

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F279/04

C08L 51/06 C08L 55/02



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98808861.4

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1140551C

[22] 申请日 1998.6.23 [21] 申请号 98808861.4

[30] 优先权

[32] 1997. 7. 4 [33] DE [31] 19728629.1

[86] 国际申请 PCT/EP98/03836 1998.6.23

[87] 国际公布 WO99/01489 德 1999.1.14

[85] 进入国家阶段日期 2000.3.6

[71] 专利权人 BASF 公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 N·京特伯格 J·科克

P·伊特曼恩 J·塞伯林

S·格拉布韦斯基 G·E·麦基

N·莫斯巴奇 H·海宁

B·切曹德纳 N·尼斯纳

审查员 林琳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 谭明胜

权利要求书 4 页 说明书 41 页

[54] 发明名称 本体颜色很浅的热塑性模塑组合物

[57] 摘要

热塑性模塑组合物，该组合物包括下列组分作为组分 A) - F)：A) 5 - 80 重量% 具有双峰值粒度分布的接枝聚合物 A)，该聚合物是由以 A) 为基准如下重量百分比的 a1) 和 a2) 制备的，a1) 40 - 90 重量% 的橡胶弹性颗粒接枝基体 a1)，a1) 是通过聚合以 a1) 为基准如下重量百分比的 a11)、a12) 和 a13) 而获得的，a11) 70 - 100 重量% 的至少一种共轭二烯，a12) 0 - 30 重量% 至少一种另外的单烯键式不饱和单体，和 a13) 0 - 10 重量%，优选 0.01 - 5 重量%，且特别优选 0.02 - 2 重量% 至少一种多官能团交联单体，a2) 10 - 60 重量% 的接枝物 a2)，a2) 是由以 a2) 为基准如下重量百分比的 a21)、a22)、a23) 和 a24) 制备的，a21) 65 - 95 重量% 的至少一种乙烯基芳族单体，a22) 5 - 35 重量% 的丙烯腈，a23) 0 - 30 重量% 的至少一种另外的单烯键式不饱和单体，和 a24) 0 - 10 重量%，优选 0.01 - 5 重量%，且特别优选 0.02 - 2 重量% 至少一种多官能团交联单体，B) 20 - 95 重量% 的热塑性聚合物 B)，其粘数 VN (根据 DIN 53726 在 25℃，于二甲基甲酰胺中以 0.5 重量% 浓度测定) 为 50 - 120ml/g，是由以 B) 为基准如下重量百分比的 b1)、b2) 和 b3) 制备的，b1) 69 - 81 重量% 的至少一种乙烯基芳族单体，b2) 19 - 31 重量% 的丙烯腈，和 b3) 0 - 30 重量% 的至少一种另外的单烯键式不饱和单体，C) 0 - 50 重量% 的热塑性聚合物 C)，其粘数 VN 为 50 - 120ml/g，是由以 C) 为基准如下重量百分比的 c1)、c2) 和 c3) 制备的，c1) 69 - 81 重量% 的至少

一种乙烯基芳族单体，c2) 19 - 31 重量% 的丙烯腈，和 c3) 0 - 30 重量% 的至少一种另外的单烯键式不饱和单体，其中组分 B) 和 C) 的粘数 VN 相差至少 5 个单位 [ml/g]，或者它们的丙烯腈含量相差至少 5 个单位 [重量%]，或者两种特性，即粘数 VN 和丙烯腈含量均相差至少 5 个单位，D) 0 - 95 重量% 的热塑性聚合物 D)，它是由以 D) 为基准如下重量百分比的 d1)、d2) 和 d3) 制备的，d1) 63 至少于 69 重量% 的至少一种乙烯基芳族单体，d2) 多于 31 - 37 重量% 的丙烯腈，和 d3) 0 - 40 重量% 的至少一种另外的单烯键式不饱和单体，E) 0 - 50 重量% 的热塑性聚合物 E)，它是由以 E) 为基准如下重量百分比的 e1)、e2) 和 e3) 制备的，e1) 4 - 96 重量% 的至少一种选自甲基丙烯酸甲酯、马来酸酐和马来酰亚胺的单体，和 e3) 0 - 50 重量% 的丙烯腈，其中聚合物 E) 与聚合物 B) 及可能存在的 C) 和 D) 是不同的，F) 0 - 50 重量% 的添加剂 F)。所述组合物是通过下列步骤获得的：1) 通过乳液聚合制备接枝聚合物 A)，2) 在混合设备中将接枝聚合物 A) 与聚合物 B) 及可能存在的其它组分 C)、D)、E) 和/或 F) 混合，得到基本熔融的聚合物混合物，并 3) 将基本熔融的聚合物混合物快速冷却。

1. 热塑性模塑组合物，该组合物包括下列组分作为组分 A) - F):
- A) 5-80 重量%具有双峰值粒度分布的接枝聚合物 A)，该聚合物是由以 A) 为基准如下重量百分比的 a1) 和 a2) 制备的，
- 5 a1) 40-90 重量%的橡胶弹性颗粒接枝基体 a1)，a1) 是通过聚合以 a1) 为基准如下重量百分比的 a11)、a12) 和 a13) 而获得的，
- a11) 70-100 重量%的至少一种共轭二烯，
- a12) 0-30 重量%至少一种另外的单烯键式不饱和单体，和
- a13) 0-10 重量%，优选 0.01-5 重量%，且特别优选 0.02
- 10 -2 重量%至少一种多官能团交联单体，
- a2) 10-60 重量%的接枝物 a2)，a2) 是由以 a2) 为基准如下重量百分比的 a21)、a22)、a23) 和 a24) 制备的，
- a21) 65-95 重量%的至少一种乙烯基芳族单体，
- a22) 5-35 重量%的丙烯腈，
- 15 a23) 0-30 重量%的至少一种另外的单烯键式不饱和单体，
- 和
- a24) 0-10 重量%，优选 0.01-5 重量%，且特别优选 0.02-2 重量%至少一种多官能团交联单体，
- B) 20-95 重量%的热塑性聚合物 B)，其粘数 VN (根据 DIN 53726
- 20 在 25℃，于二甲基甲酰胺中以 0.5 重量%浓度测定) 为 50-120 ml/g，是由以 B) 为基准如下重量百分比的 b1)、b2) 和 b3) 制备的，
- b1) 69-81 重量%的至少一种乙烯基芳族单体，
- b2) 19-31 重量%的丙烯腈，和
- b3) 0-30 重量%的至少一种另外的单烯键式不饱和单体，
- 25 C) 0-50 重量%的热塑性聚合物 C)，其粘数 VN 为 50-120 ml/g，是由以 C) 为基准如下重量百分比的 c1)、c2) 和 c3) 制备的，
- c1) 69-81 重量%的至少一种乙烯基芳族单体，
- c2) 19-31 重量%的丙烯腈，和
- c3) 0-30 重量%的至少一种另外的单烯键式不饱和单体，
- 30 其中组分 B) 和 C) 的粘数 VN 相差至少 5 个单位 [ml/g]，或者它们的丙烯腈含量相差至少 5 个单位 [重量%]，或者两种特性，即粘数 VN 和丙烯腈含量均相差至少 5 个单位，

D) 0-95 重量%的热塑性聚合物 D), 它是由以 D) 为基准如下重量百分比的 d1)、d2) 和 d3) 制备的,

d1) 63 至 69 重量%的至少一种乙烯基芳族单体,

d2) 31 至 37 重量%的丙烯腈, 和

5 d3) 0-40 重量%的至少一种另外的单烯键式不饱和单体,

E) 0-50 重量%的热塑性聚合物 E), 它是由以 E) 为基准如下重量百分比的 e1)、e2) 和 e3) 制备的,

e1) 4-96 重量%的至少一种乙烯基芳族单体,

10 e2) 4-96 重量%的至少一种选自甲基丙烯酸甲酯、马来酸酐和马来酰亚胺的单体, 和

e3) 0-50 重量%的丙烯腈,

其中聚合物 E) 与聚合物 B) 及可能存在的 C) 和 D) 是不同的,

F) 0-50 重量%的添加剂 F)。

所述组合物是通过下列步骤获得的:

15 1) 通过乳液聚合制备接枝聚合物 A),

2) 在混合设备中将接枝聚合物 A) 与聚合物 B) 及可能存在的其它组分 C)、D)、E) 和/或 F) 混合, 得到基本熔融的聚合物混合物, 并

3) 在 0-10 秒的时间将基本熔融的聚合物混合物快速冷却。

20 2. 权利要求 1 所要求的热塑性模塑组合物, 其中共轭二烯 a11) 为丁二烯。

3. 权利要求 1 或 2 所要求的热塑性模塑组合物, 其中乙烯基芳族单体 a21) 和 b1) 以及 c1)、d1) 和 e1) (如果组分 C)、D) 和/或 E) 存在) 为苯乙烯或 $\alpha$ -甲基苯乙烯或苯乙烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯的混合物。

25 4. 权利要求 1-3 之任意一项所要求的热塑性模塑组合物, 其中接枝物 a2) 基本由以 a2) 为基准如下重量百分比的 a21) 和 a22) 组成,

a21) 75-85 重量%的苯乙烯和/或 $\alpha$ -甲基苯乙烯

a22) 15-25 重量%的丙烯腈

并且热塑性聚合物 B) 基本由以 B) 为基准如下重量百分比的 b1) 和 b2) 组成,

30 b1) 71-78 重量%的苯乙烯

b2) 22-29 重量%的丙烯腈。

5. 权利要求 1-4 之任意一项所要求的热塑性模塑组合物, 其中单

烯键式不饱和单体 a12) 为苯乙烯或丙烯酸正丁酯或其混合物。

6. 权利要求 5 所要求的热塑性模塑组合物, 其中存在一部分聚合形式的苯乙烯作为聚苯乙烯种乳胶而另一部分苯乙烯通过聚合反应以单体苯乙烯的形式引入。

5 7. 权利要求 1-6 之任意一项所要求的热塑性模塑组合物, 其中接枝聚合物 A) 的双峰值粒度分布具有两个最大峰, 一个位于粒度 25-200 nm 处而另一个位于 150-800 nm 处。

8. 权利要求 1-7 之任意一项所要求的热塑性模塑组合物, 其中接枝聚合物 A) 的双峰值粒度分布是通过附聚聚合物颗粒而获得的。

10 9. 权利要求 1-8 之任意一项所要求的热塑性模塑组合物, 其中在步骤 1) 中接枝基体 a1) 是在乳液中使用至少一种分子量调节剂来制备的。

15 10. 权利要求 1-9 之任意一项所要求的热塑性模塑组合物, 其中在步骤 1) 中接枝物 a2) 是在乳液中使用至少一种分子量调节剂来制备的。

11. 权利要求 1-10 之任意一项所要求的热塑性模塑组合物, 其中接枝物 a2) 包括多官能团交联单体 a24) 并且是在乳液中使用至少一种分子量调节剂来制备的。

20 12. 权利要求 1-11 之任意一项所要求的热塑性模塑组合物, 其中接枝物 a2) 是在不同单体组成的两个步骤中构成的。

13. 权利要求 1-12 之任意一项所要求的热塑性模塑组合物, 其中制备步骤 1) 给出被水湿润且含有占 A) 最多 60 重量%的残余水的接枝聚合物 A)。

25 14. 权利要求 1-13 之任意一项所要求的热塑性模塑组合物, 其中制备步骤 2) 使用挤出机作为混合设备, 并且湿润的接枝聚合物 A) 中至少 30 重量%的残余水是在挤出机中以液态水被挤压出去的。

15. 权利要求 1-14 之任意一项所要求的热塑性模塑组合物, 其中制备步骤 3) 使用水下造粒方法用水或另一种冷却液进行快速冷却。

30 16. 权利要求 1-14 之任意一项所要求的热塑性模塑组合物, 其中在步骤 3) 中在空气或惰性气体氛围下排出基本熔融的聚合物混合物, 并随后通过接触水或另一种冷却液进行快速冷却。

17. 制备权利要求 1-16 之任意一项所要求的热塑性模塑组合物

的方法，其中制备条件为权利要求1中的条件。

18. 权利要求1-16之任意一项所要求的热塑性模塑组合物在生产模制品方面的应用。

19. 由权利要求1-16之任意一项所要求的热塑性模塑组合物生  
5 产的模制品。

## 本体颜色很浅的热塑性模塑组合物

5 本发明涉及热塑性模塑组合物，以模塑组合物总重量为基准，所述组合物包括下列组分作为组分 A) - F):

A) 5 - 80 重量% 具有双峰值粒度分布的接枝聚合物 A)，该聚合物是由以 A) 为基准如下重量百分比的 a1) 和 a2) 制备的，

a1) 40 - 90 重量% 的弹性颗粒接枝基体 a1)，a1) 是通过聚合以 a1) 为基准如下重量百分比的 a11)、a12) 和 a13) 而获得的，

10 a11) 70 - 100 重量% 的至少一种共轭二烯，

a12) 0 - 30 重量% 至少一种另外的单烯键式不饱和单体，和

a13) 0 - 10 重量%，优选 0.01 - 5 重量%，且特别优选 0.02 - 2 重量% 至少一种多官能团交联单体，

15 a2) 10 - 60 重量% 的接枝物 a2)，a2) 是由以 a2) 为基准如下重量百分比的 a21)、a22)、a23) 和 a24) 制备的，

a21) 65 - 95 重量% 的至少一种乙烯基芳族单体，

a22) 5 - 35 重量% 的丙烯腈，

a23) 0 - 30 重量% 的至少一种另外的单烯键式不饱和单体，和

20 a24) 0 - 10 重量%，优选 0.01 - 5 重量%，且特别优选 0.02 - 2 重量% 至少一种多官能团交联单体，

B) 20 - 95 重量% 的热塑性聚合物 B)，其粘数 VN (根据 DIN 53726 在 25°C，于二甲基甲酰胺中以 0.5 重量% 浓度测定) 为 50 - 120 ml/g，是由以 B) 为基准如下重量百分比的 b1)、b2) 和 b3) 制备的，

b1) 69 - 81 重量% 的至少一种乙烯基芳族单体，

25 b2) 19 - 31 重量% 的丙烯腈，和

b3) 0 - 30 重量% 的至少一种另外的单烯键式不饱和单体，

C) 0 - 50 重量% 的热塑性聚合物 C)，其粘数 VN 为 50 - 120 ml/g，是由以 C) 为基准如下重量百分比的 c1)、c2) 和 c3) 制备的，

c1) 69 - 81 重量% 的至少一种乙烯基芳族单体，

30 c2) 19 - 31 重量% 的丙烯腈，和

c3) 0 - 30 重量% 的至少一种另外的单烯键式不饱和单体，

其中组分 B)和 C)的粘数 VN 相差至少 5 个单位[m<sub>l</sub>/g], 或者它们的丙烯腈含量相差至少 5 个单位[重量%], 或者两种特性, 即粘数 VN 和丙烯腈含量均相差至少 5 个单位,

5 D) 0-95 重量%的热塑性聚合物 D), 它是由以 D)为基准如下重量百分比的 d1)、d2)和 d3)制备的,

d1) 63 至少于 69 重量%的至少一种乙烯基芳族单体,

d2) 多于 31-37 重量%的丙烯腈, 和

d3) 0-40 重量%的至少一种另外的单烯键式不饱和单体,

10 E) 0-50 重量%的热塑性聚合物 E), 它是由以 E)为基准如下重量百分比的 e1)、e2)和 e3)制备的,

e1) 4-96 重量%的至少一种乙烯基芳族单体,

e2) 4-96 重量%的至少一种选自甲基丙烯酸甲酯、马来酸酐和马来酰亚胺的单体, 和

e3) 0-50 重量%的丙烯腈,

15 其中聚合物 E)与聚合物 B)及 C)和 D)是不同的(如果 C)和 D)存在),

F) 0-50 重量%的添加剂 F)。

所述组合物是通过下列步骤获得的:

1) 通过乳液聚合制备接枝聚合物 A),

20 2) 在混合设备中将接枝聚合物 A)与聚合物 B)及可能存在的其它组分 C)、D)、E)和/或 F)混合, 得到基本熔融的聚合物混合物, 并

3) 将基本熔融的聚合物混合物快速冷却。

25 本发明进一步涉及制备上述热塑性模塑组合物的方法、该热塑性模塑组合物在生产模制品方面的应用、及最后由该热塑性模塑组合物生产的模制品。

由 ABS (在聚苯乙烯-丙烯腈基体中接枝了聚苯乙烯-丙烯腈的聚丁二烯橡胶颗粒)制成的模制品具有良好的机械性能, 例如高强度和韧性以及特别是由于聚丁二烯的低玻璃化转变温度 T<sub>g</sub> 而带来的良好的冲击强度(即使是在低温时)。

30 但是, ABS 聚合物, 特别是由乳液聚合制备者通常带有本体颜色, 例如黄至棕色。本体颜色可用例如黄度指数(YI)来表示, 这类具有显著

本体颜色的 ABS 聚合物的黄度指数为 30 以上 - 50 以上很多。此处黄度指数 YI 依赖于几个因素，包括 ABS 的橡胶含量。此外，例如在制备模塑组合物和进一步加工制成模制品过程中，以及在模制品的使用过程中经常发生黄色/棕色色变。高温，例如在注塑过程中或在挤塑机中与添加剂共混过程中遇到的高温，会促使黄色或棕色着色；用于注塑或挤塑的未加工 ABS 粒料的本体颜色越深，所着黄色或棕色越显著。特别是在要经受变黄的聚合物着色时存在问题，因为黄色使所要求的颜色失真（颜色保真度不能令人满意）或者要求使用大量昂贵的着色剂（增加染色费用）。另外，在着色的 ABS 模塑组合物中还经常观察到色浓度不足，这是由其高度光散射造成的。因为最初的本体颜色水平和着色模制品的色浓度决定着模制品的表观颜色，所以本体颜色和黄化大大降低了模塑组合物的可用性。

EP-A 6341 建议在用惰性气体，如  $N_2$  或  $CO_2$  冲洗的挤塑机中加工丙烯腈橡胶，由此可减弱聚合物的黄色。在惰性条件下操作挤塑机是不利的，因为这使加工复杂化且昂贵。

DE-B-2503966 建议通过在丁二烯乳液聚合期间另外使用  $C_1-C_8$ -醇来提高 ABS 模塑组合物的颜色稳定性。但是黄色的减弱程度并不总是令人满意的。此外，所述醇可对模塑组合物的某些性能带来不利影响。

DE-B-2427960 公开了通过向微细的聚丁二烯乳胶中加入附聚分散体，使 ABS 模塑组合物的一些橡胶颗粒附聚，因此具有宽的或双峰值的粒度分布。

DE-A-3505749 建议通过加入基于聚丁二烯的含硫接枝产物，可从乳胶中沉淀出接枝了苯乙烯和丙烯腈的聚丁二烯，当将聚丁二烯橡胶沉淀出来并转化为模塑组合物时，其热稳定性得到改善。但是高含量的硫化物经常使模塑组合物发出难闻的气味。

EP-A-678531 描述了含有具有双峰值粒度分布的聚丁二烯接枝橡胶的 ABS 模塑组合物，其中，在单体进料的前半段时间内，接枝到聚丁二烯颗粒上的单体苯乙烯和丙烯腈基本是计量加入的。尽管这类 ABS 组合物具有高韧性并易于加工，但它们带有显著的黄色。

WO 95/22570 公开了制备 ABS 聚合物的方法，其中微细的橡胶乳胶是在部分附聚的乳液中制备的，并且已呈双峰值分布的乳胶在乳液中接枝上 SAN。然后从水相中分离出接枝聚合物并在熔融态下与 SAN 基体聚

合物混合，SAN-接枝壳和 SAN 基体的 AN 含量相差不多于 6 重量%。在除去水和/或以熔融形式混合接枝聚合物和 SAN 基体期间，接枝颗粒发生进一步的部分附聚。这类模塑组合物也带有不利的本体黄色。

5 本发明的目的在于克服上述缺点，特别是要提供几乎不带本体颜色，即低初始黄色水平以及低变黄倾向的模塑组合物。特别地，即使是在长期加热老化后或经过热处理（例如在注塑或在挤塑机中共混期间），该模塑组合物也应该几乎不显示任何黄色。

10 另一个目的是提供模塑组合物，该组合物具有良好的着色性并且着色后在所要求的颜色和真实的颜色之间只有很小的差别，并且只需要少量的着色剂对其进行着色。着色的模塑组合物应该具有良好的色浓度，缘于此未着色模塑组合物应该具有很低的光散射。

15 本发明目的所要求的本体颜色的低水平可由 $\leq 25$ 的黄度指数 YI 和/或 $<0.1\%$ 的吸收所限定。本发明目的所要求的色浓度，即低水平的光散射可由 $<4.9$ 的散射值所限定。所给出数值当然依赖于未着色的模塑组合物并如实施例所述测定。

再一个目的是提供模塑组合物，其低水平本体颜色的获得不会对其其它有利的性能例如机械性能如韧性和劲度或对其表面光泽水平产生不利影响。特别地，一个目的是提供模塑组合物，其机械性能如韧性、以及低温冲击强度和劲度实际上比现有技术的模塑组合物有提高。

20 我们发现通过开始时所定义的热塑性模塑组合物可达到此目的。本发明还提供了制备所述热塑性模塑组合物的方法、该热塑性模塑组合物在生产模制品方面的应用、以及最后由该热塑性模塑组合物生产的模制品。

25 显而易见组分 A) - F) 的总量、单体 a1) - a13) 的总量、单体 a21) - a24) 的总量、单体 b1) - b3) 的总量、单体 c1) - c3) 的总量、单体 d1) - d3) 的总量、单体 e1) - e3) 的总量在每种情况下均为 100 重量%。

组分 A) 是具有双峰值粒度分布的接枝共聚物，并且以占组分 A) 和 B) 及，若存在的话，C)、D)、E) 和 F) 的总量的 5-80 重量%，优选 10-70 重量%，特别优选 15-60 重量%的比例存在于新型模塑组合物中。  
30 接枝聚合物 A) 是由“软的”弹性颗粒接枝基体 a1) 和“硬的”接枝物 a2) 构成的。

接枝基体 a1) 以占组分 A) 40-90 重量%，优选 45-85 重量%，且

特别优选 50-80 重量%的比例存在。

接枝基体 a1) 是通过聚合以 a1) 为基准如下重量百分比的 a11)、a12) 和 a13) 而获得的,

5 a11) 70-100 重量%, 优选 75-100 重量%, 且特别优选 80-100 重量%的至少一种共轭二烯,

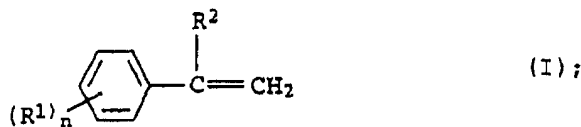
a12) 0-30 重量%, 优选 0-25 重量%, 且特别优选 0-20 重量%的至少一种另外的单烯键式不饱和单体, 和

a13) 0-10 重量%, 优选 0.01-5 重量%, 且特别优选 0.02-2 重量%至少一种多官能团交联单体。

10 共轭二烯 a11) 的实例为丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯及其混合物。优选使用丁二烯或异戊二烯或其混合物, 且丁二烯是特别优选的。

在相应减少单体 a11) 的情况下, 模塑组合物的组分 a1) 也可包含在一定范围内改变接枝基体核的机械和热性能的其他单体 a12)。这类单烯键式不饱和共聚单体的实例为:

15 乙烯基芳族单体, 如式 I 的苯乙烯和苯乙烯衍生物



其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 为氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基且 n 为 0、1、2 或 3;

甲基丙烯腈、丙烯腈;

20 丙烯酸、甲基丙烯酸、以及二元羧酸, 如马来酸和富马酸及其酸酐, 如马来酸酐;

氮官能团单体, 如丙烯酸二甲基氨乙酯、丙烯酸二乙基氨乙酯、乙烯基咪唑、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基己内酰胺、乙烯基吡啶、乙烯基苯胺、丙烯酰胺;

25 丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基酯, 如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸乙基己酯, 及相应的甲基丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基酯, 以及丙烯酸羟乙酯;

(甲基)丙烯酸芳族和芳脂族酯, 如丙烯酸苯基酯、甲基丙烯酸苯基

酯、丙烯酸苯甲酯、甲基丙烯酸苯甲酯、丙烯酸 2-苯基乙基酯、甲基丙烯酸 2-苯基乙基酯、丙烯酸 2-苯氧基乙基酯和甲基丙烯酸 2-苯氧基乙基酯；

- 5 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；  
 不饱和醚，如乙烯基甲基醚  
 以及这些单体的混合物。

10 优选的单体 a12) 为苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、丙烯酸正丁酯或其混合物，苯乙烯和丙烯酸正丁酯或其混合物是特别优选的，并且苯乙烯是非常特别优选的。苯乙烯或丙烯酸正丁酯或其混合物优选以总共占 a1) 最多 20 重量% 的量使用。

15 接枝基体 a1) 可包含交联单体 a13)。可能的多官能团交联单体 a13) 为具有至少两个非 1,3-位共轭的烯键式不饱和双键的单体。可提到的实例为三聚氰胺酸三烯丙酯，二乙烯基苯，二羧酸的二乙烯基酯如马来酸二烯丙基酯、富马酸二烯丙基酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯，以及丙烯酸和甲基丙烯酸的烯丙基酯，丙烯酸二氢二环戊二烯基酯，双官能团醇的二烯丙基醚和二乙烯基醚如乙二醇和 1,4-丁二醇的醚，多羟基醇与丙烯酸和甲基丙烯酸的二酯如丁二醇二丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯和己二醇二甲基丙烯酸酯。

20 在一个具体的实施方案中，使用了由以 a1) 为基准如下重量百分比的 a11) 和 a12) 制成的接枝基体：

a11) 70-99.9，优选 90-99 重量% 丁二烯，和

a12) 0.1-30，优选 1-10 重量% 苯乙烯。

接枝物 a2) 以占组分 A) 10-60 重量%，优选 15-55 重量%，且特别优选 20-50 重量% 的比例存在。

25 接枝物 a2) 是通过聚合以 a2) 为基准如下重量百分比的 a21)、a22)、a23) 和 a24) 而获得的，

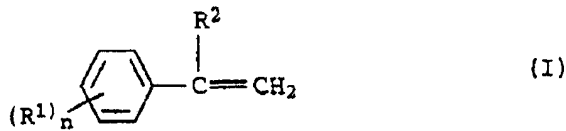
a21) 65-95 重量%，优选 70-90 重量%，且特别优选 75-85 重量% 的至少一种乙烯基芳族单体，

30 a22) 5-35 重量%，优选 10-30 重量%，且特别优选 15-25 重量% 的丙烯腈，

a23) 0-30 重量%，优选 0-20 重量%，且特别优选 0-15 重量% 的至少一种另外的单烯键式不饱和单体，和

a24) 0-10 重量%，优选 0.01-5 重量%，且特别优选 0.02-2 重量% 至少一种多官能团交联单体。

乙烯基芳族单体 a21) 的实例为式 I 的苯乙烯和苯乙烯衍生物



5

其中  $R^1$  和  $R^2$  为氢或  $C_1-C_8$ -烷基且  $n$  为 0、1、2 或 3。优选使用苯乙烯。

其它单体 a23) 的实例为上面在组分 a12) 中所给出的单体。甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸酯如丙烯酸正丁酯是特别适宜的。甲基丙烯酸甲酯 MMA 是非常特别适宜用作单体 a23) 的，以 a2) 为基准 MMA 的量最多为 20 重量% 是优选的。

10

接枝物 a2) 可包括交联单体 a24)。多官能团交联单体 a24) 的实例为上面在组分 a13) 中所给出的单体。

接枝聚合物是通过乳液聚合，通常在 20-100°C，优选在 30-80°C 制备的。通常要另外使用常规乳化剂，例如烷基-或烷基芳基磺酸的碱金属盐、烷基硫酸盐、脂肪醇磺酸酯、含有 10-30 个碳原子的高级脂肪酸的盐、磺基琥珀酸酯、醚磺酸酯或树脂皂。优选使用烷基磺酸或含有 10-18 个碳原子的脂肪酸的碱金属盐，特别是 Na 和 K 盐。

15

乳化剂的用量一般占制备接枝基体 a1) 所用单体的 0.5-5 重量%，特别是 0.5-3 重量%。

在制备分散体时，优选使用足量的水以得到固含量为 20-50 重量% 的最终分散体。通常使用水/单体的比例为 2:1-0.7:1。

20

引发聚合的适宜自由基发生剂为在所选反应温度分解者，即自身分解者和在氧化还原体系存在下分解者两者。优选的聚合引发剂的实例为自由基发生剂，如过氧化物，优选过硫酸盐（如过硫酸钠或钾）和偶氮化物，如偶氮二异丁腈。但也可以使用氧化还原体系，特别是基于氢过氧化物者，如氢过氧化枯烯。

25

聚合引发剂的用量通常占接枝基体单体 a11) 和 a12) 的 0.1-1 重量%。

将自由基发生剂以及乳化剂和分子量调节剂（如果适当，见下段）

加入到反应混合物中的方式,例如,可以采用不连续的方式,在反应开始时作为一个总量加入、或在反应期间在开始和一个或几个后继时间分成几份分批加入,或者在规定的时间内连续地加入。连续加入也可以梯度进行,例如可以上升或下降并且可以呈线性或指数或甚至阶跃函数形式。

5

在反应中也优选包括分子量调节剂,如巯基醋酸乙基己酯、正十二烷基或叔十二烷基硫醇或其它硫醇类、萜品醇类和二聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯或其它适于调节分子量的化合物。如上面在自由基发生剂和乳化剂中所述,分子量调节剂可分批或连续加入到反应混合物中。

10

如果在聚合反应中使用分子量调节剂,则可在制备接枝基体 a1)期间或在制备接枝物 a2)期间或在制备 a1)和 a2)期间以上述方式将其加入。关于接枝的细节在下面稍后的段落给出。

15

为了保持恒定的 pH,优选 6-9,反应中可以包括缓冲物质如  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、碳酸氢钠或基于柠檬酸/柠檬酸盐的缓冲剂。调节剂和缓冲物质以常规量使用,因此关于此点的进一步细节无需说明。

在一个特别优选的实施方案中,在用单体 a21)-a23)接枝接枝基体 a1)期间加入还原剂。

20

在一个具体的实施方案中,也可以通过在微细的乳胶存在下聚合单体 a1) (聚合的种乳胶法)来制备接枝基体。该乳胶是起始料并且可以由形成弹性聚合物的单体制成或由其它上述单体制成。适宜的种乳胶由例如聚丁二烯或聚苯乙烯制成。聚苯乙烯种乳胶是特别优选的。

25

在另一个优选实施方案中,接枝基体 a1)可由进料法制备。在该方法中,使用一定比例的单体 a1)引发聚合,而将单体 a1)的剩余部分(进料部分)在聚合期间作为进料加入。进料参数(梯度形状、量、持续时间等)依赖于其它聚合条件。关于加入自由基引发剂和/或乳化剂的方法所给出的说明原理在此同样适用。在进料法中,起始进料中单体 a1)的比例优选占 a1)的 5-50 重量%,特别优选 8-40 重量%。a1)的进料部分优选在 1-18 小时,特别是在 2-16 小时,非常特别在 4-12 小时内加入。

30

带有许多“软”“硬”壳的接枝聚合物,例如具有结构 a1)-a2)-a1)-a2)或 a2)-a1)-a2)者也是适宜的,特别是颗粒具有较大尺寸者。

优选选择精确的聚合条件,特别是乳化剂及其它聚合助剂的加入方

法、类型和用量以使得到的接枝聚合物 A 的乳胶的平均粒度（定义为粒度分布的  $d_{50}$ ）为 80-800，优选 80-600 且特别优选 85-400。

5 优选对反应条件进行平衡，以便聚合物粒度具有双峰值粒度分布，即粒度分布具有两个清晰度可变的最大峰。第一个最大峰比第二个更清晰（峰相对较窄）并且一般位于 25-200 nm，优选 60-170 nm 且特别优选 70-小于 150 nm。比较而言第二个最大峰较宽并且一般位于 150-800 nm，优选 180-700 nm 且特别优选 200-600 nm。此处第二个最大峰（150-800 nm）比第一个最大峰（25-200 nm）的粒度大。

10 双峰值粒度分布优选通过聚合物颗粒的（部分）附聚实现。这可通过例如以下的步骤实现：将形成核的单体 a1) 聚合至转化率一般至少为 90%，优选大于 95%（以所用单体为基准）。该转化率一般在 4-20 小时达到。得到的橡胶乳胶具有不大于 200 nm，优选小于 150 nm 的平均粒度  $d_{50}$  及窄的粒度分布（实际上是单分散体系）。

15 在第二步，使橡胶乳胶附聚。这一般是通过加入丙烯酸酯聚合物分散体实现的。优选使用丙烯酸  $C_1-C_4$ -烷基酯（优选丙烯酸乙酯）与 0.1-10 重量% 形成极性聚合物的单体的共聚物的分散体，所述单体的实例为丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺和 N-乙烯基吡咯烷酮。特别优选 90-96 重量% 丙烯酸乙酯和 4-10 重量% 甲基丙烯酰胺的共聚物。如果需要，附聚的分散体也可包含一种  
20 以上的上述丙烯酸酯聚合物。

一般丙烯酸酯聚合物在用于附聚的分散体中的浓度应该为 3-40 重量%。为了附聚，每 100 份橡胶乳胶使用 0.2-20 重量份，优选 1-5 重量份附聚分散体，每种情况下的计算都是以固含量为基准的。附聚是通过向橡胶中加入附聚分散体而进行的。加入速率一般不是关键的，  
25 一般在 20-90℃，优选 30-75℃ 在 1-60 分钟内加入。

除了丙烯酸酯聚合物分散体，也可使用其它附聚剂，如用乙酸酐来附聚橡胶乳胶。也可以通过加压或冷冻来附聚。所述方法皆是本领域技术人员所知的。

30 在所述条件下，橡胶乳胶只是部分附聚，给出双峰值分布。附聚后 40% 以上，优选 45-95% 的颗粒（数分布）一般处于非附聚状态。所得部分附聚的橡胶乳胶是相对稳定的，因此易于储存和运输而不发生凝结。

为了获得接枝聚合物 A) 的双峰值粒度分布, 也可以以通常方法彼此分别地制备平均粒度不同的两种不同接枝聚合物 A') 和 A''), 并以需要的比例混合接枝聚合物 A') 和 A'').

5 接枝基体 a1) 的聚合通常是在选择的反应条件下进行的, 所选择的条件可得到具有特殊交联性质的接枝基体. 对此重要的参数实例为反应温度和持续时间, 单体、调节剂、自由基引发剂的比例, 以及例如在进料法中进料速率和加入调节剂与引发剂的量和时间.

10 描述交联聚合物颗粒的交联性质的一个方法是测量溶胀指数 QI, 该指数是衡量具有一定交联度的聚合物的溶剂溶胀性的量度. 常规溶胀剂的实例为甲乙酮和甲苯. 新型模塑组合物的 QI 一般为  $QI = 10 - 60$ , 优选  $15 - 55$  且特别优选  $20 - 50$ .

另一个描述交联程度的方法是测定  $T_2$  时间, 即质子能够移动的 NMR 弛豫时间. 特定的网络交联得越严重, 其  $T_2$  时间越低. 本发明的接枝基体 a1) 的常规  $T_2$  时间为  $2.0 - 5.0$  ms, 优选  $2.5 - 4.5$  ms 且特别优选  $2.5 - 4.0$  ms, 该值是在  $80^\circ\text{C}$  以薄膜形式的样品测定的.

凝胶含量是另一个描述接枝基体及其交联程度的指标, 为交联的并因此在特定溶剂中不溶的材料的比例. 在也用于测定溶胀指数的溶剂中测定凝胶含量是有效的. 本发明的接枝基体 a1) 的凝胶含量一般为  $50 - 90\%$ , 优选  $55 - 90\%$  且特别优选  $60 - 85\%$ .

20 例如下列方法可用于测定溶胀指数: 将约  $0.2$  g 取自通过蒸走水转化为薄膜的接枝基体分散体固体在足量 (例如  $50$  g) 的甲苯中溶胀. 在例如  $24$  小时后, 抽滤掉甲苯并将样品称重. 将样品在真空中干燥后重复称量. 溶胀指数为溶胀后样品重量与第二次干燥后干燥样品重量的比值. 从溶胀后干重与溶胀前样品重的比值 ( $\times 100\%$ ) 可相应计算出凝胶含量.

25  $T_2$  时间是通过测量已除去水并且已转化为薄膜的接枝基体分散体样品的 NMR 弛豫来测定的. 为此, 例如将样品在空气中干燥过夜, 在  $60^\circ\text{C}$  真空中干燥  $3$  小时并随后在  $80^\circ\text{C}$  使用适当的测量仪器如 Bruck 微型光谱仪 (minispec) 进行研究. 只可以比较用相同方法研究的样品, 因为该弛豫显著依赖于温度.

30 接枝物 a2) 可在制备接枝基体 a1) 所用的相同条件下制备并且可以一步或多步法制备. 例如在两步接枝过程中, 可以在两个相继的步骤中

先单独聚合苯乙烯和/或 $\alpha$ -甲基苯乙烯，然后聚合苯乙烯和丙烯腈。该两步接枝（首先苯乙烯，然后苯乙烯/丙烯腈）是优选的实施方案。关于制备接枝聚合物 A) 的进一步细节见 DE-A 12 60 135 和 DE-A 31 49 358。

而在水乳液中进行接枝到接枝基体 a1) 上的接枝聚合是有利的。可采用聚合接枝基体所用的相同体系，并可加入另外的乳化剂和引发剂。5 这些不必与制备接枝基体 a1) 所用的乳化剂和/或引发剂相同。例如，使用过硫酸盐作为制备接枝基体 a1) 的引发剂而使用氧化还原引发剂体系作为聚合接枝壳 a2) 的引发剂可能是有利的。另外，关于制备接枝基体 a1) 所述的原则适用于选择乳化剂、引发剂和聚合助剂。可将待接枝上10 去的单体混合物一次全部加入，在一步以上的步骤中分批加入或优选在聚合期间连续加入到反应混合物中。

为了得到所要求的性能，在聚合接枝物 a2) 期间加入如上述的交联单体 a24) 和分子量调节剂可能是有利的。

如果制备接枝物 a2) 时包括分子量调节剂，其用量占单体 a21) - a24) 15 的 0.001 - 5 重量%，优选 0.005 - 2 重量% 且特别优选 0.01 - 2 重量%。调节剂在接枝反应开始时或者在后来的时刻一次全部加入或在进料时间内均匀地分几步以相同或不同的比例份加入，或者在整个进料时间内或进料时间的特殊阶段内与接枝单体 a21) - a24) 一起加入。关于加入方法更详细的细节已在上面 a1) 中给出。

20 在上面较前段落中所述的两步制备接枝物 a2) 的实施方案中，例如可以在第一步加入调节剂而在第二步加入交联剂 a24)，反之亦然。同样可以在两步中均使用调节剂和交联剂。在此处的步骤中调节剂对交联剂 a24) 的比例可以是相同的或不同的。

25 在上面较前段落中所述的方法也适用于在制备接枝基体 a1) 和接枝物 a2) 期间加入调节剂和交联剂的方法。此处两种材料可以相同方法或不同方法计量加入。

如果在接枝接枝基体 a1) 期间由单体 a2) 产生了未接枝的聚合物，则其量，该量通常小于 a2) 的 20 重量%，优选小于 15 重量%，归因于组分 A) 的重量。

30 组分 B) 是热塑性聚合物并且以占总组分 A) 和 B)，及若存在，C)、D)、E) 和 F) 的 20 - 95 重量%，优选 30 - 90 重量% 且特别优选 40 - 85 重量% 的比例存在于新型模塑组合物中。

组分 B) 是通过聚合以 B) 为基准如下重量比例的 b1)、b2) 和 b3) 而获得的,

b1) 69-81 重量%, 优选 70-78 重量% 且特别优选 70-77 重量% 的至少一种乙烯基芳族单体,

5      b2) 19-31 重量%, 优选 22-30 重量% 且特别优选 23-30 重量% 的丙烯腈,

b3) 0-30 重量%, 优选 0-28 重量% 的至少一种另外的单键式不饱和单体。

10      适宜的乙烯基芳族单体 b1) 为如对组分 a21) 所描述的式 (I) 的苯乙烯和苯乙烯衍生物。优选使用苯乙烯和/或  $\alpha$ -甲基苯乙烯。

在一个优选的实施方案中, 以 A2) 为基准, 接枝聚合物 A) 的接枝物 a2) 基本由 a21) 和 a22) 组成:

a21) 75-85 重量% 苯乙烯和/或  $\alpha$ -甲基苯乙烯

a22) 15-25 重量% 丙烯腈,

15      并且以 B) 为基准, 热塑性聚合物 B) 基本由 b1) 和 b2) 组成:

b1) 71-78 重量% 苯乙烯, 和

b2) 22-29 重量% 丙烯腈。

20      在一个具体的实施方案中, 组分 B) 由两个聚合物 B') 和 B'') 组成。此处聚合物 B') 对应上述聚合物 B), 其中乙烯基芳族单体 b1') 只为式 (I) 中所带  $R^1$  和  $R^2$  为氢者, 即非烷基化的乙烯基芳烃。苯乙烯优选作为 B') 中的单体 b1')。

聚合物 B'') 对应上述聚合物 B), 其中乙烯基芳族聚合物 b1'') 只为式 (I) 中所带  $R^1$  和  $R^2$  为  $C_1-C_8$ -烷基者, 即烷基化的乙烯基芳烃。 $\alpha$ -甲基苯乙烯优选作为 B'') 中的单体 b1'')。

25      聚合物 B'') 优选为  $\alpha$ -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物。如果组分 B) 包括两个组分 B') 和 B''), 则特别优选其由苯乙烯-丙烯腈共聚物 B') 和  $\alpha$ -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物 B'') 组成。

如果 B) 由 B') 和 B'') 组成, B')/B'') 的比值优选为 99:1-1:99, 优选 95:5-5:95。

30      其它单体 b3) 可以是先前对组分 a12) 所提及的单体。特别适宜的单体为甲基丙烯酸甲酯和 N-烷基-和/或 N-芳基马来酰亚胺如 N-苯基马来酰亚胺。

由于其主要成分为苯乙烯和丙烯腈而又通常被称作 SAN 聚合物的聚合物 B) 是已知的并且在某些情况下有市售。

组分 B) 的粘数 VN (根据 DIN 53 726 在 25°C 对组分 B) 在二甲基甲酰胺中浓度为 0.5 重量% 的溶液测定) 为 50 - 120 ml/g, 优选为 52 - 110 ml/g 且特别优选为 55 - 105 ml/g。它通过本体、溶液、悬浮、沉淀或乳液聚合以已知的方法获得, 本体和溶液聚合是优选的。这些方法的细节描述于例如 R. Vieweg 和 G. Daumiller 编著的 *Kunststoffhandbuch*, 第 V 卷, “聚苯乙烯”, Carl-Hanser-Verlag Munich, 1969, 第 118 页之后。

10 同样组分 C) 也是热塑性聚合物并且以占总组分 A) 和 B), 及若存在, C)、D)、E) 和 F) 的 0 - 50 重量%, 优选 0 - 48 重量% 且特别优选 0 - 45 重量% 的比例存在于新型模塑组合物中。

组分 C) 是通过聚合以 C) 为基准的 c1)、c2) 和 c3) 而获得的,

15 c1) 69 - 81 重量%, 优选 71 - 78 重量% 且特别优选 72 - 77 重量% 的至少一种乙烯基芳族单体,

c2) 19 - 31 重量%, 优选 22 - 29 重量% 且特别优选 23 - 28 重量% 的丙烯腈, 和

c3) 0 - 40 重量%, 优选 0 - 30 重量% 的至少一种另外的单烯键式不饱和单体。

20 适宜的乙烯基芳族单体 c1) 为如对组分 a21) 所述的式 (I) 的苯乙烯和苯乙烯衍生物。优选使用苯乙烯。其它单体 c3) 可以是先前对组分 a12) 所提及的单体。特别适宜的单体为甲基丙烯酸甲酯、马来酸酐和 N-苯基马来酰亚胺。

25 组分 C) 的粘数 VN 为 50 - 120 ml/g, 优选为 52 - 110 ml/g 且特别优选为 55 - 105 ml/g。它通过本体、溶液、悬浮、沉淀或乳液聚合以已知的方法获得, 本体和溶液聚合是优选的。这些方法的细节描述于例如 R. Vieweg 和 G. Daumiller 编著的 *Kunststoffhandbuch*, 第 V 卷, “聚苯乙烯”, Carl-Hanser-Verlag Munich, 1969, 第 118 页之后。

30 因此组分 B) 和 C) 为引入了较少的丙烯腈 (不超过 31 重量%) 的 SAN 型聚合物。根据本发明, B) 和 C) 的差别在于

- B) 和 C) 的粘数 VN 相差至少 5 个单位 [ml/g] (在这种情况下, B) 和 C) 的平均摩尔质量  $\bar{M}$  是彼此不同的),

- 或者 B) 和 C) 的丙烯腈 (分别为单体 b2) 和 c2) 含量相差至少 5 个单位 [重量%],

- 或者上述两个特性, 粘数 VN 和丙烯腈含量皆相差至少 5 个单位。

组分 D) 也是热塑性聚合物并且以占总组分 A) 和 B), 及若存在, C)、5 D)、E) 和 F) 的 0-95 重量%, 优选 0-80 重量% 且特别优选 0-70 重量% 的比例存在于新型模塑组合物中。组分 D) 是通过聚合以 D) 为基准的如下重量百分比的 d1)、d2) 和 d3) 而获得的,

d1) 63- 小于 69 重量%, 优选 64-68 重量% 的至少一种乙烯基芳族单体,

10 d2) 31-37 重量%, 优选 32-36 重量% 的丙烯腈,

d3) 0-40 重量%, 优选 0-30 重量% 的至少一种另外的单烯键式不饱和单体。

适宜的乙烯基芳族单体 d1) 为如对组分 a21) 所述的式 (I) 的苯乙烯和苯乙烯衍生物。优选使用苯乙烯和/或  $\alpha$ -甲基苯乙烯, 特别是苯乙烯。15 其它单体 d3) 可以是先前对组分 a12) 所提及的单体。特别适宜的单体为甲基丙烯酸甲酯、马来酸酐、N-苯基马来酰亚胺和其它 N-取代马来酰亚胺。

因此, 像组分 B) 和 C) 一样, 组分 D) 为 SAN 聚合物, 但与 B) 和 C) 的差别在于乙烯基芳族单体 d1) 含量低而丙烯腈 d2) 的含量较高 (大于 31 20 重量%)。

组分 D) 的粘数 VN 通常为 55-110 ml/g, 优选为 56-105 ml/g 且特别优选为 58-103 ml/g。组分 D) 是通过本体、溶液、悬浮、沉淀或乳液聚合以已知的方法获得。这些方法的细节描述于例如 R. Vieweg 和 25 G. Daumiller 编著的 *Kunststoffhandbuch*, 第 V 卷, “聚苯乙烯”, Carl-Hanser-Verlag Munich, 1969, 第 118 页之后。

组分 E) 也是热塑性聚合物并且以占总组分 A) 和 B) 及若存在 C)、D)、E) 和 F) 0-50 重量%, 优选 0-40 重量% 且特别优选 0-30 重量% 的比例存在于新型模塑组合物中。组分 E) 是通过聚合以 E) 为基准的 e1)、e2) 和 e3) 而获得的,

30 e1) 4-96 重量%, 优选 8-92 重量% 且特别优选 10-90 重量% 的至少一种乙烯基芳族单体,

e2) 4-96 重量%, 优选 8-92 重量% 且特别优选 10-90 重量% 的

至少一种选自马来酸酐、马来酰亚胺、丙烯酸  $C_1-C_{20}$ -烷基酯和甲基丙烯酸  $C_1-C_{20}$ -烷基酯的单体，

e3) 0-50 重量%，优选 0-40 重量% 且特别优选 0-30 重量% 的丙烯腈。

- 5 适宜的乙烯基芳族单体 e1) 为如对组分 a21) 所述的式 (I) 的苯乙烯和苯乙烯衍生物。优选使用苯乙烯和/或  $\alpha$ -甲基苯乙烯。在甲基丙烯酸  $C_1-C_{20}$ -烷基酯 (单体 e2) 中的一种) 中，优选甲基丙烯酸甲酯 MMA。特别优选的组分 E) 为苯乙烯和马来酸酐、或苯乙烯和马来酰亚胺、或苯乙烯、马来酰亚胺和 MMA、或苯乙烯、马来酰亚胺和丙烯腈、或苯乙烯、马来酰亚胺、MMA 和丙烯腈的共聚物。

根据本发明，选择单体 e1) - e3) 以使聚合物 E) 与聚合物 B) 不同，并且如果在模塑组合物中存在 C) 和 D)，则也与它们不同。聚合物 E) 可用来提高热塑性模塑组合物的耐热性。

组分 E) 的粘数 VN 通常为 50-120 ml/g，优选为 55-110 ml/g。

- 15 组分 E) 是通过本体、溶液、悬浮、沉淀或乳液聚合以已知的方法获得。这些方法的细节描述于例如 R. Vieweg 和 G. Daumiller 编著的 *Kunststoffhandbuch*, 第 V 卷, “聚苯乙烯”, Carl-Hanser-Verlag Munich, 1969, 第 118 页之后。

- 20 组分 F) 由添加剂组成，所述添加剂以占总组分 A) 和 B)，及若存在，C)、D)、E) 和 F) 的 0-50 重量%，优选 0.1-45 重量% 且特别优选 0.2-30 重量% 的比例存在于新型热塑性模塑组合物中。

- 组分 F) 包括润滑剂或脱模剂、蜡、颜料、染料、阻燃剂、抗氧化剂、抵抗光和热作用的稳定剂、为了在模制品上获得消光表面的消光剂、抗滴淌剂、纤维及粉状填料、纤维及粉状增强剂、抗静电剂和其它添加剂，  
25 例如在 Gachter 和 Muller 编著的《塑料添加剂手册》，第 4 版，Hanser 出版社，Munich, 1966 中所述，或它们的混合物。下面给出一些实例。

适宜的润滑剂和脱模剂的实例为硬脂酸、硬脂醇、硬脂酸的酯或酰胺、硅油、褐煤蜡和聚乙烯型-及聚丙烯型润滑剂。

- 30 颜料的实例为二氧化钛、酞菁、群青蓝、氧化铁和碳黑，以及全部种类的有机颜料。

基于本发明的目的，染料为可用于进行聚合物的透明、半透明或不透明着色的全部染料，特别是适于着色苯乙烯共聚物的染料。这类染料

是本领域技术人员已知的。

阻燃剂的实例为本领域技术人员已知的含卤素或含磷化合物，氢氧化镁和其它常规化合物或它们的混合物。红磷也是适宜的。

5 特别适宜的抗氧化剂为空间位阻的单-或多核酚抗氧化剂，其可以多种方式被取代并且也可通过取代基桥连。这些化合物不仅包括单体型的而且包括低聚物型的化合物，可由一个以上的基本酚单元构成。氢醌及氢醌系取代化合物也是适宜的，它们是基于生育酚及其衍生物的抗氧化剂。也可使用不同抗氧化剂的混合物。原则上可以使用任何市售或适合苯乙烯共聚物的化合物，例如 Topanol<sup>®</sup>或 Inganox<sup>®</sup>。

10 与上述例举的酚抗氧化剂并列可以使用复合稳定剂，特别是含磷或含硫的复合稳定剂。这种含磷或含硫的复合稳定剂是本领域技术人员已知的且有市售。

15 适宜的抵抗光作用的稳定剂的实例为各种取代的间苯二酚、水杨酸盐、苯并三唑、二苯甲酮和 HALS（受阻胺光稳定剂），有市售，例如 Tinuvin<sup>®</sup>。

可能的消光剂或者为无机材料，如滑石粉、玻璃珠或金属碳酸盐（如 MgCO<sub>3</sub> 和 CaCO<sub>3</sub>），或者为聚合物颗粒，特别是基于例如甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯化合物、丙烯腈或其混合物的直径 d<sub>50</sub>（重均）在 1 μm 以上的球形颗粒。也可以使用包括共聚的酸和/或碱单体的聚合物。

20 适宜的抗滴淌剂的实例为聚四氟乙烯（Teflon<sup>®</sup>）聚合物和超高分子量的聚苯乙烯（分子量 M<sub>w</sub> 超过 2,000,000）。

25 纤维和/或颗粒填料的实例为碳纤维或玻璃织物、玻璃纤维板或玻璃纤维粗纱形式的玻璃纤维、切断的玻璃丝或玻璃珠、和硅灰石，特别优选玻璃纤维。如果使用玻璃纤维，它们可以带有胶和偶联剂以得到与共混组分更好的相容性。玻璃纤维可以短玻璃纤维的形式或连续纤维（粗纱）的形式引入。

适宜的颗粒填料为碳黑、无定形的硅酸、碳酸镁（白垩）、粉末状石英、云母、云母、斑脱土、滑石粉、长石或特别是硅酸钙如硅灰石和高岭土。

30 适宜的抗静电剂的实例为胺衍生物，如 N,N-二(羟基烷基)烷基胺或亚烷基胺，聚乙二醇酯，环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物（特别是环氧乙烷段和环氧丙烷段的二嵌段或三嵌段共聚物），甘油单-或二硬脂酸酯，

及其混合物。

每种情况下各添加剂以常规量使用，因此有关于此的进一步细节无需细言。

关于制备热塑性模塑组合物的细节如下：

- 5 具有双峰值粒度分布的接枝聚合物是通过乳液聚合制备的，如上面在组分 A) 中所述。如上述，采取适当的方法以获得双峰值粒度分布，优选如所述通过加入具有附聚作用的聚丙烯酸酯分散体来（部分）附聚聚合物颗粒。也可以使用本领域技术人员熟悉的其它方法替代该方法，或与（部分）附聚作用联用以得到双峰值粒度分布。
- 10 所得接枝聚合物 A) 的分散体可直接与组分 B) - F) 混合或者在此之前进行后处理。后一步骤是优选的。

用本身已知的方法对接枝聚合物 A) 的分散体进行后处理。通常首先将接枝聚合物 A) 从分散体中沉淀出来，例如通过加入可引起沉淀的酸（如乙酸、盐酸或硫酸）或盐溶液（如氯化钙、硫酸镁或明矾），或者通过  
15 冷冻（冷冻凝结）。由高剪切力引起的沉淀，即已知的剪切沉淀也是可以的；此处高剪切力是通过例如转子/定子体系或压迫分散体经过窄缝而产生的。可以常规方法如过筛、过滤、倾析或离心方法除去水相。初步除去分散水得到被水湿润且残余水含量最多占 A) 60 重量% 的接枝聚合物 A)，其中残余的水可例如从外部附着在接枝聚合物上或包含在其  
20 内。

此后，如果需要，可以已知方法例如通过热空气或使用气流干燥器干燥接枝聚合物。同样可以通过喷雾干燥来对分散体进行后处理。

根据本发明，接枝聚合物 A) 在混合设备中与聚合物 B) 及其它组分 C)、D)、E) 和/或 F)（若存在）混合得到基本熔融的聚合物混合物。

- 25 “基本熔融”是指除主要的熔融（软化）成分外，聚合物混合物可包含一定比例的固体成分，例如未熔融的填料和增强材料，如玻璃纤维、金属薄片甚或是未熔融的颜料、染料等。“熔融”是指聚合物混合物至少在一定程度上可流动，即至少在一定程度上被软化具有塑性性能。

所用混合设备是本领域技术人员已知的。组分 A) 和 B)，及若存在，  
30 C)、D)、E) 和 F) 可通过例如挤塑、捏合或将它们一起辊炼进行混合，如果需要可先将组分 A) - F) 从聚合所得的溶液或从水分散体中分离出来。

如果一种或多种组分是以水分散体或水溶液或非水溶液形式引入

的，则通过脱气装置从混合设备（优选挤出机）中除去水或溶剂。

用于该新方法的混合设备实例为带有或不带挤料柱塞的非连续运行加热密炼机、连续运行的捏合机如连续密炼机、带有轴向振动螺杆的螺杆配混机、班布里混炼机、以及挤出机、辊炼机、辊可被加热的混炼辊和压延机。

5 优选使用挤出机作为混合设备。例如单或双螺杆挤出机特别适于挤出熔体。双螺杆挤出机是优选的。

10 在有些情况下，在混合过程中由混合设备引入的机械能足以使混合物熔融，因此不必加热混合设备。但是，混合设备通常要加热。温度依赖于组分 A) 和 B)，及若存在，C)、D)、E) 和 F) 的化学和物理性质，并且应该选择为可产生基本熔融状态的聚合物混合物的温度。另一方面，为了避免聚合物混合物热分解，温度不应过高。但是引入的机械能甚至足以需要实际冷却混合设备。混合设备通常在 150 - 300℃，优选 180 - 300℃ 运行。

15 在一个优选的实施方案中，在挤出机中将接枝聚合物 A) 与聚合物 B) 及其它组分 C)、D)、E) 和/或 F) (若存在) 混合，接枝聚合物 A) 的分散体是在未事先除去分散水的情况下计量加入到挤出机中的。水通常在挤出机的长度内通过适当的排出系统除去。排出系统实例为带有挡料螺旋装置（防止聚合物混合物排出）的排气孔。

20 在另一个也是优选的实施方案中，在挤出机中将接枝聚合物 A) 与聚合物 B) 及其它组分 C)、D)、E) 和/或 F) (若存在) 混合，接枝聚合物 A) 事先已通过例如过筛、过滤、倾析或离心与分散水分离。事先除去分散水得到被水湿润且残余水含量最多占 A) 60 重量% 的接枝聚合物 A)，其中残余的水可例如从外部附着在接枝聚合物上或包含在其内。随后如上述可将存在的残余水通过挤出机中的排出系统以水蒸气除去。

25 但是在一个特别优选的实施方案中，挤出机中的残余水不是作为水蒸气单独排出的；取而代之的是部分残余水在挤出机中机械排出并以液相离开挤出机。将聚合物 B) 及组分 C)、D)、E) 和/或 F) (若存在) 加入同一个挤出机中，因此加工过程中挤出的产物即为最终的模塑组合物。现将该方法（挤压法）作如下更详细说明：

30 对于该方法，事先例如通过过筛、挤压、过滤、倾析、沉积或离心、或通过涉及加热的干燥将接枝聚合物与分散水在一定程度上分离。然后

将已以这种方法除去部分水且最多含有 60 重量%残余水的接枝聚合物计量加入到挤出机中。

- 5 计量加入的材料通过靠着起障碍作用并一般位于“挤压区”末端的阻滞元件的螺杆传送。该限制流动区产生将水挤出（“挤压出”）接枝聚合物的压力。依橡胶的流变行为，通过改变螺杆元件、捏合元件或其它阻滞元件的排列可产生不同的压力。原则上任何市售的用于在所述设备中产生压力的元件都是适宜的。

可能的阻滞元件的实例为

- 推动、传输的螺杆元件
- 10 - 带有与传输方向相反螺距的螺杆元件，包括带有与传输方向相反的大螺距（螺距大于螺杆直径）传输螺纹的螺杆元件（称作 LGS 元件）
- 带有不同宽度的非传输捏合盘的捏合块
- 带有反向传输螺距的捏合块
- 带有传输螺距的捏合块
- 15 - 配置的机筒盘、偏心盘和块
- 中枢阻滞盘（限流片）
- 机械调节的限流器（滑动机筒、径向限流器、中心限流器）。

两个或多个阻滞元件可彼此联合使用。也可以通过调节各阻滞元件的长度和强度来使限流区的阻滞作用适应各个接枝橡胶。

- 20 在所述挤压区，一般将位于限流区前（第一个阻滞元件前）的螺杆元件构造成常规的传输螺杆。在优选的实施方案中，使用朝向限流区螺距增大，即变陡的传输螺杆。这一设计较慢地产生压力，称作过渡区，这对从某些橡胶中除去水是有利的。

- 25 在另一个优选的实施方案中，压力是在没有先前过渡区的条件下产生的，也就是说在限流区之前刚产生和/或在限流区产生（即传输螺杆在挤压区具有恒定的螺距）。

在挤压区，优选如果挤出机所有的设计参数和运行参数是经过平衡的，那么尽管弹性体材料是以选择的螺杆转动速率被传输和挤压，材料也没有或只是较小程度地被塑化或部分熔化，并且是不完全熔化。

- 30 挤出机的挤压区优选包括带有与传输方向相反螺距的螺杆元件和/或适当的捏合块以产生压力。

在挤压区从接枝聚合物中挤压出去的水是以液相而非蒸汽离开挤出

机的。在不太优选的实施方案中，在此区域排出的水最多 20 重量%是以蒸汽排出的。

5 挤压区配有一个或多个排水孔，它们通常是在大气压下。“在大气压下”意味着水是在大气压下从排水孔排出的。排水孔优选位于挤出机的上侧，但位于侧面或朝下的布置也是可以的。然而优选排水孔配有防止被传输接枝聚合物 A) 排出的装置。挡料螺旋装置在此用途中是特别优选的。

10 排水孔是以本身已知的方式设计的。优选使用其尺寸经过挑选以使之不被挤出机中的物料堵塞的排水孔。机筒上的切口或塑孔特别优选用作排水孔。

在一个特别优选的实施方案中，排水孔不是 Seiher 罩或类似的快速堵塞元件如筛子。如上述，Seiher 罩实际上是易堵塞的。

15 与阻滞元件联用的排水孔通常位于距离阻滞元件上游或在一个以上阻滞元件情况下距离第一个阻滞元件上游至少一个螺杆直径  $D_{\text{螺杆}}$ ，优选 1-4 个  $D_{\text{螺杆}}$  且非常特别优选 1-2 个  $D_{\text{螺杆}}$  的位置。对于本发明，该距离为排水孔中心至第一个阻滞元件起点的路径长度。

排出的水温一般为 20-95℃ 且优选 25-70℃，是在出料孔处测量的。在第一个挤压区，依赖于弹性体组分和初始存在的残余水，通常排出 10-90 重量%，优选 20-80 重量% 初始存在的残余水。

20 在一个优选的实施方案中，在进料区和挤压区不加热挤出机。在一个实施方案中，挤出机在这些特定区要冷却。

将部分脱水的接枝聚合物 A) 经限流区传输进入挤出机的下一个区域。

25 在优选用于制备某些冲击改性的热塑性塑料的实施方案中，在上述第一个挤压区之后是第二个挤压区，也是由传输区和起障碍作用的限流区组成的。关于第一挤压区的上述细节，特别是关于排水孔距下游限流区的距离，基本适用于第二挤压区。

30 挤压出的水一般是从所有存在的排水孔中排出挤压机的。但是依赖于弹性体组分及其残余水含量，也可以将已挤压出来的水只从一个或几个存在的排水孔中排出，而其它的排水孔是“干”的，即不流出或基本不流出水。未曾证明这是完全不利的。

未被挤出（挤压出）而机械排出的残余水部分可通过挤出机中的

排出系统以通常的方法作为蒸汽排出。

若能在挤出机中以液态水的形式挤压出至少 30 重量%的残余水(残余水例如可从外部附着在接枝聚合物 A)上和/或包含在其中)是优选的。一般 30-90 重量%的残余水是以液态通过挤压排出的,而 10-70 重量%是作为蒸汽通过排出系统排出的。

在所述的挤压方法中,聚合物 B)及可能存在的聚合物 C)、D)和/或 E)是以聚合物熔体的形式加入的。聚合物熔体可通过挤出机或技术上更简单的传输设备如熔体系或计量进料螺杆加入。

聚合物熔体 B)在挤压区之后加入到挤出机中。将已经过挤压过程但尚未熔融的接枝聚合物 A)和聚合物熔体 B)的混合物熔融并在包括混合、捏合和/或其它塑化元件的下游区均质化。

关于挤压过程更详细的细节见例如 WO-A 98/13412。

如果用挤出机作为组分 A)和 B)及可能存在的 C)、D)、E)和 F)的混合设备,则如通常所知,挤出机的不同区域可分别被加热或冷却以沿着螺杆轴建立一个理想的温度分布曲线。本领域技术人员对挤出机各区域一般可具有不同长度这一事实也是熟知的。

在具体情况下为各区域挑选的温度和长度依组分 A)和 B)及可能存在的 C)、D)、E)和 F)(若存在)的化学和物理性能及其混合比例而变化。这也适用于螺杆转动速率,该速率可在很宽范围内变化。提到挤出机螺杆在 100-350  $\text{min}^{-1}$  范围内的转动速率仅是举例而矣。

根据本发明,让在混合设备中由组分 A)和 B)及可能存在的 C)、D)、E)和 F)制备的基本熔融的聚合物混合物经历快速冷却。

快速冷却通常是通过使基本熔融的聚合物混合物(下面简称为“聚合物熔体”)与冷介质或表面接触。

“冷”用来表示当发生接触时远低于聚合物熔体温度足以使聚合物熔体快速冷却的温度。因此“冷”并不总意味着是冷的。例如,可用预先加热到例如 30-90 $^{\circ}\text{C}$ 的水使 200 $^{\circ}\text{C}$ 的聚合物熔体快速冷却。决定因素在于聚合物熔体温度与冷介质或表面温度的差别足以快速冷却熔体。

“快速”意味着在 0-10 秒,优选 0-5 秒且特别优选 0-3 秒内聚合物熔体由熔融态转化为固态并被冷却。

优选冷介质快速冷却聚合物熔体。这类介质可以是气体或液体。

冷的气态介质(下面称作冷却气)的实例为冷却或未冷却的空气或

者，特别是对易氧化的聚合物熔体，诸如二氧化碳、氮气或稀有气体之类的气体。空气或氮气优选用作冷却气。一般将冷却气吹到从混合设备中排出的聚合物熔体上。

冷的液态介质（下面称作“冷却液”）可以是有机或无机冷却液。

- 5 适宜的有机冷却液的实例为不与待冷却的聚合物熔体发生化学或物理相互作用（例如溶胀、溶剂侵蚀等），即对聚合物熔体呈化学和物理惰性的油类和其它高沸点液态有机材料。

优选使用无机冷却液，特别是水溶液和水。特别优选水，水可以是冷却的（冰点至室温）、未冷却的或加热的（室温至沸点）。

- 10 一般将冷却液喷在排出的聚合物熔体上；或者从混合设备中排出的聚合物熔体直接进入冷却液浴。也可以以大股液流的形式（淹没）将冷却液施用在排出的聚合物熔体上。

- 当所用混合设备是生产片材的设备（例如辊炼机、混炼辊和压延机）时用冷却液喷聚合物熔体是特别有利的。以薄膜形式排出的聚合物熔体被喷上冷却液后固化得到片材。

特别优选直接将聚合物熔体从混合设备排入冷却液浴中，非常特别优选排入水浴中。

- 也可以，并且在某些情况下优选通过使从混合设备中排出的聚合物熔体与冷玻璃接触，例如通过向其上吹热空气或惰性气体如氮气而首先只将其稍微冷却。这只是固化了熔体的外表面，而聚合物内部仍保持熔融。真正的快速冷却随后通过使表面已预先固化的熔体与诸如水之类的冷却液接触而进行，于是熔体内部也固化为坚硬的。

从挤出机模头排出的聚合物熔体的挤出物可以经，例如，向其上吹空气先浅固化，然后将其送入水浴进行真正的快速固化。

- 25 已通过快速冷却硬化的聚合物熔体可以本领域技术人员已知的方式进行进一步加工。固化的聚合物一般通过研磨、切割、造粒或其它方法粉碎。

- 在特别优选的实施方案中，快速冷却和粉碎是由水下造粒过程实现的。在水下造粒过程中，聚合物熔体通过其中孔（喷嘴）优选是圆的且以环形排列的模板从混合设备中排出。将模板置于水下（或另一种冷却液下）或用水（或另一种冷却液）喷模板，这可在惰性气体下进行。紧接着模板之后在其外侧有切割装置，优选为旋转刀具，当聚合物排出时

该装置将其切割。由此聚合物由旋转刀具切割在水（或另一种冷却液）中快速冷却，一般固化得到珠状，一定程度上是圆的粒料。

但是环形之外的孔排列和圆形之外的孔形状在模板中也是常见的。

5 在另一个实施方案中，使用称作水下挤出物造粒的方法。为此，将熔体作为挤出物从模板中排出并立即由水流或冷却剂流润湿且快速冷却，然后通过倾斜的平面将其引入水浴或冷却剂浴，并在冷却后造粒。

10 在非常特别优选的实施方案中，用挤出机作为组分 A) 和 B) 及可能存在的 C)、D)、E) 和 F) 的混合设备，按上述方法进行水下造粒。因此在该实施方案中挤出机的出料口为位于水下（或用水喷）且带有切割装置，特别是旋转刀具的模板。

因此优选包括上述组分 A) 和 B) 及可能存在的 C)、D)、E) 和 F) 并以丁二烯作为共轭二烯 a1) 的热塑性模塑组合物是通过下列步骤获得的：

- 1) 由乳液聚合制备接枝聚合物 A)，得到用水湿润且包含占 A) 最多 60 重量% 残余水的聚合物 A)，
- 15 2) 在挤出机中将用水湿润的接枝聚合物 A) 与其它组分 B) - F) 混合得到基本熔融的聚合物混合物，并且通过在挤出机中内建的压力将湿润的接枝聚合物 A) 的残余水以液态水形式挤压出至少 30 重量%，
- 3) 通过水下造粒方法快速冷却基本熔融的聚合物混合物。

20 新型模塑组合物可通过加工热塑性塑料的已知方法进行加工，即例如通过挤塑、注塑、压延、吹塑、压塑或烧结加工。

25 新型模塑组合物具有良好的机械性能，特别是良好的韧性和良好的低温韧性以及韧性和劲度之间的平衡关系。其橡胶-玻璃态转化得到了改进。该组合物具有很浅的本体颜色（黄度指数  $YI < 25$ ）及很低的变黄倾向，并且甚至是在经历了长期的加热老化或热处理后也只显示很浅的黄色。而且当该模塑组合物着色时其具有优良的色浓度（低光散射，散射值  $< 4.9$ ）。

#### 实施例

##### 1. 制备接枝聚合物 A)

##### 1.1. 制备接枝基体 a1)

30 于  $65^{\circ}\text{C}$  在叔十二烷基硫醇 (TDM)、311 g  $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$  脂肪酸钾盐、82 g 过硫酸钾、147 g 碳酸氢钠和 58400 g 水存在下聚合 43120 g 表 1 给出的单体混合物得到聚丁二烯乳胶。基于单体混合物的以重量% 为单位的

TDM 的量、以及加入单体和 TDM 的步骤在表 1 或下面的“步骤”中给出。另外，步骤如 EP-A 62901 中第 9 页第 20 行 - 第 10 页第 6 行的实施例 1 所述。转化率为 95% 或更大。乳胶的平均粒度  $d_{50}$  为 80 - 120 nm 且溶胀指数大于 18。由 NMR 测定的  $T_2$  时间为 2.5 - 3.8 ms。固含量为 41 重量%。

5 步骤:

方案 0: 起始进料包括 1 重量% TDM、全量苯乙烯和丙烯酸正丁酯(如果使用了这些共聚单体)及足以使起始进料占单体全部量 16.6 重量% 用量的丁二烯。聚合反应开始后 1 小时开始在 5 小时内计量加入剩余的丁二烯。在聚合开始时一次将 TDM 计量加入。

10 方案 1: 全量苯乙烯和 20 重量% 丁二烯及 20 重量% TDM 构成起始进料。在 5 小时内将剩余的 80 重量% 丁二烯计量加入, 每小时内计量加入 20 重量% 剩余的 TDM。

方案 2: 如方案 0, 但在加入剩余丁二烯的开始、中间和结束阶段将 TDM 分成三等份计量加入。

方案 3: 如方案 0, 但使用 1.2 重量% TDM。

方案 4: 如方案 0, 但在开始加入剩余的丁二烯 10 分钟后另外计量加入 0.5 重量% TDM。

方案 5: 如方案 4, 但起始进料只包括足以使起始进料占单体全部量 12.5 重量% 用量的丁二烯。

方案 6: 如方案 3, 但起始进料只包括足以使起始进料占单体全部量 12.5 重量% 用量的丁二烯。

方案 7: 如方案 3, 但起始进料另外包括 0.2 重量% 的二丙烯酸丁二醇酯。

25 方案 8: 包括粒度  $d_{50}$  为 29 nm 的聚苯乙烯颗粒种乳胶、水、缓冲盐和过硫酸钾的起始进料量(固体含量 33%) 足以使聚苯乙烯含量占接枝基体 a1) 的单体的 1.9 重量%。在 80 分钟内滴加单体混合物。该混合物包括 0.33 重量% TDM 和全量单体苯乙烯及足以使其占单体全部量 16.6 重量% 用量的丁二烯。然后在 6.5 小时内计量加入剩余的丁二烯。分别在 2.5 小时和 6.5 小时后加入 0.33 重量% TDM。

30 为了附聚乳胶, 在 65°C 通过加入 2870 g 96 重量% 丙烯酸乙酯和 4 重量% 甲基丙烯酰胺的分散体(固含量为 10 重量%) 使 35000 g 所得乳胶附聚(部分附聚)。

表1: 接枝基体

实施例	K1	K2	K3	K4	K5a	K5b	K6	K7
单体[重量%]								
● 丁二烯	100	97	95	97	95	95	93	90
● 苯乙烯	0	0	0	3	5	5	7	10
● 丙烯酸正丁酯	0	3	5	0	0	0	0	0
调节剂TDM[重量%] <sup>2)</sup>	1	1	1	1	1	1	1	1
步骤: 方案号	0	0	0	0	1	0	0	0
性能								
● 溶胀指数	32	14	23	12	43	18	21	25
● 凝胶含量 (%)	70	90	76	92	62	81	78	73
● 光散射	82	82	78	78	78	88	85	74

续表1

实施例	K8	K9	K10	K11	K12	K13	K14	K1a
单体[重量%]								
● 丁二烯	93	93	93	93	93	93.1	100	100
● 苯乙烯	7	7	7	7	7	1.9 +51)	0	0
● 丙烯酸正丁酯	0	0	0	0	0	0	0	0
调节剂TDM[重量%]2)	1.2	1 + 0.5	1 + 0.5	1.2	1.2	1	1	1
步骤: 方案号	3	4	5	6	7	8	1	2
性能								
● 溶胀指数	22	31	26	41	32	38	29	3)
● 凝胶含量 (%)	79	66	74	66	74	-	72	-
● 光散射	85	85	86	86	87	-	77	-

- 未测

1)1.9重量%为聚苯乙烯种料(种乳胶形式), 5重量%为单体

2)基于单体的TDM重量%

3)制备了不同的批料并进行进一步加工. 见表5。

### 1.2. 制备接枝物 a2)

将 9300 g 水、130 g  $C_{12}$ - $C_{20}$  脂肪酸钾盐和 17 g 过二硫酸钾加入到附聚的乳胶中。然后接下面方案之一进行制备:

5 接枝方案 1: 在 75℃ 于 4 小时内搅拌加入表 2 给出的 8970 g 接枝单体混合物。

接枝方案 2: 表 2 给出的接枝单体混合物的总量为 8970 g。首先, 在 75℃ 搅拌下加入足以使苯乙烯的量占接枝单体总量 30 重量% 量的苯乙烯。等待 30 分钟后, 在 2 小时内加入剩余苯乙烯和全量丙烯腈或甲基丙烯酸甲酯的单体混合物。

10 接枝方案 3: 如接枝方案 1, 但向单体混合物中加入 0.5 重量% TDM。再反应 2 小时, 以接枝单体为基准的转化率在每种情况下基本是定量的。

15 所得具有双峰值粒度分布的接枝聚合物分散体的平均粒度  $d_{50}$  为 150 - 350 nm 而  $d_{90}$  为 400 - 600 nm。粒度分布在 50 至小于 150 nm 范围内存在第一个最大峰而在 200 - 600 nm 范围内存在第二个最大峰。较小的接枝聚合物颗粒 (50 至小于 150 nm 范围内的第一最大峰) 的密度为 0.90 - 0.93 g/cm<sup>3</sup>, 而大颗粒 (200 - 600 nm 范围内的第二最大峰) 的密度为 0.96 - 0.98 g/cm<sup>3</sup>。

20 将所得分散体与抗氧化剂的水分散体混合并随后通过加入硫酸镁溶液凝结。将凝结橡胶从分散水中离心出来并用水洗, 得到含有约 30 重量% 附着或包含残余水的橡胶。

表2: 接枝及最终接枝聚合物A)

组分	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
实施例中的接枝基体	K1	K1	K1	K1	K1	K4	K5a	K1a	K5b	K6
单体[重量%]										
● 苯乙烯	83	80	78	75	70	80	80	80	80	80
● 丙烯腈	17	20	22	25	30	20	20	20	20	20
● 甲基丙烯酸甲酯	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
接枝方案号	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
接枝聚合物性能										
● 黄度指数YI	9.0	9.3	-	-	19.9	13.6	15.7	-	-	-
● 溶胀指数	-	-	-	-	-	-	-	1)	8	8
● 凝胶含量 (%)	-	-	-	-	-	-	-	1)	89	89

续表 2

组分	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19	A20
实施例中的接枝基体	K8	K9	K10	K11	K12	K13	K3	K14	K14	K14
单体[重量%]										
● 苯乙烯	86	80	80	80	80	80	86	80	84,6	72
● 丙烯腈	14	20	20	20	20	20	14	20	15,4	0
● 甲基丙烯酸甲酯	0	0	0	0	0	0	0	0	0	28
接枝方案号	2	1	1	1	1	3	2	1	2	2
接枝聚合物性能										
● 黄度指数YI	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
● 溶胀指数	10	11	8	10	10	14	14	11	12	16
● 凝胶含量 (%)	87	83	88	84	85	74	89	86	84	81

- 未测  
 1)使用接枝基体K1a的不同批料, 见表5.

## 2. 制备聚合物 B)、C)、D)和 E)

通过连续溶液聚合制备热塑性聚合物 B) - E), 如 R. Vieweg 和 G. Daumiller 编著的 *Kunststoffhandbuch*, 第 V 卷, “聚苯乙烯”, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1969, 122 - 124 页中所述。表 3 给出了配方和性能。

表 3: 组分 B) - D)

组分	B1	B2	B3	C1	C2	D1
单体 [重量%]						
苯乙烯	75	75	0	75	75	67
$\alpha$ -甲基苯乙烯	0	0	70	0	0	0
丙烯腈	25	25	30	25	25	33
粘数 VN [ ml/g ]	67	80	80	80	100	60

组分 E1 为 63 重量% 苯乙烯、13 重量% 丙烯腈和 25 重量% N-苯基马来酰亚胺的共聚物, 其维卡 B 软化点为 144°C。

10 组分 E2 为 59 重量% 苯乙烯、41 重量% N-苯基马来酰亚胺的共聚物。

## 3. 制备组分 F)

### 组分 F1

在捏合机中, 在 240°C 彻底混合 60 重量% 由二氧化钛制成的颜料和 40 重量% 组分 B2, 冷却后出料并造粒。

## 15 4. 制备共混物

### 4.1. 接枝橡胶 A) 预先干燥后进行共混, 实施例 1 和 2

20 在真空下使用热空气干燥包含残余水的接枝橡胶 A) 并在 Werner 和 Pfleiderer ZSK 30 挤出机中于 250°C 以 250 min<sup>-1</sup> 将其与其它组分 B) - F) 彻底混合, 生产量为 10 kg/h。挤出模塑组合物并通过将熔融聚合物混合物引入 30°C 的水浴使其经历快速冷却。将硬化的模塑组合物造粒。

### 4.2. 接枝橡胶 A) 未经预先干燥进行共混, 实施例 3 - 35c

25 将包含残余水的接枝橡胶 A) 计量加入 Werner 和 Pfleiderer ZSK 挤出机中, 在该挤出机中两个传输螺杆的前部分带有产生压力的阻滞元件。相当一部分残余水是以这种方式被机械挤压出去的并从排水孔以液态形式离开挤出机。其它组分 B) - F) 以熔体形式加入到挤出机下游限流

区之后，并与脱水组分 A) 彻底混合。仍然存在的残余水通过位于挤出机后部的排气孔以蒸汽排出。挤出机以  $250 \text{ min}^{-1}$  的旋转速度运行且生产量为  $80 \text{ kg/h}$  或  $250 \text{ kg/h}$ ，所用挤出机螺杆的直径是经过适当选择的。

挤出模塑组合物并使熔融聚合物混合物经历快速冷却。在实施例 7 - 28 中，快速冷却是通过使用 GALA 的水下造粒机以水下造粒方法进行的：挤出机模板位于水温为  $60^\circ\text{C}$  的水下。以熔融挤出物排入水浴的聚合物被正好位于模板外侧的旋转刀具切割。得到珠状聚合物粒料。

在实施例 3-6 和 29-35c 中，快速冷却按如下所述进行：将挤出机模板置于  $30^\circ\text{C}$  的水浴附近。从模板中排出的熔融挤出物短暂地经过空气并随后直接进入水浴，在此进行快速冷却。将冷却的挤出物在常规造粒机中造粒。

所用组分及其组成含量见表 4-7。

#### 5. 所进行的测试

接枝基体的溶胀指数：通过蒸走水由接枝基体的水分散体制备薄膜。将  $0.2 \text{ g}$  该薄膜与  $50 \text{ g}$  甲苯混合，24 小时后从溶胀的样品中抽滤掉甲苯，将样品称重。将样品在  $110^\circ\text{C}$  真空下干燥 16 小时后再次称重。按下式计算：

$$\text{溶胀指数 } QI = \frac{\text{抽滤除去溶剂后溶胀样品的重量}}{\text{真空干燥后样品的重量}}$$

$$\text{凝胶含量} = \frac{\text{真空干燥后样品的重量}}{\text{溶胀前样品的初始重量}} \times 100\%$$

#### 橡胶乳剂的粒度：

给出的平均粒度  $d$  是重均粒度，是通过 W. Scholtan 和 H. Lange, Kolloid-Z. und Z. -Polymere 250 (1972) 782-796 页中的方法用超离心分析技术测定的。超离心测量方法给出样品颗粒直径的积分质量分布。由此可以推论出直径等于或小于特定尺寸的颗粒的重量百分比。

$d_{10}$  为这样的颗粒直径：全部颗粒中 10 重量% 的颗粒直径小于该直径而 90 重量% 大于该直径。反之适用于  $d_{90}$ ：全部颗粒中 90 重量% 的

颗粒直径小于  $d_{90}$  而 10 重量% 大于  $d_{90}$ 。重均颗粒直径  $d_{50}$  和体均颗粒直径  $D_{50}$  分别为这样的颗粒直径：全部颗粒中 50 重量% 和 50 体积% 的颗粒直径分别大于该直径而 50 重量% 和 50 体积% 分别小于该直径。 $d_{10}$ 、 $d_{50}$  和  $d_{90}$  描述了粒度分布宽度  $Q$ ，其中  $Q = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ 。 $Q$  越小，分布越窄。

$T_2$  时间： $T_2$  时间是通过测定脱水样品转化成的薄膜的 NMR 弛豫来测定的。为此，将样品在空气中干燥过夜，在真空下于  $60^\circ\text{C}$  干燥 3 小时，并使用 Bruker 微型光谱仪 (minispec) 在  $80^\circ\text{C}$  进行研究。

黄度指数 YI：黄度指数 YI 是根据 DIN 5033，使用标准光源 D 65 和  $10^\circ$  标准观察器，通过测定彩色坐标 X、Y、Z，并按下定义式求出的。

$$YI = (131.48 X - 116.46 Z) / Y$$

粘数 VN：根据 DIN 53726 以浓度为 0.5 重量% 的聚合物在二甲基甲酰胺中的溶液测定。

熔融指数 MVR：根据 DIN 53735/30 在熔融温度为  $220^\circ\text{C}$  和载荷分别为 10 kg 和 21.6 kg 时测定。

为了测定下面的机械和光泽值，由粒料注塑下列试验样品：标准小样品（见 DIN 53453）、哑铃形样品、直径为 60 mm 厚度为 2 mm 的圆盘和 2 mm 厚矩形样品。每种情况下，除非另外指明，熔融温度皆为  $250^\circ\text{C}$  且模温为  $60^\circ\text{C}$ 。

光泽：根据 ISO 2813 在  $40 \times 60 \text{ mm}$  的矩形样品上以  $45^\circ$  入射角使用 Byk Microgloss 测量仪测定。

$a_k$ ：卡毕缺口冲击强度  $a_k$  是根据 ISO 179-2/1eA (S) 在  $23^\circ\text{C}$ 、 $10^\circ\text{C}$  和  $-30^\circ\text{C}$  通过挠曲冲击试验在标准小样品上测定的。

$a_n$ ：卡毕冲击强度  $a_n$  是根据 ISO 179-2/1fU 于  $-30^\circ\text{C}$  在标准小样品上测定的。

维卡软化点：维卡软化点是根据 ISO 306/B 使用 50 N 载荷和 50 K/h 加热速率在小压制板上测定的。

$a_D$ ：穿透能  $a_D$  是根据 ISO 6603-2 在圆盘或  $40 \times 40 \text{ mm}$  的矩形样品上通过 Plastechon 试验在  $-30^\circ\text{C}$  和  $23^\circ\text{C}$  测定的，样品是在熔融温度  $220^\circ\text{C}$ 、 $250^\circ\text{C}$  和  $280^\circ\text{C}$  下生产的。

拉伸强度、极限拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量：这些值是根据 ISO 527 在哑铃形样品上于  $23^\circ\text{C}$  测定的。

光散射和吸收：在 240℃ 熔融温度和 80℃ 模温由粒料注塑成小的无光泽台阶样品，较薄的台阶为 1 mm 厚而较厚的台阶为 2 mm 厚。为了测定散射和吸收，使用 Hunter Ultrascan VIS 分光光度计以白黑两种背景在台阶样品上进行测试。由这些测量结果，使用 BCS 彩色测量体系，

5 在 400 - 700 nm 波长范围内计算特性吸收和散射。

#### 6. 测试结果

测试结果在表 4-7 中给出。表 4 和 6 包括各种组分 A 和各种组分 B 的共混物。表 5 包括组分 A8 与各种组分 B 的共混物。

表 7 包括本发明的共混物以及作为比较的具有相同橡胶含量的非本

10 发明模塑组合物。

表4: 共混物及测试结果, 各组分的用量皆为重量份

实施例	1	2	3	4	5	6
组分A	31 A1	32 A2	33 A1	33 A2	33 A3	30 A4
组分B	69 B2	68 B1	67 B2	67 B2	67 B2	70 B2
黄度指数YI	19.7	20.5	23.8	24.1	24.2	25.3
光泽度 (%)	74	73	73	73	72	72
$a_K(23^\circ\text{C})$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	24	21	23	24	25	21
$a_K(-30^\circ\text{C})$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	10	9	11	12	12	12
$a_n(-30^\circ\text{C})$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	-	-	180	180	164	155
维卡温度 (°C)	98	98	99	99	100	101
MVR 220/10 <sup>2</sup> ) [ml/10 min]	12	11	5	5	5	5
$a_D(220^\circ\text{C}/23^\circ\text{C})^{1)}$ [Nm]	7	7	19	21	20	20
$a_D(220^\circ\text{C}/-40^\circ\text{C})^{1)}$ [Nm]	2	1	8	8	6	3
$a_D(250^\circ\text{C}/23^\circ\text{C})^{1)}$ [Nm]	14	7	22	22	23	20
$a_D(250^\circ\text{C}/-40^\circ\text{C})^{1)}$ [Nm]	5	3	13	15	16	15
$a_D(280^\circ\text{C}/23^\circ\text{C})^{1)}$ [Nm]	18	15	20	21	20	21
$a_D(280^\circ\text{C}/-40^\circ\text{C})^{1)}$ [Nm]	8	8	10	7	12	10

续表4

	1	2	3	4	5	6
实施例:						
拉伸强度 (23℃) [MPa]	43	44	45	46	46	47
极限拉伸强度 (23℃) [MPa]	33	35	31	33	34	35
断裂伸长率 (23℃) [%]	8	8	7	7	7	6
弹性模量 (23℃) [MPa]	2170	2200	2140	2120	2130	2170
散射	3.44	3.46	-	-	-	-
吸收率 (%)	0.023	0.021	-	-	-	-

续表4

实例例:	7	8	9	10	11	12	13	14
组分A	28.5 A1	23.5 A1	30 A1	43 A1	30 A6	30 A7	28 A1	26 A1
组分B	71.5 B1	76.5 B1	38 B1 32 B3	57 B2	70 B1	70 B1	72 B2	48 B1 26 B2
组分F							5 F1	
黄度指数YI	19.8	15.5	24.5	20.8	22.3	22.4	-	-
光泽度 (%)	-	-	-	-	-	-	-	-
a <sub>K</sub> (23°C) [kJ/m <sup>2</sup> ]	23	16	26	46	17	8	26	19
a <sub>K</sub> (-30°C) [kJ/m <sup>2</sup> ]	10	8	9	29	7	6	9	8
a <sub>n</sub> (-30°C) [kJ/m <sup>2</sup> ]	120	90	100	160	140	75	120	114
维卡温度 (°C)	97	99	101	93	97	95	-	98
MVR 220/10 <sup>2</sup> [ml/10 min]	19	24	9	4	17	19	10	15
a <sub>D</sub> (220°C/23°C) <sup>1)</sup> [Nm]	16	2	9	19	21	4	-	-
a <sub>D</sub> (220°C/-30°C) <sup>1)</sup> [Nm]	5	-	0.5	11	7	2	-	-
a <sub>D</sub> (250°C/23°C) <sup>1)</sup> [Nm]	20	7	22	23	16	5	-	15
a <sub>D</sub> (250°C/-30°C) <sup>1)</sup> [Nm]	7	8	4	18	8	3	-	5
a <sub>D</sub> (280°C/23°C) <sup>1)</sup> [Nm]	25	20	22	23	21	25	-	8
a <sub>D</sub> (280°C/-30°C) <sup>1)</sup> [Nm]	11	8	8	15	10	9	-	4

续表4

实施例:	7	8	9	10	11	12	13	14
拉伸强度 (23℃) [MPa]	47	51	48	39	50	46	47	48
极限拉伸强度(23℃)[MPa]	40	40	38	28	39	38	40	38
断裂伸长率(23℃) (%)	2.4	2.6	2.9	3.0	2.9	2.8	2.6	2.7
弹性模量 (23℃) [MPa]	2270	2460	2210	1820	2340	2190	2400	2350
散射	3.30	3.15	3.18	3.67	3.14	3.12	-	-
吸收率 (%)	0.023	0.023	0.033	0.029	0.026	0.026	-	-

1)熔融温度/试验温度

2)熔融温度[℃]/载荷[kg]

- 未测

表5：共混物和测试结果，各组分用量皆为重量份

实施例	15	16	17	18	19	20	21
组分A8	25.5	33.0	38.4	49.3	41.0	31.1	40.0
● K1a批料号	1	2	3	4	5	6	7
● K1a批料的溶胀指数	31	36	28	35	27	28	39
● K1a批料的T <sub>2</sub> 时间	3.15	3.53	3.25	3.29	3.26	3.28	-
● A8的溶胀指数[ms]	10.7	11.7	11.0	11.1	10.7	10.6	-
组分B	75.5 B1	67.0 B1	61.6 B1	50.7 B1	59.0 B2	68.9 B2	15.0 B1 45.0 B3
黄度指数YI	18.8	20.1	19.0	21.9	18.4	18.7	27.4
a <sub>K</sub> (250°C/23°C) <sup>1)</sup> [kJ/m <sup>2</sup> ]	13	20	31	34	33	21	37
a <sub>K</sub> (250°C/-30°C) <sup>1)</sup> [kJ/m <sup>2</sup> ]	7	9	12	18	-	-	13
维卡温度[°C]	98	96	94	88	96	100	101
MVR 220/10 <sup>2)</sup> [ml/10 min]	21	16	10	-	3	6	-
MVR 220/21,6 <sup>2)</sup> [ml/10 min]	-	-	-	23	-	-	10
a <sub>D</sub> (250°C/23°C) <sup>1)</sup> [N/m]	7	36	32	40	33	35	29
光散射	3.6	3.7	3.8	-	3.86	3.7	-
吸收率 (%)	0.038	0.041	0.041	-	0.038	0.040	-

1)溶融温度/试验温度

2)溶融温度[°C]/载荷[kg]

- 未测

表6: 共混物和测试结果, 各组分用量皆为重量份

实施例	22	23	24	25	26	27
组分A	28.5 A1	28.5 A10	27.6 A11	27.5 A12	27.3 A13	26.3 A14
组分B	71.5 B2	71.4 B2	72.4 B2	72.5 B2	72.7 B2	73.7 B2
黄度指数YI	23.5	19.6	17.7	22.4	22.6	23.2
a <sub>K</sub> (250°C/230°C) <sup>1)</sup> [kJ/m <sup>2</sup> ]	24	20	21	24	20	23
a <sub>K</sub> (250°C/-30°C) <sup>1)</sup> [kJ/m <sup>2</sup> ]	-	-	-	-	-	-
维卡温度[C]	99	101	99	99	99	100
MVR 220/10 <sup>2)</sup> [ml/10 min]	6	7	6	6	6	7
MVR 220/21,6 <sup>2)</sup> [ml/10 min]	-	-	-	-	-	-
a <sub>D</sub> (250°C/230°C) <sup>1)</sup> [N/m]	38	36	39	33	36	37
光散射	3.06	2.99	2.86	3.03	3.03	3.14
吸收率 (%)	0.047	0.040	0.036	0.045	0.047	0.046

续表6

实施例	28	29	30	31	32	33
组分A	27.0 A15	29.5 A16	27.6 A17	44.0 A18	45.4 A19	42.5 A20
组分B	73.0 B2	70.5 B1	72.4 B1	56.0 B1	54.6 B1	57.5 B1
黄度指数YI	22.8	22.1	22.0	24.6	23.2	19.0
$a_K$ (250°C/23°C) <sup>1)</sup> [kJ/M <sub>2</sub> ]	23	22	22	37	30	11
$a_K$ (250°C/-30°C) <sup>1)</sup> [kJ/m <sup>2</sup> ]	-	-	8	-	-	-
维卡温度[°C]	100	100	96	-	-	-
MVR 220/10 <sup>2)</sup> [ml/10 min]	7	12	12	-	-	-
MVR 220/21,6 <sup>2)</sup> [ml/10 min]	-	-	-	30	27	59
$a_D$ (250°C/23°C) <sup>1)</sup> [N/m]	38	43	22	29	28	25
光散射	2.83	3.15	3.35	-	-	-
吸收率 (%)	0.044	0.049	0.039	-	-	-

1) 熔融温度/试验温度

2) 熔融温度[°C]/载荷[kg]

- 未测

表7: 共混物和测试结果, 各组分的用量皆为重量份

实施例	34	35V ( 对比例 )
组分A	29,9 AB	30,1 A5
组分B	70,1 B1	0
组分D	0	69,9 D1
黄度指数YI	18,1	38,4
$a_k$ (250°C/23°C) <sup>1)</sup> [kJ/m <sup>2</sup> ]	21	17
$a_k$ (250°C/10°C) <sup>1)</sup> [kJ/m <sup>2</sup> ]	19	12
$a_k$ (250°C/-30°C) <sup>1)</sup> [kJ/m <sup>2</sup> ]	8	6
维卡温度[°C]	97	99
MVR 220/10 <sup>2)</sup> [ml/10 min]	18	16
$a_D$ (250°C/23°C) <sup>1)</sup> [N/m]	31	25
光散射	3,6	-
吸收率 (%)	0,036	0,080

1) 熔融温度/试验温度

2) 熔融温度[°C]/载荷[kg]

- 未测

5 这些表显示新型模塑组合物具有很浅的本体颜色 (小于 25 的低黄度指数和小于 0.1% 的吸收率) 并且可以很容易地着色 (低于 4.9 的光散射)。同时新型模塑组合物具有良好的冲击强度, 包括在低温时的 (高的  $a_n$ 、 $a_k$  和  $a_D$  值), 并且其流动性可在很宽范围内调节 (MVI 值)。

10 表 7 给出了具有相同橡胶含量 30+0.1 重量% 的两种模塑组合物的直接比较。实施例 34 的新型模塑组合物包括具有低丙烯腈含量 (根据本发明为 25 重量%) 的 SAN 聚合物 B1 作为基体聚合物。未根据本发明的实施例 35c 的模塑组合物包括含有 33 重量% 丙烯腈的富丙烯腈聚合物 D1 来代替低丙烯腈的 B1。

实施例 34 的新型模塑组合物具有相当低的黄度指数 (取代 38.4 为 18.1) 并且同时具有明显更好的冲击强度 (在 23/10/-30°C 的  $a_k$  为 21/19/8 kJ/m<sup>2</sup> 替代了 17/12/6 kJ/m<sup>2</sup>, 在 23°C 的  $a_D$  为 31 替代了 25N/m)。

15 因此与现有技术的模塑组合物相比, 新型模塑组合物的冲击强度不仅是可比的, 而且是明显更好的。因此本体颜色的降低并没有伴随机械性能的下降。反之, 它们还有改进。