[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1128776A

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95115155.X

[51]Int.Cl[6]
C08L 69/00

[43]公开日 1996 年 8 月 14 日

[22]申请日 95.9.12

[30]优先权

[32]94.9.12 [33]US[31]304713

[71]申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 V·K·库鲁甘蒂 R·H·普拉斯
J·R·施罗德

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺

C08L 51/00

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于生产低光泽模塑制品的热塑性组合物

[57]摘要

本发明涉及热塑性模塑组合物，其模塑制品具有低光泽的表面。本发明组合物包括芳族聚碳酸酯、热塑性乙烯基芳族聚合物以及其用量足以能够降低制件光泽的、Tg 小于 0℃的腈橡胶的混合物。本发明使用的热塑性乙烯基芳族聚合物由橡胶改性的接枝共聚物如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物以及未接枝的硬质共聚物如苯乙烯-丙烯腈共聚物组成。腈橡胶优选的是聚（丁二烯-co-丙烯腈）。

# 权 利 要 求 书

1. 一种低光泽热塑性组合物，包括芳族碳酸酯聚合物、热塑性乙烯基芳族聚合物和腈橡胶的混合物，所述腈橡胶的Tg小于0℃，其用量为足以使模塑后的热塑性制品具有低光泽的表面。

2. 权利要求1的低光泽热塑性组合物，包括下述组分的混合物：

（a）约10%-90%（重量）的芳族碳酸酯聚合物；

（b）约5%－80%（重量）的热塑性乙烯基芳族聚合物：和

（c）约1%－20%（重量）的Tg小于0℃的腈橡胶，

所述重量百分数均基于（a）、（b）和（c）的总重量计。

3. 权利要求2的低光泽热塑性组合物，其模塑制品的光泽度小于65%，测定按ASTM方法D-1003进行。

4. 权利要求3的组合物，其中光泽度小于60%。

5. 权利要求3的组合物，其中光泽度小于50%。

6. 权利要求1的低光泽热塑性模塑组合物，其中所述芳族碳酸酯聚合物选自：碳酸酯均聚物、共聚醚－聚碳酸酯共聚物、卤化聚碳酸酯及其混合物。

7. 权利要求6的低光泽热塑性组合物，其中芳族碳酸酸酯聚合物是碳酸酯均聚物。

8. 权利要求1的低光泽热塑性模塑组合物，其中热塑性乙烯基芳族聚合物包括：约5%－约50%（重量）橡胶改性的接枝共聚物和相应的约95%－50%（重量）未接枝硬质聚合物，所述重量百分数基于乙烯基芳族聚合物的重量计。

9. 权利要求8的组合物，其中橡胶改性的接枝共聚物包括橡胶底物和与橡胶底物接枝的硬质聚合物覆盖层。

10. 权利要求8的组合物，其中橡胶改性的接枝共聚物是苯乙烯－

丁二烯－丙烯腈共聚物。

11.权利要求8的组合物，其中未接枝硬质聚合物是苯乙烯－丙烯腈共聚物。

12.权利要求2的组合物，其中腈橡胶是丙烯腈和至少一种共轭二烯的共聚物。

13.权利要求12的组合物，其中至少一种共轭二烯是丁二烯。

14.一种低光泽热塑性组合物，主要由芳族聚碳酸酯、热塑性乙烯基芳族聚合物和腈橡胶聚合物混合而成，所述腈橡胶聚合物的Tg小于0℃，其用量应足以使模塑后的热塑性物品具有低光泽的表面。

15.权利要求14的低光泽热塑性组合物。主要由下述成分混合而成：

（a）约10%-90%（重量）的芳族聚碳酸酯；

（b）约5%－80%（重量）的热塑性乙烯基芳族聚合物；

（c）约1%－20%（重量）的Tg小于0℃的腈橡胶，

所述重量百分数基于（a）、（b）和（c）的总重量计。

16.权利要求15的组合物，其中热塑性乙烯基芳族聚合物包含约5%－50%（重量）的橡胶改性接枝共聚物和相应的约95%－50%（重量）的未接枝硬质聚合物，所述重量百分数基于乙烯基芳族聚合物的重量计。

17.权利要求15的组合物，其中腈橡胶是丙烯腈和至少一种共轭二烯的共聚物。

# 说　明　书

## 用于生产低光泽模塑制品的热塑性组合物

本发明涉及热塑性聚合物的共混物，该共混物模塑时，无论其制品的表面是光滑的还是有纹理的，其表面光泽均较低。本发明组合物是芳族聚碳酸酯、特定的乙烯基芳族聚合物和玻璃化转变温度( Tg) 低于0℃的聚合物的共混物。此外，模塑后组合物的抗冲击性能基本上不受低光泽橡胶添加剂的影响。

美国专利4,906,689( '689) 公开了聚碳酸酯和乙烯基芳族聚合物如丙烯腈－丁二烯－苯乙烯( ABS) 聚合物的共混物。模塑时，该组合物具有较低的表面光泽。但是，该丙烯腈－丁二烯－苯乙烯聚合物是乳液聚合的橡胶含量高的接枝共聚物。而不是本发明使用热塑性可模塑乙烯基芳族聚合物——可注射模塑的橡 胶含量低的接枝共聚物，模塑时，其制品的表面光泽较高。

美国专利3,933,941( '941) 涉及聚苯醚、芳族聚碳酸酯和苯乙烯树脂的聚合物芳混体系。本质上，该组合物是改性聚苯醚( NORYL®) 树脂与聚碳酸酯的共混物。改性聚苯醚( NORYL®) 树脂是聚苯醚和高抗冲聚苯乙烯的共混物。高抗冲聚苯乙烯是橡胶改性的聚苯乙烯。见'941专利的实施例1，2，3，4和5。该专利没有公开使用本发明的乙烯基芳族聚合物或使用本发明的低光泽添加剂体系。此外，请注意'941专利的第3栏第57－68行和第4栏第1-5行。

由自然表现出高光泽的材料获得低光泽的表面的其它方法包括将接枝有其它单体的丁二烯或丁二烯／苯乙烯主链或底物官能化。例如，美国专利4,612,347介绍了一种酸官能化的接枝共聚物。日本专利

公开第63－156847号介绍了缩水甘油酯与丙烯腈、乙烯基化合物和橡胶共聚物共聚合的方法。美国专利第4,710,534号提出将烯烃橡胶与ABS一起用于聚碳酸酯／聚对苯二甲酸丁二酯的共混物，其中ABS也是橡胶含量高的接枝聚合物，与本发明所使用的材料不同。美国专利4,677,162、4,624,986和4,526,926通过使用本体聚合的ABS得到了较低的光泽，但与本发明所使用的种类也不相同。美国专利4,761,643介绍了使用含不饱和酸缩水甘油酯的乙烯系化合物获得了低光泽表面。美国专利4,554,316使用环氧和酸(酐)官能的烯烃达到同样的目的。

本发明涉及一种聚合物的共混物，该共混物模塑成型后，无论其表面是光滑的还是有纹理的，均具有低光泽的外观，因而在不希望热塑性树模塑件的表面很光亮的场合下适用。本发明组合物是聚碳酸酯、可模塑的硬质乙烯基芳族聚合物和Tg低于0℃的特定橡胶聚合物的共混物。本发明的特定橡胶聚合物可以提供低光泽，它们是丁腈橡胶，例如聚(丁二烯－co-丙烯腈)，该橡胶的Tg小于0℃。与仅仅是聚碳酸酯和改性型抗冲击乙烯基芳族聚合物即高橡胶含量的接枝共聚物的共混物相比，本发明组合物具有更好的低光泽。本发明组合物是约10-90%(重量)聚碳酸酯、约5-80%(重量)乙烯基芳族聚合物和约1-20%(重量)降光泽添加剂(gloss reducing additive)的共混物。除非另有说明，所有的重量百分含量均基于构成本发明组合物的聚合物的总重量计。

本发明人惊奇地发现，添加本发明降光泽添加剂可以大大降低聚碳酸酯－硬质乙烯基芳族聚合物体系的光泽。

本发明共混物包括芳族聚碳酸酯、热塑性硬质乙烯基芳族聚合物和其用量足以降低模塑制品光泽的Tg低于0℃的热塑性聚合物的混合物。本发明优选的共混物包括下述组分的混合物：

（a）至少一种聚碳酸酯，用量约为共混物的10-90%（重量），优选的约为50-90%（重量）；

（b）至少一种热塑性乙烯基芳族聚合物，用量约为共混物的5-80%（重量）、优选的约为10-70%（重量）；和

（c）一种降光泽添加剂，用量约为共混物的1-20%（重量）、优选的约为5-15%（重量），其中降光泽添加剂是Tg低于0℃的热塑性聚合物。

本发明使用的聚碳酸酯是芳族聚碳酸酯，包括芳族双酚A碳酸酯均聚物、烷基取代的双酚A聚碳酸酯、卤化的双酚A聚碳酸酯及其共聚物，聚酯—聚碳酸酯共聚物，有时指高热聚碳酸酯以及上述物质的共混物。芳族碳酸酯及其制备方法是现有技术已知的，详见美国专利3,028,365；3,334,154；3,275,601；3,915,926；3,030,331；3,169,121；3,027,814；和4,188,314，所有这些文献均并入本发明作为参考文献。本发明使用的卤化双酚A优选的是：氯化或溴化双酚A、其共聚物及其共混物、或与双酚A或烷基聚代的双酚A的共聚物。

一般地，聚合方法包括二元酚与碳酸卤（碳酸酯前体）反应。虽然制备过程的反应条件可以不同，但是几种优选的方法包括：将双酚A反应物溶于或分散于苛性碱水溶液中，将得到的混合物加入适宜的水不溶溶剂介质中，在适宜的催化剂在下并控制pH，使反应物与碳酸酯前体如光气反应。最常用的水不溶溶剂包括：二氯甲烷、1,2－二氯乙烷、氯苯、甲苯等等。

催化剂用来加速二元酚反应物与碳酸酯前体的聚合速度。代表性的催化剂包括但不局限于叔胺如三乙胺、季鏻化合物、季铵化合物等等。制备本发明聚碳酸酯优选的方法包括光气化反应。光气反应的温度可以在低于0℃至高于100℃的范围内变化，但不限于此温度。光气化反应优选的在室温（25℃）－50℃下进行，但也可以更高些。因为

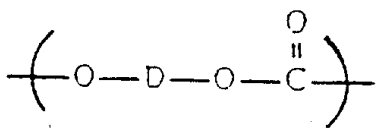
反应是放热的，加入光气的速度可以用来控制反应温度。光气的需要量总的来讲取决于二元分的量和同时存在的任何二元羧酸的量。

本发明使用的二元酚是已知的，反应性基团是两个酚羟基基团。本发明典型使用的一些二元酚是双酚，如(4-羟基苯基)甲烷、2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(地称为双酚A)、2,2-二(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷；二元酚醚如二(4-羟基苯基)醚、二(3,5-二氯-4-羟基苯基)醚；二羟基联苯如P,P′-二羟基联苯、3,3′-二氯-4,4′-二羟联苯；二羟基芳基砜如二(4-羟基苯基)砜，二(3,5-二甲基-4-羟基苯基)砜、二羟基苯如间苯二酚、对苯二酚、卤素和烷基取代的二羟基苯如1,4-二羟基-2,5-二氯苯，1,4-二羟基-3-甲基苯；和二羟基二苯基硫醚和亚砜如二(4-羟基苯基)硫醚、二(4-羟基苯基)亚砜和二(3,5-二溴-4-羟基苯基)亚砜。其它二元酚见美国专利2,999,835；3,028,365和3,153,008；所有这些文献均并入本文作为参考文献。当然，可以使用两种或多种不同的二元酚或二元酚与二醇一起使用。

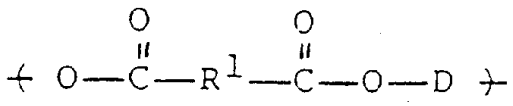
碳酸酯前体可以是碳酰卤、碳酸二芳基酯，或者是二卤代甲酸酯。上述碳酸酯前体均是可用的，而碳酰氯即光气是优选的。

本发明的范围也包括美国专利3,635,895和4,001,184(并入本文作为参考文献)提出的无规支化聚碳酸酯。

适用于本发明的芳族碳酸酯聚合物包括聚酯—碳酸酯，也称作共聚酯—聚碳酸酯，即除含聚碳酸酯链重复单元外还含有羧酸酯重复单元的树脂，所述聚碳酸酯链重复元的通式为：



其中D是聚合反应使用的二元酚的二价芳基基团，所述羧酸酯重复单元如：



其中D的定义同上，R'是芳族基团如亚苯基、亚萘基、亚联苯基、取代的亚苯基等；二价脂族—芳族烃基如芳烷基或烷芳基；或者是本领域已知的通过芳键连接的两个或多个芳族基团。

芳聚酯—聚碳酸酯树脂也通过界面聚合技术制备，该技术是本领域普通技术人员周知的（例如见美国专利,169,121和4,487,896）。

一般地，共聚酯—聚碳酸酯的制备方法与上述聚碳酸酯均聚物的制备方法相同，不同的是，在水不溶性溶剂中加入二羧酸酯前体。

一般地，常用于制备线型聚酯的任何二羧酸均可用于制备本发明共聚酯—碳酸酯。可以使用的二羧酸包括：脂族二羧酸、芳族二羧酸和脂族—芳族二羧酸。这些酸是周知的，例如美国专利3,169,121所公开的，该专利并入本发明作为参考文献。也可以使用二羧酸的混合物。因而，本文中二羧酸一词应理解为包括两种或多种二羧酸的混合物。

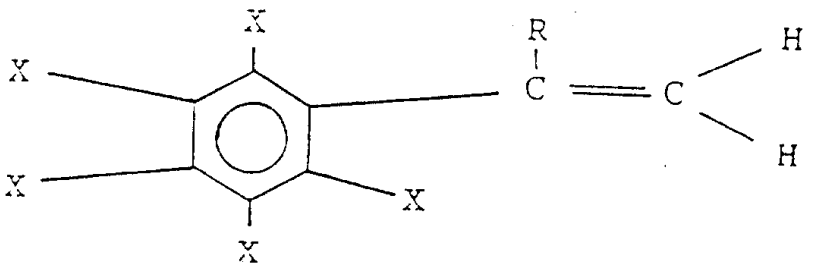
最优选的芳族二羧酸是间苯二甲酸、对苯二甲酸及其混合物。特别有用的二官能羧酸包括间苯二甲酸和对苯二甲酸的混合物，其比例范围约为10:1至0.2:9.8。

可以不使用二羧酸本身，而使用所述酸的反应衍生物，有时甚至是优选的。这些反应衍生物的代表是酰卤。优选的酰卤是二酰氯和二酰溴。因而，例如，可以用间苯二甲酰氯、对苯二甲酰氯及其混合物代替间苯二甲酸、对苯二甲酸及其混合物。

用于本发明的优选的碳酸酯是双酚A和光气的衍生产物，其特性粘度在25℃下二氯甲烷中的测量值约为0.3－1.0分升／克。

本发明使用的热塑性乙烯基芳族聚合物是橡胶改性的一亚乙烯基芳族树脂，它包括含（a）橡胶改性的一亚乙烯基芳族接枝共聚物和（b）未接枝的硬质共聚物，所述橡胶改性的一亚乙烯基芳族树脂的制备方法一般为：在一种或多种橡胶样聚合底物的存在下，一亚乙烯基芳族单体和一种或多种共聚单体的混合物进行接枝共聚。调节橡胶的用量，可以同时获得分散基体或连续硬质相的未接枝硬质（共）聚合物以及橡胶改性的一亚乙烯基芳族接枝聚合物。所述树脂也可由硬质一亚乙烯基芳族基聚物与一种或多种橡胶改性的一亚乙烯基芳族接枝共聚物共混制得。一般地，橡胶改性树脂包含橡胶改性接枝共聚物，其含量为5-50%（重量）（基于树脂的总重量计），优选的为10－45%（重量），更优选的为15-45%（重量），最优选的为15-40%（重量）；橡胶改性树脂还包括含未接枝硬质聚合物，其用量为50-95%（重量）（基于树脂的总重量计），优选的为55－90%（重量），更优选的为55－85%（重量），最优选的为60-85%（重量）。

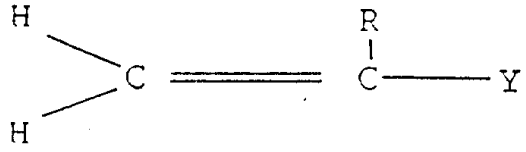
可以使用的一亚乙烯基芳族单体包括：苯乙烯、α－甲基苯乙烯、囟代苯乙烯即二溴代苯乙烯、在苯环上有1个或2个烷基、烷氧基或羟基取代基的一亚乙烯基芳族单体、即乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、丁基苯乙烯、对羟基苯乙烯或甲氧基苯乙烯或其混合物。适用的一亚乙烯基芳族单体通常可以用下式表示：




其中X选自：氢、1-5个碳原子的烷基，环烷基、芳基、烷芳基、芳烷

基、烷氧基、芳氧基和卤素。R选自氢、1-5个碳原子的烷基和卤素如溴和氯。取代的乙烯基芳族化合物的例子包括：苯乙烯、4－甲基苯乙烯、3,5－二乙基苯乙烯、4－正丙基苯乙烯，α－甲基苯乙烯、α－甲基乙烯基甲苯、α－氯苯乙烯、α－溴苯乙烯、二氯苯乙烯、二溴苯乙烯、四氯苯乙烯及其混合物等。优选的一亚乙烯基芳族单体是苯乙烯和／或α－甲基苯乙烯。

与一亚乙烯基芳族单体一起使用的共聚单体包括：丙烯腈、甲基丙烯腈、$C_1-C_8$烷基或芳基取代的丙烯酸酯、$C_1-C_8$烷基、芳基或卤芳基取代的甲基丙烯酸酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丙烯酰胺、N－取代的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺、马来酸酐、马来酰胺、N－烷基、芳基或卤芳基取代的马来酰胺、（甲基）丙烯酸缩水甘油酯、（甲基）丙烯酸羟基烷基酯或其混合物。丙烯腈、取代的丙烯腈或丙烯酸酯通常可用下式表示：



其中R的定义同前，Y选自：氰基和烷氧羰基，烷氧羰基中的烷氧基含1-12个碳原子。这些单体的例子包括：丙烯腈、乙基丙烯腈、甲基丙烯腈、α－氯丙烯腈、α－溴丙烯腈、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯及其混合物。优选的单体是丙烯腈，优选的丙烯酸酯是丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯。当与苯乙烯或丙烯腈一起使用时，丙烯酸酯也是优选的。

橡胶改性接枝共聚物包含：（ⅰ）橡胶底物、（ⅱ）与橡胶底物接枝的硬质聚合物覆盖层。接枝共聚物中橡胶底物的含量优选的为5-50％（重量）（基于接枝共聚物的总重量计），更优选的为10-45％（重量），最优选的为15-40％（重量）；硬质覆盖层的含量优选的

为50-95%( 重量) ( 基于接枝共聚物的总重量计) ，更优选的为55-90%( 重量) ，最优选的为60-85%( 重量) 。

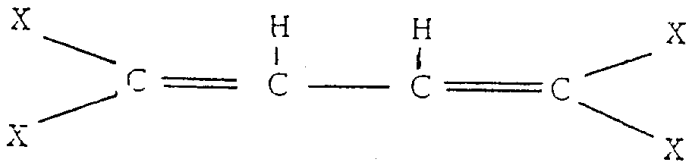
对于本体聚合反应，橡胶的用量为4-40%( 重量) ( 基于橡胶改性树脂的总重量计) 。对于未接枝硬质共聚物( 如苯乙烯- 丙烯腈共聚物) 与乳液聚合的高橡胶含量的接枝( HRG) 共聚物( 如丙烯腈-丁二烯- 苯乙烯接枝共聚物) 的共混物而言，橡胶的含量通常为10-40%( 重量) ，基于橡胶改性树脂的总重量计。

用作底物的橡胶样聚合物的例子包括: 共轭二烯、二烯与苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈或$C_1$-$C_8$烷基丙烯酸酯的共聚物，其中共轭二烯的含量至少为50%[ 优选的至少为65%( 重量) ] 、聚异丙烯或其混合物; 烯烃橡胶即乙烯丙烯共聚物( EPR) 或乙烯丙烯非共轭二烯共聚物( EPDM) ; 硅橡胶; $C_1$-$C_8$烷基丙烯酸酯均聚物或者与丁二烯和/或苯乙烯的共聚物。丙烯酸聚合物也可以含至多5%的一种或多种多官能交联剂如亚烷基二醇( 甲基) 丙烯酸酯、亚烷基三醇三( 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、丁二烯、异丙烯，也可以含可接枝的单体如氰尿酸三烯丙酯、异氰酸三烯丙酯、( 甲基) 丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯、富马酸二丙酯、已二酸二烯丙酯、三烯丙基酯或柠檬及其混合物。

'优选的二烯橡胶可以是聚丁二烯、聚异丙烯和丁二烯与至多35%( 重量) 的共聚单体如苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯或$C_1$-$C_6$烷基丙烯酸酯的共聚物，其制备方法为水乳液自由基聚合。丙烯酸酯橡胶可以是主要是$C_1$-$C_8$烷基丙烯酸酯，特别是$C_2$-$C_6$烷基丙烯酸酯，以及可选的至多15%( 重量) 的共聚单体，以及可选的至多5%( 重量) 多官能交联共聚单体的混合物的交联的粒子乳液共聚物，所述共聚单体如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯、乙烯基甲基醚或丙烯腈，所述多官能交联共聚单体如二乙烯基苯、1,2- 乙二醇二丙烯酸酯、

二丙烯酰胺、磷酸三烯丙酯、柠檬酸三烯丙酸、烯丙酯或丙烯酸或甲基丙烯酸、氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯酯。二烯和丙烯酸烷基酯橡胶的混合物以及具有核－壳结构如核是二烯橡胶、壳是丙烯酸酯(反之亦然) 的橡胶也是适合的。

用于制备接枝聚合物的橡胶底物的共轭二烯单体通常可用下式表示:



其中X是自氢、含1-5个碳原子的烷基、氯或溴。可以使用的二烯的例子有丁二烯、异戊二烯、1,3－戊二烯、甲基－1,3－戊二烯、2,3－二甲基丁二烯、2－乙基－1,3－戊二烯、1,3－和2,4－己二烯、氯和溴取代的丁二烯如二氯丁二烯、溴丁二烯、二溴丁二烯、上述二烯的混合物等。优选的共轭二烯是1,3－丁二烯。

所述底物聚合物优选的是共轭二烯聚合物如聚丁二烯、聚异戊二烯、或者是一种共聚物如丁二烯－苯乙烯共聚物、丁二烯－丙烯腈共聚物等等。橡胶样聚合物底物部分的玻璃化转变温度( Tg) 必须底于0℃。

前文所述的用于制备一亚乙烯基芳族接枝聚合物的一种或多种橡胶样聚合物的混合物，或本文公开的一种或多种橡胶改性的一亚乙烯基芳族接枝聚合物的混合物也可用于本发明。此外，所述橡胶包括嵌段或无规共聚物。本发明使用的橡胶的粒径可用简单的透射光的方法或毛细管流体动力光谱( CHDF) 进行测量，测量值可用单位重量的平均粒径表示: 对于基于聚合橡胶胶乳的乳液而言，粒径为0.05－1.2

微米，优选的为0.2－0.8微米，对于本体聚合的橡胶底物（也包括接枝单体包藏物）而言，粒径为0.5－10微米，优选的为0.6－1.5微米。橡胶底物优选的是粒状的、中等交联的二烯或烷基丙烯酸酯橡胶、凝胶含量大于70%的为佳。

优选的接枝覆盖层包括苯乙烯和丙烯腈的共聚物、α－甲基苯乙烯和丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯的共聚物、至多50%（重量）的丙烯酸$C_1$-$C_6$烷基酯、丙烯腈或苯乙烯的聚合物或共聚物。一亚乙烯基芳族接枝共聚物的具体例子包括但不限于：丙烯腈－丁二烯－苯乙烯（ABS）、丙烯腈－苯乙烯－丙烯酸丁酯（ASA）、甲基丙烯酸甲酯－丙烯腈－丁二烯－苯乙烯（MABS）、丙烯腈－乙烯－丙烯－非共轭二烯－苯乙烯（AES）共聚物。

未接枝的硬质聚合物（通常不含橡胶）是下述单体的树脂状热塑聚合物：苯乙烯、α－甲基苯乙烯、苯环上含取代基的苯乙烯如对甲基苯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、马来酸酐、N－取代的马来酰亚胺、乙酸乙烯酯或其混合物。苯乙烯／丙烯腈共聚物、α－甲基苯乙烯／丙烯腈共聚物和甲基丙烯酸甲酯／丙烯腈共聚物是优选的。

未接枝硬质共聚物是已知的，可以通过自由基聚合制得，具体地说可以通过乳液聚合、悬浮聚合、溶液聚合或本体聚合制备。平均分子量优选的为20,000－200,000，特性粘数[ $\eta$ ]范围为20-110ml／g（25℃下二甲基甲酰胺中测量）。

一亚乙烯基芳族树脂构成的接枝硬质覆盖层的平均分子量的范围设定为20,000-350,000。一亚乙烯基芳族单体与第二种以及第三种（可有无）单体的比例为90／10-50／50，优选的为80／20－60／40。第三种单体可以替代0-50%的第一种单体或第二种单体或两者。

这些橡胶改性的一亚乙烯芳族接枝聚合物可以采用本体、乳液、

悬浮、溶液聚合的方法进行聚合，或结合的方法如本体－悬浮法、乳液－本体法，本体－溶液法或本领域熟知的其它聚合方法。此外，这些橡胶改性的一亚乙烯基芳族接枝共聚物可以采取连续、半连续或间歇的方法生产。

本发明降光泽添加剂是单一的含腈单元的弹性共聚物。市场上可以买到的这类共聚物通常称为腈橡胶。腈橡胶通常是丙烯腈与至少一种共轭二烯如丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯如1,3－已二烯的共聚物，也可以含酸单体如丙烯酸或甲基丙烯酸衍生物的结构单元，但不含苯乙烯或苯乙烯衍生物。它们通常含约20-50%(重量)腈结构单元和可选的约2-10%酸结构单元，其门尼粘度的范围在100℃下约为20-150。

适用于本发明的各种丙烯腈－丁二烯可从Zeon Chemical获得，商标名为NIPOL®。现介绍下列级别的橡胶：所有的百分数均为重量百分数并且是个大约数。

| 等级 | 丙烯腈单元含量，% |
|---|---|
| 1453 | 29 |
| 1053 | 27 |
| VT330 | 41 |
| 1452X8 | 33 |

本发明组合物也可含非树脂材料。例如，在某些条件下，加入三氧化锑可以改善挤出成型的组合物的纤维强力。各种已知的填料也可加入其中，通常的用量为每100份树脂至多达25份填料，特别优选的是加入玻璃纤维，因为无论是高温还是低温，它们通常均给出高的模

量和抗张强度。可以认为在树脂组合物和玻璃纤维表面之间产生了某种化学偶联作用，虽然本发明并不取决于这种作用的存在与否。

本发明组合物的成型方法为注射模塑，但也可以挤出成为型材或片材。片材可以随后进行热形型或真空成型。由本发明组合物制备成型的热塑性制品不仅具有低光泽的表面，而且能保持聚碳酸酯和ABS共混物的优良特性。

下列实施例用来说明书本发明的各种具体实例。其目的仅仅是用来说明，而不应看作是将本发明限定在下述的某些具体的材料或条件之下。

实施例1-5

将下表所列的组合物用双螺杆挤出机熔融共混，挤出条件为220-270℃，转速约为100-200rpm。将共混的材料挤出并造粒。成粒后的组合物在空气循环粉箱中110℃下干燥4小时，然后在约240℃下注射成试样，用于测试光泽和抗冲强度。光泽采用ASTM D－1003方法测试，该方法采用加德纳( Gardner) 光泽仪测量60度角下的反射光。其它试样按ASTM D256测试方法进行Izod缺口冲击试验，试样厚度为1／8英寸。

此外，注射模塑试样用于Dynatup冲击试验。Dynatup冲击试验方法是按照ASTM D-3763-86试验方法，用General Research Instrument生产的Dynatup冲击试验设备进行测试。简单地说，试验方法包括样品受到一个下落镖的冲击。所述的镖是直径约0.5英寸、长度约为1.5英寸的圆柱体并且有一个圆形的钝头，该头冲向样品。将模塑后的样品夹在夹具上，所述样品直径为4英寸，厚度为1／8英寸。将镖放在滑板或小圆柱上，如果冲击测量需要，可以增加镖的重量。该试验是迫使样品破坏，以确定破坏产生的类型。落镖平均速度大约是

每秒11.3英尺，冲击能大约是100英尺－磅，降落高度约为2英尺。

试验结果列在下表。

# 表 1

| 组合物 | 实施例 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 聚碳酸酯 1 | 64 | 64 | 64 | 64 | 64 | 64 | 64 | 64 |
| ABS[2] | 36 | 26 | 26 | 31 | 28 | 28 | 28 | 28 |
| 低光泽添加剂[7] | | 10[3] | 10[3] | 6[3] | 8[3] | 8[4] | 8[5] | 8[6] |
| 稳定剂 | 0.7 | 0.7 | 1.1 | 1.1 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |

1. LEXAN® 101 - General Electric Company 生产的聚碳酸酯，IV 为 0.48
2. ABS - 乳液聚合的丙烯腈－丁二烯－苯乙烯，约含 23 %(重量)的丁二烯，约 77 %(重量)的苯乙烯－丙烯腈
3. NIPOL® 1453 - Zeon Chemicals 生产的聚(丁二烯－co－丙烯腈)橡胶，含 29 % 丙烯腈
4. NIPOL® 1053 - Zeon Chemicals 生产的聚(丁二烯－ co －丙烯腈)橡胶，含 27 % 丙烯腈
5. NIPOL® VT330 - Zeon Chemicals 生产的聚(丁二烯－co－丙烯腈)橡胶，含 41 % 丙烯腈
6. NIPOL® 1452X8 - Zeon Chemicals 生产的聚(丁二烯－ co －丙烯腈)橡胶，含 33 % 丙烯腈
7. 稳定剂----------亚磷酸盐、受阻酚和润滑剂的混合物

测试结果列在表2。

# 表 2

| 组合物 | 实施例 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 60° 光泽[1] | | | | | | | | |
| 纹理面 | 12.1 | 4.6 | 5.2 | 6.8 | 4.8 | 4.5 | 4.0 | 4.9 |
| 光滑面 | 86 | 22 | 33 | 47 | 30 | 32 | 24 | 62.5 |
| 60° 光泽[2] | | | | | | | | |
| 纹理面 | 6.2 | 2.6 | 3.0 | 3.3 | 3.4 | 3.1 | 3.4 | 3.2 |
| 光滑面 | 98 | 42 | 51 | 61 | 58 | 50 | 53 | 57 |
| Izod 冲击 (英尺－磅英寸) | | | | | | | | |
| 室温 | 13.3 | 13.2 | 11.9 | 12.5 | 11.8 | 12.2 | 11.7 | 11.8 |
| -20°F | 13.3 | 10.2 | 9.5 | 9.5 | 10.2 | 9.9 | 9.8 | 9.4 |
| -40°F | 9.9 | 7.7 | 8.5 | 8.7 | 9.7 | 9.2 | 9.7 | 9.9 |
| Dynatup(英尺－磅) | | | | | | | | |
| 室温 | 38.5 | 31.8 | 26.2 | 31.1 | 29.6 | 27.6 | 28.6 | 26.6 |
| -20°F | 31.5 | 29.1 | 22.8 | 27.0 | 25.2 | 23.9 | 26.1 | 27.2 |
| -40°F | 32.5 | 29.3 | 21.6 | 28.2 | 25.5 | 24.6 | 26.9 | 28.5 |

注射速度 0.6 英寸/秒
注射速度 2.4 英寸/秒

由上述实施例可知，试验结果清楚表明：聚碳酸酯和ABS的热塑性组合物即本发明组合物的光泽明显下降。而Izod和Dynatup冲击试验表明：本发明组合物仍能保持聚碳酸酯／ABS共混物优良的抗冲击性能。

显而易见，有了上述公开的资料，对本发明进行修改和改变是可能的。但是应该明白：对本发明具体实例的更改是不超出权利要求书所定义的本发明的范围的。