽离开挤出机。在较不优选的实施方案中，至多 20 重量%于此区段中除去的水以蒸汽排放。

挤压区已装有一个或多个通常在大气压下或超过大气压下的脱水口。这些脱水口的数目、排列及设计通常取决于挤出材料的水含量及最终产品中所希望的残余水含量。脱水口位置优选约在挤压区中央。脱水口位置的一实例为在挤出机上侧，但其排列也可侧面或面朝下。例如，一个或多个脱水口可垂直于挤出机轴排列、排列于挤出机轴周围的想象圆上。也可能有脱水口朝向顶部、朝向底部、或在挤出机轴两侧上。另一可能性为螺旋排列于挤出机轴周围且垂直于挤出机轴。根据本发明，至少一个些脱水口可覆盖 MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板。再者，不具有此规范的脱水口优选具有妨碍运送的弹性体 A 排放的装置。称为保留螺旋的装置特别优选用于此目的。

脱水口的设计为本身已知。优选使用其尺寸经选择使得口不会受到挤出机内容物阻塞的脱水口。特别优选使所用的脱水口包含挤出机料筒中的开口或孔洞。已反复提到的阻塞风险，并且高含量排出的固形物细颗粒意味着优选避免使用滤网罩。

属于与阻滞组件的脱水口位置可离开阻滞组件之前（或于两个或更多个阻滞组件时，在第一阻滞组件之前）至少一个螺杆直径 $D_{\text{螺杆}}$ 的距离，优选在 1 至 $4 D_{\text{螺杆}}$ 范围内，及特别优选为 1 至 $3.5 D_{\text{螺杆}}$ 。其中"距离"一词代表脱水口中央与第一阻滞组件的起点间的路径长度。

由于阻滞组件与脱水口间的距离，脱水口并非位于朝阻滞组件运送的聚合物压力很高（最大压力）的挤出机区域。

于排放口处测得的水温通常为 20 至 95℃，且优选为 25 至 70℃。

为了改良第一挤压区的脱水效能，可有利地在计量区或在计量区与第一脱水口间使用阻滞组件和/或捏合组件。这些阻滞或捏合组件的类型及数目经选择以使得其对于弹性体成分施以某些机械负载，因而改变其本性，从而使其易于脱水，但使得其未历经或仅历经极少程度的增塑作用或开始熔化，并且不完全熔化。

视弹性体成分及最初存在的残余水含量而定，通常在第一挤压区中除去 10 至 90 重量%（优选为 20 至 80 重量%）最初存在的残余水。

在一个优选实施方案中，挤出机的计量区及挤压区未加热。在一个实施方案中，挤出机的这些区段经冷却。

经部分脱水的弹性体成分 A 通过限制流动区运送且进入下一挤出机区段。

在一个用于制备一些经增韧热塑性塑料的实施方案中，第二挤压区 3' 紧接在上述第一挤压区 3 后，并由运送区及限制流动区（作为阻碍）构成。此区段的说明基本与针对第一挤压区 3 所述者相同，尤其包含涉及所用 MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板的本性。

弹性体成分进一步在任选的第二挤压区中排水，且再度地除去至多 80 重量%，优选 65 重量%最初（于挤出前）存在的水。利用旋转挤出机螺杆所引入的机械能使得第二挤压区中的弹性体成分温度升高，通常达到 250℃ 的数值。

工艺设计优选使得挤出机内容物所接触的温度减至最小。因此，挤出

机操作的设计及方法优选使得弹性体成分温度不超过 200℃，特别优选为 180℃。所述的温度以限制流动区为基准。

于第二挤压区中除去的 20 至 99 重量%水以液体排放，且达到 100 重量%的剩余量以蒸汽排出。然而，脱水口的设计优选使得以液态形式排放的水比例为 70 重量%或更多（尽管材料为高温）。为了达到此目的，例如，由于在排出区中建压或由于其它措施，挤出机螺杆及必要时保留螺旋的几何学设计使得水主要以液态形式保留。根据本发明，挤压区中的脱水口也可具有 MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板。任何所需的压力保留通常在 MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板外部（于排放管线中）发生。

排放口处的水温通常为 40 至 130℃，优选为 50 至 99℃，或者在超高压下更高。

经部分脱水的弹性体成分可历经相当大程度的初始熔化或于到达第二挤压区 3'末端前完全熔化，并且可为相当大的团聚的附聚物形式。

第二挤压区 3'的后面，挤出机可包含其它挤压区，尤其是如果弹性体成分 A 中残余水的初含量高时。

减压下排出的水通常通过所有脱水口离开挤出机。然而，视弹性体成分的性质、计量加入的材料量（挤出机的填充程度）及材料的残余水含量而定，也可使利用挤压排出的水不出现在所有可利用的脱水口处，并且其他脱水口可被描述为“干燥”，即不排或几乎不排水。此证实根本不是有利的。

在一个优选实施方案中，可收集在这些挤压区除去的水，且例如，用于制备成分 A、B、C 和/或 D。例如，于减压下排出的水可再次用于制备弹性体成分 A 的工艺中或于自乳胶沉淀橡胶过程中。这种水循环操作的方法改良了成本效益及工艺的环境相容性，因为较少废水产生。

一旦其通过最终挤压区，则弹性体成分（成分 A'）已除去大部分残余水且进入进料区 4（在此处有至少一个用于热塑性聚合物 B 的进料口）。以熔体形式引入聚合物 B 是有利的。如果此区段含有二或多个进料口，则这

些进料口可例如沿着挤出机的想象中的长轴接续地排列，或沿着挤出机周围的圆形排列，或沿着挤出机周围的想象中的螺旋排列。

可利用挤出机或利用运送装置（例如熔体系或计量螺杆）引入聚合物 B 的熔体。

所述的进料区 4 中，不仅热塑性聚合物 B 的熔体，且成分 C 和/或成分 D 或所添加的成分 C 和/或 D 总量的部分可引入挤出机中。这些成分在此阶段可为熔体或液体形式，在此情况下，其通常也用引入聚合物 B 的熔体计量装置加入，或者如果成分为液态时，则使用液体泵。如果成分 C 和/或 D 为固态，则常用的计量方法如对于成分 A 所述。

成分 C 及 D 可与 B 分开或与 B 一起以以下组合引入挤出机中： $B+C+D$ 、 $B/C+D$ 、 $B+C/D$ 、 $B+D/C$ 、 $B/C/D$ （其中就每一者而言，/代表经由分开的口分开，+代表经由相同的口一起）。

也可能使成分 C 和/或 D 或所添加的成分 C 和/或 D 总量的部分以未熔化或未完全熔化形式经由具有强迫运送作用的计量单元引入挤出机的区段 4 中或引入上述区段 1 及 2 中。此类型计量单元的实例为挤出机，尤其是具有可相互啮合、反向旋转螺杆的双螺杆挤出机。

优选使用挤出机（即“辅助挤出机”）或计量泵作为用于成分 C 和/或 D 的计量装置。

在引入热塑性聚合物 B 的熔体及必要时成分 C 和/或 D 的进料区 4 的区域中，螺杆设计有利地为运送螺杆，其仅具有少许能力以用于均质化得自弹性体成分 A 及热塑性聚合物 B 的熔体及必要时组份 C 和/或 D 的混合物。关于运送螺杆的设计，针对计量区所提到的说明是可行的。然而，也可能于此区域中使用混合组件和/或捏合组件。

在一个优选实施方案中，挤出机不仅具有位于（最终）挤压区与（第一）塑化区 5 间的区段 4（参见如下），且在其它位置也具有区段 4'、4'' 等，其中同样地引入热塑性聚合物 B 的熔体。这些进一步进料区段 4'、4'' 等特别地位于进料区 4 之后及挤出机末端前的区域之后。

特别当有特殊产品组成需求时,经由两个或更多个进料区 4、4'、4''等引入 B 的熔体可特别地有利。在一个优选实施方案中,还有进料区 4'、4''等在塑化区与除挥发成分区间的下游、于二个除挥发成分区间、或于最终除挥发成分区与排出区间或于排出区中供入热塑性聚合物 B 的熔体。

如果经由两个或更多个进料区 4、4'、4''等引入 B (或 C 或 B 与 C) 的熔体,则穿过不同区段 4、4'、4''等的 B 总量分布可在大范围内改变。两个进料区 4 及 4'的例子中,[区段 4 中的 B 熔体/区段 4'中的 B 熔体]重量比可为 9.5:0.5 至 0.5:9.5,优选为 9:1 至 1:9,特别优选为 8.5:1.5 至 1.5:8.5。利用穿过不同区段 4、4'、4''等的 B 总量分布可控制来自工艺的产物性质。

引入热塑性熔体 B 的熔体及必要时组份 C 和/或 D 的进料区域后为具有混合组件、捏合组件和/或其它增塑组件的塑化区 5。

混合组件和/或捏合组件使聚合物混合物均质化,同时熔化已脱水的弹性体成分 A'及必要时成分 C 和/或 D。

可用的混合组件及捏合组件为本领域的技术人员熟悉的组件,例如

- 在运送方向具有小程度螺距的螺杆组件,
- 具有窄或宽、运送或非运送捏合盘的捏合块,
- 在相反于运送方向具有螺距的螺杆组件,
- 圆柱盘、同心盘及其包含这些盘的块,
- 齿状混合组件,或
- 熔体混合组件,

或这些组件的组合。也可使用作为实例用于阻滞组件的所述的螺杆组件,因为任何阻滞组件通常也具有混合作用。用于增塑作用的混合及捏合组件优选为不同组合的捏合块。使用挡板也是有利的。可使用具有相当于挤出机料筒直径的正常设计或具有特殊减少直径设计的所有上述组件。

另外,所有所述的组件也可经修饰,例如以获得温和的挤出机内容物的加工条件或较大的混合强度。例如,运送螺纹和/或捏合块可设有具有口和/或具有减少直径的筛网间组件。

塑化区中的螺杆组件的类型、数目及尺寸选择取决于聚合物混合物的成分，尤其取决于粘度及软化点以及成分的可混溶性。

例如，如果第一塑化区中的混合物的均质化作用及熔化未完全，则一个或多个额外塑化区 5' 可存在于所述塑化区的挤出机之后。

第一塑化区的说明适用于额外塑化区。

使成分 C 和/或成分 D 或所添加的成分 C 和/或 D 总量的部分经由不同口彼此分开地或经由相同口一起引入至少一个塑化区是可能的。

在一个优选实施方案中，热塑性聚合物 B 以及必要时成分 C 和/或 D 在塑化区起点引入挤出机。因此，此实施方案中，用以引入热塑性塑料的区段 4 与塑化区 5 的起点是一致的。

在另一个特别优选挤出机实施方案中，一个或多个额外塑化区存在于引入热塑性聚合物熔体的区段 4 前（即在最终挤压区后）。塑化区 5'' 中，大体上已脱水的弹性体成分 A'（例如橡胶粉末）首先经均质且单独地增塑。

因此，在此实施方案中，热塑性聚合物 B 的熔体以及必要时成分 C 和/或 D 引入弹性体成分 A' 的黏性熔体中。在此情况下，接在熔体 B 以及 C 和/或 D（区段 4）的混合下游的塑化区 5 仅用于成分混合物的均质化作用（于此阶段已经处与塑化状态）。

用于引入熔体 B 且任选的成分 C 和/或 D 所述的方案的选择，即

- 引入塑化区前的运送区，
- 于塑化区起点，
- 引入二塑化区间的运送区，

取决于定量比例以及欲混合的成分 A、B、C 及 D 的物理及化学性质。作为例子可提及的是弹性体成分 A' 及热塑性聚合物 B 以及成分 C 和/或 D（如果于此部分挤出机内计量加入）的熔体粘度、成分的软化点、其热加载能力或在较高温分解的趋势、基于成分可混溶性或可润湿性的相容性、得自弹性体成分 A' 及热塑性聚合物 B 及必要时组份 C 及 D 的聚合物混合物的残余水含量，以及，对于颗粒组份，其粒度及粒度分布。

本发明的装置具有一个或多个除挥发成分区 6 及 6' (每一者具有一个或多个排气口)。未机械地在挤压区中除去的剩下的残余水部分地或完全地在除挥发成分区中除去。于第一进料区 4 前可具有除挥发成分区。其也可排列于除挥发成分区之后(下游)。也可能使除挥发成分区排列于第一进料区 4 前并使除挥发成分区排列于第一进料区 4 之后。例如,在一个优选实施方案中,也可于二个进料区 4 及 4' 间排列一个或多个除挥发成分区。在一个类似优选实施方案中,除挥发成分区与进料区的排列可使得除挥发成分作用可于每次引入熔体前后发生。在另一个优选实施方案中,可在最终塑化区后排列一个或多个额外除挥发成分区。在另一个优选实施方案中,排列于最终塑化区后的除挥发成分区可仅为该装置的除挥发成分区。由于聚合物熔体的温度通常超过 100℃,水大部分完全地以蒸汽排出。使水蒸发需要的能量利用挤压区及增塑作用和/或利用熔体进料而引入。

排气口的排列及其几何学可如开始所述。特别优选具有矩形、圆形或双 8 字型截面的于顶部、于底部或侧面排列。

排气口可于大气压下、于真空下或于超大气压下操作,且每一个排气口受到的压力可相同或不同。通过适当的压力或真空,此处挤出材料的水含量可控制于某些界限内。对于真空,绝对压力通常为 2 至 900 毫巴,优选为 10 至 800 毫巴,特别优选为 30 至 500 毫巴。对于超大气压下除挥发成分,绝对压力设定值通常为至多 20 巴。然而,优选在超大气压下或在真空下操作除挥发成分区。

除挥发成分区的数目以及如上述于开始所述的排气口的数目、排列及尺寸有利地取决于进入除挥发成分区的聚合物的水含量,以及最终产物中所希望的水含量。一个优选实施方案使用具有二或三个除挥发成分区的挤出机。

根据本发明,至少一个挤出机的排气口已装有在前面所详列的 MCS、细穿孔金属板片或狭缝隔板。其中特别优选 MCS。其它排气口不具有覆盖物或优选已具有其它装置(例如保留螺旋)。也可能使排气口之一装有 MCS

且使其它装有细穿孔金属板片。

存在于弹性体成分 A 中的一部分残余水已在挤压区 3 及 3' 中除去后，总计约 10 至 80 重量%（优选 20 至 75 重量%）在挤出前存在于弹性体成分 A 中的残余水在所有除挥发成分区 6 及 6' 中除去。

除挥发成分区中的挤出机螺杆设计通常为如以上针对计量区描述的常用运送螺杆设计。然而，使捏合组件或混合组件结合于排气口之间区域的螺杆中以于除去水的挥发成分期间重新引入消耗的能量是合宜的。

在一个优选实施方案中，挤出机在最终除挥发成分区与排出区间具有使成分 C 和/或 D（或所添加的成分 C 和/或 D 总量的一部分）一起或分开地（利用至少一个计量装置）引入挤出机中的额外区段 7。

额外区段 7 已具有混合组件、捏合组件或其它增塑组件（如以上利用针对塑化区段所列举的）。其使聚合物共混物均质化。

引入 C 和/或 D 所需的计量装置也已说明如上。

所用优选混合组件和/或捏合组件为具有非运送捏合盘的捏合块和/或具有运送螺距的捏合块、具有不同螺纹顶宽的捏合块、齿状混合组件及熔体混合组件，且所用的优选计量装置为具有一或二个螺杆的挤出机（即辅助挤出机）和/或泵（尤其是熔体系）。

在一个优选实施方案中，将意欲引入挤出机中的成分 C 和/或 D 总量引入额外区域 7 或计量区 2 中，或于额外区域 7 及计量区 2 中。

成分 C 和/或 D 可一起利用由至少一个或分别利用多个进料装置来添加。

挤出机的最终区域为排出区 8。其由运送螺杆及密闭的料筒区（于限定的排放口中终止）构成。

所用的排放口优选包含设计为口模板或口模条的口模头，且其中的口模可为圆形（穿孔口模板）、狭槽形或任何其它形状。对于口模板，挤出产物以常见的方式冷却（例如于水中）经造粒。如果使用狭槽口模，则特别可能切成小块造粒。

在一个特殊实施方案中，使用若非如此为常见的挤出物取出元件、水浴及造粒器的组合代替上述穿孔口模条。在此情况下，聚合物熔体通过优选具有环状排列的圆口的口模板，且用旋转刀具在水下切断，且在水下冷却，随后聚合物固化而生成大致圆形的珠状颗粒。然而，经常使用非圆形排列的孔洞，非圆形口也经常使用。

另一个实施方案使用热表面切割法替代通过口模条排放、水浴冷却及造粒。自模头排出的聚合物熔体未受液体冷却，但研成粉末（造粒），同时于自模头排放且短暂空气冷却后仍是热的。接着进一步冷却（例如喷水）所生成的颗粒，或必要时于进一步加工期间冷却。其也可趁热进一步加工，或直接挤出为板片、薄膜管件或轮廓物。

另一个实施方案使用已知的水下挤出物造粒法。在此处，熔体以挤出物形式自口模板排出且立即地由水流润湿，随后使挤出物经由斜面引导至水浴中且于冷却后造粒。

在另一个优选实施方案中，排出区 8 已具有适用于过滤自挤出机出来的熔体且位于口模头前（从运送方向看）的装置。此类用于连续熔体过滤的装置为本领域的技术人员已知且于市面上有售。必要时，运送单元可设置于排出区与熔体过滤器（实例为熔体泵或螺杆输送机）之间，以建立熔体中用于通过过滤器单元所需的压力。

自过滤装置排出的熔体经造粒或以上述某些其它方式进一步加工。

排出的聚合物的水含量（“挤出物水含量”）通常为 0.05 至 1.5 重量%（以聚合物为基准）。视所用聚合物的类型而定，自排放口排出的聚合物熔体的温度通常为 180 至 350℃。

如熟知，可分别加热或冷却挤出机的不同区域，以沿着螺杆轴建立理想的温度曲线。本领域的技术人员也熟知，使挤出机各个区段具有不同长度是常见的。特别地，为了获得特殊产品性质，使挤出机的某些部分冷却或控温至与挤出机剩余部分温度不同的特定温度是有用的。

在具体例子中，所选择的各个区段的温度及长度不同，其为成分的以

上列举的化学及物理性质及其比例的函数。

这也适用于螺杆旋转速率，其可在大范围内改变。就挤出机螺杆的转动速率而言，仅例举可提到的为 50 至 1800 rpm。100 至 700 rpm 范围内的旋转速率为优选。

就挤出机设计及其操作而言，使挤压区中以 50 至 1200 rpm 螺杆旋转速率产生平均剪切速率 15 至 450 s^{-1} 是有利的。针对最佳旋转速率范围 100 至 700 rpm 有利地产生的剪切速率为 35 至 260 s^{-1} 。然而，取决于所用成分的类型、用量及性质而定，在此范围外的平均剪切速率操作可能是有利的。

所用的挤出机螺杆可包含任何种市售螺杆，例如外径 10 至 1000 毫米的螺杆。例如，适合的螺杆直径的选择取决于计量加入挤出机中的成分的种类及含量。螺杆的外径针对挤出机为常数，或于特定界限内改变。

视成分的类型及含量而定，挤出机可使用具有小螺纹深度的螺杆或具有大螺纹深度的螺杆（即“深螺纹螺杆”）。优选具有螺纹深度比 $D_{\text{螺杆、外部}}/D_{\text{螺杆、内部}}$ 为 1.2 至 1.8，优选为 1.4 至 1.6，特别优选为 1.45 至 1.58。适用于本发明方法的挤出机的市售实施方案具有螺纹深度比为例如 1.55，即具有大螺纹深度。

在另一个实施方案中，使用具有中等螺纹深度的螺杆，尤其是具有螺纹深度比为 1.4 至 1.48 的那些。此挤出机实施方案可有利于某些成分及某些含量的成分。其它适合的螺杆为具有螺纹深度比超过 2 的那些。

可改变螺杆起点数。特别地， n 为 1 或 2 或 3。优选双螺纹螺杆。然而，也可能使用具有改变的起点数目的螺杆或具有不同起点数目的区域的螺杆。

特别地，也可使用其中螺纹深度比沿着螺杆改变的挤出机螺杆，其在起点数与螺纹深度比之间具有关系（多阶螺杆）。可优选使用其中螺纹起点数由 3 至 2 改变与螺纹深度由低变化至高螺纹深度比的螺杆。

本发明所述的所有实施方案具有共同特征为引入挤出机中的成分 C 和/或 D 不会在挤出机内容物受到高压（利用提高压力的组件而产生）的区域

处出现。取而代之，C 和/或 D 在这些区域前后适当距离处或在"零压力"处（即针对利用具有中性传送作用的螺杆组件产生的一般压力）计量加入。

所用的弹性体成分 A 可包含具有弹性体性质且可引入挤出机中的任何聚合物。使用不同弹性体成分 A 的混合物也是可以的。

特别地，于开始所述，将颗粒橡胶作为所用的成分 A。特别优选具有得自其它、一般非弹性体聚合物的接枝至壳上的橡胶。本发明一个优选实施方案中，引入挤出机中作为经部分脱水的材料的接枝橡胶类型包含至多 50 重量%（特别优选 25 至 40 重量%）的残余水。

本发明一个实施方案为一种方法，其中所用的弹性体成分 A 包含具有二级或多级结构且其弹性体基体或接枝级利用聚合一种或多种以下单体制得的接枝橡胶：丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、苯乙烯、烷基苯乙烯、丙烯酸 C_1 - C_{10} -烷基酯或甲基丙烯酸 C_1 - C_{10} -烷基酯与少量其它单体（可包含交联单体）且其硬接枝级得自一种或多种以下单体聚合：丁二烯、烷基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯）。

优选得自以丁二烯/苯乙烯/丙烯腈、丙烯酸正丁酯/苯乙烯/丙烯腈、丁二烯/丙烯酸正丁酯/苯乙烯/丙烯腈、丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯/苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯、丁二烯/苯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯或丁二烯/丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯/丙烯腈为基础的聚合物的嫁接颗粒 A。至多 10 重量%带有官能基团的极性单体或者交联单体可共聚合于核或壳中。

于此实施方案中，所用的热塑性聚合物 B 包含苯乙烯-丙烯腈（SAN）共聚物、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯或这些聚合物的混合物。

优选 SAN 共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）或这些聚合物的混合物。

也可使用的其它热塑性聚合物 B 为聚碳酸酯、聚对苯二甲酸亚烷基酯（例如聚对苯二甲酸亚丁酯及聚对苯二甲酸亚乙酯）、聚氧亚甲基、聚甲

基丙烯酸甲酯、聚亚苯基硫、聚砜、聚醚砜及聚酰胺及这些热塑性塑料的混合物。也可使用热塑性弹性体，例如热塑性聚氨酯（TPU）作为聚合物 B。

所用的成分 B 也可包含以苯乙烯/马来酸酐为基础、以苯乙烯/亚胺化的马来酸酐为基础、以苯乙烯/马来酸酐/亚胺化的马来酸酐为基础、以苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/亚胺化的马来酸酐为基础、以苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯为基础、以苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/马来酸酐为基础、以甲基丙烯酸甲酯/亚胺化的马来酸酐为基础、以苯乙烯/亚胺化的甲基丙烯酸甲酯为基础或以亚胺化的 PMMA 为基础的共聚物或包含这些聚合物的混合物。

所有所述的热塑性聚合物 B 中，一些或全部苯乙烯可以 α -甲基苯乙烯或环上烷基化苯乙烯或丙烯腈取代。

在上述聚合物 B 中，优选以 α -甲基苯乙烯/丙烯腈为基础、以苯乙烯/马来酸酐为基础或以苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯为基础者以及具有亚胺化的马来酸酐的共聚物。

弹性体成分 A 的已知实例为具有外部接枝壳（以乙烯基芳族化合物为基础）的共轭二烯（例如丁二烯）的聚合物，其中一实例为 SAN 共聚物。其它已知的成分为以得自丙烯酸 C_1 - C_{10} -烷基酯（例如丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙基己基酯）的交联聚合物为基础的接枝橡胶，其接枝了乙烯基芳族化合物（例如 SAN 共聚物）为基础的聚合物。也常用的为大体上包含得自共轭二烯与丙烯酸 C_1 - C_{10} -烷基酯（例如丁二烯-丙烯酸正丁酯共聚物）且包含得自含 SAN 共聚物、聚苯乙烯或 PMMA 外部接枝级的共聚物。

利用一般方法（尤其利用乳液聚合反应或悬浮聚合反应）制备这些接枝橡胶为已知。

基于 SAN 接枝聚丁二烯的接枝橡胶利用实例公开于说明书 DT 24 27 960 及 EP-A 258 741，例如于德国申请 DAS 12 60 135 及德国公开申请 DOS 31 49 358 中的以 SAN 接枝聚丙烯酸正丁酯为基础的那些。EP-A 62 901 提供关于 SAN 接枝聚（丁二烯/丙烯酸正丁酯）橡胶混合物有关的进一步细

节。

上一段中提到的接枝橡胶的例子中，所用的热塑性聚合物 B 包含得自苯乙烯与丙烯腈的共聚物。其为已知且于某些也于市面上有售，且通常具有粘数 VN（根据 DIN 53 726，25℃，二甲基甲酰胺中的 0.5 重量%强度测得）为 40 至 160 毫升/克，相当于平均分子量 M_w 为约 40 000 至 2 000 000。

热塑性聚合物 B 优选利用连续整体或溶液聚合反应制得，随后连续地且直接地将生成的熔体（必要时于除去溶剂后）引入挤出机中（例如使用熔体系）。然而，经由乳液聚合、悬浮聚合或沉淀聚合反应的工艺也可能，其中聚合物在额外操作中自液相分开。

制备方法的细节利用实例公开于 *Kunststoffhandbuch*（编者 R. Vieweg 及 G. Daumiller），第 V 册，"Polystyrol"，Carl-Hanser-Verlag，慕尼黑，1969，第 118 至 124 页。

如果弹性体成分 A 为 SAN 接枝聚丁二烯，则合并 SAN 提供已知为 ABS（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯）的模塑材料。如果使用 SAN 接枝丙烯酸烷基酯作为成分 A，则可制得称为 ASA（丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯）的模塑材料。

在另一个实施方案中，使用以聚二烯和/或以聚丙烯酸烷基酯及 SAN 和/或 PMMA 为基础、含有至多 60 重量%残余水的接枝橡胶，其中这些聚合物具有超过两个接枝级的结构。

这些多级接枝颗粒的实例为包含聚二烯和/或聚丙烯酸烷基酯作为核且包含聚苯乙烯或 SAN 聚合物作为第一壳且包含具有不同苯乙烯:丙烯腈重量比的另一 SAN 聚合物作为第二壳的颗粒，或者聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯核或 SAN 聚合物作为核、聚二烯和/或聚丙烯酸烷基酯作为第一壳且聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或 SAN 聚合物作为第二壳的颗粒。其它实例为包含聚二烯核、一个或多个聚甲基丙烯酸烷基酯壳及一个或多个聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或 SAN 聚合物壳的接枝橡胶，或类似地由具有丙

烯酸酯核及外部聚二烯层构成的接枝橡胶。

也可使用具有 PMMA 外壳的交联丙烯酸烷基酯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯的多级核-壳结构的共聚物。

这些多相接枝橡胶利用实例公开于德国公开申请 DOS 31 49 046 中。以丙烯酸正丁酯/苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯为基础并具有 PMMA 壳的接枝橡胶例如公开于 EP-A 512 333 中,但任何此类型接枝橡胶的现有技术组合物也可。

这些橡胶用作聚氯乙烯的冲击改性剂且优选用于冲击改性 PMMA。

所用的热塑性聚合物 B 也优选为所述的 SAN 共聚物和/或 PMMA。

如果弹性体成分 A 为以丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸甲酯为基础的具有多壳核/壳结构的聚合物且聚合物 B 为 PMMA,则产物为抗冲击 PMMA。

颗粒接枝橡胶的直径为 0.05 至 20 微米。如果这些为熟知的小直径接枝橡胶,则其优选为 0.08 至 1.5 微米,特别优选为 0.1 至 0.8 微米。

有利地利用悬浮聚合反应制备的大颗粒接枝橡胶中,直径优选为 1.8 至 18 微米,且特别优选为 2 至 15 微米。例如,这些大颗粒接枝橡胶描述于 DE-A 44 43 886 中。

于此实施方案中,上述 SAN 共聚物、聚苯乙烯和/或 PMMA 也为优选成分 B。

成分 C 也含聚合物,尤其热塑性聚合物。适合用于成分 C 的聚合物为针对热塑性聚合物 B 所提到的所有聚合物。聚合物 B 与 C 通常所用单体不同。

如果组成聚合物 B 及 C 的单体相同,则成分 B 及 C 通常在单体的量不同。例如,聚合物 B 及 C 可为苯乙烯-丙烯腈(其苯乙烯:丙烯腈比例不同)。如果单体的量也相同,则聚合物 B 及 C 的平均分子量 $M_w(B)$ 及 $M_w(C)$ 不同,例如,其以不同的粘度 $VZ(B)$ 及 $VZ(C)$ 测得。

除了指出的单体苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯及氯乙烯外(尤其是用于成分 B 者),可用作制备 C 的主要组份的单体包含以下其它化合物:

- α -甲基苯乙烯及 C_1 - C_8 -烷基化的苯乙烯及对应的 α -甲基苯乙烯,
- 甲基丙烯腈,
- 丙烯酸 C_1 - C_{20} 烷基酯及甲基丙烯酸 C_1 - C_{20} -烷基酯,
- 马来酸、马来酸酐及马来酰亚胺,
- 乙烯基醚、乙烯基甲酰胺。

就成分 C 而言,作为例子可提及的为以 α -甲基苯乙烯/丙烯腈及甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸烷基酯为基础的聚合物以及得自丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯及苯乙烯或丙烯腈或苯乙烯及丙烯腈的共聚物。

其它优选的聚合物 C 为

- 苯乙烯-丙烯腈共聚物,这些单体的组成量与成分 B 中者不同,或其平均分子量 M_w 与成分 B 中者不同,
- 得自 α -甲基苯乙烯及丙烯腈的共聚物,
- 聚甲基丙烯酸甲酯,
- 聚碳酸酯,
- 聚对苯二甲酸亚丁酯及聚对苯二甲酸酸亚乙酯,
- 聚酰胺,
- 得自以下单体中至少二者的共聚物: 苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、马来酸酐、丙烯腈及马来酰亚胺,例如得自苯乙烯、马来酸酐及苯基马来酰亚胺的共聚物,
- 利用本体聚合反应或溶液聚合反应制得的 ABS,
- 热塑性聚氨酯 (TPU)。

这些聚合物的制法为本领域的技术人员已知,因而仅提供简略细节如下。

聚甲基丙烯酸甲酯特别指聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 及以具有 40 重量%其它可共聚合单体的甲基丙烯酸甲酯为基础的共聚物,例如以商标名 Lucryl® (BASF Aktiengesellschaft) 及 Plexiglas® (Röhm GmbH) 得到的那些。仅作为例子可提及的为得自 98 重量%甲基丙烯酸甲酯与 2

重量%丙烯酸甲酯共聚单体的共聚物 (Plexiglas® 8N, Röhm)。另一适合的共聚物为得自具有苯乙烯与马来酸酐作为共聚单体的甲基丙烯酸甲酯 (Plexiglas® HW55, Röhm)。

适当的聚碳酸酯是已知的。例如,可以 DE-B-1 300 266 的方法利用由界面缩聚而成,或以 DE-A-14 95 730 的方法将碳酸二苯酯与双酚反应而成。优选双酚为 2,2-二(4-羧基苯基)丙烷,通常称为双酚 A。

替代双酚 A,也可能使用其它芳族羟基化合物,尤其是 2,2-二(4-羟基-苯基)戊烷、2,6-二羟基萘、4,4'-二羟基二苯基砵、4,4'-二羟基二苯基醚、亚硫酸-4,4'-二羟基二苯酯、4,4'-二羟基二苯基甲烷、1,1-二(4-羟基苯基)乙烷或 4,4'-二羟基联苯或上述二羟基化合物的混合物。

特别优选的聚碳酸酯为以双酚 A 或双酚 A 与至多 30 摩尔%上述芳族羟基化合物一起为基础的那些。

聚碳酸酯的实例为以商标名 Makrolon® (Bayer)、Lexan® (General Electric)、Panlite® (Tejin) 或 Calibre® (Dow) 得到的那些。

这些聚碳酸酯的相对粘度通常在 1.1 至 1.5 的范围内,尤其是 1.28 至 1.4 (在 25°C, 0.5 重量%强度的二氯甲烷中的溶液测定)。

聚对苯二甲酸亚丁酯及聚对苯二甲酸亚乙酯通常以本身已知方式利用对苯二甲酸或其酯类与丁二醇及乙二醇在催化作用下缩合而制得。此缩合反应有利地以二阶段进行(预缩合反应及缩聚反应)。细节可参见例如 Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie (Ullmann 工业化学大全),第 4 版,第 19 卷,第 61-88 页。聚对苯二甲酸亚丁酯的实例为以商标名 Ultradur® (BASF) 得到的那些。

优选的聚酰胺极通常为具有任何类型芳族半结晶或部分芳族和无定形结构的那些及其共混物。对应的产物的实例为以商标名 Ultramid® (BASF) 得到的那些。

热塑性聚氨酯通常在催化剂诸如叔胺(例如三乙胺)或有机金属化合物存在下,通过使有机(优选为芳族)二异氰酸酯(例如二苯基甲烷 4,4'-

二异氰酸酯)与多羟基化合物(优选基本为直链的,例如聚醚醇或聚酯醇,例如二醇聚己二酸聚亚烷基酯)和二醇(充当链延长剂,例如1,4-丁二醇)反应。

二异氰酸酯中的NCO基团与总OH基团(来自多羟基化合物及链延长二醇)间的比例优选约1:1。

TPU优选利用所谓的输送带法制得,其中所述成分及催化剂使用混合头连续地混合,并且使反应混合物施于输送带。输送带通过控温于60至200℃的区域,随后,混合物完成反应且固化。

关于TPU细节的实例可参见EP-A 443 432。TPU的实例为商标名Elastollan®(Elastogran)得到的那些。

再者,成分C大体上可由C₂-C₈烯类的共聚物组成,例如具有以下成分的乙烯、丙烯及丁烯

- 乙烯基芳族化合物,

- 极性共聚单体,例如丙烯酸及甲基丙烯酸,丙烯酸C₁-C₁₀-烷基酯及甲基丙烯酸C₁-C₁₀-烷基酯,

- 其它单-或多官能乙烯类不饱和酸,例如马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸及酯类,尤其是缩水甘油酯、C₁-C₈烷醇的酯类及芳基取代的C₁-C₈烷醇的酯类,

- 一氧化碳,

- 非芳族乙烯基化合物,例如醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯及乙烯基烷基醚,

- 碱单体,例如丙烯酸羟乙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、乙烯基吡啶、乙烯基苯胺、乙烯基己内酰胺、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑及乙烯基甲酰胺,

- 丙烯腈、甲基丙烯腈,

这些成分以已知方式制得。

在一个优选实施方案中,所用的聚合物C可得自40-75重量%乙烯、

5-20 重量%一氧化碳及 20-40 重量%丙烯酸正丁酯(市售 Elvaloy HP-4051® (DuPont)), 或所用的聚合物可得自 50-98.9 重量%乙烯、1-45 重量%丙烯酸正丁酯及 0.1-20 重量%一种或多种选自丙烯酸、甲基丙烯酸及马来酸酐的化合物。

上述实施方案通常利用自由基聚合反应制得, 其制法公开于 US 2 897 183 及 US 5 057 593 中。

其它适合的共聚物为得自丁二烯或取代丁二烯与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或丙烯腈的那些, 实例为腈橡胶(NBR)或苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)。这些共聚物中的烯类双键可全部或部分氢化。

另一适合的成分 C 包含具有嵌段结构的得自丁二烯及苯乙烯的共聚物, 且必要时其段结构经氢化或部分氢化。其优选利用溶液中的阴离子聚合反应(使用有机金属化合物, 例如仲丁基锂)制备, 以制得直链嵌段橡胶, 例如具有苯乙烯-丁二烯(二嵌段)结构或苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(三嵌段)结构的那些。可由具有无规分布的聚合物使这些嵌段彼此分离, 另外, 这些嵌段也可含少量的其它单体单元。

除引发剂外, 如果伴随使用少量醚, 尤其是四氢呋喃(THF), 则结果为由富含丁二烯引发链段且沿链具有增加的苯乙烯含量的聚合物链, 且最后在均聚苯乙烯终止链段中终止。DE-A 31 06 959 公开了制造方法的细节。具有此结构的聚合物 C(必要时经氢化或部分氢化)也是适合的。

其它适合的成分 C 为利用使用多官能分子连接多个聚合物链而制得的星状结构者(主要为苯乙烯/丁二烯/苯乙烯类型三嵌段聚合物)。适合的链接剂的实例为聚环氧化物(例如环氧化的亚麻籽油)、聚异氰酸酯(例如 1,2,4-三异氰酸基苯)、聚酮(例如 1,3,6-己烷三酮)及聚酸酐以及二羧酸(例如己二酸二乙酯)及卤化硅(例如 SiCl_4)、金属卤化物(例如 TiCl_4)及聚乙烯基芳族化合物(例如二乙烯基苯)。关于制备这些聚合物的其它细节可参见例如 DE-A 26 10 068。

除了弹性体成分 A 及聚合物 B 及 C 外, 利用本发明方法制得的模塑

材料可包含添加剂作为额外成分 D，实例为蜡、增塑剂、润滑剂、脱模剂、颜料、染料、消光剂、阻燃剂、抗氧化剂、光稳定剂、热稳定剂、纤维状或粉末状填料和增强剂及抗静电剂，其用量为通常用于这些试剂的那些。

添加剂 D 可为如固体、液体或气体的纯物质形式，或可以作为预先用纯物质制得的混合物的形式使用。其也可以使计量更容易的配方物的形式使用，例如溶液或分散液（乳液或悬浮液）的形式。另一适合的配方物（在某些情况下优选）为母体混合物的配方物，即具有与挤出机内容物相容的热塑性聚合物的浓缩混合物。

可将聚合物 C 及添加物 D 加入一个或更多个上述挤出机区域。在一个优选实施方案中，成分 C 及 D 分开地自弹性体成分 A 及自热塑性聚合物 B（于脱气区 1 内、在计量区 2 内和/或在区段 4 内，聚合物在此处引入挤出机中）引入挤出机中。在另一个优选实施方案中，成分 C 和/或 D 在进一步的区段 7 内引入挤出机中。

组份 C 及 D 可计量加入于相同区域中，或每一者计量加入不同挤出机区域中，并且在一个区内引入 100% C 或 D 或者使其分布于挤出机的两个或更多个区域上。

引入 C 及 D 的具体实施方案取决于成分 A 至 D 的上述物理及化学性质及其比例。例如，可延缓引入具有低热稳定性的添加剂 D 至挤出机的排出区，因而基本避免物质 D 的热降解。

利用此方法制得的热塑性模塑材料可利用由已知的常用方法处理以提供模塑物。实例为挤出（例如管子、轮廓物、纤维、薄膜及板片）、注射成型（就所有类型的模塑物而言）以及压制及压延（就板片及薄膜而言）。

本发明装置及本发明方法的主要优点是基本没有细颗粒从挤出机中由排气口和/或脱水口排放。

此外，于技术方面，本发明的装置较已知装置更为简单。

相较于现有技术中已知的装置，本发明的装置具有另一优点为其容许非常简单的操作，使得清洁及转换更快。

实施例

实施例 1-3

所用的挤出机具有表 1 中提供的示意结构。

进料包含具有残余水分 38%的聚丙烯酸丁酯-g-SAN 接枝橡胶，其以 193.5 公斤输出速率挤出。在区段 3 及 4 中部分脱水后，在区段 6 及 10 的每一者中计量加入 65 公斤/小时的 SAN 熔体。采用以 a-c 所示的保留装置密封区段 2 中的排气口。保留装置的形状对应于螺杆的曲率。

区域 2 具有

- a) 滤网罩，0.1 毫米槽宽
- b) 单层筛网，网眼宽度 250 微米
- c) 5 层金属网复合板片，内侧上具有最细网眼，网眼宽度 250 微米

	方案	结果	操作时间
1*)	a	排出细碎屑	++
2*)	b	几乎无碎屑排出	- **)
3	c	无碎屑排出	++

*) 用于比较

*) 筛网于仅短期间后（约 12 分钟）机械破损

实施例 4-8

所用的挤出机具有表 1 中提供的示意结构。在区域 4 与 6 之间、最终挤压区与第一熔体-进料区之间操作侧向排气口。

进料包含具有残余水分 28%的聚丁二烯-g-SAN 接枝橡胶。使橡胶部分脱水且为粉末形式。温度为约 150℃，因而甚至在与 SAN 熔体混合前使水汽化是可能的。经由第 6 区（必要时也经由区域 10）添加熔体，以得到具有约 30%橡胶的产物。潮湿橡胶的物料通量在一配方物中为 125 公斤/小时，在另一配方物中为 170 公斤/小时。挤出机旋转速率为每分钟 300 转。

表 1:
ZSK-58 型双螺杆机的示意结构的实例

区	名称	开口	正常操作中具有	螺杆	注释
1	计量区	顶部	重量供料器	运送组件	
2	除挥发成分区	顶部/侧面	保留装置*)	运送组件	必要时开放
3	第一挤压区	顶部	保留螺旋	阻滞组件, 运送组件	
4	第二挤压区	顶部	保留螺旋	阻滞组件, 运送组件	
5	除挥发成分区	顶部/侧面	保留装置*)	运送组件	必要时开放
6	第一熔体进料	侧面	辅助挤出机	运送组件, 混合组件	引入 SAN 熔体
7	塑化区	密封料筒		运送组件, 混合组件	
8	塑化区	密封料筒		运送组件, 混合组件	
9	除挥发成分区	顶部/侧面	保留装置*)	运送组件	必要时开放
10	第二熔体进料	侧面	辅助挤出机	运送组件, 混合组件	可选择第二熔体、 母体混合物、 掺合成分
11	除挥发成分	顶部	保留装置*)	运送组件	
12	排出区	密封料筒		运送组件	
13	排出区	密封料筒		运送组件	

*) 根据本发明或根据现有技术

表 2:
实施例 4-8

实施例编号	方案	排放: 蒸气 及碎屑漏出			注释
	排气口覆盖物	125 kg/h	170 kg/h	操作 时间	
4*)	单层筛网	0	-	-	筛网机械性破裂
5*)	同向旋转保留螺旋	++	+++	++	
6*)	反向旋转保留螺旋	+	++	++	
7*)	滤网罩, 0.1 毫米槽宽	+	++	+	2 小时后必须清洁
8	5 层金属网复合板片	0	0	++	-8 小时后无阻塞 -重新启动时无阻塞

*) 用于比较

实施例 9 及 10

所用的挤出机具有如表 1 提供的示意结构。在第一熔体进料及塑化区后, 在区域 9 中有排气口。将 152 公斤/小时具有残余水分 28% 的聚丙烯酸丁酯-g-SAN 接枝橡胶供料到计量区中。使其在挤压区中部分脱水。计量加入 140 公斤/小时 SAN 到区域 6 中。

实施例编号	排气口具有	蒸气排放及碎屑漏出
9	同向旋转保留螺旋	+
10	本发明的保留装置	0
11	开放	++

*) 用于比较

定义

0 = 无碎屑漏出

+ = 微量碎屑漏出

++ = 明显的碎屑漏出

+++ = 极严重的碎屑漏出

操作时间

- 由于机械性缺陷而必须终止试验

+ 于试验期间必须清洁

++ 于试验的任何时间没有不利的效应出现。