

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 51/06
C08L 25/02

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95119909.9

[45]授权公告日 2000 年 10 月 11 日

[11]授权公告号 CN 1057311C

[22]申请日 1995.10.20 [24]颁证日 2000.7.7
[21]申请号 95119909.9
[30]优先权
[32]1994.10.20 [33]DE [31]P4437501.8
[73]专利权人 BASF 公司
地址 联邦德国路德维希港
[72]发明人 N·冈特堡 M·韦伯 F·格鲁伯
G·林登施米特
[56]参考文献
EP318793A1 1989. 6. 7 C08L25/02
US3907930 1975. 9. 23 C08G15/00
审查员 徐 健

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨九昌

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 热塑性模塑材料
[57]摘要

本发明涉及热塑性模塑材料,该材料包括 A)30 至 98wt%的接枝聚合物;B)1 至 50wt%的热塑性聚合物;和 C)1 至 70wt%的共聚物。其中: A)为 a_k)30 至 90wt%的弹性体接枝芯,和 a_s)10 至 70wt%的接枝壳的接枝聚合物;B)为 b₁)50 至 100wt%的苯乙烯和/或 α-甲基苯乙烯,b₂)0 至 50wt%的丙烯腈,和 b₃)0 至 50wt%的一种或多种另外的单体的热塑聚合物;和 C)为 c₁)30 至 90wt%的苯乙烯和 α-甲基苯乙烯,c₂)10 至 70wt%的丁二烯,和 c₃)0 至 30wt%的一种或多种另外的单体的共聚物,其中 c₁)、C₂)和 C₃)中所有烯属双键或实质上所有烯属双键已被氧化。

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

权 利 要 求 书

1. 一种热塑性模塑材料,它包括:

- A) 30至98wt%的接枝聚合物,
- B) 1至50wt%的热塑性聚合物,和
- C) 1至70wt%的共聚物,

其中A为:

a_k) 30至90wt%的弹性体接枝芯,和

a_s) 10至70wt%的接枝壳

的接枝聚合物,其中:

a_k 可通过:

$a_{k/1}$) 80至99.99wt%的丙烯酸的 C_1 - C_{10} 烷基酯,

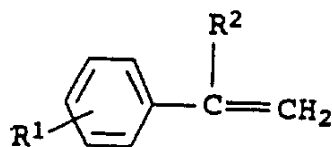
$a_{k/2}$) 0.01至20wt%的交联单体,和

$a_{k/3}$) 0至40wt%的一种单体或多种另外单体

共聚制得,

a_s 为:

$a_{s/1}$) 50至100wt%具有如下通式的苯乙烯化合物:



式中 R^1 和 R^2 各自为氢或 C_1-C_8 的烷基,和/或丙烯酸或甲基丙烯的 C_1-C_8 烷基酯,和

$a_{3/2}$) 0至50wt%的一种或多种另外单体的接枝壳,

B为:

b_1) 50至100wt%的苯乙烯和/或 α -甲基苯乙烯,

b_2) 0至50wt%的丙烯腈,和

b_3) 0至50wt%的一种或多种另外的单体的热塑性聚合物,和

C为:

C_1) 30至90wt%的苯乙烯和/或 α -甲基苯乙烯,

C_2) 10至70wt%的丁二烯,和

C_3) 0至30wt%的一种或多种另外的单体的共聚物,

其中 C_1), C_2) 和 C_3) 中所有烯属双键或实质上所有烯属双键已被氢化。

2. 如权利要求1的热塑性模塑材料,其中起始聚合物由成分C) 的 C_1) 至 C_3) 的单体通过阴离子催化聚合制备。

3. 如权利要求2的一种热塑性模塑材料,其中制备起始聚合物的阴离子催化聚合,以烷基锂化合物为催化剂在四氢呋喃存在下进行。

4. 如权利要求2的一种热塑性模塑材料,其中起始聚合物由 C_1) 和 C_2) 及少量偶联剂制备。

5. 如权利要求2的一种热塑性模塑材料,其中成分B 是75 至

95%(重量)的苯乙烯和5至25%(重量)的丙烯腈的共聚物。

6. 如权利要求1至5中任一项的热塑性模塑材料,除含有组分A)至C)外,还含0.5至10%(重量)的平均分子量为2000至8000并包括30至70%(重量)的环氧乙烷与70至30%(重量)的1,2- 环氧丙烷的共聚物。

7. 用权利要求1至6中任一项的热塑性模塑材料制备薄膜及模制品的用途。

8. 一种包括权利要求1至6中任一项的热塑性模塑材料的薄膜或模制品。

9. 用权利要求8的薄膜或模制品制备汽车内装璜产品的用途。

说明书

热塑性模塑材料

本发明涉及热塑性模塑材料,它们包括:

- A) 30至98wt%的接枝聚合物,
- B) 1至50wt%的热塑性聚合物,和
- C) 1至70wt%的共聚物,

其中A为:

- a_k) 30至90wt%的弹性体接枝芯,和
- a_s) 10至70wt%的接枝壳

的接枝聚合物,其中:

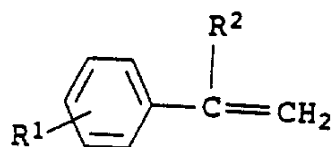
a_k 可通过:

- $a_{k/1}$) 80至99.99wt%的丙烯酸的 C_1 - C_{10} 烷基酯,
- $a_{k/2}$) 0.01至20wt%的交联单体,和
- $a_{k/3}$) 0至40wt%的一种单体或多种另外单体

共聚制得,

a_s 为:

- $a_{s/1}$) 50至100wt%具有如下通式的苯乙烯化合物:



式中 R^1 和 R^2 各自为氢或 C_1-C_8 的烷基,和/或丙烯酸或甲基丙烯的 C_1-C_8 烷基酯,和

$a_{8/2}$) 0至50wt%的一种或多种另外单体的接枝壳,

B为:

b_1) 50至100wt%的苯乙烯和/或 α -甲基苯乙烯,

b_2) 0至50wt%的丙烯腈,和

b_3) 0至50wt%的一种或多种另外单体的热塑性聚合物,和

C为:

C_1) 30至90wt%的苯乙烯和或 α -甲基苯乙烯,

C_2) 10至70wt%的丁二烯,和

C_3) 0至30wt%的一种或多种另外单体的共聚物,

其中 C_1), C_2) 和 C_3) 中所有烯属双键或实质上所有烯属双键已被氢化。

本发明进一步涉及其中C组分用特殊方法制备的模塑材料、这些模塑材料用于生产薄膜和模制品及由这些模塑材料构成的薄膜和模制品。

塑料薄膜具有广泛用途。某些薄膜,特别是具有类似皮革状外观的柔性薄膜,大量用于内装璜中,例如用于车辆中,或作为仿皮。它们一般通过压延或挤出生产。

目前这些薄膜的主要成分通常为聚氯乙烯(PVC),其中含有增塑剂并还常含有其它乙烯基聚合物。然而,这些薄膜仅具有有限的

老化稳定性,并且增塑剂会随时间推移而渗出。

EP-A 526813公开了包括具有甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯/丙烯腈接枝壳的高度交联丙烯酸酯橡胶、部分交联的丙烯酸酯橡胶、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物及(若需要)进一步基于苯乙烯和或丙烯酸酯化合物的聚合物。然而,这些材料在用于成型,如转变为薄膜的条件下趋于呈现不希望的变色。

DE-A4211412推荐具有包括弹性体聚合物接枝壳的苯乙烯/丙烯腈聚合物与热塑性材料的混合物,作为薄膜材料。然而,制备这些接枝聚合物需要复杂的工艺技术,因此难以制得质量稳定的产品。

在先专利(根据欧洲专利公约条款54(3)WO 95/01400公开了含丙烯腈、苯乙烯和丙烯酸酯(ASA)的一种塑料及一种或多种增塑剂的模制品,增塑剂可是氢化的三嵌段苯乙烯/丁二烯/苯乙烯型共聚物。

然而,此类模塑材料的加工性能及模制品的特性并不完全令人满意。

本发明的目的在于提供可容易制备的质量稳定的热塑性模塑材料,这些材料可进一步加工模制,尤其加工成薄膜,而质量无损,例如不变色。

我们发现此目的可通过本文开头定义的热塑性模塑材料实现。

我们还发现模塑材料中的组分C的起始聚合物可由阴离子催化聚合制备。我们进一步发现该聚合物共混物用于生产薄膜和模制品的用途及由这些材料构成的薄膜和模制品。

存在于新的模塑材料中的组分A)的量,按组分A)、B)和C)的总重量计,为30至98,优选40至90,特别优选50至82wt%。此组分是包

括弹性体接枝芯 a_k) (软质成分) 和其上的接枝壳 a_s) (硬质成分) 的特殊接枝共聚物。

接枝芯 a_k) 的存在量, 按组分A) 的重量计, 为30至90, 优选40至80, 特别优选50至75wt%。

由聚合包括下列单体混合物而制得接枝芯 a_k) (基于 a_k) 的百分数):

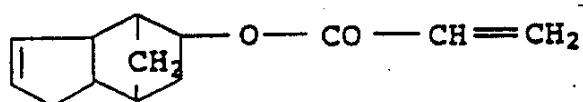
$a_{k/1}$) 80至99.99, 优选85至99.5, 特别优选90至99wy%的丙烯酸的 C_1 - C_{10} 烷基酯,

$a_{k/2}$) 0.01至20, 优选0.5至10, 特别优选1至5wt%的交联单体, 和

$a_{k/3}$) 0至20, 优选0至5wt%的一种或多种另外单体。

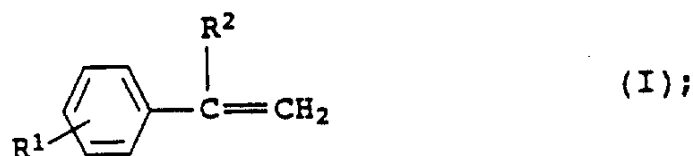
特别合适的丙烯酸烷基酯 $a_{k/1}$) 是衍生自乙醇、2-乙基己醇及特别是正丁醇的丙烯酸烷基酯。

交联单体 $a_{k/2}$) 为双或多官能共聚单体, 例如丁二烯和异戊二烯, 二羧酸和琥珀酸和己二酸的二乙烯基酯, 双官能醇如乙二醇和1,4-丁二醇的二烯丙基和二乙烯基醚, 丙烯酸和甲基丙烯酸与所述双官能醇的二酯, 1,4-二乙烯基苯和氰尿酸三烯丙基酯。具有如下结构式的三环癸烯醇的丙烯酸酯 (其被称为丙烯酸二氢基双环戊二烯基酯, 特别优选为丙烯酸和甲基丙烯酸的烯丙基酯):



模塑材料的组份 a_k 除消耗单体 $a_k/1$ 和 $a_k/2$ 以外,还进一步含单体 $a_k/3$,它们在一定范围内改变该芯的机械和热性能。这些单乙烯不饱和共聚单体的例子是:

乙烯基芳香烃单体,如苯乙烯、通式(I)的苯乙烯衍生物:



其中 R^1 和 R^2 各自为氢或 C_1-C_8 烷基;

甲基丙烯腈、丙烯腈;

丙烯酸、甲基丙烯酸和二羧酸,如马来酸和富马酸及其酸酐,如马来酐;

氮官能单体,如丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二乙基氨基乙酯、乙烯基咪唑、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基己内酰胺、乙烯基吡唑、乙烯基苯胺、丙烯酰胺;

甲基丙烯酸的 C_1-C_4 烷基酯,如甲基丙烯甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯和甲基丙烯酸叔丁酯,及丙烯酸羟乙酯;

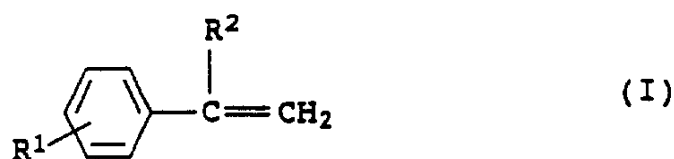
丙烯酸和甲基丙烯酸的芳香酯及芳代脂基酯,如丙烯酸苯基酯,甲基丙烯的苯基酯、丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸苄基酯、丙烯酸2-

苯基乙酯、甲基丙烯酸2-苯基乙酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯和甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯；

不饱和醚，如乙烯基甲基醚，及这些单体的混合物。

通过聚合包括下列单体混合物制得接枝壳 $a_{s/1}$)：

$a_{s/1}$) 50至100，优选60至95，特别优选65至85wt%的通式为(I)的苯乙烯化合物：



其中 R^1 和 R^2 各为氢或 C_1 - C_8 烷基，和/或丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_1 - C_8 烷基酯，和

$a_{s/2}$) 0至50，优选15至35wt%的一种或多种另外单体，基于 a_s) 的百分数。

优选使用的通式(I)的苯乙烯化合物(成分 $a_{s/1}$)为苯乙烯， α -甲基苯乙烯和另外苯环中用 C_1 - C_8 烷基烷基化的苯乙烯，如对-甲基苯乙烯或叔丁基苯乙烯，苯乙烯是特别优选的。

丙烯酸和/或甲基丙烯酸的 C_1 - C_8 烷基酯，特别是那些衍生自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、仲丁醇、叔丁醇、异丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇和2-乙基己醇，尤其是正丁醇的酯适合于取代苯

乙烯化合物或适于作为与苯乙烯化合物的混合物。 甲基丙烯酸甲酯是特别优选的。

此外,壳 a_s)除消耗单体 $a_{s/1}$ 外,还可进一步包括共聚单体 $a_{s/2}$)。推荐的适于成分 $a_{s/2}$ 的单体与成分 $a_{k/3}$ 的相同,马来酸酐和N-取代马来酰亚胺如N-甲基、N-苯基和N-环己基马来酰亚胺是另外单体的例子。这些单体和特别是丙烯腈是优选使用的。

接枝壳 a_s)优选包括苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯或40至90wt% 的甲基丙烯酸甲酯与余量的丙烯腈的混合物或65至85wt%的苯乙烯与余量的丙烯腈的混合物。

接枝聚合物A)可由本身已知的方法,优选通过在30至80°C下乳液聚合制得。用于此目的的适宜乳化剂为烷基磺酸或烷芳基磺酸的碱金属盐、硫酸烷基酯、磺酸脂肪醇酯、10至30个碳原子的高级脂肪酸盐、硫代琥珀酸酯、醚磺酸酯或树脂皂。烷基磺酸或10至18个碳原子的脂肪酸的碱金属盐是优选使用的。

为制得固含量为20至50wt%的乳液,足够量的水优选用于制备此乳液。

优选的聚合引发剂是自由基给体,例如过氧化物,优选过氧化硫酸酯和偶氮化合物,如偶氮二异丁腈。然而,也可以使用氧化还原体系,特别是那些基于氢过氧化物,如过氧氢化异丙苯的氧化还原体系。分子量调节剂,例如巯基乙酸乙基己基酯、叔十二烷基硫醇、萜品油类和二聚 α -甲基苯乙烯可以伴随使用。

缓冲物质,如 $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 或碳酸氢钠可以伴随用于保持恒定的优选为6至9的pH值。

乳化剂,引发剂,调节剂和缓冲物质按常规量使用,因此这里不

必需要另外的信息。

接枝芯可特别优选在细分度橡胶胶乳存在下,通过单体 a_k)聚合(即接种胶乳聚合方法)制备。

一般地,还可以通过除乳液聚合方法之外的其它方法如本体或溶液聚合方法制备接枝基。然后将得到的聚合物乳化。微悬浮聚合方法也是适合的,优选使用油溶性引发剂,例如月桂酰基过氧化物和过新戊酸叔丁基酯。已知相关方法。

优选地,按本质上已知方法,使反应条件相互适应,以致聚合物颗粒具有60至1500nm,尤其150至1000nm的很均匀的直径 d_s 。

除了均匀接枝聚合物A)之外,这类不同的聚合物,特别是那些实质上具有不同颗粒大小尺寸的聚合物也用于制备新颖的热塑性聚合物材料。此类具有双峰尺寸分布的混合物在进一步加工过程中具有加工工艺的便利性。合适的颗粒直径一方面为60至200nm,另一方面为300至1000nm。

具有多元软质和硬质壳,例如具有结构 $a_k)-a_s)-a_k)-a_s)$ 或 $a_s)-a_k)-a_s)$ 的接枝聚合物,特别也是合适的,特别在相对大的颗粒情况下。

在接枝过程中由单体 $a_s)$ 形成未接枝聚合物的场合,规定成份A)的质量一般低于10wt%的 $a_s)$ 的量。

新颖模塑材料中成分B)存在的量,按成分A)、B)和C)的总量计,为1至50,优选5至40,特别优选10至30wt%。成分B)是一种热塑性聚合物,它由下列成分构成:

$b_1)$ 50至100,优选55至95,特别优选60至85wt%的苯乙烯或 α -甲基苯乙烯,

b₂) 0至50, 优选5至45, 特别优选15至40wt%的丙烯腈, 和

b₃) 0至50, 优选0至40wt%的一种或多种另外的单体。

其中在每一情况下基于成分B) 的量。合适的单体b₃) 为所述用于成分q_{k/3}) 和a_{s/2}) 的那些单体。

因其主要成分是苯乙烯和丙烯腈通常也被称为SAN聚合物的聚合物B) 是已知的。其中一些也可以市购。它们通常具有粘度指数VN(在25°C时, 于0.5wt%强度的二甲基甲酰胺溶液中根据DIN 53726测定) 为40至160ml/g, 相当于约为40,000至200,000的平均分子量。他们以已知方法通过本体、溶液、悬浮、沉淀或乳液聚合制得。这些方法已在例如 R. Vieweg 和 G. Daumiller 编辑的 Kunststoffhandbuch, Vol. V Polystyrol, Carl- Hanser- Verlag Munich 1969, 118页和后面的页数中详细描述。模塑材料中成分C) 的量, 按成分A), B), C) 的总和计, 为1至70, 优选5至50, 特别优选8至40wt%。成分C) 是一种共聚物, 它由下列成分构成:

C₁) 30至90, 优选40至80, 特别优选45至70wt%的苯乙烯和或 α -甲基苯乙烯,

C₂) 10至70, 优选20至60, 特别优选30至55wt%的丁二烯, 和

C₃) 0至20, 优选0至10wt%的一种或多种另外单体,

其中所有或基本上所有烯属双键已被氢化。

合适的成分C₃) 是能够进行阳离子催化聚合的所有化合物及其混合物, 特别是异戊二烯、甲基丙烯酸烷基酯, 例如甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸叔丁酯, α -甲基苯乙烯, 二甲基丁二烯, 特别优选地以苯环取代的苯乙烯和1,1-二苯基乙烯。

共聚物C) 是已知的, 其中一些还可市购(例如购自 Shell

Chemicals的Kraton[®] 和购自BASF的Glissoviscal[®])并且可用本质上已知的方法制得。

此类共聚物优选通过在溶液中的阳离子催化聚合方法制备,合适的引发剂主要为有机金属化合物如仲丁基锂。正如通常所需的,阳离子催化聚合制得基本为直链的聚合物。如将苯乙烯和丁二烯的混合物进行聚合,则依选取的共聚条件,制得具有特定单元分布的聚合物。

通常,其中一个链端由苯乙烯嵌段形成而另一端由丁二烯嵌段形成的嵌段共聚物是优选的。这些嵌段相互可被无规聚合物分离开,另外嵌段可含少量其它单元单元。

将苯乙烯和丁二烯的混合物用前述引发剂的一种,在少量醚,特别是四氢呋喃(THF)为助催化剂存在下进行阳离子催化聚合,会导致形成这样的聚合物链:其中既无嵌段又无构成嵌段的无规分布,但其中一个成分沿链的一个方向增加而其它成分沿链的同一方向减少。

在聚合反应开始时,优选将丁二烯和少量苯乙烯加入正在形成的链中。这样它们富含丁二烯。因此随着反应的推进和丁二烯单体在其反应混合物中的含量减少,而增加聚合了苯乙烯单体的量,即链变为富含苯乙烯,直至最终所有丁二烯消耗完后,形成包括均聚苯乙烯的终端链段。此方法详细描述于DE A 3106959中。

通过多官能分子将多个聚合物链,主要是苯乙烯嵌段/丁二烯嵌段/苯乙烯嵌段型嵌段聚合物(三嵌段聚合物)连接而制得的具有星形结构聚合物也是合适的。合适的连接剂为,例如聚环氧化合物和环氧化亚麻油,多异氰酸酯如苯并-1,2,4-三异氰酸酯,多酮如1,

3,6-己烯三酮,和多聚酐类,及二羧酸酯如己二酸二乙酯,和卤化硅如 SiCl_4 ,金属卤化物如 TiCl_4 ,和多乙烯基芳香烃类和二乙烯基苯。对于制备这些聚合物更进一步细节可在,例如DE-A 2610068中找到。

所述聚合物C)含另外单体 C_3)作为聚合单元,用于 C_3)的所述化合物能够进行适合本发明目的的阴离子催化聚合。

合适的溶剂为无水液体,如链烷烃和环脂肪族的和芳香族的烃。环己烷是优选使用的。

阴离子催化聚合优选在 -20 至 150°C 进行。

反应用本质上已知的方法通过加入极性化合物如水或一种醇终止。

仍存在于聚合物中和来源于丁二烯的烯属双键的氢化同样由本质上已知的方法,优选以均相用氢气,并借助于可溶的选择性氢化催化剂,如乙酰丙酮镍(II)和三异丁基铝的混合物,于惰性溶剂如环己烷中进行。氢化温度优选为 20 至 200°C ,且建议氢气压力为 6 至 30 巴。不要求无芳香双键的完全氢化;而氢化度为 95% 就足够。关于氢化的进一步细节可在,例如上述DE-A 3106959中找到。按常规法进行聚合逐渐制得所需聚合物,其分子量优选为 $50,000$ 至 $20,000$,特别优选为 $70,000$ 至 $120,000$ 。

对于具有均聚苯乙烯终端嵌段的聚合物,其在成分C)中的量为 5 至 30 ,优选 7 至 $25\text{wt}\%$ 。

除了成分A)、B)和C)之外,热塑性模塑材料还可以含添加剂,如润湿剂和脱模剂、颜料、染料、阻燃剂、抗氧剂、光稳定剂、纤维状和粉状填料、增强材料和抗静电剂,使用量为这些材料的常用量。特别在由此新颖模塑材料生产的薄膜中,增塑剂伴随使用,

例如平均分子量为2000至8000并包括30至70wt%的环氧乙烷和70至30wt%的1,2-环氧丙烷的共聚物,其用量按成分A)、B)和C)的总重量计,为0.5至10wt%。

新颖模塑材料的制备可通过本质上已知的方法,例如在挤出机, Banbury混炼机、捏合机、辊炼机或压延机中熔融。然而,各成分也可在室温下混合而不熔融,且粉末状混合物或由颗粒物构成的混合物直至加工阶段才被熔融和均化。

所有类型模制品,特别是薄膜可由此模塑材料生产。薄膜可通过挤出、辊压、压延和本领域熟练技术人员熟知的方法生产。此新颖的模塑材料可通过加热和/或仅是摩擦或伴随使用增塑剂或其它添加剂成型为可加工的薄膜。这些薄膜通过,例如热成型或深度拉伸加工成最终产品。

此薄膜具有广泛的潜在用途,特别是在汽车工业中用作起装饰目的汽车内装璜,在生产手提箱和钱包中用作仿皮和在家具业中用作家具表面的覆盖叠层材料。

此新颖的热塑性模塑材料不含卤素。它们基本上没有经蒸发或渗出而排出的成分,并且在加工过程实际上无不利变化,如变色。特别地,即使不伴随使用适当的稳定剂和其它添加剂,它们也具有优异的耐热老化性和耐光牢度以及良好的机械性能。

实施例

制备下列成分(所有百分数都是重量百分数)。

制备成分A:

包括交联聚丙烯酸正丁酯(芯)和苯乙烯/丙烯腈共聚物(壳)的

特殊接枝聚合物。

将98g丙烯酸正丁酯和2g丙烯酸二羟基双环戊二烯基酯的混合物及另外的1g C_{12} - C_{18} 链烷烃磺酸钠在50g水中的溶液在60°C下于4小时内加入到3g聚丙烯酸丁酯种粒胶乳、100g水和0.2g过硫酸钾的混合物中。然后再连续聚合3小时。得到的胶乳的中等颗粒直径 d_{50} 为430nm,颗粒大小分布窄($Q=0.1$)。

将150g此胶乳与60g水、0.03g过硫酸钾和0.05g过氧化月桂酰混合,然后首先将20g苯乙烯在另外的4小时内接枝到胶乳颗粒上,再将15g苯乙烯和5g丙烯腈的混合物在65°C下在3小时内接枝到胶乳颗粒上。接下来,将此聚合物用氯化钙溶液在95°C时沉淀,分离出来,用水洗涤并在热空气流中干燥。聚合物的接枝度为35%,颗粒具有的中等直径 d_{50} 为510nm。

此接枝聚合物具有如下组成(大约值):

60wt%的包括交联聚丙烯丁酯的接枝芯,

20wt%的包括苯乙烯聚合物的内接枝,和

20wt%的包括重量比S/AN的3:1的苯乙烯/丙烯腈共聚物的外接枝。

初始使用的种粒聚合物按EP-B6503(12栏,55行至13栏22行)的方法,通过在含水乳液中聚合丙烯正丁酯和丙烯酸三环癸烯基酯而制备,其固体含量为40%。

所述成分A)中的中等颗粒尺寸为颗粒尺寸的重均值。

中等直径相当于 d_{50} 值,因此,50wt%的全部颗粒具有的直径小于相应的 d_{50} 直径值,而50wt%的全部颗粒具有直径大于相应的 d_{50} 数值的直径。为了表征颗粒尺寸分布的宽度,除 d_{50} 值之外,还经常

给出 d_{10} 和 d_{90} 值。10wt%的全部颗粒较小,而90wt%的全部颗粒大于 d_{10} 直径。类似地,90wt%的全部颗粒具有的直径小于相应的 d_{90} 值,10wt%的全部颗粒具有的直径大于相应的 d_{90} 值。商值 $Q=(d_{90}-d_{10})/d_{50}$,为颗粒尺寸分布的宽度测量值。 Q 值越小,表示分布越窄。

制备成分B:

苯乙烯和丙烯腈的共聚物

按照如在R. Vieweg 和G. Danmiller 编辑的Kunststoff-Handbuch, Vol. V Polystyrol, Carl-Hanser-Verlag Munich 1969, 122-124页中描述的连续溶液聚合方法, 制备 65wt% 的苯乙烯和35wt%的丙烯腈(成分B-1)的共聚物, 或81wt%的苯乙烯和19wt%的丙烯腈(成分B-2)的共聚物。粘度数值VN(根据DIN 53 726, 在25°C下且在0.5wt%强度的二甲基甲酰胺溶液中测量)为80ml/g (B-1) 或100ml/g (B-2)。

制备成分C:

氢化苯乙烯/丁二烯共聚物

首先, 在0°C时将仲丁基锂缓慢加入到41环己烷中溶有520g 苯乙烯、480g 丁二烯和20ml四氢呋喃的溶液中, 以钝化质子活泼性杂质。在聚合反应开始之后(很明显温度增高0.2°C)立即加入0.8g 仲丁基锂。通过蒸发冷却排出聚合物。调整冷却功率使温度在30分钟内升高至120°C。将此温度再保持10分钟, 然后通过加入1g 乙醇使聚合终止。

为了氢化, 将1.5乙酰内酮镍(II) 在30ml 甲苯中的悬浮液和34ml三异丁基铝在己烷中的20wt%强度溶液加到所得到的聚合物溶液中, 然后使其在80至110°C, 氢气压力为15巴下氢化60分钟。

将反应混合物按常规方法处理制得氯化聚合物,溶剂便于在直接脱挥发装置中除去。

得到的聚合物的苯乙烯含量(它可从BASF以Glissoviscal[®] SG市购),按聚合物总重量计,为52wt%。聚合物中的均聚苯乙烯终端嵌段的量为13wt%。通过凝胶渗透色谱法测定,按所述方法制得的聚合物的平均分子量为80,000。

新颖材料及其性质

由组分A、B-1或B-2和C制备共混物,并将其在200°C时,于辊炼机上加工成1mm厚的薄膜。

测定下列薄膜的性质:

- 拉伸强度:根据DIN 53504、对从薄膜中冲切的窄条进行拉伸试验。
- 断裂伸长:根据DIN 53504在拉伸试验中,测定对于施用拉伸力下的伸长,并以原窄条尺寸的百分数%表示。
- 抗撕裂蔓延强度:根据DIN 43 515对冲切的窄条进行撕裂蔓延试验。
- 肖尔硬度:根据DIN 43 505,用试验仪器测定肖尔D硬度。
- 耐热畸变性:根据DIN 53460,以用测试方法A测得的维卡数表示。

所生产的薄膜组成及其试验结果列于表1中,

表 1

试验 No.	1	2	3*)	4	5	6
组成 [wt%]:						
组分 A	40	40	80	70	70	70
组分 B-1	40	40	10	20	15	10
组分 C	20	20	10	10	15	20
性质:						
拉伸强度 [N/mm ²]	18	19.6	15	15.9	13.5	11
断裂伸长 [%]	43	84	169	138	161	172
抗撕裂蔓延强度 [N/mm ²]	78	96	44	60	48	40
肖尔D 硬度	57	55	45	49	45	42
耐热畸变性:						
维卡 A [°C]	102	94	85	96	88	73

*) 还含有2wt%的60wt%环氧乙烷与40wt%环氧丙烷的共聚物
(自BASF的separol CF22)作为增塑剂。

同样,对冲切自1mm厚的薄膜条测定其耐热老化性。将条热贮存300及500小时。根据DIN 53504进行拉伸试验以确定拉伸强度和断裂伸长。

为了对比,对未经历热贮存条进行拉伸试验。

此外,热贮存后的颜色变化由目测估计。

表2概括了制得薄膜的组成及其试验结果。

表 2

试验 No.	7			8		
组成 [wt%]:						
组分 A	77			77		
组分 B-1	13			0		
组分 B-2	0			13		
组分 C	10			10		
性质:						
肖尔D硬度	47			48		
耐热畸变性:						
维卡 A [°C]	91			95		
热贮存期[h]	0	300	500	0	300	500
拉伸强度*) [N/mm ²]	15.0	14.8	14.5	14.0	14.5	14.3
断裂伸长率*) [%]	139	130	116	139	137	132
色变 *)	-	无	轻微	-	无	轻微

*) 热贮存后