

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F285/00

C08L 25/12 C08L 51/04



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99805665.0

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1150230C

[22] 申请日 1999.4.27 [21] 申请号 99805665.0
[30] 优先权
[32] 1998. 5. 1 [33] US [31] 09/071,089
[86] 国际申请 PCT/US1999/009147 1999.4.27
[87] 国际公布 WO99/057168 英 1999.11.11
[85] 进入国家阶段日期 2000.10.31
[71] 专利权人 美国拜尔公司
地址 美国宾夕法尼亚州
[72] 发明人 M·C·O·常 R·M·奥克莱尔
R·A·萨诺基
审查员 金 华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王景朝 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 阻光性和抗冲击强度改善的耐气候
树脂组合物

[57] 摘要

公开一种含接枝橡胶和共聚物基质的热塑性模塑组合物, 其特征在于其接枝橡胶包括基体、和按次序接枝于该基体上的第一接枝相和其次接枝相。所述基体包括交联高弹体, 以第一接枝相和其次接枝相接枝, 所述两相含有由至少一种乙烯基芳族单体和至少一种选自(甲基)丙烯腈和(甲基)丙烯酸烷基酯单体生成的共聚物。组成该两共聚相的单体相对比例彼此不同。接枝橡胶系颗粒状, 其重均粒度为 0.1-1.0 μm。该组合物特征在于改善了抗冲击强度并降低阻光性。

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

1. 一种含接枝橡胶和共聚物基质的热塑性模塑组合物，其中接枝橡胶包括基体、第一接枝相和其次接枝相，二者按次序接枝于所述基体上；所述基体包括交联高弹体，所述高弹体选自聚丙烯酸烷基酯、聚氢化二烯和聚二烯；而所述第一接枝相包括相对于所述共聚物的重量的至少 75%的至少一种乙烯基芳族单体和最多 25%从如下单体选择的至少一种单体形成的共聚物：丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯；所述其次接枝相包括相对于该其次接枝相重量的 60~75%的至少一种乙烯基芳族单体和 25-40%从如下单体选择的至少一种单体形成的共聚物：丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯，且所述第一接枝相与所述其次接枝相之重量比为 1/4-4/1；所述接枝橡胶为颗粒状，其重均粒度为 0.1-1.0 μm ；而所述基质含至少一种乙烯基芳族单体和至少一种选自丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的单体的聚合产物；所述第一接枝相和所述其次相化学上相互各异。

2. 权利要求 1 的热塑性模塑组合物，其中所述基体包括含至少一种乙烯基芳族单体的聚合产物的芯，和含交联橡胶的壳，所述交联橡胶选自聚丙烯酸烷基酯、聚氢化二烯和聚二烯。

3. 权利要求 1 的热塑性模塑组合物，其中所述接枝橡胶含量占所述组合物重量的 15-50%；而所述共聚物基质占所述组合物重量的 50-85%。

4. 权利要求 1 的热塑性模塑组合物，含有

(a) 15-50%的所述接枝橡胶 GR，和

(b) 85-50%的所述共聚物基质 MX，

其中所述百分比均按 GR 和 MX 的总重量计，

其中所述基体 S 与第一接枝相 P1 和其次接枝相 P2 之和的重量比为 60/40-90/10；所述 P1 含选自 3GP 中的至少一种单体和选自 4GP 中的至少一种单体的共聚物，所述 3GP 指苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环卤化苯乙烯和环上烷基化的苯乙烯，而所述 4GP 指丙烯腈、甲基丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯，相对于所述 P1 总重，3GP 聚合单体占至少 75%，而 4GP 聚合单体占最多 25%；所述 P2 含选自 5GP 中的至少一种单体和选自 6GP 中的至少一种单体的共聚物，所述 5GP 指苯乙烯、 α -甲基苯乙

烯、环卤化苯乙烯和环上烷基化苯乙烯，而所述 6GP 指丙烯腈、甲基丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯，相对于所述 P2 总重量，5GP 聚合单体占 60-75%，而 6GP 聚合单体占 25-40%；所述共聚物基质含至少一种选自 MX1 的聚合单体和至少一种选自 MX2 的聚合单体，MX1 指苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环卤化苯乙烯和环上烷基化苯乙烯，而 MX2 指丙烯腈、甲基丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯，其中 MX1/MX2 的重量比为 80/20-65/35。

5 5. 权利要求 4 的热塑性模塑组合物，其中 S/(P1+P2) 的重量比是 70-80/30-20。

10 6. 权利要求 4 的热塑性模塑组合物，其中 P1/P2 的重量比为 33/67-67/33。

7. 权利要求 4 的热塑性模塑组合物，其中 P1/P2 的重量比为 1/2-2/1。

15 8. 权利要求 4 的热塑性模塑组合物，其中所述重均粒度是 0.25 ~ 0.65 μ m。

9. 权利要求 3 的组合物，其中所述基体 S 包括芯 C 和包裹芯 C 的壳 SH，而 C/SH 的重量比为 1/99-25/75，所述芯 C 由选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环卤化苯乙烯和环上烷基化苯乙烯的至少一种聚合而成，而所述壳包括选自聚丙烯酸烷基酯、聚氢化二烯和聚二烯的交联橡胶。

20 10. 权利要求 9 的组合物，其中所述芯 C 是交联的。

阻光性和抗冲击强度改善 的耐气候树脂组合物

5 本发明涉及含有接枝橡胶的热塑性模塑组合物、更具体来说涉及其接枝相系按顺序接枝第一相和其次相的组合物。

本发明概述

公开一种含有接枝橡胶和共聚物基质的热塑性模塑组合物。该组合物的特征在于，其接枝橡胶包括高弹性交联基体、按次序接枝到所述基体上的第一接枝相和其次接枝相。优选所述基体包括交联的、含至少一种乙烯基芳族单体聚合反应产物的芯，和含交联橡胶的壳。所述第一接枝相和其次接枝相二者均含由至少一种乙烯基芳族单体和至少一种选自（甲基）丙烯腈和（甲基）丙烯酸烷基酯的单体形成的共聚物，但组成该两共聚相的这些单体的相对比例彼此不同。接枝橡胶以颗粒状存在，其重均粒度为约 0.1 - 1.0 μm 。该组合物的特征在于改善了抗冲击强度并降低了阻光性。

发明背景

长期以来人们知道热塑性可加工苯乙烯/丙烯腈共聚物（SAN），可借助掺入橡胶来改善其抗冲击性能。在 ABS 聚合物中，将二烯聚合物作为增加韧性的橡胶使用，特别是在低温条件下增韧作用很明显。但是，相对来说，其较差的耐气候性和耐老化性使得该材料在更多所需应用领域受到冷落。而在这样的一些领域，交联丙烯酸酯聚合物的应用取得了成功，这些被称之为 ASA 共聚物，参见 US 3055859 和德国专利 1260135 和 1911882。因此，优选首先通过乳液聚合法制备出交联橡胶状丙烯酸酯聚合物，作为接枝基体，然后将由此形成的胶乳，以苯乙烯和丙烯腈混合物、优选采用乳液法进行接枝聚合。长期以来被认为改善了耐冲击强度、切口 Izod 值、硬度较大、减小收缩率的该技术，关系到以平均粒径约 150 - 800 nm，且粒度分布窄的粗粒聚丙烯酸酯胶乳作为接枝基体的 ASA 产物。同时，摘引在本文中的 US 4224419 中公开的内容，介绍了含接枝在交联丙烯酸酯上的 SAN 两种不同接枝共聚物和硬质共聚 SAN 成分。

该技术涉及与室温相比由其玻璃化转变温度相对位置来决定的

“硬”片段和“软”片段。“硬”意指 T_g 在室温以上，而“软”指 T_g 在室温以下。还涉及含多重壳结构的芯/壳式结构。包括硬-软形，以及硬形态的多相构造的乳液共聚物，公开在 EP 534212 及该文摘引的参考文献中。因此，带有聚苯乙烯硬壳、第一丙烯酸丁酯壳和 SAN 外壳的接枝共聚物已公开在现有技术中。很明显，上述 EP 534212 文献中公开了一种单形态系统，其中颗粒小于 $0.2\mu\text{m}$ 并有苯乙烯芯。在实施例中所述文献公开了以作为接枝基体的苯乙烯芯、丙烯酸丁酯第一壳、苯乙烯第二壳和苯乙烯/丙烯腈第三壳进行聚合的四步接枝聚合制备法。

此外与本发明相关的专利还有转让给 Bayer 公司，1997 年 10 月 21 日递交的美国待审申请 08/955857 和 1997 年 11 月 19 日递交的待审申请 08/974541，二者均涉及含接枝橡胶成分的耐气候组合物。

本发明详述

本发明针对含接枝橡胶和共聚物基质的热塑性模塑组合物，其中接枝橡胶包括交联高弹体基体、第一接枝相和其次接枝相，二者按次序接枝于所述基体上。第一接枝相和其次接枝相其化学上相互各异。优选所述基体包括合适的交联芯，该芯含至少一种乙烯基芳族单体的聚合产物，所述基体还包括交联橡胶的壳，所述交联橡胶选自聚丙烯酸烷基酯、聚氢化二烯和聚二烯；而其中所述第一接枝相包括由至少一种乙烯基芳族单体和从如下单体选择至少一种形成的共聚物：（甲基）丙烯腈、（甲基）丙烯酸烷基酯。其中所述单体的聚合产物，相对于所述第一接枝相重量占至少 75%，而所述选择的单体的聚合产物则最多占 25%；其中所述其次接枝相包括由至少一种乙烯基芳族单体和从如下单体选择至少一种形成的共聚物：（甲基）丙烯腈和（甲基）丙烯酸烷基酯，其中所述乙烯基芳族单体的聚合产物占所述其次接枝相重量的约 60-75%，而所述选择的单体的聚合产物则占约 25-40%，且所述第一接枝相与所述其次接枝相之重量比为 1/4-4/1；所述接枝橡胶为颗粒状，其重均粒度为约 $0.1-1.0\mu\text{m}$ ；而所述基质含至少一种乙烯基芳族单体和至少一种选自（甲基）丙烯腈和（甲基）丙烯酸烷基酯的单体的聚合产物。

更优选的实施方案中，本发明针对上述热塑性模塑组合物，该组合物含 (i) 15-50% 重量 (pbw) 上述接枝橡胶，和 (ii) 85-50% pbw

上述基质，均相对于 (i) 和 (ii) 的总重量计。

(i) 接枝橡胶及其制备

该接枝橡胶成分包括基体 (S)，其上接枝第一接枝相 (P1) 和其次接枝相 (P2)。该两接枝相以常规方法依次接枝于基体上。主要来说，该第一接枝相在基体存在下进行聚合产生前体，在随后的步骤中，所述其次接枝相进行聚合并接枝于该前体上。制备基体的方法和接枝方法均是常规已知技术。相关资料见“ABS 树脂”（斯坦福研究所，第 20 号报告，1966 年 12 月，Muller, R. G., Takaoka, S.），以及“聚合物科学和工程百科全书”，第二版，第一卷 400 - 405 页（1985 年）。

基体与接枝相总重量比，即 (S) / (P1 + P2) 最好在 60/40 - 90/10 范围内，最优选约 70/80 - 30/20。第一接枝相与其次接枝相重量比，即 P1/P2 在 20/80 - 80/20 范围内，优选 33/67 - 67/33。

所述基体 (S) 基本上是交联高弹体，其含有选自聚丙烯酸烷基酯、聚氢化二烯和聚二烯中至少一种聚合物。

在优选实施方案中，其中基体包括芯和壳，所述芯 (C) 按任何已知方法，由选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环卤化苯乙烯和环上烷基化苯乙烯中至少一种聚合而成。优选芯是交联的，由现有技术已知方法实现交联。

所述壳 (SH) 主要是包裹芯的交联橡胶，所述橡胶选自聚丙烯酸烷基酯、聚氢化二烯和聚二烯。

芯 - 壳形结构的制备在现有技术中是已知的。相关资料见 US 3793402 和 5384361，以及“聚合物材料科学与工程”，63，583（1990）（均引入本文作为参考），和英国专利说明书 1340025。

第一接枝相 (P1) 包括至少一种选自第三组 (3GP) 单体，和至少一种选自第四组 (4GP) 单体的共聚物，所述第三组单体由苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环卤化苯乙烯和环上烷基化苯乙烯组成，所述第四组单体由 (甲基) 丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯组成。相对于第一接枝相 (P1) 重量而言，第三组 (3GP) 共聚单体之量至少占 75%，而第四组 (4GP) 共聚单体之量最多占 25%。

其次接枝相 (P2) 包括至少一种选自第五组 (5GP) 单体，和至少一种选自第六组单体 (6GP) 的共聚物，所述第五组单体由苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环卤化苯乙烯和环上烷基化苯乙烯组成，所述第六组

单体由（甲基）丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯组成，相对于其次接枝相重量而言，所述第五组共聚单体之量占约 60-75%，而第六组共聚单体之量占约 25-40%。所述第一接枝相（P1）和其次接枝相（P2）从化学上而言是不同的。

- 5 第一接枝相与其次接枝相之重量比，即（P1）/（P2）是 1/4-4/1，优选 1/2-2/1。

接枝橡胶以颗粒状存在，其重均粒度为约 0.1-1.0 μm ，优选 0.25-0.65 μm 。

- 10 共聚物基质包括至少一种选自 MX1 组的共聚单体和至少一种选自 MX2 组的共聚单体，所述 MX1 指苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环卤化苯乙烯和环上烷基化苯乙烯，所述 MX2 指（甲基）丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯，（MX1）/（MX2）之重量比为 80/20-约 65/35。

本发明的组合物可以含惯用有效量的常规添加剂，这些添加剂在热塑性高弹体模塑组合物中的应用是已知的。

- 15 本发明的接枝橡胶，可以在高弹基体存在下，将苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环卤化苯乙烯、环上烷基化苯乙烯中至少一种，例如对甲基苯乙烯和叔丁基苯乙烯，与（甲基）丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯中至少一种，进行接枝共聚反应而制得，优选形成芯-壳形结构。因为接枝共聚反应中不可能达到 100%接枝产率，因此从所述接枝聚合反应得到的聚合产物总有一定比例的游离非接枝的共聚物（为方便起见，下文
- 20 中接枝相称为 SAN）。但是，为本发明目的而言，所谓“接枝橡胶”仅仅是指共聚物真正被接枝的橡胶。通过从聚合产物中提取出游离非接枝的共聚物，以常规方式，可以测定出该接枝共聚反应所得聚合产物中接枝共聚物的比例，例如借助甲乙酮来提取。有关分离方法的原理
- 25 由 Moore、Moyer 和 Frazer 在“应用聚合物讨论会”文集第 7 号第 67 页等处（1968）介绍过。

所谓“接枝度”，本文中指以总的接枝橡胶计，化学键合于接枝 SAN 共聚物的接枝支链中的接枝 SAN 所占的百分比。接枝度对于本领域专业人员来说是已知的，可以计算出。

- 30 本发明所述粒度是由超离心法测定的重均粒度，例如根据 W. Scholtan 和 H. Lange 的方法（见 Kolloid - Z 和 Z. - Polymere, 250(1972), 782-796）。超离心测量法得出样品粒径的整体质量分布，由此可以

确定粒径等于或小于某一定值的相应颗粒的重量百分数。

用作本发明基体的交联接枝橡胶可以由已知方法以常规方式制备。交联橡胶选自聚丙烯酸 C_{2-8} 烷基酯、聚氢化二烯和聚二烯。优选基体包含玻璃化转变温度低于 0°C 的丙烯酸酯聚合物，更优选低于 -20°C 、最优选低于 -30°C ，由 DSC 法（见 K. H. Illers, Makromol. Chemie 127 (1969), 第 1 页）测定。适宜的丙烯酸烷基酯是其烷基有 2-8 个碳、最优选 4-8 个碳的，具体的例子如丙烯酸正丁酯和 2-乙基己酯。所述丙烯酸酯可采用单一成分或采用其混合物。

橡胶基体的交联由已知方法实现，参照下面有关壳的交联论述。

10 优选实施方案中，所述基体包括芯-壳形结构，优选交联芯相可由已知常规乳液工艺制备。所采用的单体是选自下述的至少一种：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环卤化苯乙烯和环上烷基化苯乙烯，例如对甲基苯乙烯和叔丁基苯乙烯。可通过掺入以芯重量计，通常约 0.5-10%，优选 0.5-3% 的少量任何已知多官能团单体交联剂来形成交联，例如
15 掺入氰脲酸三烯丙酯、马来酸二烯丙酯和二乙烯基苯。

所述壳是选自聚丙烯酸 C_{2-8} 烷基酯、聚氢化二烯和聚二烯的交联橡胶。最好所述壳含有玻璃化转变温度低于 0°C ，优选低于 -20°C ，更优选低于 -30°C 的丙烯酸酯聚合物。组成壳的聚合物的玻璃化温度可用 DSC 法测定。适宜制备丙烯酸酯聚合物的丙烯酸烷基酯，是烷基有
20 2-8 个碳、优选 4-8 个碳的酯，具体如丙烯酸正丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯。丙烯酸酯可以单一化合物使用，也可以其混合物使用。制备芯-壳相时，可以在前面制得的芯聚合物存在下将组成壳的单体进行聚合来实现。

为实现优选丙烯酸聚合物的交联，优选该聚合反应，可以在以制备接枝基体所采用的单体总重计，含 0.5-10%，优选 0.5-3% 可共聚合的能有效交联及随后接枝的多官能团、优选三官能团单体存在下进行。适宜的二官能团或多官能团交联单体，是含两个或多个，优选三个烯类双键，能进行共聚反应、且不予 1, 3 位共轭的单体。适宜
25 的交联单体的例子如二乙烯基苯、马来酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯和邻苯二甲酸二烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯和异氰脲酸三烯丙酯。
30

本发明准备采用的接枝橡胶的制备，可按下述方法进行。交联高弹基体的制备在现有技术文献中已有记载。在要求芯-壳形结构的实

实施方案中，在水乳液中，按常规方式，在 20-100℃，优选 50-90℃ 下，将乙烯基芳族单体（一种或多种）聚合形成芯（优选交联）而首先制备出乙烯基芳族芯。可以使用常规乳化剂，例如烷基磺酸或烷基芳基磺酸的碱金属盐、烷基硫酸盐、脂肪醇磺酸盐、10-30 个碳的高级脂肪酸盐或松脂皂。优选 10-18 碳脂肪酸的钠盐或烷基磺酸钠盐。最好以制备芯聚合物所用单体（一种或多种）重量为基础计，乳化剂的用量为 0-5%，尤其是 0-2%。一般来说水：单体之比为 50：1-0.7：1。聚合所用引发剂具体为常规过硫酸盐，例如过硫酸钾，但也可采用氧化还原系统。一般来说引发剂用量是以制备芯所用单体（一种或多种）重量为基础计的 0.1-1%。此外还可以采用的聚合添加剂是常规缓冲剂，使 pH 值达约 6-9，例如碳酸氢钠和焦磷酸钠，并可含 0-3% 重量的分子量调节剂，例如硫醇、萘品醇、或二聚 α -甲基苯乙烯。

精确的聚合条件，例如原始状态、添加速度、乳化剂引发剂量、其它添加剂量，可以参考上面的介绍加以选择，以便所得任意交联的乙烯基芳族聚合物胶乳达到所需的粒度。

使用已知乳液聚合法，在前面制备的聚乙烯基芳族芯存在下，使橡胶，即优选一种或多种（甲基）丙烯酸烷基酯聚合，而制备出交联壳，优选聚丙烯酸酯壳。此处聚合温度与制备芯的温度相同，且可采用相同的常规引发剂、缓冲剂、交联剂和表面活性剂。交联壳与芯的重量比优选 75/25-99/1。

为制备接枝橡胶，在交联橡胶胶乳存在下，将含有选自 3GP 的至少一种单体与选自 4GP 的至少一种单体的单体系统进行聚合，所述 3GP 指苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环上烷基化苯乙烯，例如对甲基苯乙烯和叔丁基苯乙烯，而所述 4GP 指（甲基）丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯。上述第一种单体与第二种单体之重量比如前述。

如果该接枝相在交联橡胶基体上的接枝共聚反应于水乳液中，在常规条件下进行，便可顺利完成。该接枝共聚反应进行如下：

在前述粒度的制备好的芯-壳形结构存在下，将选自 3GP 的至少一种单体和选自 4GP 的至少一种单体进行聚合制备第一接枝相（P1），所述 3GP 指苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环卤化苯乙烯和环上烷基化苯乙烯，而所述 4GP 指（甲基）丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯。该聚合反应

可于 20-100℃、优选 50-80℃，按已知常规乳液聚合法进行。在该乳液聚合过程中，所有已知常规引发剂（例如过硫酸钾等水溶性过氧化合物，及偶氮二异丁腈等偶氮化合物）、或采用油溶性或水溶性氧化剂（例如枯烯氢过氧化物）与还原剂（例如葡萄糖或亚硫酸氢钠）
5 耦合的氧化还原系统、以及视需要加入的活化剂（例如硫酸铁）、表面活性剂（例如烷基硫酸盐、磺酸盐、和月桂基硫酸钠或油酸钠等脂肪酸皂）、缓冲剂（例如碳酸氢钠）和聚合物分子量调节剂（例如正十二烷基硫醇）等均可使用，以使生成物获得所需特性。所述 3GP 和 4GP 单体可以以单份快速充入，但优选分成几等分在一定时间内投入，
10 最优选作为计量物流加入。（3GP）/（4GP）的重量比为 95/5-75/25。更优选 90/10-80/20。第一接枝相（P1）与橡胶基体（S）的重量比，即（P1）/（S）为 0.15/1-0.5/1，优选 0.30/1-0.45/1。

在前面制备的接枝基体（S，其上已接枝 P1）存在下，使选自 5GP 的至少一种单体和选自 6GP 的至少一种单体聚合，制备所述其次接枝
15 相（P2），所述 5GP 指苯乙烯， α -甲基苯乙烯、环卤化苯乙烯和环上烷基化苯乙烯，所述 6GP 指（甲基）丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯，优选所述基体（S）含芯（C）和壳（SH）结构，并以第一接枝相（P1）接枝。该聚合反应以常规已知乳液法进行，并在与上述第一接枝相（P1）相关的反应条件和所述辅助剂存在下进行。所述 5GP 和 6GP 单体可以
20 一次性充入，但优选分成几等分以一定时间投入，最优选以计量物流引入。（5GP）/（6GP）重量比为 75/25-60/40，更优选 75/25-70/30。其次接枝相（P2）与橡胶基体（S）之重量比，即（P2）/（S）为 0.15/1-0.5/1，优选 0.30/1-0.45/1。第一接枝相（P1）和其次接枝相（P2）化学上各不相同。

25 如上所述，根据本发明的组合物含有苯乙烯类共聚物基质，它包括至少一种选自苯乙烯， α -甲基苯乙烯、环卤化苯乙烯和环上烷基化苯乙烯的单体，与至少一种选自（甲基）丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯的单体的共聚物，两类单体的重量比如上所述。在制备接枝橡胶成分的接枝共聚反应中形成的游离非接枝共聚物，也可构成基质的一部分。
30 优选硬质共聚物基质的重均分子量为约 50-250kg/mole，优选 80-150kg/mole。

为制备本发明组合物而将各成分混合的方法可按常规方法，并采

用已知设备进行。

组合物可含的其它成分为常规任何添加剂，例如填充剂、其它相容性塑料、防静电剂、抗氧化剂、阻燃剂和润滑剂。所述添加剂可按常规有效量使用，优选 0.1 - 总共 30 %（相对于接枝橡胶和基质总重量而言）。

下面描述本发明实施例，除非另有说明，份数和百分数均指重量。

实施例

制备出本发明代表性的组合物并测定其性能，测定的结果列于下表。本发明的代表性组合物及对比例组合物均含有 36.5 % 重量接枝橡胶和 63.5 % 重量共聚基质。相对于组合物重量而言，所有组合物中的橡胶总含量均保持恒定，即 25 %。该数据可使本发明组合物和第一接枝相不含丙烯腈，即只含苯乙烯的相应组合物（比较例 C-1）之间能够相比。该数据也可使相对于丙烯腈重量第一接枝相含 30 % 的相应组合物（比较例 C-2）能够相比，所述量使该组合物处于本发明范围之外。

用 DIN 53453 法，以注塑标准小棒，于 23℃ 测定该组合物的切口冲击强度，该小棒注塑温度为 250℃ - 280℃。

实施例中使用的各成分如下：

接枝橡胶：重均粒度 0.4μm 的橡胶，包含接枝于芯 - 壳形结构基体上的苯乙烯/丙烯腈共聚物。所述芯含苯乙烯，而壳是交联聚丙烯酸丁酯。

第一接枝相中苯乙烯和丙烯腈的相对量（S/AN 比），在实施例 1、2 和 3（代表本发明）与比较例 C-1 和 C-2 之间是不同的可变量。S/AN 的数均分子量和重均分子量分别是 45 kg/mole 和 108kg/mole。在芯 - 壳结构中，作为芯苯乙烯的含量在实施例中为 5 %，而丙烯酸丁酯壳的含量为 95 %（相对于芯 - 壳结构重量而言）。在芯 - 壳橡胶基体存在下，以不同比例的苯乙烯和丙烯腈（苯乙烯量列于表中）聚合得到第一接枝相（P1）。所有实施例中，单体总量（苯乙烯和丙烯腈）与芯 - 壳橡胶的重量比是 0.325/1。

在前面的接枝基体存在下，以重量比 S/AN = 70/30，由苯乙烯和丙烯腈聚合得到其次接枝相（P2）。所有实施例中，单体总量（苯乙烯和丙烯腈）与接枝芯 - 壳橡胶的重量比是 0.325/1。以接枝橡胶为基

础计，所得接枝橡胶的接枝度为 31.5 %。

共聚物基质：S/AN 共聚物基质，其中 AN 相对于共聚物重量占 32 %，
S/AN 其数均分子量和重均分子量分别是 54kg/mole 和 118kg/mole。

实施例	1	2	3	C-1	C-2
第一接枝相中苯乙烯 量 (wt %)	80	85	90	100	70
MMP ⁽ⁱ⁾ , psi	667	653	638	638	682
阻光性 ⁽ⁱⁱ⁾	97.7	97.4	97.5	97.3	97.9
抗冲击性能 Izod, 1/8", J/m					
在 23 °C	333	501	381	301	284
在 -30 °C	45	43	47	30	36
抗冲击性能 Izod, 1/2", J/m					
在 23 °C	181	297	176	113	176
在 -30 °C	69	74	68	40	48
多轴冲击 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ , J					
E _f @ 23 °C	36	38	37	36	37
E _f @ -30 °C	10	17	13	8	8
泛黄指数	29.7	29.1	28.8	28.6	31.0
反射光雾	51.6	50.0	45.6	33.4	61.3
光泽 (20°)	84.3	85.2	85.1	89.6	79.5
光泽 (60°)	96.1	96.3	96.7	97.6	93.3

5 (i) MMP = 490 °C 下最小模塑压力

(ii) 测定如下所述的对比率

(iii) 根据 ASTM D 3763 测定，E_f 表示破裂所需能量。

在约 255 °C 熔融温度下，最小模塑压力是组合物流动性的体现。

该数据指出抗冲击强度和阻光性与接枝相组成的重要相关性。对比率

10 (CR) 是阻光性的度量，根据 3 × 4 × 0.1 英寸模塑样品测定。首先测定对黑色背景的反射率，再测定对白色背景的反射率，使用分光光度计进行 (Applied Color System，使用 D65 光源，与观察者呈 10° 角

测定)。根据仪器测量 CIE (国际照明委员会) 规定的三个值 L^* 、 a^* 和 b^* 计算 y -三色值。对比率 (CR) 确定如下:

$$CR = 100 \times Y_{(\text{对黑色})} / Y_{(\text{对白色})}$$

虽然本发明已由上述实施例加以详述, 但应明确这些例子只是举
5 例说明而已, 本领域专业技术人员在偏离本发明精神和范围的情况下可以作出种种改变, 本发明只能由所附权利要求加以限制。