

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08F285/00

[12] 发明专利申请公开说明书

C08L 51/00 C08F212/04

C08F265/04 C08F257/02

[21] 申请号 97199883.3

[43]公开日 1999年12月8日

[11]公开号 CN 1237985A

[22]申请日 97.9.25 [21]申请号 97199883.3

[30]优先权

[32]96.9.25 [33]DE [31]19639360.4

[86]国际申请 PCT/EP97/05274 97.9.25

[87]国际公布 WO98/13403 德 98.4.2

[85]进入国家阶段日期 99.5.19

[71]申请人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 M·菲舍尔

G·E·麦基

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 吴大建

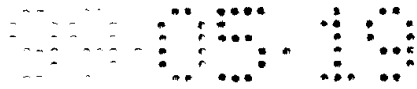
权利要求书 3 页 说明书 37 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 新聚合物组合物及由其形成的具有交联梯度的接枝共聚物和热塑性材料

[57]摘要

本发明涉及一种玻璃化转变温度至少 10℃ 的硬链段 H1, 作为聚合单元, 它含有至少一种聚合的乙烯基芳族单体或作为两种或多种能共聚的单体之一, 和至少一种含有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂和至少一种含有两个或多个相同反应性的官能团的交联剂, 其中在硬链段中至少一种交联剂的浓度是变化的, 本发明还涉及这些链段以及含有这些链段的接枝共聚物的制备方法, 生产这些接枝共聚物和含有这些接枝共聚物的热塑性化合物的方法。还涉及含有或应用至少一种本发明的链段、接枝共聚物和热塑性化合物的模制品、薄膜、纤维和涂层。

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



权 利 要 求 书

1. 一种具有玻璃化转变温度至少为 10 °C 的硬链段 H1，作为聚合单元，它含有至少一种乙烯基芳族单体作为单体或作为两种或多种可彼此共聚的单体之一，和至少一种有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂，和至少一种有两个或多个相同反应性的官能团的交联剂，其中，在硬链段中至少一种交联剂的浓度是变化的。
2. 权利要求 1 的硬链段 H1，其特征在于一个或多个如下特征：
- a) 至少一种含有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂，优选丙烯酸二氢二环戊二烯酯从硬链段 H1 的内部向外部是变化的，但优选是增加，
- b) 玻璃化转变温度为至少 25 °C；
- c) 含有，至少
- H1.1) 50 ~ 99.8% (重量) 的至少一种乙烯基芳族单体；
- H1.2) 0 ~ 49.8% (重量) 的至少一种可与单体 H1.1 共聚的单体；
- H1.3) 0.1 ~ 25% (重量) 的交联剂组分，其包含：
- α) 0.1 ~ 100% (重量) 的丙烯酸二氢二环戊二烯酯和
- β) 0 ~ 99.9% (重量) 的至少一种另外的含有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂，
- α 和 β 的重量百分数之和为 100 %，和
- H1.4) 0.1 ~ 25% (重量) 至少一种含有两个或多个相同反应性的官能团的交联剂，H1.1 至 H1.4 的重量百分数之和为 100 %。
3. 一种制备权利要求 1 或 2 的硬链段 H1 的方法，其特征在于至少一种交联剂的浓度变化是通过至少一种交联剂的配量来达到。
4. 权利要求 3 的方法，其特征在于一种含有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂，优选为丙烯酸二氢二环戊二烯酯的浓度变化是通过至少一种交联剂的配量来达到，其变化优选是增加。
5. 权利要求 3 或 4 的方法，其特征在于该方法是在水相中并有一种或多种乳化剂和引发剂存在下，于 20 ~ 90 °C 下进行乳液聚合来达到。
6. 权利要求 1 ~ 4 中之一的硬链段 H1 作为接枝共聚物的应用。
7. 一种接枝共聚物 P1，以任何的顺序包含

至少一种玻璃化转变温度不高于 10 °C、含有至少一种丙烯酸酯作为单体或作为两种或多种可彼此共聚的单体之一和至少一种交联剂作为共聚单元的柔性链段

至少一种权利要求 1~4 中之一的硬链段 H1。

5 8. 权利要求 7 的接枝共聚物 P1', 其特征在于含有作为接枝基体 P1'.1 的柔性链段和作为接枝层 P1'.2 的硬链段。

9. 权利要求 7 的接枝共聚物 P1'', 其特征在于含有作为接枝基体 P1''.1 的硬链段和作为接枝层 P1''.2 的柔性链段。

10 10. 一种接枝共聚物 P2, 其至少含有权利要求 7~9 中之一的接枝共聚物和另外的玻璃化转变温度不高于 10 °C 的、含有至少一种丙烯酸酯作为单体或作为两种或多种可彼此共聚的单体之一和至少一种交联剂的柔性链段的接枝层 (P2.3)。

11. 权利要求 7~10 中之一的接枝共聚物, 其含有另一种至少由乙烯基芳族单体组成的链段。

15 12. 一种在水相中采用乳液聚合制备权利要求 7~11 中之一的接枝共聚物的方法, 其特征在于, 至少一种交联剂的浓度变化是通过至少一种交联剂的配量来达到的。

13. 至少一种权利要求 7~11 中之一的接枝共聚物在热塑性材料中的应用。

20 14. 一种热塑性材料 (T1), 至少含有:

T1.i) 0.1~95% (重量) 至少一种接枝共聚物 P1 和 P2,

T1.ii) 0~94.9% (重量) 至少一种不同于 T1.i 的接枝共聚物和/或其混合物,

T1.iii) 5~99.9% (重量) 至少一种下述组成的共聚物:

25 T1.iii.1) 50~100% (重量) 至少一种乙烯基芳族单体、丙烯酸 C₁~C₁₈-烷基酯、甲基丙烯酸 C₁~C₁₈-烷基酯或其混合物, 和

T1.iii.2) 0~50% (重量) 丙烯腈、甲基丙烯腈、马来酸酐、N-取代马来酰亚胺或其混合物,

30 其中 T1.iii.1 和 T1.iii.2 的重量百分数之和为 100%,

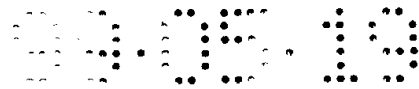
T1.iv) 0~90% (重量) 至少一种聚碳酸酯, 和

T1.v) 0~50% (重量) 添加剂,

其中， T1.i 至 T1.v 之和为 100 %。

15. 一种含有至少一种权利要求 7 ~ 11 中之一的接枝共聚物和/或权利要求 14 的热塑性材料 T1 的模制品、薄膜、纤维或涂层。

16. 权利要求 9 ~ 13 中之一的接枝共聚物和/或权利要求 14 的热塑性材料 T1 的一种在模制品、薄膜、纤维或涂层中的应用。



说明书

新聚合物组合物及其 形成的具有交联梯度的 接枝共聚物和热塑性材料

5

本发明涉及玻璃化转变温度至少为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的硬链段 H1，作为聚合单元，其含有至少一种乙烯基芳族单体作为单体或作为彼此能共聚的两种或多种单体之一，以及至少一种具有两个或多个不同反应性官能团的交联剂，以及至少一种具有相同活性的两个或多个相同反应性官能团的交联剂，其中至少一种交联剂在硬链段中的含量是变化的。

本发明还涉及一种制备这些链段和含有这些链段的接枝共聚物的方法。制备这些接枝共聚物和含有这些接枝共聚物的热塑性材料的方法。本发明还涉及含有或应用至少一种本发明的链段、接枝共聚物和热塑性材料的模制品、薄膜、纤维和涂料。

已知称为“芯-壳”粒子的接枝共聚物，例如，作为塑料如苯乙烯/丙烯腈共聚物、聚氯乙烯 (PVC)、聚甲基丙烯酸甲酯或聚碳酸酯的冲击韧性改良剂。它们可以由两步或多步构成。

接枝基体 - “芯”，可以由弹性体“柔性”链段组成，即，由玻璃化转变温度小于约 $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ 如小于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 者组成，或者由非弹性体硬链段组成，即由玻璃化转变温度大于约 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 如 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上者组成。接枝层 - “壳”可以是硬的或柔性的，或者，在多步接枝共聚物的情况下，可以是硬柔或柔硬交替。

各步玻璃化转变温度在每种情况下均可受所选择的单体的影响，另外还受所加入的一种或多种交联剂的影响。例如：含能够与形成接枝基体或接枝层的单体反应的两个或多个官能基的单体具有交联作用。如果多官能单体的所有官能团均以相同速度反应，那末这些单体仅起交联作用。然而，如果交联剂含有不同活性的官能团，那末未反应的官能团能够起接枝点的作用，例如使接枝层结合到接枝基体上。因此，这类交联剂不仅有交联作用而且还有接枝活性作用。

使用接枝聚合物的效果，例如其影响光学性质、着色性能、气候稳定性、或模塑材料的耐冲击龟裂和应力龟裂腐蚀的程度，取决于其组成



以及其尺寸和结构。

迄今，如果芯材料和壳材料是彼此不相容时，那末就不能制备具有大粒度的具有真实芯-壳-结构的接枝共聚物（例如：由聚苯乙烯芯、第一层壳为聚丙烯酸丁酯、第二层壳为苯乙烯/丙烯腈共聚物所组成者）（参见，例如 H. Okubo, Makromol. Chem.(大分子化学), Macromol. Symp. (大分子化学论文集) 35/36 (1990), 307~325)。高于接枝基体的某一定的粒径（约 100~150 nm 和总粒径从约 200 nm 起），即在这类接枝共聚物中表明，接枝基体和接枝层没有形成确定的芯-壳-结构。该芯被接枝层不完全并基本同心地包围。接枝基体和接枝层为部分混合，或者芯材料部分构成芯-壳-颗粒的外侧相界。这样产生了覆盆子类的结构。此外还公开了一种包含柔性链段和硬链段的共聚物，即聚丙烯酸丁酯和聚苯乙烯，其中柔性链段作为基体存在，硬链段作为周界存在，而没有形成确定的芯-壳-结构。

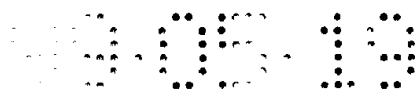
因此迄今已知的具有确定的芯-壳-结构并且其芯和壳材料彼此不相容的接枝共聚物，仅具有小的芯直径或芯直径相对于接枝共聚物总尺寸来说是小的，或者其含有由与接枝层相容的材料形成的接枝基体。

两种聚合物组分的相容性一般意指组分的可混性，或者一种聚合物溶于另一种聚合物组分中的倾向（参见 B. Vollmert, Grundriss der makromolekularen. Chemie (大分子化学概论)，第 IV 卷，第 22 页，E. Vollmert-Verlag 1979）。两种聚合物的溶解性参数差异越小，其相容性就越好。对所有聚合物，这些参数和混合焓不能进行一致性的测定，因此溶解性仅能间接地例如通过扭转振动测定或差热分析（DTA）测定来确定。

可彼此溶混的即相容的聚合物的例子在各种专论中已有详述（例如：（J. Brandrup 和 E. H. Immergut, 聚合物手册（Polymer Handbook）第三版，1989））。

例如，US-A-4 108 946 公开了粒度达 240 nm 的接枝基体，其由苯乙烯/丙烯腈或苯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯的交联单体混合物形成，其提供一种丙烯酸酯的接枝层。并提到以纯聚苯乙烯作为接枝基体是不可取的。

由 DE-A-33 00 526 已知一种接枝共聚物均由直径达 500 nm、优选达 200 nm 的非弹性芯和交联丙烯酸酯的壳组成。优选，主要使用甲基



丙烯酸甲酯作为芯的单体材料。

US-A-3 793 402 也公开了其接枝基体是交联的接枝共聚物。叙述了聚乙烯基苯如二乙烯基 - 或三乙烯基苯作为优选由苯乙烯或取代苯乙烯组成的接枝基体的交联剂,但是没有使用本发明的有优越之处的交联剂组合。

另外, DE-A-22 44 519 公开了均含有基于乙烯基芳族化合物和达 10 % (重量) 的交联单体的接枝基体的接枝共聚物。此外, DE-A-41 32 497 公开了一种接枝共聚物, 其接枝基体主要由乙烯基芳族单体组成的, 并可含有起交联作用又有接枝活性的交联剂。通过该文献所述的方法, 能够得到或者是含有小的芯 (达 150 nm), 或者不具有确定芯 - 壳 - 结构的接枝共聚物。

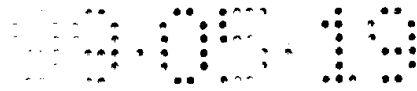
为了得到有冲击韧性的热塑性材料, 将接枝橡胶加到在室温下发脆的形成基体的聚合物中。这类冲击性改良剂的制备方法是早就知道的, 并可见于例如 DE-A-12 60 135、DE-A-23 11 129 和 DE-A-28 26 925 中。如果基体由聚苯乙烯或苯乙烯共聚物组成, 那末能够发现, 接枝共聚物的效用, 就其冲击韧性改进效果而论, 随着接枝共聚物的尺寸增加而增加。当应用小颗粒接枝橡胶时, 同时存在冲击韧性改良材料的韧性在很大程度上取决于加工温度的问题。

正如 DE-A-28 26 925 中所述, 通过将大颗粒橡胶组分与小颗粒橡胶组分 (双模橡胶颗粒) 混合能够得到具有改良的冲击韧性和良好着色性能的材料。如此得到的材料的冲击韧性, 特别是低温冲击韧性常常不足以承受高应力。另外, 不能通过任意加入大颗粒的橡胶量来提高冲击韧性, 因为这样会使着色性能明显恶化。

本发明的目的是提供一种塑料, 特别是热塑性材料, 它特别是在低温下, 例如在 0 °C 以下, 优选与加工温度无关, 具有较好的冲击韧性和耐应力龟裂腐蚀, 特别是具有较好的多轴韧性, 并且较容易着色以及具有较坚固的表面, 而且该表面特性, 特别是能够容易调节光泽和无光泽。

与此相关的本发明的另一个目的是提供能调节粒度和限定相变的接枝共聚物, 伴随限定相变调节小粒子 (< 200 nm) 和大粒子 (≥ 200 nm) 是特别重要的, 而大粒子是特别优选的。

本发明的再一个目的是提供耐气候的、基于丙烯腈/苯乙烯/丙烯酸酯 (ASA) 聚合物的产品, 特别是具有聚苯乙烯 - 共 - 丙烯腈基体者;



除了已知材料的包括耐气候性和耐老化在内的优良性能之外，该产品还具有很好的韧性，同时还有良好的着色性能，并且韧性与加工温度无关。

我们发现，通过在开头限定的硬链段和通过新接枝共聚物和热塑性材料，令人惊异地达到了这些目的。

硬链段以“H”表示。H后的数字依次编号硬链段。这个数字后的编号代表在硬链段中使用的单体或交联剂或交联剂组分。接枝共聚物用“P”表示。接连而来的P后的数字依次编号接枝共聚物。如果在这数字后面有“'”，那末接枝共聚物含有柔性链段作为接枝基体；如果在该数字后面有“””，那末这种方式表示的接枝共聚物含有硬链段作为接枝基体。随后的数字依次把接枝共聚物含有的链段编号。在优选的其中连续链段的次序不是无规的而是固定的本发明接枝共聚物中，数字1代表接枝基体，数字2、3等依次代表顺着接枝基体的接枝层。P后的第三个数字代表链段所包含的单体、交联剂或交联剂组分。

“T”代表新热塑性材料。T后的数字依次把热塑性材料编号。小字母的罗马数字符号代表材料所含有的组分。

优选本发明硬链段H1具有下述一个或更多特征：

a) 至少一种含有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂，优选丙烯酸二氢二环戊二烯酯从硬链段H1的内部向外部是变化的，但优选是增加，

b) 玻璃化转变温度为至少 25 °C；

c) 含有，至少

H1.1) 50 ~ 99.8% (重量) 的至少一种乙烯基芳族单体；

H1.2) 0 ~ 49.8% (重量) 的至少一种可与单体 H1.1 共聚的单体；

H1.3) 0.1 ~ 25% (重量) 的交联剂组分，其包含：

α) 0.1 ~ 100% (重量) 的丙烯酸二氢二环戊二烯酯和

β) 0 ~ 99.9% (重量) 的至少一种另外的含有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂，

α 和 β 的重量百分数之和为 100 %，和

H1.4) 0.1 ~ 25% (重量) 至少一种含有两个或多个相同反应性的官能团的交联剂，H1.1 至 H1.4 的重量百分数之和为 100 %。



玻璃化转变温度至少 10 °C，优选至少 25 °C，的本发明硬链段 H1 含有至少一种乙烯基芳族单体作为单体或者作为可彼此共聚的两种或多种单体之一，和至少一种含有两个或多个活性不同的官能团的交联剂，以及至少一种含有两个或更多个相同反应性的官能团的交联剂，其中至少一种交联剂在硬链段 H1 内的浓度是变化的。在本发明硬链段 H1 的特别优选的实施方案中，优选具有不同反应性的官能团的交联剂的浓度是变化的。然而在另一个本发明的硬链段 H1 的实施方案中，优选具有两个或多个相同反应性的官能团的交联剂是变化的。然而，在本发明硬链段 H1 中具有不同反应性的官能团的交联剂的浓度和具有相同反应性的官能团的交联剂的浓度两者均变化也是可以优选的。

此外，按照本发明特别优选的是至少一种具有两个或更多不同反应性的官能团的交联剂的浓度从硬链段内部向外部增加。伴随至少一种具有两个或更多相同反应性官能团的交联剂的浓度从硬链段 H1 内部向外部减少也是优选的。

硬链段 H1，特别是当其用于接枝共聚物时，优选用作接枝基体时，最好为球形。当硬链段 H1 用作接枝层时，优选其基本上具有似壳的形状。然而，本发明硬链段 H1 基本具有层状，对本发明也是可以优选的。

如果使用本发明硬链段 H1 主要以球状作为接枝基体，那末，优选的是至少一种有两个或更多不同反应性的官能团的交联剂的浓度从基本上是球形的硬链段的内部向外部是增加的。

如果使用本发明硬链段 H1 主要作为层状的或优选壳状的接枝层时，那末，优选的是至少一种有两个或更多不同反应性的官能团的交联剂的浓度从基本上呈壳状的或层状的硬链段的内表面向外表面是增加的。

按照本发明，在加入至少一种有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂期间其加入量是可变的，并且如果使用含有两个或多个相同反应性的官能团的交联剂的话，那末至少一种这样的交联剂的加入量在加入期间可以保持恒定。

按照本发明，优选的是减少和/或增加是单调的，最好是严格单调的。增加和/或减少最好是呈线性的，优选是呈指数的。此外，按照本发明优选的是其增加或减少是阶式的，例如以阶梯形式、或以锯齿的形式、或以具有一个或多个间断性级的形式、或以正弦波函数的形式。此



外，按照本发明，优选的是上述两种或多种上述增加或减少的形式的组合。

5 交联剂在本发明硬链段 H1 中存在的方式，优选地，取决于其计量加入方法。例如：以单调的方式，优选以完全单调的方式，增加交联剂加入量就产生下述硬链段，其中相应交联剂，优选其具有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂的含量从内到外也以单调的方式增加，优选为以完全单调的方式增加。

10 优选本发明硬链段 H1 的玻璃化转变温度为至少 10 °C，优选至少 25 °C，特别优选至少 50 °C；按照本发明特别优选的是硬链段的玻璃化转变温度为 80 ~ 130 °C。

如果硬链段 H1 基本上以球形的或芯形的用作接枝基体，那末本发明硬链段 H1 的平均粒度 (d_{50}) 可以为 40 ~ 2000 nm，优选为 50 ~ 1000 nm，特别优选为 60 ~ 800 nm。在硬链段 H1 基本上以芯形的用作接枝基体的特别优选的实施方案中，所述硬链段的平均粒径 (d_{50}) 为 150 ~ 2000 nm，特别为 250 ~ 1000 nm，更优选为 250 ~ 800 nm。在另一个本发明实施方案中，如果硬链段 H1 基本上以芯形的用作接枝基体，那末其平均粒度 (d_{50}) 为 40 ~ 200 nm，优选为 50 ~ 150 nm，特别优选为 60 ~ 120 nm。

20 所述平均粒度在所有情况下均为粒度的均重，是借助于分析超离心机确定的，按照 E. Scholtan 和 H. Lange, Kolloid-Z (胶体杂志) und Z.-Polymere (聚合物杂志) 250 (1972), 782 ~ 796 所述的方法进行测定。超离心测定所得到的是样品颗粒直径的积分质量分布。从此能够得知具有等于或小于某尺寸的直径的颗粒的重量百分数。平均粒径，也称作积分质量分布的 d_{50} 值，其定义为下述的颗粒直径，即 50 % (重量) 的粒子的直径的小于相应 d_{50} 值的直径。此外，50 % (重量) 的粒子的直径大于 d_{50} 值。

按照本发明，优选的硬链段 H1 含有：

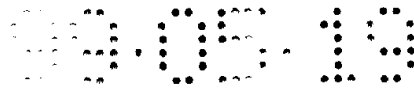
H1.1) 50 ~ 99.8% (重量) 的至少一种芳族单体，

H1.2) 0 ~ 49.8% (重量) 的至少一种可与单体 H1.1 共聚的单体；

30 H1.3) 0.1 ~ 25% (重量) 的交联剂组分，其包含：

α) 0.1 ~ 100% (重量) 的丙烯酸二氢二环戊二烯酯和

β) 0 ~ 99.9% (重量) 的至少一种另外的含有两个或多个



不同反应性的官能团的交联剂，

α 和 β 的重量百分数之和为 100 %， 和

H1.4) 0.1 ~ 25% (重量) 至少一种含有两个或多个相同反应性的官能团的交联剂，其中 H1.3 或 H1.4 所述的交联剂可以以上述方式改变其含量。

5

优选将本发明硬链段 H1 用于接枝共聚物。

在这些接枝共聚物中，本发明的接枝共聚物 P1 是优选的，它依任何需要的次序含有至少一个柔性链段，其玻璃化转变温度不大于 10 °C，并且含有至少一种丙烯酸酯作为单体或者作为可以彼此共聚的两种或多种单体之一，还含有如上所述的至少一种交联剂和一种硬链段 H1。

10

如下所述一般适用于本发明硬链段，并且特别适用于硬链段 H1；反之亦然。

接枝共聚物 P1 的优选实施方案是接枝共聚物 P1'。其含有柔性链段作为接枝基体 P1'.1，和硬链段 H1 作为接枝层 P1'.2，最好在柔性链段中的至少一种交联剂是变化的。

15

接枝共聚物 P1 的特别优选的实施方案是接枝共聚物 P1''，其含有硬链段 H1 作为接枝基体 P1''.1 和柔性链段作为接枝层 P1''.2。

按照本发明优选的另一个实施方案是接枝共聚物 P2。在一个实施方案中，其包含具有任何次序的柔性链段和硬链段的接枝共聚物 P1。

20

在接枝共聚物 P2 的特别优选的实施方案中，优选接枝共聚物 P2' 含有柔性链段 P1'.1 作接枝基体 P2'.1 和硬链段 P1'.2 作为接枝层 P2'.2。

在接枝共聚物 P2 的另一个优选的实施方案中，优选接枝共聚物 P2'' 含有硬链段 P1''.1 作接枝基体 P2''.1 和柔性链段 P1''.2 作接枝层 P2''.2。

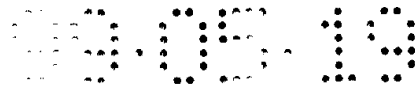
25

另外，本发明接枝共聚物 P2， P2' 和 P2'' 含有另一其形式为具有玻璃化转变温度不大于 10 °C 的柔性链段的接枝层，并且含有至少一种丙烯酸酯作为单体或作为可彼此共聚的两种或更多单体之一以及至少一种交联剂 (P2.3， P2'.3 和 P2''.3)。

按照本发明特别优选的是具有相当于柔性链段 P1'.1 的柔性链段 P2'.1 和相当于硬链段 P1'.2 或 H1 的硬链段 P2'.2 以及上述的另一柔性链段 P2'.3。

30

关于本发明接枝共聚物 P1 和 P2 的下述内容还特别适用于其优选实



施方案 P1' 或 P1'' 和 P2' 或 P2''。

在本发明接枝共聚物 P1 或 P2 中，优选的是，至少在硬链段中，至少一种交联剂的浓度是变化的，如上文关于硬链段 H1 的说明所述。然而，按照本发明同样优选的是在本发明接枝共聚物 P1 和 P2 的除硬链段

5 之外的其他链段中至少一种交联剂的浓度是变化的。

当在本发明接枝共聚物 P1 或 P2 中存在的柔性链段含有至少一种具有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂和至少一种具有两个或多个相同反应性的官能团的交联剂时，这些交联剂的一种或多种的浓度可以是变化的，如对硬链段 H1 所述那样。

10 所以，可以优选的是，在接枝共聚物 P1 的情况下，不仅柔性链段的至少一种交联剂，而且硬链段的至少一种交联剂在其浓度上均是变化的。在接枝共聚物 P2 的情况下，不仅在一种柔性链段中和在该硬链段中的至少一种交联剂是可变化的，而且在两柔性链段和在该硬链段中的至少一种交联剂是可变化的。

15 另外，特别优选的是，在接枝共聚物 P1' 或 P2' 的情况下，至少一种交联剂的浓度不仅在形成接枝基体的柔性链段中而且在形成随后的接枝层的硬链段中是变化的，其中不同交联剂在柔性链段和硬链段中的浓度可以变化。按照本发明优选的是，至少一种具有两个或多个不同反应性的基团的而对柔性链段和对硬链段来说是相同的交联剂浓度增加。按

20 照本发明特别优选的是该交联剂是 DCPA。

硬链段 H1 的本发明优选实施方案，最好含有至少一种乙烯基芳族单体作单体或作为可彼此共聚的二种或多种单体之一以及至少丙烯酸二氢二环戊二烯基酯作为具有两个或多个活性不同的官能团的交联剂，和至少二乙烯基苯作为具有两个或多个活性相同的官能团的交联剂。

25

本发明硬链段 H1 的另一个特别优选的实施方案最好含有至少一种乙烯基芳族单体作为单体或作为彼此可共聚的许多单体之一以及至少丙烯酸二氢二环戊二烯基酯作为具有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂，和至少二丙烯酸丁二醇酯作为具有两个或多个相同反应性的

30 官能团的交联剂。

本发明硬链段 H1 的特别优选的实施方案最好含有至少一种乙烯基芳族单体作为单体或作为两种或多种可彼此共聚的单体之一以及丙烯

酸二氢二环戊二烯基酯、二乙烯基苯和/或二丙烯酸丁二醇酯。

硬链段 H1 最好包含以组分 H1.1 至 H1.4 计为 50 ~ 99.8%、优选含 60 ~ 99%、特别优选含 60 ~ 98% (重量) 的至少一种乙烯基芳族单体 H1.1。

- 5 优选的含有不大于 20 个碳原子的本发明乙烯基芳族单体例如是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或在环上烷基化的苯乙烯如对甲基苯乙烯或对叔丁基苯乙烯，其中苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或对甲基苯乙烯或其混合物是优选使用的，而苯乙烯是特别优选使用的。

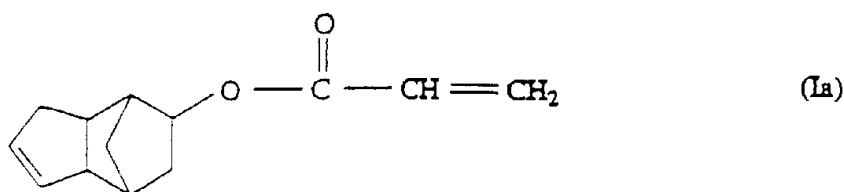
除了单体 H1.1 之外，本发明硬链段 H1 也可以包含例如是可与其共
10 聚的最好是非乙烯基芳族的单体 H1.2。

优选的含有不超过 20 个碳原子的单体 H1.2 例如是丙烯酸正丁酯、
丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙
15 烯酸缩水甘油酯、马来酸酐、丙烯酸叔丁酯或乙烯基甲基醚以及其混合物。按照本发明所优选的单体 H1.2 是丙烯腈、 α -甲基苯乙烯和甲基
20 丙烯酸甲酯，单体 H1.1 的量以组分 H1.1 至 H1.4 计为 0 ~ 49.8%，优选
为 0 ~ 39%、特别优选为 0 ~ 38% (重量)。

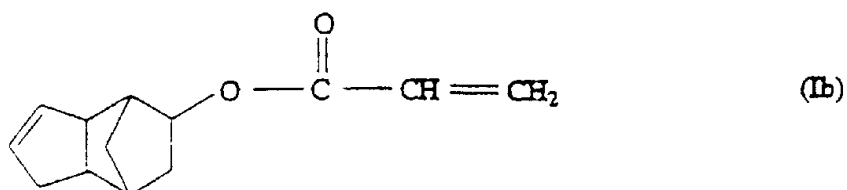
另外硬链段最好含有以组分 H1.1 至 H1.4 计为 0.1 ~ 25%，优选 0.5
~ 10%、特别优选 1 ~ 5% (重量) 的交联剂组分 H1.3。

交联剂组分可以含有式 Ia 和 Ib 的丙烯酸二氢二环戊二烯基酯 (α)

20



25



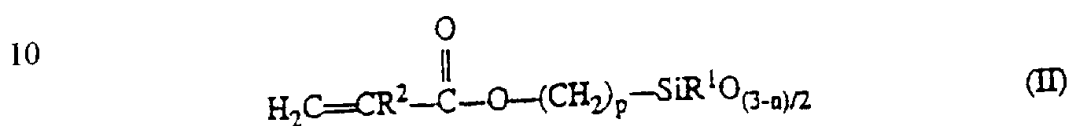
- 30 可以单独或与至少一种有不同反应性的官能团的其他交联剂 (β) 组合使用。

按照本发明，交联剂组分以 α 和 β 计优选由 0.1 ~ 100 %、特别是 25



~100%、特别优选 50~100% (重量) 的 α ，和 0~99.9%、特别是 0~75%、特别优选 0~50% (重量) β 组成。

适宜的交联剂 β 的例子是带有下述基团的烯属不饱和单体，即带有环氧基-、羟基-、羧基-、氨基-或酸酐-基。这些例子包括丙烯酸羟烷基酯或甲基丙烯酸羟烷基酯，如丙烯酸羟 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基酯或甲基丙烯酸羟 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基酯，尤其是丙烯酸羟乙酯或丙烯酸羟正丙酯。优选甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸甲烯丙酯、丙烯酰烷氧基硅烷或甲基丙烯酰烷氧基硅烷，其具有通式 II：



式中： R^1 是 $C_1 \sim C_3$ 烷基或苯基，优选为甲基， R^2 是氢或甲基， n 是整数 0~2，和 p 是整数 1~6，优选 1~4。所优选的例子是：

- 15 β - 甲基丙烯酰氧乙基二甲氧基甲基硅烷，
 γ - 甲基丙烯酰氧 - 正丙基甲氧基二甲基硅烷，
 γ - 甲基丙烯酰氧 - 正丙基甲氧基甲基硅烷，
 γ - 甲基丙烯酰氧 - 正丙基三甲氧基硅烷，
 γ - 甲基丙烯酰氧 - 正丙基二甲氧基甲基硅烷，
 20 γ - 甲基丙烯酰氧 - 正丙基二乙氧基甲基硅烷，
 δ - 甲基丙烯酰氧 - 正丁基二乙氧基甲基硅烷。

交联剂 α 和 β 的优选混合物包括丙烯酸二氢二环戊二烯基酯和丙烯酸羟乙酯；丙烯酸二氢二环戊二烯基酯和甲基丙烯酸烯丙酯；丙烯酸二氢二环戊二烯基酯、丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸烯丙酯；丙烯酸二氢二
 25 环戊二烯基酯、甲基丙烯酸烯丙酯和 β - 甲基丙烯酰氧乙基二甲氧基甲基硅烷；丙烯酸二氢二环戊二烯基酯和 β - 甲基丙烯酰氧乙基二甲氧基甲基硅烷。

优选的本发明硬链段 H1，象 H1.4 一样，含有以组分 H1.1 至 H1.4 计为 0.1~25%、特别是 0.5~10%、特别优选为 1~7% (重量) 的至少
 30 二乙烯基苯作为有两个或更多相同反应性的官能基的交联剂。

另一本发明的硬链段 H1 含有以组分 H1.1 至 H1.4 计为 0.1~25%、优选 0.5~10%、特别优选为 1~7% (重量) 的至少二丙烯酸丁二醇酯



作为有两个或更多相同反应性的官能基的交联剂。

适宜的可以使用的交联剂 H1.4 的例子，除了二乙烯基苯和/或二丙烯酸丁二醇酯之外，还可是二丙烯酸单-、双-、三-或四亚烷基二醇酯，优选二丙烯酸 C₁ ~ C₄ 单亚烷基二醇酯，例如二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸正丙二醇酯、二丙烯酸 1,3 - 正丁二醇酯或二丙烯酸 1,4 - 正丁二醇酯。二甲基丙烯酸单-、双-、三或四亚烷基二醇酯也是适用的，优选二甲基丙烯酸 C₁ ~ C₄ 单亚烷基二醇酯，例如二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸正丙二醇酯、二甲基丙烯酸 1,3 - 正丁二醇酯或二甲基丙烯酸 1,4 - 正丁二醇酯。丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、肌醇或相似的糖醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯也是适用的交联剂 H1.4。另外适宜的交联剂 H1.4 的例子是乙二胺或其他脂族二或多胺的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。马来酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯或邻苯二甲酸二烯丙酯、三丙烯酰胺或三甲基丙烯酰胺、氰尿酸三烯丙酯或异氰尿酸三烯丙酯和四乙烯基苯也可以用作交联剂 H1.4。

15 所优选的硬链段 H1 含有 50 ~ 99.8% (重量) 至少一种乙烯基芳族单体 (H1.1)、0 ~ 49.8% (重量) 至少一种可与单体 H1.1 共聚的单体 (H1.2)、0.1 ~ 25% (重量) 交联剂组分, 所述交联剂组分含有 0.1 ~ 100% (重量) 至少一种有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂 (H1.3) 和 0.1 ~ 25% (重量) 二乙烯基苯和/或二丙烯酸丁二醇酯, 优选为二丙烯酸丁二醇酯 (H1.4)。

此外, 所优选的本发明的硬链段 H1 含有以组分 H1.1 至 H1.4 计为 0.1 ~ 25%, 优选 0.5 ~ 10%、特别优选为 1 ~ 7% (重量) 的二乙烯基苯和/或二丙烯酸丁二醇酯, 优选二丙烯酸丁二醇酯。

25 另外的本发明的硬链段 H1 最好在下述方面区别于以前的硬链段, 即, 组分 H1.3 至少含有 (α) 0.1 ~ 100% (重量) 丙烯酸二氢二环戊二烯基酯和 (β) 0 ~ 99.9% (重量) 至少一种另外的有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂。

30 在另一种本发明的硬链段 H1 中, 最好 0.1 ~ 100%, 优选 25 ~ 75%、特别优选 50 ~ 70% (重量) 的丙烯酸二氢二环戊二烯基酯用作组分 H1.3, 而 0.1 ~ 25% (重量)、优选 0.5 ~ 10%、特别优选 1 ~ 5% (重量) 二乙烯基苯和/或二丙烯酸丁二醇酯用作组分 H1.4。

α 和 β 的重量百分数之和以及 H1.1 至 P.1.1.4 的重量百分数之和分

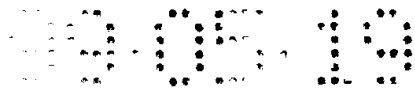
别是 100 %。

交联剂的选择取决于硬链段的网状结构应具有的形式。例如，如果前述的交联剂 α 与二乙烯基苯和/或二丙烯酸丁二醇酯，优选二丙烯酸丁二醇酯一起使用，那末就得到紧密的网状结构，然而，如果交联剂 α 与二丙烯酸三缩四乙二醇酯或二甲基丙烯酸三缩四乙二醇酯一起使用，那末形成较松散的网状结构。

特别优选的交联剂混合物包括：丙烯酸二氢二环戊二烯基酯和二丙烯酸丁二醇酯；丙烯酸二氢二环戊二烯基酯和二乙烯基苯；丙烯酸二氢二环戊二烯基酯和二丙烯酸乙二醇酯；以及丙烯酸二氢二环戊二烯基酯和二甲基丙烯酸三缩四乙二醇酯。其它优选的交联剂混合物是丙烯酸二氢二环戊二烯基酯、二丙烯酸丁二醇酯和甲基丙烯酸烯丙基酯；丙烯酸二氢二环戊二烯基酯、二丙烯酸丁二醇酯和丙烯酸羟乙酯；丙烯酸二氢二环戊二烯基酯、二丙烯酸丁二醇酯和二乙烯基苯；丙烯酸二氢二环戊二烯基酯、丙烯酸羟乙酯和二乙烯基苯或二丙烯酸二乙二醇酯或二甲基丙烯酸三缩四乙二醇酯；丙烯酸二氢二环戊二烯基酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸烯丙基酯和二乙烯基苯或二丙烯酸二乙二醇酯或二甲基丙烯酸三缩四乙二醇酯；丙烯酸二氢二环戊二烯基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、 β -甲基丙烯酰氧乙基二甲氧基甲基硅烷和二乙烯基苯或二丙烯酸二乙二醇酯或二甲基丙烯酸三缩四乙二醇酯；丙烯酸二氢二环戊二烯基酯、 β -甲基丙烯酰氧乙基二甲氧基甲基硅烷和二乙烯基苯或二丙烯酸二乙二醇酯或二甲基丙烯酸三缩四乙二醇酯。

其他本发明的硬链段 H1 最好含有以组分 H1.1 至 H1.4 计为 0.5 ~ 5% (重量) H1.4。原则上，组分 H1.3 和 H1.4 彼此可以以任何比例存在。但是，所优选的硬链段 H1 所含有的组分 H1.3 和 H1.4 的比例为 1:0.5 至 1:3。然而，组分 H1.4 的量也可以较低，例如可以是 1:0.3。同样较大量的 H1.4 也是适用的，例如 H1.3:H1.4 可高达 1:10，优选 H1.3 与 H1.4 之比优选为 1:0.5 至 1:3，或者 1:1 至 1:3，特别是 1:0.5 至 1:2，特别优选 1:0.75 至 1:1。

本发明的硬链段 H1 的制备是通过配量至少一种交联剂而改变其至少一种交联剂的含量来达到的，特别优选的是，通过配量至少一种交联剂来改变，优选为增加至少一种具有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂。



优选通过在配量期间改变至少一种交联剂的配量来制备本发明的硬链段 H1。

5 配量期间是加入至少一种单体的开始和结束所限定的时间间隔；即，在硬链段情况下，所述单体是至少一种乙烯基芳族单体作为单体或作为两种或多种彼此可以共聚的单体之一，在柔性链段的情况下，至少一种丙烯酸酯作为单体或作为两种或多种彼此可以共聚的单体之一。

10 在配量期间至少一种交联剂的配量的变化可以在配量期间在任何希望的时刻开始和结束。此外，还可能使至少一种交联剂的变化在配量期间多次开始和结束。至少一种交联剂的变化可以在配量期开始三分之一之后引入，优选四分之一，特别优选在配量期开始时，而其结束可以在最后三分之一开始之前，优选最后四分之一开始之前，特别优选配量期结束之前。这些内容也适用于在配量期间配量保持恒定的交联剂的配量的开始和结束。

15 在本发明的硬链段 H1 的制备中，优选至少一种具有不同反应性的官能团的交联剂在配量期间的配量变化是增加的。特别优选的是，至少一种具有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂的配量在计量期间是增加的，而至少一种具有两个或多个相同反应性的官能团的交联剂的配量在计量期间保持恒定。

20 此外，按照本发明硬链段 H1 的制备优选在水相中在一种或多种乳化剂和引发剂存在下于 20 ~ 90 °C 以乳液聚合进行。

25 优选用于接枝基体的本发明的硬链段 H1 的优选制备方法包括：第一步使至少一种乙烯基芳族单体作为单体或作为可彼此共聚的两种或多种单体之一，和包含至少一种具有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂，优选至少具有丙烯酸二氢二环戊二烯基酯聚合；第二步使所得产物与至少一种乙烯基芳族单体作为单体或两种或多种彼此可以共聚的单体之一和至少一种具有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂，优选至少为丙烯酸二氢二环戊二烯基酯，和至少一种具有两个或多个相同反应性的官能团的交联剂，优选至少为二乙烯基苯和/或二丙烯酸丁二醇酯聚合；其中至少一种交联剂的配量在配量期间是变化的。如果至少一种交联剂的配量在第二步中的配量期间是变化的，那末上述的用于本发明柔性链段 H1 的制备方法是特别优选的。

此外，按照本发明特别优选的是，在上述方法的第二步中，至少一

种具有不同反应性官能团的交联剂的配量在计量期间是增加的，而至少一种具有相同反应性的官能团的交联剂的配量在配量期间是减少的。

5 当硬链段 H1 用作接枝基体时，特别是在接枝共聚物 P1''和 P2''的情况下，优选制备形成接枝基础的硬链段的方法包括：借助于粒胶乳，其中，优选至少一种具有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂的配量在配量期间是增加的；通过另外加入至少一种优选为相同的单体以及加入至少一种优选为在种胶乳中已使用的另外的交联剂。这里特别优选的是，在加入至少一种另外的单体的配量期间，加入至少一种具有两个或多个相同反应性的官能团的交联剂。在种子胶乳制备以后，在加入至少
10 一种单体和至少一种交联剂中，有利的是至少一种具有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂的配量在配量期间是增加的。

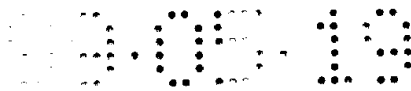
上述两步法优选用于制备用作接枝聚合物中的接枝基体的硬链段 H1。此外，按照本发明可以使用两步法用来制备作为接枝聚合物的接枝层的硬链段。

15 用来制备新硬链段 H1 的两步骤被优选作为乳液聚合，优选在水相中，在一种或多种各步中可以是相同的或不同的乳化剂和引发剂存在下，在各步中相同或不同的温度 30~90℃、优选 50~80℃、特别优选 55~75℃ 下进行。

为了制备硬链段 H1，优选先在一部中生产由单体 H1.1，优选为苯
20 乙烯，和交联剂 α 和/或 β ，优选丙烯酸二氢二环戊二烯酯形成的交联粒胶乳。一般说，本发明粒胶乳的平均粒度 (d_{50}) 优选为 20~150 nm，更优选为 50~100 nm。然后在另一步骤中，粒胶乳与另外的单体 H1.1，优选为苯乙烯，和交联剂，优选具有两个或多个不同反应性的和/或相同反应性的官能团的交联剂，以及乳化剂、聚合助剂和引发剂反应，得
25 到本发明硬链段 H1。

也能够以一步法制备硬链段 H1。在这种方法中，使下述物质聚合，即，至少一种乙烯基芳族单体作为单体或作为两个或多个可彼此共聚的单体之一、含有至少一种具有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂的交联剂组分，优选至少是丙烯酸二氢二环戊二烯基酯、和一种具有两
30 个或多个相同反应性的官能团的交联剂，优选至少是二乙烯基苯和/或二丙烯酸丁二醇酯，其中在配量期间至少一种交联剂的配量是改变的。

然而，特别优选的是，至少一种具有不同反应性的官能团的交联剂



的配量在配量期间是增加的。本发明中也可以加入适宜的乳化剂、引发剂和聚合助剂，如表面活性剂。

5 另外，第二步可以在第一步之前进行。在这种情况下，先使至少一种乙烯基芳族单体作为单体或作为两种或多种彼此可以共聚的单体之一、以及一种含有至少一种具有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂，优选至少是丙烯酸二氢二环戊二烯酯、和至少一种具有两个或多个相同反应性的官能团的交联剂，优选至少是二乙烯基苯和/或二丙烯酸丁二醇酯进行聚合；在随后的步骤中，使至少一种乙烯基芳族单体作为
10 单体或作为两种或多种彼此可共聚的单体之一、以及含有至少一种具有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂，优选至少是丙烯酸二氢二环戊二烯酯进行聚合。

在该程序中，最好应当确保，在配量期间至少一种交联剂的配量是变化的；特别优选是至少一种具有不同反应性的官能团的交联剂的配量在配量期间是增加的。

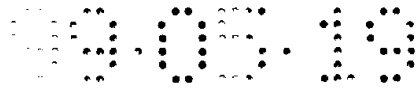
15 此外，本发明硬链段 H1 能够采用二步以上的方法制备，例如三、四、五、六和七步法。在这些多步制备方法中，能以任何顺序将这些步骤组合，其中在配量期间至少一种交联剂的配量是变化的，或者，优选，至少一种具有不同反应性官能团的交联剂的配量在配量期间是增加的。

20 硬链段 H1 的结构取决于制备变量。因此以一步法制备的硬链段 H1 具有均匀结构。以两步或多步法制备的硬链段 H1，根据其制备的步骤数不同，具有不同结构的不同区域。

如果本发明硬链段 H1 用作接枝基体，那末优选采用两步或多步的制备方法。在本发明硬链段 H1 用作接枝层的情况下，就优选一步的制
25 备方法。

本发明的柔性链段，其玻璃化转变温度最好不高于 0 °C，优选不高于 -20 °C，特别优选为 -100 ~ -30 °C。如果柔性链段用作接枝共聚物中的接枝基体，则其平均粒度 (d_{50}) 最高为 150 nm，特别是 40 ~ 110 nm，特别优选为 50 ~ 100 nm。然而，特别优选是以平均粒度 (d_{50}) 为 60 ~
30 150 nm 的柔性链段形成的接枝基体。

如果柔性链段用作接枝共聚物的接枝基础，则柔性链段的平均粒度 (d_{50}) 也可以为 100 ~ 2000 nm，优选为 350 ~ 1000 nm，特别优选为



400 ~ 550 nm。

本发明的柔性链段含有至少一种丙烯酸酯作为单体或者作为两种或多种可彼此共聚的单体之一及至少一种交联剂。

5 如果将本发明的柔性链段用作接枝基础，则优选含有至少一种具有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂，和/或至少一种具有两个或多个相同反应性的官能团的交联剂，其中至少一种交联剂在柔性链段中的浓度是变化的。

10 当将本发明的柔性链段优选用作接枝基体时，特别有利的是，至少一种具有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂的浓度从柔性链段内部至外部是增加的。

现通过实例并借助柔性链段 P1'.1 叙述本发明的柔性链段。

15 本发明的柔性链段 P1'.1 最好由下述物质组成：50 ~ 99.9%、优选 75 ~ 99.9 %、特别优选 90 ~ 99.9% (重量) 的丙烯酸酯 (P1'.1.1)，0 ~ 50%、优选 0 ~ 25 %、特别优选 0 ~ 10% (重量) 的可与单体 P1'.1.1 共聚的单体 (P1'.1.2)，和 0.1 ~ 20%、优选 0.1 ~ 5%、特别优选 0.1 ~ 3% (重量) 的至少一种交联剂 (P1'.1.3)。

20 另外的本发明的柔性链段 P1'.1 优选含有至少一种丙烯酸烷基酯 P1'.1.1 和，如果需要，至少一种可与单体 P1'.1.1 共聚的单体 P1'.1.2，和至少一种交联剂 α 或 β 或其混合物 P1'.1.3。按照本发明，丙烯酸烷基酯 P1'.1.1 的量优选为 30 ~ 99.9% (重量)，单体 P1'.1.2 为 0.1 ~ 50% (重量) 和交联剂 P1'.1.3 为 0 ~ 20% (重量)。柔性链段 P1'.1 优选含有 60 ~ 99.9%、特别是 65 ~ 99% (重量) 的 P1'.1.1，0 ~ 39.9%、优选 0 ~ 30% (重量) 的 P1'.1.2，和 0.1 ~ 10%、优选 1 ~ 5% (重量) 的 P1'.1.3。所述重量均以组分 P1'.1.1 至 P1'.1.3 之和计。

25 作为单体 P1'.1.1，优选为丙烯酸酯，特别是优选丙烯酸烷基酯，优选不超过 20 个碳原子者，是丙烯酸烷基酯、丙烯酸苯基烷基酯或丙烯酸苯氧基烷基酯，在烷基中最多 18 个碳原子，特别是 2 ~ 8 个碳原子者，可以是单独的或者其混合物。丙烯酸正丁基酯和丙烯酸乙基己酯，例如丙烯酸乙基正己酯是特别适宜的。此外，所有已知的形成橡胶弹性
30 体的单体，例如二烯如 1,3 - 丁二烯，以及有机硅氧烷如二甲基硅氧烷均可以应用。

优选单体 P1'.1.2 的例子，最好不超过 20 个碳原子的例子是不同于



P1'.1.1 的丙烯酸衍生物或甲基丙烯酸衍生物，其中优选其酯或酰胺。此外，苯乙烯、环上取代的苯乙烯、 α -甲基苯乙烯，丙烯腈和诸如丁二烯或异戊二烯之类的二烯烃均适于作可共聚的单体 P1'.1.2。当然也能使用不同的单体 P1'.1.2 的混合物。单体 P1'.1.2 应当是可与单体 P1'.1.1 共聚的。

5 作为交联剂 P1.1.3 最好是一种或多种常用的交联单体，可以单独或以彼此的混合物的形式使用。优选的交联剂组分可以单独包含丙烯酸二氢二环戊二烯酯 (α) 或者与至少一种含有两个或多个不同反应性的官能团的其他交联剂组合使用。按照本发明，交联剂组分优选由下述含量的 α 和 β 组成；以 α 和 β 计， α 占 0.1~100%、优选 25~100%、特别是 30~100% (重量)；以 α 和 β 计， β 占 0~99.9%，优选 0~75%，特别优选是 0~70% (重量)。特别优选交联剂组分含有 50~100% (重量) 的 α 和 0~50% (重量) 的 β 。

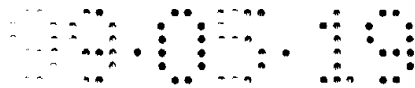
15 柔性链段 P1'.1 的适宜交联剂 α 和 β 的实例与 H1 的已述交联剂 α 和 β 相符合。H1 情况下优选的交联剂 α 和 β 的混合物也是 P1'.1 情况下所优选的。另外适宜的交联剂 H1.4 的列举也适用于含有两个或多个相同反应性的官能团的交联剂 P1'.2.3。

20 交联剂 P1'.1.3 的选择取决于，例如，作为接枝基础或者作为接枝层的柔性链段 P1'.1 应具有何种网状结构。例如，如果将交联剂 α 和二乙烯基苯和/或二丙烯酸丁二醇酯一起使用，那末得到紧凑网状结构。如果交联剂 α 和二丙烯酸三缩四乙二醇酯或二甲基丙烯酸三缩四乙二醇酯一起使用，那末得到较松散的网状结构。

25 特别优选的交联剂混合物包括丙烯酸二氢二环戊二烯酯和二丙烯酸丁二醇酯；丙烯酸二氢二环戊二烯酯和二乙烯基苯；丙烯酸二氢二环戊二烯酯和二丙烯酸二甘醇酯；以及丙烯酸二氢二环戊二烯酯和二甲基丙烯酸三缩四乙二醇酯。柔性链段 P1'.1 的另外的交联剂混合物与硬链段 H1 的交联剂混合物的列举相应。

30 于是，在柔性链段 P1'.1 中，具有两个或多个相同反应性的官能团的交联剂和具有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂，可分别单独存在或以组合的形式存在。

柔性链段能够以一步法或多步法制备，例如 2、3、4、5 或 6 步法，优选为 2 或 3 步法，特别优选 2 步法。如果本发明的柔性链段用作



接枝基体，那末以一步合成的形式制备粒胶乳是特别优选的。

当使用具有两个或多个相同反应性的官能团的交联剂或具有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂时，存在柔性链段一步合成的实施方案。在另一个实施方案中，在一步合成法中，能使用两类的一种或多种交联剂。一步合成法能够用于由柔性链段制备接枝基体和接枝层两者。

此外，能采用多步合成法由柔性链段制备接枝基体和接枝层。一步或多步合成按相应的合成 H1 的相似方法进行，它使用上述的作为 P1'1 实例的单体和交联剂。

10 如果以一步法合成，那末柔性链段一般具有均匀的结构。如果以多步法进行合成，那末柔性链段可以具有包含不同相的结构。

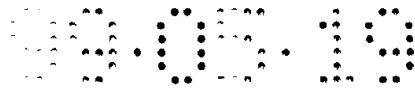
然而，按照本发明，可优选的是，以一种或多种交联剂的配量是不发生变化的方式来制备柔性链段。然而，按照本发明特别优选的是，在本发明接枝共聚物中，除了该接枝共聚物的硬链段中的至少一种交联剂的含量变化外。在其至少一种柔性链段中至少一种交联剂的含量也变化。在此还优选以具有柔性链段的接枝共聚物作为接枝基体其中至少一种交联剂的浓度仅在柔性链段中和后续的硬链段中变化，柔性链段优选以粒胶乳的形式存在，关于硬链段 H1 的粒胶乳的叙述适用于这种情况。在这种接枝共聚物的另外的柔性链段中，交联剂浓度并不变化。

20 一般说，在配量期间至少一种交联剂的配量呈变化状可适用于制备交联剂浓度是变化的柔性链段，优选在配量期间至少一种具有不同反应性的官能团的交联剂的配量是增加的。

通常，柔性链段的凝胶含量最好至少为 90%，优选至少为 95%，其溶胀指数一般为 7~15。

25 此外，代表 P1'和 P1''的和代表 P2'和 P2''的本发明的接枝共聚物 P1 和 P2 最好含有至少一种，特别是 1~7 种，特别优选 1~3 种另外的链段，即分别为 P1.3 和 P2.4，其中该链段最好占形成的接枝共聚物的 0.1~90%，特别优选 5~50%（重量）。以下代表 P1.3 和 P2.4 的称为 P1.3 的这种链段，优选含有至少一种象 H1.1 具体叙述的那样的乙烯基单体。此外，如果需要的话，P1.3 能够含有另外的单体，所优选的单体是可与乙烯基芳族单体共聚的单体。如果需要的话，链段 P1.3 可以含有一种或多种交联剂，其中在 H1 中所述的交联剂是特别优选的。优选

30



P1.3 由一种或多种聚合物组合物 P1.3.1 和 P1.3.2 组成, 可以优选以任何需要的顺序。按照本发明, 特别优选聚合组合物 P1.3.1 和 P1.3.2 以 P1.3.1 开始, 彼此交替。连续的和优选交替连续的聚合物组合物 P1.3.1 和 P1.3.2 的数目为 2~10, 优选 2~7, 特别优选 2~5。

5 特别优选的链段 P1.3, 以任何需要的顺序, 优选以这种顺序, 含有聚合物组合物 P1.3.1, 其含有:

P1.3.1.1) 30~99.9% (重量) 至少一种乙烯基芳族单体;

P1.3.1.2) 0~50% (重量) 至少一种可与 P1.3.1.1 共聚的单体;

P1.3.1.3) 0.1~20% (重量) 交联剂 α 或 β 或其混合物

10 和/或, 优选地和第二种聚合物组合物 P1.3.2, 其含有:

P1.3.2.1) 50~100% (重量) 至少一种乙烯基芳族单体, 和

P1.3.2.2) 0~50% (重量) 至少一种可与 P1.3.2.1 共聚的单体,

其中, P1.3.1.1 至 P1.3.1.3 和 P1.3.2.1 至 P1.3.2.2 的重量百分数之和分别为 100%。

15 在许多聚合物组合物 P1.3.1 和/或 P1.3.2 一个接一个时, 按照本发明所优选的是, 连续聚合物组合物的各个组分的组成能够在上述范围中变化。

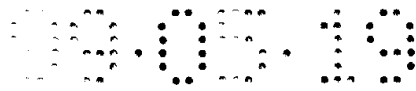
制备链段 P1.3 能够以一步法或多步法进行。当不用交联剂或仅用一种交联剂时, 优选以一步法进行合成。当使用两种或多种交联剂时,
20 采用多步法制备是有好处的。对于聚合物组合物 P1.3.1 来说, 特别优选以多步进行制备。制备硬链段 H1 的方案也适用于以一步法或多步法进行的制备, 其中交联剂配量的变化优选是不重要的。

一般说, 在本发明的接枝共聚物 P1 和 P2 (下面的数据也适用于 P1'和 P1''以及 P2'和 P2'') 中使用的接枝基体 P1.1 和 P2.1, 其平均粒度
25 (d_{50}) 为 60~150 nm, 优选为 80~120 nm, 特别优选为 85~110 nm。

本发明的接枝共聚物 P1 和 P2 的接枝基体和第一接枝层的平均粒度 (d_{50}) 最好为 200~800 nm, 特别为 200~500 nm, 特别优选为 200~350 nm。

具有第一和第二接枝层的本发明接枝聚合物 P2 的平均粒度为 300
30 ~1500 nm, 优选为 350~800 nm, 特别优选为 400~550 nm。

各伴有链段 P1.3 和 P2.4 的本发明接枝共聚物 P1 和 P2 的平均粒度 (d_{50}) 最好为 350~2000 nm, 特别是 400~800 nm, 特别优选为 450



~ 600 nm。

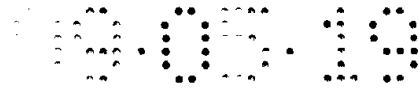
5 制备本发明接枝共聚物 P1 和 P2 的接枝共聚反应优选一般以下述方法进行控制，即，优选包含柔性链段的接枝基体和优选包含硬链段的接枝层的重量比为 1:1 至 1:100，优选为 1:10 至 1:50。另外优选的本发明接枝共聚物的柔性链段与硬链段的重量比为 1:20 至 1:40。本发明接枝共聚物 P1 和 P2 的接枝层原则上能有任何层厚；优选其平均层厚或者最高 120 nm、优选 10 ~ 110 nm、特别优选 20 ~ 100 nm，或者 100 ~ 2000 nm、优选 350 ~ 1000 nm、特别优选 450 ~ 600 nm。平均层厚是按照平均粒度由各个层厚求出的。

10 接枝共聚物可以具有窄的或者宽的粒度或层厚分布。优选它们具有窄的粒度或层厚分布。粒度分布的定义为商 $Q = (d_{90} - d_{10})/d_{50}$ 。 d_{10} 或 d_{90} 值的定义类似于 d_{50} 值，其差别是涉及粒子的 10 % 和 90 %（重量）。另外优选的本发明的接枝共聚物 P1 和 P2 的 Q 值 ≤ 0.3 ，优选 ≤ 0.15 ，特别优选为 0.15 至 0.01。上述也适用于层厚分布。

15 即使在接枝基体的大粒度情况下，例如 400 ~ 800 nm，或者如果相对于带有接枝层的接枝基体来说，基本存在较大的接枝基体，例如，在接枝基体与接枝层的重量比为 1:1 至 50:1，特别优选 5:1 至 20:1 时，本发明接枝共聚物也最好具有十分完整的芯 - 壳 - 结构。接枝基体形成了对接枝层有限定相界的芯。其被接枝层基本同心地围绕。通常，在接枝基体和接枝层之间的相界的宽度，以及各接枝层之间的相界宽度平均至少为 50 nm，优选至少为 10 nm，特别优选至少为 5 nm，或者其范围为 0.1 ~ 50 nm，优选 0.1 ~ 10 nm，特别优选 0.01 ~ 5 nm。

20 采用电子显微镜测定相界宽度。为此，采用冰冻超薄切片机制备厚度小于 100 nm 的断面，并通过在 30 °C 下用四氧化钨蒸气沉积 30 分钟。仅测定沿赤道线切割的粒子，求出要评价的 10 个粒子的相界距离的平均值。

30 除了本发明接枝共聚物 P1 和 P2 的相界宽度之外，还能够控制在相界的转变类型。在接枝共聚物中可存在明显转变或扩散转变。具有明显转变的接枝共聚物最好具有相突变的很窄的相界。在明显转变情况下的相界宽度为 0.1 ~ 10 nm，优选为 0.1 ~ 5 nm，特别优选为 0.1 ~ 3 nm。在具有扩散转变的接枝共聚物中优选的是从接枝基体沿直线行进，并从内向外看，其扩散转变非常均匀者。在扩散转变的情况下，优选较大的



相界，例如 0.1 ~ 5 nm，优选 4 ~ 10 nm，特别优选 10 ~ 100 nm。

按照本发明，转变的宽度和类型优选通过使交联剂变化进行控制。然而，按照本发明也优选通过组合交联剂的变化和选择适宜的加料速度进行控制。

5 因此，在一个本发明的实施方案中，通过减少至少一种具有两个或多个相同反应性的官能团的交联剂的含量并使用小比例进料速度可达到较清晰的相转变。在减少至少一种具有两个或多个相同反应性的官能团的交联剂，以及使用大比例进料速度时导致较模糊的相转变。在实施方案中，增加至少一种具有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂，
10 使用小比例进料速度，则形成较清晰的相转变。然而，如果减少至少一种具有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂的浓度，以及使用较大比例的相互的进料比例，那末优选形成较模糊的扩散相转变。在另外的本发明实施方案中，当至少一种具有两个或多个相同反应性的官能团的交联剂和至少一种具有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂两者
15 浓度都减少时，并且在进料速度比例小的情况下，优选形成较清晰的相转变。借助接枝共聚物 P1 的实例，描述进料速度 Z1 对 Z2 的比。

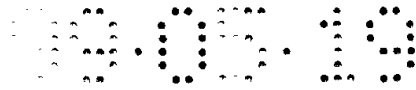
Z1 相当单体和交联剂 P1.1.1 至 P1.1.4 的量 (g/h)/单体 P1.2.1 至 P1.2.3 的量 (g/h)； Z2 等于对 P1.1 的乳化剂的量 (g/h)/对 P1.2 的乳化剂的量 (g/h)。

20 按照本发明优选的进料速度的小比例为 0.05 ~ 1，优选 0.1 ~ 0.99，特别优选 0.2 ~ 0.75。按照本发明的进料速度的大比例为 1 ~ 10，优选 1 ~ 5，特别优选 1 ~ 3。

通过所公开的方法能够完成本发明接枝共聚物的制备，这些方法公开在 DE-B-12 60 135、DE-A-23 11 129、DE-A-28 26 925、EP-A-81
25 761、EP-A-450 485 和 US-A-3 691 260 中。

在制备本发明接枝共聚物中，优选提出，通过在水相中进行乳液聚合来制备，其中，至少一种交联剂浓度的变化是通过至少一种交联剂的配量来实现，所优选的是通过一种交联剂的配量来实现至少一种具有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂，优选丙烯酸二氢二环戊二烯酯
30 的浓度的变化，优选是增加。浓度变化理解为在各种情况下至少一种交联剂在相应链段中的浓度的变化。

首先，接枝基体是由其组分，优选在水乳液中聚合得到的，其温度



为 20 ~ 100 °C，优选是 40 ~ 80 °C，特别优选为 50 ~ 70 °C。可以使用常规乳化剂，例如，烷基磺酸或烷芳基磺酸的碱金属盐、烷基硫酸盐磺酸脂族醇盐、含 10 ~ 30 个碳原子的高级脂肪酸的盐或树脂皂。优选烷基磺酸或含 10 ~ 18 个碳原子的脂肪酸的钾或钠盐用于本目的。以基于为
5 制造形成接枝基体的链段所用的单体的总重量计，使用 0.1 ~ 5% 优选 0.2 ~ 2% (重量) 的乳化剂是可取的。

一般，所使用的水/单体 - 比例为 4:1 至 0.7:1，优选 2:1 至 0.8:1，特别优选 1.5:1 至 1:1。作为聚合引发剂，使用尤其是常用的过硫酸盐，例如，过硫酸钾；然而氧化还原体系也是适用的。引发剂用量，例如以
10 单体总量计为 0.1 ~ 2.5% (重量)，以已知的方式取决于所需要的分子量。可用常规缓冲剂，借助于该缓冲剂能使 pH 至优选为 6 ~ 9，例如，可以用碳酸氢钠和焦磷酸钠，和最高为 3% (重量) 的诸如硫醇、双缩松油醇或 α - 甲基苯乙烯之类的分子量调节剂作聚合助剂。

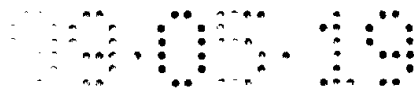
在接枝基体上形成第一接枝层的方法是在优选呈胶乳的接枝基体
15 存在下使形成接枝层的链段的组分聚合。优选在水乳液中以制备接枝基体所述的相同条件下进行该反应。

能够以一步法或多步法在接枝基体上形成接枝层，其中，反应以五步、优选为三步、特别优选以两步进行。

在由接枝基体和第一接枝层组成的共聚物上形成下一接枝层的方法
20 是，在该共聚物存在下，使形成另一个接枝层的链段的组分相互进行聚合反应。该反应优选在水乳液中与在制备含有接枝基体和第一接枝层的共聚物时所述的相似条件下进行。

上述方法有助于进行每一另加的接枝层如 P2.3 的接枝共聚合，是在由接枝基体和两个接枝层组成的接枝共聚物存在下在水乳液中一次
25 又一次地进行是有利的。然而，接枝共聚也能够在悬浮液、本体或溶液中进行。其可以在前述聚合系统中进行，并且可以优选加入另外的乳化剂和引发剂，并不需要与以前所使用的相一致。接枝基体的叙述适用于乳化剂的选择和组合。

尤其是通过下述方法可以得到本发明的接枝共聚物，在该方法中，
30 形成接枝基体和相应接枝层的链段由其单体在乳液中，在 20 ~ 90 °C，优选在 50 ~ 80 °C，特别优选在 55 ~ 75 °C 下连续进行聚合得到。按照本发明可以特别优选的是制备或接枝硬链段的反应温度为 20 ~ 80 °C，优



选为 40 ~ 80 °C，特别优选为 60 ~ 80 °C。制备或接枝柔性链段时，特别优选反应温度为 20 ~ 80 °C，优选为 50 ~ 70 °C，特别优选为 60 ~ 70 °C。

两种链段之间的相转变类型可以由在其后链段聚合时先前聚合的链段的残留单体的数量控制。残余单体的比例越高，则在两种链段之间的相转变越模糊。

本发明硬链段 H1 和接枝共聚物 P1 和 P2 两者能够单独使用，或者以与其他接枝共聚物或共聚物的混合物的形式使用。优先将其用作冲击韧性改进剂优选在热塑性材料中使用。本发明的接枝共聚物 P1 和 P2 特别适于作玻璃化转变温度至少为 25 °C，优选至少 60 °C，特别优选至少 80 °C 的热塑性材料的冲击韧性改进剂。其例子是聚氯乙烯 (PVC)、聚甲基丙烯酸甲酯以及乙烯基芳族单体和极性可共聚烯属不饱和单体的共聚物及其混合物。

特别优选的共聚物是苯乙烯 - 丙烯腈 - 共聚物或 α - 甲基苯乙烯 - 丙烯腈 - 共聚物。此外，热塑性的同样也是本发明的材料可以包含其他热塑性材料，特别是聚碳酸酯。

所优选的热塑性材料 (T1) 包括含有下述组分者：

T1. i) 0.1 ~ 95% (重量) 的至少一种接枝共聚物 P1 至 P5 和/或至少一种混合物 M1 至 M5，

T1. ii) 0 ~ 94.9% (重量) 的至少一种不同于 T1.i 的接枝共聚物和/或混合物，

T1.iii) 5 ~ 99.9% (重量) 的至少一种由下述组分形成的共聚物：

T1. iii. 1) 50 ~ 100 % (重量) 至少一种乙烯基芳族单体，丙烯酸 C₁ ~ C₁₈ 烷基酯、甲基丙烯酸 C₁ ~ C₁₈ 烷基酯或其混合物；

T1. iii. 2) 0 ~ 50% (重量) 丙烯腈、甲基丙烯腈、马来酸酐、N - 取代马来酰亚胺或其混合物，其中 T1.iii.1 和 T1.iii.2 的重量百分数之和为 100 %；

T1. iv) 0 ~ 90% (重量) 至少一种聚碳酸酯，和

T1. v) 0 ~ 50% (重量) 添加剂，T1.i) 至 T1.iv) 的重量百分数之和为 100 %。

此外，按照本发明特别优选的是，P1 和 P2 的小粒子和大粒子接枝共聚物，最好使用于热塑性材料中。这些混合物含有 10 ~ 95 %、优选



30~90%、特别优选60~85% (重量)小粒子接枝共聚物,和5~90%、优选10~70%、特别优选15~40% (重量)大粒子接枝共聚物。

5 优选接枝共聚物 ii 由包含玻璃化转变温度至少为 25 °C、优选至少 80 °C、特别是 80 ~ 130 °C 的材料,即硬的非弹性材料形成的接枝基体组成。这些接枝共聚物 ii 含有两层或多层接枝层,优选,它们含有不多于 3 层的接枝层。

所优选的接枝共聚物 ii 含有

ii.1) 5~90% (重量)玻璃化转变温度至少 25 °C 的材料形成的接枝基体,其包含:

10 ii.1.1) 50~99.9% (重量)至少一种乙烯基芳族单体,

ii.1.2) 0~49.9% (重量)至少一种可与 ii.1.1 共聚的单体,
和

ii.1.3) 0.1~10% (重量)至少一种交联剂,和

15 ii.2) 4.9~90% (重量)玻璃化转变温度不高于 0 °C 的材料形成的接枝层,其包含:

ii.2.1) 50~100% (重量)至少一种丙烯酸 C₁~C₁₈ 烷基酯、二烯或二烷基硅氧烷,

ii.2.2) 0~50% (重量)至少一种可与单体 ii.2.1 共聚的单体
和

20 ii.2.3) 0~20% (重量)至少一种交联剂,和

ii.3) 0.1~85% (重量)玻璃化转变温度至少 25 °C 的材料形成的第二接枝层,其包含:

ii.3.1) 50~100% (重量)至少一种乙烯基芳族单体,

ii.3.2) 0~50% (重量)至少一种可与单体 ii.3.1 共聚的单体
和

25 ii.3.3) 0~20% (重量)至少一种交联剂和

ii.4) 5~90% (重量)玻璃化转变温度至少 25 °C 的材料的第三接枝层,其包含:

ii.4.1) 1~99% (重量)至少一种乙烯基芳族单体,

30 ii.4.2) 1~90% (重量)至少一种可与单体 ii.4.1) 共聚的单体,

其中各项组分的重量百分数之和应为 100 %。

特别优选的接枝共聚物 ii 包含:

- 5 ~ 20 % (重量) ii. 1,
- 40 ~ 65% (重量) ii. 2,
- 10 ~ 25% (重量) ii. 3, 和
- 10 ~ 40 % (重量) ii.4,

5 其中组分 ii.1 至 ii.4 之和为 100 %。

接枝基体 ii.1 优选由 60 ~ 99.8%、特别是 70 ~ 99.5% (重量) 的 ii.1.1, 0 ~ 39.8 %、特别是 0 ~ 29.5% (重量) 的 ii.1.2 和 0.1 ~ 10%、特别是 0.5 ~ 3 % (重量) 的 ii.1.3 组成。

10 所优选的接枝共聚物 ii 由包含玻璃化转变温度不高于 0 °C, 优选不高于 -10 °C, 特别是 -30 °C 的材料即柔性弹性材料形成的接枝基体组成。这些接枝共聚物 ii 含有两层或多层接枝层, 优选它们不多于 3 层接枝层。

另外优选的接枝共聚物 ii 含有:

15 ii.1) 4.9 ~ 94.9 % (重量) 的玻璃化转变温度不高于 0 °C 的材料形成的接枝层, 其包含:

ii.1.1) 50 ~ 100 % (重量) 至少一种丙烯酸 C₁ ~ C₁₈ 烷基酯、二烯或二烷基硅氧烷,

ii.1.2) 0 ~ 50 % (重量) 至少一种可与单体 ii.2.1 共聚的单体, 和

20 ii.1.3) 0 ~ 20% (重量) 至少一种交联剂, 和

ii.2) 0.1 ~ 85% (重量) 的玻璃化转变温度至少 25 °C 的材料形成的第二接枝层, 其包含:

ii.2.1) 50 ~ 100 % (重量) 至少一种乙烯基芳族单体,

25 ii.2.2) 0 ~ 50% (重量) 至少一种可与单体 ii.3.1 共聚的单体, 和

ii.2.3) 0 ~ 20 % (重量) 至少一种交联剂, 和

ii.3) 5 ~ 90% (重量) 的玻璃化转变温度至少 25 °C 的材料形成的第三接枝层, 其包含:

ii.3.1) 1 ~ 99 % (重量) 至少一种乙烯基芳族单体和

30 ii.3.2) 1 ~ 99% (重量) 至少一种可与单体 ii. 3. 1 共聚的单体, 其中各项组分的重量百分数之和应当为 100 %。

另外特别优选的接枝共聚物 ii 包含:

5 ~ 50 % (重量) ii. 1,
40 ~ 65% (重量) ii. 2, 和
10 ~ 30% (重量) ii. 3,

其中组分 ii.1 至 ii.3 的和为 100 %。

- 5 接枝基体 ii.1 优选由 60 ~ 99.8%、特别是 70 ~ 99.5% (重量) 的 ii.1.1, 0 ~ 39.8 %、特别是 0 ~ 29.5% (重量) 的 ii.1.2 和 0.1 ~ 10%、特别是 0.5 ~ 3 % (重量) 的 ii.1.3 组成。

对具有相似组成的柔性和硬链段的上面的叙述也适用于单体和交联剂的选择以及制备方法和平均粒径等。接枝共聚物 ii 能够采用本来已知的方法制备, 可参见例如 EP-A-450 485。

通常仅含有组分 i 和 ii 的材料形成双模颗粒混合物。

除了组分 i 和 ii 以外, 材料可以含有作为组分 iii 的一种或多种共聚物, 其量以组分 i ~ v 计优选为 5 ~ 95 % (重量)。优选的模塑材料以组分 i 至 v 计含有 20 ~ 79.9%, 特别是 40 ~ 74.9% (重量) 的组分 iii。

- 15 所优选的共聚物以组分 iii.1 和 iii.2 计含有 60 ~ 80 % (重量) 单体 iii.1; 和 20 ~ 40 % (重量) 单体 iii.2。

所优选的共聚物 iii 是由至少一种选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、在环上取代的苯乙烯如对甲基苯乙烯、和甲基丙烯酸酯的单体与至少一种选自丙烯腈、甲基丙烯腈和马来酞之类的单体共聚构成的共聚物。

- 20 特别优选的共聚物 iii 是包含苯乙烯、丙烯腈, 如果需要, 还有甲基丙烯酸甲酯的共聚物。其他特别优选的共聚物 iii 包含 α -甲基苯乙烯、丙烯腈, 如果需要, 还有甲基丙烯酸甲酯。另外, 特别优选的还有包含苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和丙烯腈, 如果需要, 还有甲基丙烯酸甲酯的共聚物 iii。苯乙烯和马来酸酞的共聚物也在特别优选的共聚物 iii
- 25 之列。共聚物 iii 通常是树脂类的热塑性材料, 而且是不含橡胶的。

在另外的实施方案中, 热塑性材料和其中存在的组分, 特别是本发明接枝共聚物和其混合物以及组分 ii 和 iii 是不含橡胶的, 特别是不含二烯橡胶的, 特别优选不含丁二烯橡胶和/或异戊二烯橡胶的, 以符合 DIW 16777/2 和 ISO 6402/1。

- 30 共聚物 iii 是本来已知的, 或采用本来已知的方法制备, 该方法例如自由基聚合, 特别是乳液聚合, 悬浮液聚合、溶液聚合或本体聚合。一般其粘数为 40 ~ 60, 优选 60 ~ 100 ml/g。这相当重均分子量 Mw 为



50,000 ~ 250,000 g/mol。共聚物 iii 的分子量也可以为 1500 ~ 50,000 g/mol。此外，共聚物 iii 最好以分子量为 1500 ~ 50,000 g/mol 的低分子量共聚物 iii 的混合物单独存在或以与分子量为 50,000 ~ 250,000 g/mol 的高分子量共聚物 iii 的混合物存在。

5 为制备本发明接枝共聚物 P1 至 P5 的接枝共聚中，特别是大量单体接枝在少量接枝基体上时，也经常以副产物的形式形成共聚物 iii。

材料可以含有 0 ~ 90 %、优选 0 ~ 80 %（重量）至少一种聚碳酸酯作为组分 iv。

聚碳酸酯 iv 本来是已知的，并在文献中有所叙述。

10 通过使碳酸衍生物，如光气或碳酸二苯脂，与联苯酚反应可优选地制备聚碳酸酯。在原则上能够使用如下文献所述的所有二苯酚，如，H. Schnell 的专论，“聚碳酸酯的化学和物理学”（Chemistry and Physics of Polycarbonates）出版者 Interscience, 1964，以及 US-A-2 999 8 35 和 ED-A-22 48 817。

15 二羟基联二苯、二（羟基苯基）链烷和二（羟基苯基）醚以及其混合物是特别优选的联苯酚。

适宜的联苯酚是，例如：1,3 - 二羟基苯、1,4 - 二羟基苯、2,6 - 二羟基苯、二（4 - 羟基苯基）甲烷、1,1 - 二（4' - 二羟基苯基）乙烷、2,2 - 二（4' - 羟基苯基）丙烷（双酚 A）、2,2 - 二（3' - 氯 - 4' - 羟基苯基）丙烷、2,2 - 二（3', 5' - 二氯 - 4' - 羟基苯基）丙烷、2,2' - 二（3', 5' - 二溴 - 4' - 羟基苯基）丙烷、2,2 - 二（3', 5' - 二甲基 - 4' - 羟基苯基）丙烷、2,4 - 二（4' - 羟基苯基） - 2 - 甲基 - 丁烷、二（4' - 羟基苯基）戊烷、1,1 - 二（4 - 羟基苯基）环己烷、4,4' - 二羟基二苯基亚砷、4,4' - 二羟基二苯基亚硫酸酯和 4,4' - 二羟基二苯基醚。

25 特别优选的联苯酚是双酚 A 及其与其他联苯酚的混合物。在这类混合物中双酚 A 的量一般为 70 ~ 98 %（重量）。

可以应用不同联苯酚的混合物的共聚物和均聚物两者。也能使用嵌段共聚物，例如：含有二有机硅氧烷的聚碳酸酯。

30 聚碳酸酯 iv 能够通过混入少量、例如以所用的联苯酚之和计为 0.05 ~ 2 %（摩尔）的含有三个或更多的官能基的化合物而支化，例如，含有三个或更多酚式羟基的化合物。

本来已知制备聚碳酸酯 iv 的方法。例如，聚碳酸酯能够采用诸如



下述的方法制备，例如，以非均相，即相界方法，或者以均相，即吡啶法。制备聚碳酸酯的方法，见述于，例如，DE-A-22 48 817、13 00 266、14 95 739、33 34 782 和 US-A-2 999 835 中。

5 聚碳酸酯 iv 的相对粘度一般为 1.2 ~ 1.5，优选为 1.28 ~ 1.4 dl/g，在 25 °C 下以浓度为 0.5 % 的二氯甲烷溶液进行测定。

热塑性材料可以含有添加剂作为组分 v。其量以组分 i 至 v 的总重量计一般为 0 ~ 50 %、优选 0.1 ~ 20 % (重量)。

常用添加剂是，例如：玻璃纤维、阻燃剂、稳定剂和抗氧化剂、热稳定剂和 UV 稳定剂、润滑剂和脱模剂、染料和颜料以及增塑剂。

10 可使用由 E-、A-或 C-玻璃形成的玻璃纤维。一般将胶料和增粘剂加到玻璃纤维里。玻璃纤维的直径一般为 6 ~ 20 μm。可以混入无捻粗纱，也可使用切断成长度为 1 ~ 10mm，优选为 3 ~ 6 mm 的玻璃纤维。

颜料和染料的含量一般以组分 i 至 v 组分计为最多 6 % (重量)、优选 0.5 ~ 5%、特别是 0.5 ~ 3 % (重量)。

15 将热塑性聚合物着色的颜料一般是已知的，参见，例如，R. Gächter 和 H. Müller, “Taschenbuch der Kunststoffadditive” (塑料添加剂袖珍本)，Carl Hanser Verlag, 1983, 第 494 ~ 510 页。首先优选的颜料类别包括白色颜料，例如，氧化锌、硫化锌、铝白 ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$)、锌钡白、锑白和二氧化钛。两种最常用的二氧化钛结晶改性剂 (金红石和锐钛矿) 中，特别是金红石型被用来赋予模塑材料以白色。

20 可以使用的黑色颜料是，例如：铁黑 (Fe_3O_4)、尖晶石黑 ($\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$)、锰黑 (二氧化锰、二氧化硅和氧化铁的混合物)、钴黑和锑黑以及特别优选的碳黑，其一般以炉法炭黑或烟黑的形式应用 (在这方面，参见 G. Benzing, “Pigmente für Anstrichmittel” (用于涂料的颜料)，Expert-Verlag (1988) 第 78 页)。

当然，能够使用诸如氧化铬绿之类的无机着色颜料，或诸如偶氮颜料或酞菁之类的有机着色颜料，以便得到某些色泽。一般，这些颜料是市售品。

30 可以加到本发明热塑性材料的抗氧化剂和热稳定剂是，例如，周期表 I 族金属元素的卤化物，如卤化钠，卤化钾和卤化锂，如果需要，可以是与卤化铜 (I) 的化合物形式，如铜的氯化物、溴化物或碘化物。卤化物，特别是铜的卤化物，也可以含有多电子的 π 配位体。这些铜的配



合物的例子是卤化铜与诸如三苯基磷的配合物。也可以使用氯化锌或氯化铝。此外，位阻酚、氢醌、这类的取代物、二级芳族胺，如果需要，以与含磷的酸如其盐的化合物的形式，以及这些化合物的混合物也可使用，优选其含量以组分 i 至 v 计至多为 1%（重量）。

5 紫外稳定剂的实例有各种取代的间甲酚、水杨酸酯、苯并三唑和二苯甲酮，一般其用量以组分 i 至 v 计最多为 2%（重量）。

润滑剂和脱模剂一般加到热塑性材料的量最多为 1%（重量），它们是硬脂酸、硬脂醇、硬脂酸烷基酯和硬脂酰胺以及长链脂肪酸的季戊四醇酯。钙、锌或铝的硬脂酸的盐和诸如二硬脂酮之类的二烷基酮也是
10 可以应用的。

增塑剂的实例是邻苯二甲酸二烷基酯，例如邻苯二甲酸二辛酯。

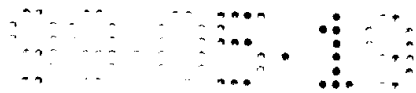
能够优选采用本来已知的方法制备热塑性材料，所述方法包括在常用混合设备如螺杆挤出机、布拉本德磨碎机或班伯里磨碎机中混合各组分，然后进行挤塑。挤出后，使挤出物冷却并粉碎。热塑性材料有高冲击韧性，特别是低温下的高冲击韧性。同时，热塑性材料具有高耐气候性和耐老化性。并且，它们能容易着色。在优选含有平均粒度（ d_{50} ）
15 不大于 200 nm 的本发明的小粒子的接枝共聚物的热塑性材料中，尤其是其机械性能与加工温度无关，其他性能，尤其是可着色性是相同或更好。

20 能将它们加工成模塑制品、薄膜、涂层或纤维。还能够借助已知的共挤塑方法以层的形式（优选层厚 100 μm ~ 10 mm）将其涂敷到表面上，优选为热塑性材料的表面上，例如苯乙烯/丙烯腈共聚物、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯三元共聚物（ABS）、甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯（MABS）、聚苯乙烯、高抗冲击聚苯乙烯（HIPS）或 PVC。这些
25 材料能用于例如汽车领域和家用制品，以及休闲制品。能够将其加工成例如汽车部件、道路标志、窗户、灯罩、园林设施、艇、冲浪板或玩具。

按照本发明优选的、具有所定义的芯-壳-结构的接枝共聚物 P1' 的实施方案，包含：

30 P1'.1) 0.1 ~ 99.8%（重量）的至少一种玻璃化转变温度不高于 0 $^{\circ}\text{C}$ 、平均粒度（ d_{50} ）至少为 50 nm 的柔性链段的接枝基体，其组成包括：

P1'.1.1) 50 ~ 100%（重量）至少一种丙烯酸酯，



- P1'.1.2) 0~50% (重量) 至少一种可与单体 P1'.1.1 共聚的单体, 和
- P1'.1.3) 0~20% (重量) 至少一种交联剂 α 或 β 或其混合物, 其含量从接枝基体的内部向外部增加;
- 5 P1'.2) 0.1~99.8% (重量) 至少一种玻璃化转变温度至少为25℃的硬链段的接枝层, 其组成包括:
- P1'.2.1) 50~99.8% (重量) 至少一种乙烯基芳族单体,
- P1'.2.2) 0~49.8% (重量) 至少一种可与单体 P1'.2.1 共聚的单体,
- 10 P1'.2.3) 0.1~25% (重量) 交联剂组分, 其含量以接枝层的内部向外部增加, 其包含:
- α) 0.1~100% (重量) 丙烯酸二氢二环戊二烯酯和
- β) 0~99.9% (重量) 至少一种另外的含有两个或多个不同反应性的官能团的交联剂和
- 15 P1'.2.4) 0.1~25% (重量) 至少一种含有二个或多个相同反应性的官能团的交联剂, 和
- P1'.3) 0.1~99.8% (重量) 的至少一种另外的至少含有乙烯基芳族单体的链段,

20 其中, P1'.1 至 P1'.3、以及 P1'.1.1 至 P1'.1.3 和 P1'.2.1 至 P1'.2.4 的重量百分数之和在每种情况下均为 100%。

含有所定义的芯-壳-结构的新接枝共聚物 P1'' 的优选实施方案包含:

- 25 P1''.1) 0.1~99.8% (重量) 至少一种玻璃化转变温度至少为 25℃、平均粒径 (d_{50}) 至少为 50 nm 的硬链段的接枝基体, 其组成包括:
- P1''.1.1) 50~99.8% (重量) 至少一种乙烯基芳族单体,
- P1''.1.2) 0~49.8% (重量) 至少一种可与单体 P1''.1.1 共聚的单体,
- 30 P1''.1.3) 0.1~25% (重量) 交联剂组分, 其从接枝基体的内部向外部增加, 包含:
- α) 0.1~100% (重量) 丙烯酸二氢二环戊二烯酯, 和



β) 0~99% (重量) 至少一种含有两个或多个不同反应性的官能团的另外的交联剂, 和

P1".1.4) 0.1~25% (重量) 至少一种含有两个或多个相同反应性的官能团的交联剂,

5 P1".2) 0.1~99.8% (重量) 至少一种玻璃化转变温度不大于 0 °C 的柔性链段的接枝层, 其包含:

P1".2.1) 50~100% (重量) 至少一种丙烯酸酯,

P1".2.2) 0~50% (重量) 至少一种可与单体 P1".2.1 共聚的单体, 和

10 P1".2.3) 0~20% (重量) 至少一种交联剂 α 或 β 或者其混合物, 其从接枝层的内部向外部增加, 和

P1".3) 0.1~99.8% (重量) 至少一种至少含有乙烯基芳族单体的另外的链段,

15 其中, P1".1 至 P1".3、以及 P1".1.1 至 P1".1.4, 和 P1".2.1 至 P1".2.3 的重量百分数之和每种情况下均为 100 %。

本发明接枝共聚物 P2' 的优选实施方案含有:

P2'.1) 0.1~95% (重量) 至少一种玻璃化转变温度不大于 0 °C、平均粒度 (d_{50}) 至少 50 nm 的柔性链段的接枝基体, 其组成包含:

20 P2'.1.1) 50~100% (重量) 至少一种丙烯酸酯,

P2'.1.2) 0~50% (重量) 至少一种可与单体 P2'.1.1 共聚的单体, 和

P2'.1.3) 0~20% (重量) 至少一种交联剂 α 或 β 或其混合物, 其含量从接枝基础的内部向外部增加,

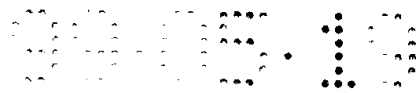
25 P2'.2) 0.1~95% (重量) 至少一种玻璃化转变温度至少 25 °C 的硬链段的接枝层, 其组成包含:

P2'.2.1) 50~99.8% (重量) 至少一种乙烯基芳族单体,

P2'.2.2) 0~49.8% (重量) 至少一种可与单体 P2'.2.1 共聚的单体,

30 P2'.2.3) 0.1~25% (重量) 交联剂组分, 其含量从接枝层的内部向外部增加, 其包含:

α) 0.1~100% (重量) 丙烯酸二氢二环戊二烯酯和



β) 0 ~ 99.9% (重量) 至少一种具有两个或多个不同反应性的官能团的另外的交联剂, 和

P2'.2.4) 0.1 ~ 25% (重量) 至少一种具有两个或多个相同反应性的官能团的交联剂,

5 P2'.3) 4.7 ~ 98.7% (重量) 的玻璃化转变温度不大于 0 °C 的柔性链段的第二接枝层, 其组成包含:

P2'.3.1) 50 ~ 100% (重量) 至少一种丙烯酸酯,

P2'.3.2) 0 ~ 50% (重量) 至少一种可与单体 P2'.3.1) 共聚的单体, 和

10 P2'.3.3) 0 ~ 20% (重量) 至少一种交联剂 α 或 β 或其混合物, 和

P2'.4) 0.1 ~ 99.7% (重量) 至少一种至少含有乙烯基芳族单体的另外的链段,

15 P2'.1 至 P2'.4 以及 P2'.1.1 至 P2'.1.3、P2'.2.1 至 P2'.2.4、和 P2'.3.1 至 P2'.3.3 的重量百分数之和在每种情况下均为 100 %。

实例

性能特性的测定

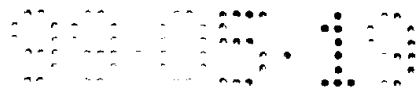
20 重均粒度 (d_{50}) 是按照 W. Scholtan 和 H. Lange, Kolloid-Z 和 Z.-Polymere 250 (1972), 第 782 ~ 796 页所述的方法借助于分析超离心机测定的。

超离心机测定所给出的是样品粒径的积分质量分布。从此能够求出直径等于或小于某一规定大小的粒子的重量百分数。平均粒径也称作积分质量分布的 d_{50} 值, d_{50} 值定义为这样一个数值, 即, 50 % (重量) 25 的粒子直径小于 d_{50} 值, 50 % (重量) 的粒子直径大于 d_{50} 值。

缺口冲击韧性 (a_k [kJ/m²]) 是采用注模和碾压的标准小试棒 (A 缺口), 在按照 ISO 179/1eA 所规定的温度下进行测定的。

在所有情况下研究不同加工温度下生产的两个试样系列。在所有情况下测定每个试样系列的 10 个样品而得到平均值。

30 在所有情况下浓度为 0.5% 的二甲基甲酰胺的溶液在 23 °C 下测定粘度 VZ [cm³/g]。在测定之前用离心方法除去不溶性凝胶, 并对试样重量作适当校正。



ΔE 是着色能力的度量, 并按照 DIN6174 进行测定。 ΔE 值是从在白色和黑色背景上, 以 2 mm 厚的在 200 °C 注塑的圆盘的不透明性之间的差计算出的。如果这样求出的差 ΔE 小, 就意味着难以着色。

5 光泽度是按照 DIN67530 采用下述步骤测定的, 使一定强度的光以入射角 45° 射向试样, 采用摄影测角仪测定反射光的强度。

乳液固体含量指的是以相应乳液的总质量计以重量百分数表示的所有固体含量。

略语

聚丙烯酸丁酯	PBA
聚苯乙烯	PS
丙烯酸二氢二环戊二烯酯	DCPA
二丙烯酸正丁二醇酯	BDA
C ₁₂ ~ C ₁₈ 石蜡磺酸钠盐	Na-Salz
过硫酸钾	KPDS
焦磷酸钠	NaPP
接枝共聚物	PCP
丙烯酸正丁酯	BA
苯乙烯	S
丙烯腈	AN
粒胶乳	SL
芯	K
接枝层	PA

10

接枝共聚物 I1, I2 的制备 粒胶乳 (ISL1) 的制备

15 将 4500 g 水、30 g Na-Salz、9 g KPDS、12g 碳酸氢钠和 1 g NaPP 在搅拌下和氮气氛围中加热至 65 °C, 在 3 小时内加入 2940 g S。以下述方式配量加入 60 g DCPA, 即 S 随配量在 3 小时中 DLPA 的配量呈线性增加。在加完单体之后, 再将乳液维持在 65 °C 下 1 小时。如此得到的 PS 胶乳的平均粒径 (d_{50}) 为 80 nm。PS 乳液的固体含量为 39.9 %。



对比用粒胶乳 (ISL2) 的制备

采用与 ISL1 相似的方法制备 PS 接枝基体 ISL2，只是 S 和 DCPA 一起在 3 小时内配量加入。如此得到的 PS 胶乳平均粒径 (d) 为 83 nm。PS 乳液的固体含量为 39.9%。

5 芯的 (I1K1) 的制备

将 4200 g 水、 3 g Na-Salz、 1.75 g KPDS、 2.5 g 碳酸氢钠、 1g NaPP 和 40 g 按照 ISL1 制备的乳液加热至 65 °C。然后在 1 小时内加入 475 g 苯乙烯和 15 g BDA。将 10 g DCPA 以下述方式配量加入，即随苯乙烯配量在 1 小时内 DCPA 的配量呈线性增加。单体加完之后，再将乳液维持在 65 °C 下 1 小时。包含 ISL1 和 I1K1 的芯的平均粒径 (d₅₀) 为 237 nm。乳液固体含量为 8.7 %。

对比用的芯 (I1K2) 的制备

采用与 I1K1 相似的方法制备接枝层 I1K2，只是苯乙烯、 DCPA 和 BDA 在 1 小时内一起配量加入。含有 ISL2 和 I1K2 的芯的平均粒径 (d₅₀) 为 241 nm。乳液固体含量为 8.8 %。

15 PBA 接枝层 (I1PA1) 的制备

将 20 g Na-Salz、 7.5 g KPDS 和 10 g 碳酸氢钠和 2 g NaPP 加到 4700 g 上述制备的乳液 (I1K1) 中。在 65 °C 下于 3.5 小时中加入 2459 g BA。将 50 g DCPA 以下述方式配量加入，即随 BA 配量在 3 小时内 DCPA 的配量呈线性增加。在加完单体之后，在 65 °C 下再继续搅拌 2 小时。包含 ISL1、 I1K1 和 I1PA1 的接枝共聚物的平均粒径 (d₅₀) 为 443 nm。乳液固体含量为 38.8 %。

对比用接枝层 (I1PA2) 的制备

采用与 I1PA1 相似的方法制备第二接枝层 I1PA2，只是 BA 和 DCPA 在 3.5 小时内一起配量加入。包含 ISL2、 I1K2 和 I1PA2 的接枝共聚物的平均粒径 (d₅₀) 为 450 nm。乳液的固体含量为 38.2 %。

接枝层 I2PA1 的制备

用 2400 g 水稀释 5000 g 包含 ISL1、 I1K1 和 I1PA1 的接枝共聚物乳液，再加入 5 g Na-Salz 和 3.5 g KPDS。在 65 °C 下，在 2 小时内滴加 675 g 苯乙烯和 225 g AN 的混合物，并在 65 °C 下再进行搅拌 2 小时。包含 ISL1、 I1K1、 I1PA1 和 I2PA2 的接枝共聚物的平均粒径 (d₅₀) 为 535 nm。乳液固体含量为 39.3 %。



对比用接枝层 (I2PA2) 的制备

将第三接枝层 I2PA2 施加到由 ISL2、 I1K2 和 I1PA2 组成的接枝共聚物上, 并按与 I2PA1 相似的方法制备。包含 ISL2、 I1K2、 I1PA2 和 I2PA2 的接枝共聚物的平均粒径 (d_{50}) 为 530 nm。乳液固体含量为 39.5%。

接枝共聚物 II1 和 II2 的制备

表 1 示出接枝共聚物 II1 和 II2 的链段的制备。

表 1

接枝共聚物 II1, II2 的制备

组分	制备方法	平均粒径(d_{50}) [nm]	固体含量 [%]
II1SL1	ISL1 (BA 代替 S)	85	39.8
II1SL2 (对比)	ISL1 (BA 代替 S)	85	39.9
II1K1	I1K1	240	8.8
II1K2 (对比)	I1K2	238	8.7
II1PA1	I1PA1	435	38.9
II1PA2 (对比)	I1PA2	445	38.5
II2PA1	I2PA1	541	39.5
II2PA2 (对比)	I2PA2	535	39.7

共混实验

接枝共聚物 II (按照本发明) 由 ISL1、 I1K1、 I1PA1 和 I2PA1



组成。

接枝共聚物 I2 (比较) 由 ISL2、 I1K2、 I1PA2 和 I2PA2 组成。

接枝共聚物 II1 (按照本发明) 由 IISL1、 II1K1、 II1PA1 和 II2PA1 组成。

5 接枝共聚物 II2 (比较) 由 IISL2、 II1K2、 II1PA2 和 II2PA2 组成。

10 为了制备共混物, 使用丙烯腈含量为 34 % 和粘度值 78 ml/g (粘度值以浓度为 0.5 % 的 DMF 溶液在 23 °C 下进行测定) 的苯乙烯/丙烯腈共聚物作组分 III。使沉淀并干燥的接枝共聚物 I1、 I2、 II1 和 II2 在 260 °C 挤出机中与组分 II 共混。将所得混合物转变成成形制品, 用其测定着色能力 ΔE (按照 DIN 6174 在白色和黑色背景上的色差测定) 和光泽度 (按照 DIN 67530, 使用在熔体温度 250 °C 下注塑的圆形盘, 入射角为 45°)。注塑标准小试棒, 以便按 DIN 53453 测定缺口冲击韧性。其结果列于表 2。

表 2
接枝聚合物与聚(苯乙烯-共聚-丙烯酸) (组分 III) 的共混物

均以 50% (重量) 的组分 II、I2、III 和 II2 与 50% (重量) 的组分 II 在挤出机中混合

	组分 [Gew, %]	ak(220/23) [kJ/M ²]	ak(280/23) [kJ/M ²]	ak(220/0) [kJ/M ²]	ak(280/0) [kJ/M ²]	ΔE	光泽度 [%]
本发明 II/III	50/50	55	56	34	37	4.2	80
对比 I2/III	50/50	52	53	32	33	3.7	79
本发明 III/III	50/50	55	57	34	38	4.0	79
对比 II2/III	50/50	51	54	34	32	3.7	79