

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F279/02
C08F287/00

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 93105230.0

[45]授权公告日 2000 年 7 月 19 日

[11]授权公告号 CN 1054613C

[22]申请日 1993.3.23 [24]颁证日 2000.4.28
[21]申请号 93105230.0
[30]优先权
[32]1992.3.23 [33]JP [31]65051/1992
[32]1992.4.1 [33]JP [31]79712/1992
[73]专利权人 三井化学株式会社
地址 日本东京
[72]发明人 安藤敏彦 岩本宗 金子昌弘
市川功三 中岛明彦 高久真人
[56]参考文献
EP390508 1990.10.3
EP429986 1991.6.5
审查员 仲惟兵

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 齐曾度

权利要求书 4 页 说明书 51 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物

[57]摘要

橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物,是将橡胶状聚合物颗粒分散在苯乙烯类单体的均聚物或共聚物中获得,其特征在于:(a)该颗粒平均径为 0.2—0.8 μ m;(b)该颗粒粒径分布曲线有一个峰;(c)粒径累积分布的 5%值对 95%值之比为 3—45;该橡胶状聚合物包括:(i)苯乙烯—丁二烯嵌段共聚物(I);(ii) —(1)苯乙烯—丁二烯嵌段共聚物(II), —(2)聚丁二烯(III),或(3)苯乙烯—丁二烯嵌段共聚物(IV)及聚丁二烯(V)。(I) — (V)的性质及用量见说明书。

ISSN 1000-8427

权 利 要 求 书

1. 一种橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物, 是将橡胶状聚合物颗粒分散在苯乙烯类单体的均聚物或共聚物中获得的, 所述橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物特征在于:

(a)橡胶状聚合物颗粒的体积平均颗粒尺寸在 0.2 至 $0.8\mu\text{m}$ 范围内。

(b)基于橡胶状聚合物颗粒的体积的颗粒尺寸分布曲线具有一个峰,

(c)以橡胶状聚合物颗粒的体积为基准, 颗粒尺寸累积分布的 5% 值对 95% 值的比在 3 至 45 范围内,

所述橡胶状聚合物颗粒包括具有(1)微孔或卷曲颗粒形态的颗粒以及(2)具有胶囊颗粒形态的颗粒, 其中前者(1)的体积平均颗粒尺寸为 $0.3\text{-}2.0\mu\text{m}$, 后者(2)的体积平均颗粒尺寸为 $0.1\text{-}1.0\mu\text{m}$, 后者(2)的颗粒数目对颗粒总数目的比率为 $30\text{-}99\%$, 前者(1)的颗粒数目对颗粒总数目的比率为 $70\text{-}1\%$,

所述橡胶颗粒的橡胶状聚合物包括:

(i)苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(I), 其 5% (重量)的苯乙烯溶液的粘度为 20 至 $50 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$, 苯乙烯含量为 $25 \sim 50\%$ (重量), 和

(ii)(1)苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(II), 其 5% (重量)的苯乙烯溶液的粘度为 $20 \sim 50 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$, 苯乙烯含量为 $5 \sim 20\%$ (重量), 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(I)对苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(II)的重量比为 $95/5$ 至 $40/60$, 或

(2)聚丁二烯(III), 其 5% (重量)的苯乙烯溶液的粘度为 20 至 $100 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$, 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(I)对聚丁二烯(III)的重量比为 $95/5$ 至 $40/60$ 或

(3) 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(IV), 其 5%(重量)的苯乙烯溶液的粘度为 20 至 $50 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 苯乙烯含量为 $5 \sim 20\%$ (重量), 以及聚丁二烯(V), 其 5%(重量)的苯乙烯溶液的粘度为 30 至 $90 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 其中(I)对(IV)的重量比(I)/(IV)是 $95/5$ 至 $40/60$, (I)和(IV)的总和对(V)的重量比[(I)+(IV)]/(V)是 $99/1$ 至 $70/30$.

2. 根据权利要求 1 的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物, 其中的橡胶状聚合物对苯乙烯类均聚物或共聚物的重量比为 $3/97$ 至 $25/75$.

3. 根据权利要求 1 的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物, 其中作为橡胶状聚合物颗粒形成材料的所述橡胶状聚合物包括:

(i) 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(I), 其 5%(重量)的苯乙烯溶液的粘度为 20 至 $50 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 苯乙烯含量为 $25 \sim 50\%$ (重量), 和

(ii) 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(II), 其 5%(重量)的苯乙烯溶液的粘度为 20 至 $50 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 苯乙烯含量为 $5 \sim 20\%$ (重量), 其中苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(I)对苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(II)的重量比为 $95/5$ 至 $40/60$.

4. 根据权利要求 1 的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物, 其中作为橡胶状聚合物颗粒形成材料的所述橡胶状聚合物包括:

(i) 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(I), 其 5%(重量)的苯乙烯溶液的粘度为 25 至 $50 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 苯乙烯含量为 $25 \sim 50\%$ (重量), 和

(ii) 聚丁二烯(III), 其 5%(重量)的苯乙烯溶液的粘度为 20 至 $100 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 其中苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(I)对聚丁二烯(III)的重量比为 $95/5$ 至 $40/60$.

5. 根据权利要求 1 的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物, 其中作为橡胶状聚合物颗粒形成材料的所述橡胶状聚合物包括:

(i) 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物, 其 5%(重量)的苯乙烯溶液的粘度为 20 至 $50 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 苯乙烯含量为 $25 \sim 50\%$ (重量), 和

(ii) 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(IV), 其 5% (重量) 的苯乙烯溶液的粘度为 20 至 $50 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 苯乙烯含量为 5~20% (重量), 和聚丁二烯(V), 其 5% (重量) 的苯乙烯溶液的粘度为 30 至 $90 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 其中(I)对(IV)的重量比(I)/(IV)为 95/5 至 40/60, (I)和(IV)的总和对(V)的重量比[(I)+(IV)]/(V)为 99/1 至 70/30。

6. 根据权利要求 1 的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物, 其中所述苯乙烯类单体是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯或它们的混合物。

7. 制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物的方法, 包括将权利要求 1 中所述的橡胶状聚合物(i)和(ii)溶解在苯乙烯类单体或苯乙烯类单体的混合物中, 然后聚合该溶液的步骤, 所述方法的特征在于, 在反应器中搅拌反应溶液以粉碎橡胶状聚合物, 以使由下式(VII)定义的 Froude 数 Fr 的值在 0.07 至 1.5 范围内:

$$\text{Fr} = (n^2 \times d) / gc \dots \dots \dots \text{(VII)}$$

其中 d 是反应器中搅拌叶片的直径(m), n 是搅拌转数(I/S), 和 gc 是重力加速度(m/s^2), 同时控制反应器中苯乙烯类单体或苯乙烯类单体混合物的转化 C, 以满足下式的 A 值

$$42 \leq A \leq 52$$

其中 $A = X + 2.33 \times Y + (Z-40) \dots \dots \dots \text{(VI)}$

$$X = C \times S \div 100,$$

S 是相对于进料重量来说苯乙烯单体或苯乙烯类单体混合物的浓度(% 重量); X 是苯乙烯类聚合物对反应溶液之比(% 重量); Y 是橡

09 05.31

胶状聚合物的总重量对反应溶液之比(%重量), Z 是在橡胶状聚合物(I)中苯乙烯含量(%重量)。

8. 根据权利要求 7 制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物的方法, 其中粉碎所述的橡胶状聚合物时, 有机过氧化物的用量为 0.0005 至 0.007 重量份, 基于 100 重量份其中溶解橡胶状聚合物的溶液。

说明书

橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物

本发明涉及橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，该组合物在模塑制品的外观和冲击强度之间的平衡是极好的并具有很好的光泽，本发明还涉及该组合物的制备方法。

A B S树脂的模塑制品在外观和冲击强度之间的平衡是极好的，因此它们被广泛用于家用器具和电子设备等中。近年来，降低这些产品成本的倾向在增加，因此，橡胶改性的苯乙烯类树脂常常用于代替A B S树脂。而且，这些橡胶改性的苯乙烯类树脂习惯于制造具有大型、复杂形状和薄壁厚度的模塑制品。在这样情况下，希望橡胶改性的苯乙烯类树脂具有很好的光泽，极好的模塑性和加工性以及高冲击强度。

橡胶改性的苯乙烯类树脂是橡胶颗粒分散在其中的苯乙烯类树脂，但是，分散的橡胶颗粒的颗粒尺寸对产品的质量有很大的影响，分散的橡胶的颗粒尺寸越小，由其所得模塑制品的光泽越好。在橡胶改性的苯乙烯类树脂中橡胶的颗粒尺寸（平均粒子尺寸，下文使用同样的术语）一般为约1.0至约5.0 μm 。当今，为了改善模塑制品的光泽，已开发的树脂中分散的橡胶颗粒为1.0 μm 或更低。通常，在其中分散具有粒子尺寸1.0 μm 或更低的橡胶颗粒的橡胶改性的苯乙烯类树脂中，冲击强度显著低。因此，在保持模塑制品的冲击强度的同时，很难改善光泽，为了解决这些问题，在日本专利公告

4 1 4 6 7 / 1 9 7 1、日本专利申请公开 1 5 1 9 / 1 9 8 4 和 2 4 1 0 5 3 / 1 9 8 8 以及 U S 4, 1 4 6, 5 8 9 中已建议了一些方法, 这些方法包括含分散的橡胶颗粒为 $1.0\ \mu\text{m}$ 或更低的橡胶改性的苯乙烯类树脂与另一种含分散的橡胶颗粒为 $1.0\ \mu\text{m}$ 或更大的橡胶改性的苯乙烯类树脂的掺混步骤。然而, 这些方法仍旧有象没有足够的光泽和冲击强度与光泽间平衡差的一些缺点。

众所周知, 当聚合溶有作为橡胶组分的具有高苯乙烯含量的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的苯乙烯单体时, 得到其中橡胶颗粒尺寸为 $0.5\ \mu\text{m}$ 或更低的聚苯乙烯, 并且分散成胶囊颗粒形态 [例如, Angew. Makromol. Chem., 5 8 / 5 9, 1 7 5 ~ 1 9 8 页 (1 9 7 7)]。日本专利公告 1 8 5 9 4 / 1 9 7 3 和日本专利申请公开 5 0 0 4 9 7 / 1 9 8 6、4 8 3 1 7 / 1 9 8 8 和 7 4 2 0 9 / 1 9 8 9 建议了一些使用上述众所周知的技术制备橡胶改性的苯乙烯类树脂的方法, 该树脂在模塑制品的光泽和透明性上是极好的。按照这些方法, 与普通橡胶改性的苯乙烯类树脂比, 模塑制品的光泽和透明性确实显著地得到了改善, 但是, 尽管努力对其进行改善, 然而冲击强度仍是不够的。

在美国专利 4, 4 9 3, 9 2 2、日本专利申请公开 112646 / 1 9 8 8 等中, 已尝试将橡胶改性的苯乙烯类树脂 (使用上述苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶形成的具有胶囊颗粒形态的橡胶颗粒分散在其中) 与含有少量具有微孔或卷曲颗粒形态的分散橡胶颗粒的橡胶改性的苯乙烯类树脂掺混, 以使分散的橡胶颗粒的颗粒尺寸分布曲线能有两个峰 (以使分布曲线可能有两个最大值), 并以此改善冲击强度, 而同时使由此得到模塑制品的光泽保持在高水平上。在这些方法中,

冲击强度确实能得到改善，但光泽仍然不够甚至冲击强度不能令人满意。因此，存在的问题是，必须将聚二甲基硅烷或诸如此类加到树脂中。

本发明的一个目的是提供一种橡胶改性的苯乙烯类树脂及制备该苯乙烯类树脂的方法，该苯乙烯类树脂与常规橡胶改性的苯乙烯类树脂相比，在模塑制品的外观和冲击强度上是极好的。

本发明的另一目的是提供一种用于模塑制品的树脂材料所需要的橡胶改性的苯乙烯类树脂，其中模塑制品可由注塑获得并具有大尺寸、薄壁厚度和复杂形态。

鉴于上述目的重要性，本发明人做了深入细致的研究，结果发现，当模塑橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物时，要满足下述（1）至（3）的要求：

- （1）．降低具有微孔（cell）或卷曲颗粒形态的橡胶颗粒的颗粒尺寸，
- （2）．分散具有胶囊颗粒形态的橡胶颗粒，调节橡胶颗粒的颗粒尺寸分布以便具有一个峰，调节橡胶颗粒的体积平均颗粒尺寸使其在 0.2 至 $0.8 \mu m$ 之间，和
- （3）．比普通树脂更扩大颗粒尺寸分布，并控制特殊指数，即以橡胶状聚合物颗粒的体积为基的颗粒尺寸的累积分布的 5% 体积对 95% 体积的比，模制品的外观和尤其是光泽能得到显著改善，并且冲击强度也更高，结果现在完成了本发明。

本发明的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物是指将橡胶状聚合物分散在苯乙烯单体的均聚物或共聚物中所得的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，所说的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物其特征为：

- (a) 橡胶状聚合物颗粒的体积平均颗粒尺寸在 0.2 至 $0.8 \mu\text{m}$ 范围内。
- (b) 基于橡胶状聚合物颗粒的体积的颗粒尺寸分布曲线具有一个峰，
- (c) 以橡胶状聚合物颗粒的体积为基础的颗粒尺寸累积分布的 5% 对 95% 的比在 3 至 4.5 范围内，
- (d) 作为橡胶状聚合物颗粒的形成材料的橡胶状聚合物包括：

(i) 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(I)，其 5% (重量) 的苯乙烯溶液的粘度为 $20 \sim 50 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (帕斯卡·秒)，苯乙烯含量为 $25 \sim 50\%$ (重量)，和

(ii) (1) 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(II)，其 5% (重量) 的苯乙烯溶液的粘度为 $20 \sim 50 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，苯乙烯含量为 $5 \sim 20\%$ (重量) (苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(I)对苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(II)的重量比是 $95/5$ 至 $40/60$)。

(2) 聚丁二烯(III)，其 5% (重量) 的苯乙烯溶液的粘度为 $20 \sim 100 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(I)对聚丁二烯(III)的重量比是 $95/5$ 至 $40/60$)，或

(3) 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(IV)，其 5% (重量) 的苯乙烯溶液的粘度为 $20 \sim 50 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，苯乙烯含量为 $5 \sim 20\%$ (重量)，以及聚丁二烯(V)，其 5% (重量) 的苯乙烯溶液的粘度为 $30 \sim 90 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ((I)对(IV)的(I)/(IV)重量比是 $95/5$ 至 $40/60$ ，和(I)和(IV)的总和对(V)的[(I)+(IV)]/(V)重量比是 $99/1$ 至 $70/30$)。

上述橡胶状聚合物颗粒包括具有微孔或卷曲颗粒形态和胶囊颗粒形态的颗粒。在本发明覆盖的一个实施例中，具有微孔或卷曲颗粒形

态的颗粒的体积平均颗粒尺寸为 0.3 至 $2.0 \mu m$ ，具有胶囊颗粒形态的颗粒的体积平均颗粒尺寸为 0.1 至 $1.0 \mu m$ ，具有胶囊颗粒形态的颗粒数目对总颗粒数目之比为 $30 \sim 99\%$ ，和具有微孔或卷曲颗粒形态的颗粒数目对总颗粒数目之比为 $70 \sim 1\%$ 。

而且，本发明是指制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物的方法，该方法包括将橡胶状聚合物 (i) 和 (ii) 溶解在苯乙烯类单体或苯乙烯类单体的混合物中然后聚合溶液的步骤，该方法的特征在于，在反应器中搅拌反应溶液以粉碎橡胶状聚合物，以使 Froude 数 Fr 的值可在 0.07 至 1.5 范围内，其中 Fr 可由下式 (VII) 来定义：

$$Fr = (n^2 \times d) / g_c \dots \dots \dots (VII)$$

其中 d 是反应器中搅拌叶片的直径 (m)， n 是搅拌转数 ($1/S$)，及 g_c 是重力加速度 (m/s^2)，同时控制反应器中苯乙烯类单体或苯乙烯类单体混合物的转化 C ，以满足下式的 A 值

$$4.2 \leq A \leq 5.2$$

其中 $A = X + 2.33 \times Y + (Z - 40) \dots \dots \dots (VI)$

$$X = C \times S \div 100,$$

S 是相对进料总重量来说的进料苯乙烯类单体或苯乙烯类单体混合物的浓度 (%重量)， X 是苯乙烯类聚合物对反应溶液的比率 (%重量)， Y 是橡胶状聚合物的总重量对反应溶液的比率 (%重量)，以及 Z 是橡胶状聚合物 (I) 中苯乙烯含量 (%重量)。

本发明的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合在模制品的耐冲击性、外观、和尤其在耐冲击性和光泽之间的平衡是极好的。因此，本发明的树脂组合在家用器具、电子仪器等的应用中是很有工业价值的。

图 1 (a) 是注塑试片的平面图，该试片用以评价实际冲击强度和光泽，和

图 1 (b) 是注塑试片的剖视图，

1... 模塑制品

在本发明中可使用的苯乙烯类单体的例子包括侧链烷基取代的苯乙烯类如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和 α -乙基苯乙烯；核烷基取代的苯乙烯如乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、邻叔丁基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯和对甲基苯乙烯；卤代苯乙烯如单氯代苯乙烯、二氯代苯乙烯、三溴代苯乙烯以及四氢苯乙烯、对羟基苯乙烯和邻甲氧基苯乙烯。特别优选的例子是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和对甲基苯乙烯。作为苯乙烯类单体，这些化合物可以单独或以其两种或多种混合物被使用。

橡胶状聚合物颗粒是其中分散有苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物和聚丁二烯的苯乙烯类聚合物颗粒，可通过将预定量的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(I)、(II)或(III)和聚丁二烯(III)或(V)加到上述苯乙烯或苯乙烯混合物中，然后将它们聚合而获得这类橡胶状聚合物颗粒。

这里，苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(I)的苯乙烯含量为 25~50(重量)和其 5%(重量)的苯乙烯溶液的粘度为 $20 \sim 50 \times 10^{-3}$ Pa·s。另外，苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(II)的苯乙烯含量为 5~20%(重量)和其 5%(重量)的苯乙烯熔的粘度为 $20 \sim 50 \times 10^{-3}$ Pa·s。

聚丁二烯(III)的 5%(重量)的苯乙烯溶液的粘度为 20~100

$\times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(IV)的苯乙烯含量为5~20% (重量) 和其5% (重量) 的苯乙烯溶液的粘度为 $20 \sim 50 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。另外, 聚丁二烯(V)的5% (重量) 的苯乙烯溶液的粘度为 $30 \sim 90 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

在本发明中, 要求由上述方法形成的橡胶状聚合物颗粒的体积平均颗粒尺寸在 0.2 至 $0.8 \mu\text{m}$ 范围内。该体积平均颗粒尺寸可由下述方法测定。即, 先用超薄切片法切开树脂形成超薄试样, 然后拍该试样的电子显微镜照片。在照片中, 测量500到700橡胶颗粒的小直径和大直径得到平均颗粒直径, 然后按下式计算体积平均颗粒尺寸:

$$\text{体积平均颗粒尺寸} = \Sigma n D^4 / \Sigma n D^3$$

其中 n 是具有颗粒直径 $D \mu\text{m}$ 的橡胶颗粒的数目。

当该体积平均颗粒直径低于 $0.2 \mu\text{m}$ 时, 所得橡胶改性的苯乙烯类树脂具有低的冲击强度, 而当它大于 $0.8 \mu\text{m}$ 时, 由该树脂所得模塑制品的外观差, 尤其是不可取的低表面光泽。

通过反应器中粉碎橡胶状聚合物的搅拌器的激烈搅拌(由 Fruid 数 $Fr = (n^2 \times d) / g c$ 定义)的改变、反应温度和有机过氧化物的量来调节体积平均颗粒尺寸。当 Fruid 数增加时, 颗粒尺寸下降; 当反应温度升高时, 颗粒尺寸增大; 当有机过氧化物的量增加时, 颗粒尺寸下降。因此, 可以通过调节这些因素来实现体积平均颗粒尺寸的控制。

在本发明中，要求橡胶状聚合物颗粒的尺寸分布曲线具有一个峰值。

“橡胶状聚合物颗粒的尺寸分布曲线具有一个峰值”指的是在下述情况下的分布，沿横轴每 $0.1 \mu m$ 单位按体积平均标准标绘颗粒尺寸和沿纵轴标绘频率，在出现频率最大值直径（最大频率直径）位置和在分布曲线上转折点是一个或更少之前曲线一律上升，而在出现最大频率值直径的位置和在分布曲线上转折点是一个或更少之后曲线一律下降。

当分布曲线具有两个峰值时，可以改善耐冲击性，但模塑制品的外观差，尤其光泽梯度增加。通过改变所用橡胶状聚合物的分子量分布、被混合的橡胶状聚合物的比率等来调节聚合物颗粒分布曲线的形状。在本发明中，“光泽梯度”是指光泽的不同，它归因于注塑制品的距离与注口间的不同，或标准位置与模塑制品壁厚变化位置或与角位置（在注塑时此处流动状态变化很大）的位置间的光泽不同。

关于橡胶状聚合物颗粒的分布曲线的形状控制，通过调节橡胶状聚合物的混合比，即，（I）/（II），（I）/（III）或（I）/（IV）成 95 / 5 至 40 / 60（重量）。可形成具有一个峰值的橡胶状聚合物颗粒的分布曲线。

另外，优选橡胶状聚合物的分子量分布具有一个峰值。

在本发明中，要求 D_1 / D_2 比（此后称为“分布系数”）在 3 至 4.5 范围内， D_1 是累积分布为 5% 的颗粒直径，此时由在橡胶状聚合物颗粒的体积标准内具有较大颗粒尺寸的颗粒一边累积计算橡胶状聚合物颗粒， D_2 是累积分布为 95% 的颗粒直径。优选分布系数在 3.5 至 4.0 范围内，更优选在 4 至 3.5 范围内。当分布系数小于

3 时，冲击强度得不到有效地改善，而当它大于 4.5 时，模塑制品的外观差，尤其是光泽梯度增加。可通过改变橡胶状聚合物的分子量分布，橡胶状聚合物的混合比，激烈搅拌和聚合时停留时间等来调节分布系数。

当所用橡胶状聚合物具有宽分子量分布时，分布系数增加；当橡胶状聚合物的混合比，即 (I) / (II)、(I) / (III) 或 (I) / (IV) 降低时，分布系数下降，此外，激烈搅拌的增强导致分布系数下降，停留时间的延长将导致分布系数的下降。因此，可通过调节这些因数来控制分布系数。

在本发明中，上述橡胶状聚合物 (I) 对橡胶状聚合物 (II) 的重量比 [(I) / (II)] 优选在 9.5 / 5 至 40 / 60 范围内，当 [(I) / (II)] 的重量比超过 9.5 / 5 时，冲击强度下降，而当它低于 40 / 60 时，光泽降低。

橡胶状聚合物 (I) 对橡胶状聚合物 (III) 的重量比 [(I) / (III)] 优选在 9.5 / 5 至 40 / 60 范围内，当 [(I) / (III)] 的重量比超过 9.5 / 5 时，冲击强度下降，而当它低于 40 / 60 时，光泽降低。

而且，橡胶状聚合物 (I) 对橡胶状聚合物 (IV) 的重量比 [(I) / (IV)] 优选在 9.5 / 5 至 40 / 60 范围内，当 [(I) / (IV)] 重量比超过 9.5 / 5 时，冲击强度下降，而当它小于 40 / 60 时，光泽降低。此外，橡胶状聚合物 (I) 和 (IV) 的总和对橡胶状聚合物 (V) 的重量比 [(I) + (IV)] / (V) 优选在 9.9 / 1 至 70 / 30 范围内，当 [(I) + (IV)] / (V) 的重量比低于 70 / 30 时，光泽降低，而当它超过 9.9 / 1

时，冲击强度下降。

其中分散有橡胶状聚合物（I）和（II）的本发明橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物可由下述方法获得，例如该方法包括分别制备含橡胶状聚合物（I）的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物和含橡胶状聚合物（II）的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，然后在挤出机或类似设备中掺混二组合物；另一种方法包括在聚合反应器中预先混合橡胶状聚合物（I）和（II），然后将它们与苯乙烯类单体聚合；然而，优选是在聚合反应器中混合橡胶状聚合物（I）和（II）的方法。

还可以用如上所述相同方法混合其它橡胶状聚合物（III）、（IV）和（V）。

本发明的一个实施例，其中橡胶状聚合物颗粒具有微孔或卷曲颗粒形态和胶囊颗粒形态。

在本发明中，“微孔或卷曲颗粒形态”，是指在一种橡胶颗粒中具有多个封闭的颗粒结构，它可在由超薄切片法切开的树脂的电子显微镜照片中观察到；而且，“胶囊颗粒形态”是指在一种橡胶颗粒中仅有一个封闭的颗粒结构。

在本发明中，优选调节在橡胶状聚合物颗粒中具有微孔或卷曲颗粒形态的颗粒的体积平均颗粒尺寸到 0.3 至 $2.0\ \mu\text{m}$ ，具有胶囊颗粒形态的颗粒的体积平均颗粒尺寸到 0.1 至 $1.0\ \mu\text{m}$ ，具有胶囊颗粒形态的颗粒数目对颗粒总数目之比在 $30\sim99\%$ 之间，具有微孔或卷曲颗粒形态的颗粒数目对颗粒总数目之比在 $70\sim1\%$ 之间。在这种情况下，必须使橡胶状聚合物颗粒的体积平均颗粒尺寸在 0.2 至 $0.8\ \mu\text{m}$ 之间。

Fruid 数增加导致具有微孔或卷曲颗粒形态的颗粒数目降低，反

应温度升高导致具有微孔或卷曲颗粒形态的颗粒数目增加，有机过氧化物增加导致具有微孔或卷曲颗粒形态的颗粒数目减少。因此，可通过调节这些因素来控制具有微孔或卷曲颗粒形态的颗粒数目。

当具有微孔或卷曲颗粒形态的颗粒的体积平均颗粒尺寸大于 $2.0 \mu\text{m}$ 时，模塑制品的外观变坏，尤其是光泽梯度增加。当它小于 $0.3 \mu\text{m}$ 时，冲击强度下降。另一方面，当具有胶囊颗粒形态的颗粒的体积平均颗粒尺寸大于 $1.0 \mu\text{m}$ 时，光泽变坏，当它小于 $0.1 \mu\text{m}$ 时，冲击强度下降。而且，当具有胶囊颗粒形态的颗粒数目小于 30% 时，光泽变坏且光泽梯度增加。当它大于 99% 时，冲击强度下降。

在能满足上述要求的本发明的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合中，橡胶状聚合物对苯乙烯类聚合物的重量比最好在 3/97 到 25/75 范围内。当重量比小于 3/97 时，模塑制品的光泽极好但冲击强度低，当它超过 25/75 时，冲击强度得到改善但光泽变坏和光泽梯度增加。

本发明的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合可通过将

(1) 橡胶状聚合物 (I) 和 (II)，

(2) 橡胶状聚合物 (I) 和 (III)，或

(3) 橡胶状聚合物 (I)、(IV) 和 (V) 溶解在苯乙烯类单体中，然后由本体聚合或本体-悬浮两步聚合来聚合生成的溶液来制备。在任何情况下，在反应器中搅拌反应溶液以粉化橡胶状聚合物，以使由下式 (VII) 定义的 F_{ruid} 数 Fr 值在 0.07 至 1.5 范围内：

$$F_r = (n^2 \times d) / g_c \dots \dots \dots (VII)$$

其中 d 是反应器中搅拌叶片的直径 (m), n 是搅拌转数 ($1/S$), g_c 是重力加速度 (m/s^2), 同时控制反应器中苯乙烯类单体或苯乙烯类单体混合物的转化 C , 以满足下式的 A 值

$$4.2 \leq A \leq 5.2$$

$$\text{其中 } A = X + 2.33 \times Y + (Z - 40) \dots \dots \dots (VI)$$

$$X = C \times S \div 100,$$

S 是相对于进料总重量来说进料苯乙烯类单体或苯乙烯类单体混合物的浓度 (%重量); X 是苯乙烯类聚合物对反应溶液的比率 (%重量); Y 是橡胶状聚合物的总重量对反应溶液的比率 (%重量), 以及 Z 是橡胶状聚合物 (I) 中苯乙烯含量 (%重量)。

颗粒的形成甚至可能在上述范围之外, 但是在该情况下, 形成不规则颗粒。当 A 值小于 4.2 时, 形成有点粘的橡胶颗粒, 可由观察所得制品的电子显微镜照片确证。结果, 模塑制品的光泽和冲击强度低。相反, 当 A 值大于 5.2 时, 形成巨大颗粒, 使得光泽变坏, 用上述值满足上述式 (VI) 是指调节苯乙烯类单体的转化, 以便可以增加反应器中苯乙烯聚合物的量 (对于粉碎橡胶状聚合物), 在这种情况下反应器中橡胶状聚合物的量大, 或是在该情况下在反应器中的橡胶状聚合物 (I) 的苯乙烯量高。在相反的情况下, 还指的是调节苯乙烯类单体的转化以使反应器中苯乙烯聚合物的量下降 (对于粉碎橡胶状聚

合物)。

例如，当橡胶状聚合物(I)中苯乙烯含量Z高时，A值可通过升高聚合反应温度或延长在反应器中的停留时间以使苯乙烯类聚合物(X)的比例增加来控制。

在本发明中，使用已知方法，例如，通过改变聚合温度、所用聚合引发剂的种类和浓度或聚合时间，和在连续聚合方法的情况下通过改变停留时间来调节苯乙烯类单体的转化。

如果升高聚合温度，转化高，如果有有机过氧化物的浓度升高，转化高。而且，如果延长停留时间，转化高，因此，可由调节这些因素来控制转化。

在本发明中，在粉碎橡胶状聚合物中可以不使用聚合引发剂，但优选使用引发剂。在使用引发剂的情况下，优选用作聚合引发剂的有机过氧化物量为0.0005至0.007重量份(基于100重量份溶解有橡胶聚合物的溶液)。当有机过氧化物的量大于0.007重量份时，部分地形成巨大颗粒，以至于有时使光泽变坏。必要时，可将任选的添加剂加到本发明的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物中，添加剂的例子包括抗氧剂如位阻酚基抗氧剂、亚磷基抗氧剂或硫基抗氧剂、流动性改进剂如矿物油，和脱模剂如硬脂酸、硬脂酸锌或有机聚硅氧烷。在材料是溶液状态、这些添加剂的添加可在聚合期间或聚合之后进行。

现在，将用参考实施例详细地描述本发明，但是本发明的范围将不受这些实施例的限制。

物理性能的评价

(1) 悬臂梁式冲击强度：按JIS K-6871测量。

(2) 实际冲击强度的评价: 对于具有图 1 (a) 和 1 (b) 中所示结构的注塑制品, 在三个位置即位置 (1)、(2) 和 (3) 进行落球冲击强度试验。顶部 R 和落球载体的内直径分别为 6.4 mm 和 2.5 mm。位置 (1) 是厚度变化的位置, 位置 (2) 是靠近角的位置, 和位置 (3) 是标准位置。

(3) 光泽: 根据 J I S 8 7 4 1 (入射角 = 60°) 对于具有图 1 (a) 和 1 (b) 所示结构的模塑制品在三个位置 [位置 (1)、(2) 和 (3)] 进行光泽试验。

实施例 1

用连续本体聚合设备制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物, 所述聚合设备包含三个装有搅拌器的串联反应器、预热器和反应器出口处的真空室。将含有 4.2 重量份的苯乙烯-丁二烯共聚物 (作为橡胶状聚合物 (I))、1.8 重量份的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 (作为橡胶状聚合物 (II))、15 份乙基苯、79 份苯乙烯和 0.005 重量份的 1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷 (作为有机过氧化物) 的原料溶液连续加到装有搅拌器的第一反应器中, 其中所述的苯乙烯-丁二烯共聚物, 其 5% 重量的苯乙烯溶液的粘度为 $32 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 苯乙烯含量为 15% 重量, 所述的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物, 其 5% 重量的苯乙烯溶液的粘度为 $30 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 苯乙烯含量为 15% 重量。在第一反应器中, 搅拌器的搅拌速率是 300 rpm ($Fr = 0.459$), 反应温度是 142°C , 停留时间是 1.5 小时。在第二反应器中, 反应温度是 145°C , 停留时间是 2 小时。在第三反应器中, 反应温度是 145°C , 停留时间是 2.5 小时。预热器的温度保持在 $210 \sim 240^\circ\text{C}$, 真空室的真空度调整到 $5.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。结果示于表 1 和 2 中。

实施例 2

在如例 1 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是在第一反应器中搅拌速率是 200 rpm ($F_r = 0.204$)。

实施例 3

在如例 1 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是在第一反应器中搅拌速率是 400 rpm ($F_r = 0.816$)。

比较例 1

在如例 1 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是在第一反应器中搅拌速率是 100 rpm ($F_r = 0.051$)。在所得产品中橡胶状聚合物颗粒的体积平均颗粒尺寸大，为 $0.95 \mu m$ ，光泽低。

比较例 2

在如例 1 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是在第一反应器中搅拌速率是 550 rpm ($F_r = 1.543$)。在所得产品中橡胶状聚合物颗粒的平均颗粒尺寸小，为 $0.15 \mu m$ 。冲击强度低。

比较例 3

在如同例 1 相同的条件下制备具有 $0.35 \mu m$ 的小平均橡胶状聚合物颗粒尺寸和胶囊颗粒形态的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物 (A)，不同的是，橡胶状聚合物 (I) 的量是 6 重量份，而不使用任何橡胶状聚合物 (II)。在如同例 1 相同的条件下独立地制备具有 $1.15 \mu m$ 的大平均橡胶状聚合物颗粒尺寸和微孔或卷曲颗粒形态的另一种橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物 (B)，不同的是用 6 重量份其 5% (重量) 的苯乙烯溶液的粘度为 $50 \times 10^{-3} Pa \cdot s$ 的聚丁二烯代替橡

胶状聚合物 (I) 和 (II)。以 85 / 15 的重量比混合橡胶改性的苯乙烯类树脂 (A) 和 (B)，然后用挤出机熔融捏和混合物得到产品，这样所得橡胶状聚合物的颗粒尺寸分布具有两个峰，由其所得模塑制品具有大的光泽梯度。

比较例 4

在如同例 1 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是在第一反应器中停留时间是 45 分钟。所得产物具有 4.9 的大分布系数，由其所得的模塑制品具有大的光泽梯度。

比较例 5

在如同例 1 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是在第一反应器中停留时间是 3 小时。所得产物具有 2.5 的小分布系数，耐冲击性低。

实施例 4

在如同例 1 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是使用 5.4 重量份橡胶状聚合物 (I) 和 0.6 份橡胶状聚合物 (II)。

实施例 5

在如同例 1 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是使用 2.7 重量份的橡胶状聚合物 (I) 和 3.3 重量份的橡胶状聚合物 (II)。

比较例 6

按原样模塑比较例 3 中制备的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，然后评价其物理性质，光泽度高但冲击强度低。

比较例 7

在如同例 1 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是使用 1.8 重量份橡胶状聚合物 (I) 和 4.2 重量份橡胶状聚合物 (II)。光泽低。

实施例 6

在如同例 1 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是反应温度是 138℃，在第一反应器中苯乙烯类单体的转化是 34%。

实施例 7

在如同例 1 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是反应温度是 148℃，在第一反应器中苯乙烯类单体的转化是 43%。

实施例 8

在如同例 1 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是反应温度是 144℃和不使用任何有机过氧化物。

比较例 8

在如同例 1 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是反应温度是 134℃。在第一反应器中苯乙烯类单体的转化是 30%，根据电子显微镜照片观察所得产品，看到有点粘的颗粒、光泽和冲击强度低。

比较例 9

在如同例 1 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是反应温度是 152℃。在第一反应器中苯乙烯类单体的转化是 48%。根据由电子显微镜照片观察所得产品，存在巨大的颗粒、

并且光泽低。

比较例 10

在如同例 1 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是反应温度是 139℃ 和使用 0.01 重量份有机过氧化物。在第一反应器中苯乙烯类单体的转化是 40%。根据由电子显微镜照片观察所得产品，存在巨大的颗粒、并且光泽低。

表 11-1

[illegible]

*1: 基于橡胶状聚合物颗粒体积, 颗粒尺寸累积分布的 5% 值对 95% 值的比率。

*2: 认为橡胶状聚合物的总量为100%(重量)。

表 1 (II)

	实施例			比较例	
	1	2	3	1	2
树脂的结构					
具有胶囊颗粒形态的颗粒	0.35	0.55	0.15	0.75	0.10
具有平均颗粒尺寸					
具有微孔颗粒形态	1.20	1.70	1.15	2.20	0.60
具有平均颗粒尺寸					
巨大的颗粒	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在
有点粘性的颗粒	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在
物理性质的评价					
悬臂梁式冲击强度 (有切口, 厚度 = 6.4 mm)	12.0	13.0	11.0	13.5	4.0
实际的冲击强度					
位置 (1)	48	52	45	50	20
位置 (2)	50	55	48	53	27
位置 (3)	80	82	78	81	40
光泽					
位置 (1)	91	90	92	51	93
位置 (2)	95	93	97	58	96
位置 (3)	97	96	98	60	99

表 1 (III)

	比较例			实施例	
	3	4	5	4	5
制备条件					
有机过氧化物在反应器中	重量份数 %	0.005 3 9	0.005 3 9	0.005 3 9	0.005 3 9
在形成颗粒转化					
单体的转化值					
式 (VI) 的值					
树脂的转化值					
橡胶颗粒的体积	μm	46.8	46.8	46.8	46.8
橡胶颗粒尺寸		0.50	0.60	0.50	0.65
平均颗粒尺寸		二个峰	一个峰	一个峰	一个峰
基于橡胶颗粒尺寸分布		12.0	49.0	2.5	10.0
分布系数 * 1		8 5	7 0	4.5	4 5
橡胶颗粒尺寸 * 2		1 5	3 0	9 0	5 5
橡胶颗粒尺寸 * 2				1 0	

* 1 : 基于橡胶颗粒体积, 颗粒尺寸累积分布的 5 % 值对 9 5 % 值的比率。
 * 2 : 认为橡胶颗粒的总量为 1 0 0 % (重量)。

表 1 (IV)

	比较例			实施例	
	3	4	5	4	5
树脂的结构					
具有胶壳颗粒	0.35	0.40	0.30	0.30	0.45
的颗粒尺寸	μm				
具有微孔颗粒	1.15	1.25	1.10	1.15	1.20
的颗粒形态	μm				
具有大的颗粒	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在
具有巨点的颗粒	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在
具有物理性的颗粒	11.5	12.5	5.5	11.5	12.5
评价					
冲击强度 (有切	Kgcm/cm				
度 $6.4 mm$)					
实际冲击强度					
位置 (1)	47	51	19	43	50
位置 (2)	48	53	27	45	58
位置 (3)	79	81	43	75	80
光泽					
位置 (1)	71	68	92	93	91
位置 (2)	75	70	95	97	94
位置 (3)	98	96	98	99	97

表 2 (1)

	比较例			实施例	
	6	7	6	7	
制备条件					
有机过氧化物在单式(Ⅵ)的树酯中的量	0.005 3 9	0.005 3 9	0.005 3 4	0.005 4 3	
转化值	46.8	46.8	42.8	50.0	
颗粒的体积	0.35	0.75	0.60	0.65	
橡胶颗粒尺寸	一个峰	一个峰	一个峰	一个峰	
平均颗粒尺寸	5.6	15.0	7.5	8.5	
基于颗粒尺寸分布的颗粒数 *1	100	30	70	70	
橡胶颗粒尺寸分布的颗粒数 *2	0	70	30	30	

*1: 基于橡胶状聚合物颗粒体积, 颗粒尺寸累积分布的 5% 值对 95% 值的比率。

*2: 认为橡胶状聚合物的总量为 100% (重量)。

2 (11)

	比较例		实施例	
	6	7	6	7
树脂的构造				
具有胶态颗粒	0.35	0.55	0.40	0.40
的平均尺寸	-	1.30	1.20	1.25
具有微孔或卷曲形态	-	-	-	-
具有平均颗粒尺寸	-	-	-	-
具有大的颗粒	-	-	-	-
具有点的颗粒	-	-	-	-
具有物理性的颗粒	-	-	-	-
悬臂梁冲击强度(有切口)	3.5	13.5	11.0	11.5
实际的冲击强度	15	55	49	50
位置(1)	19	57	51	52
位置(2)	35	83	80	79
位置(3)	-	-	-	-
光泽	94	81	91	90
位置(1)	96	85	94	93
位置(2)	99	90	98	95
位置(3)	-	-	-	-

表 2 (III)

制备条件		实施例	比较例	
		8	8	9
有机过氧化物在形成颗粒中的量	反应器的值	0	0.005	0.005
颗粒转化		40	30	48
单体的值		47.6	39.7	53.9
树脂的结				
橡胶颗粒的体积		0.55	0.40	0.75
平均颗粒尺寸		一个峰	一个峰	一个峰
基于橡胶颗粒尺寸分布		6.5	4.3	15.0
颗粒尺寸分布		70	70	70
系数 * 1		30	30	30
橡胶颗粒 (I) * 2				
橡胶颗粒 (II)				

*1: 基于橡胶状聚合物颗粒体积, 颗粒尺寸累积分布的5%值对95%值的比率。
*2: 认为橡胶状聚合物的总量为100% (重量)。

*2: 认为橡胶状聚合物的总量为100%(重量)。

表 2 (IV)

	实施例	比较例		
	8	9	10	
树脂的构造				
具有胶囊颗粒	形态的颗粒			
的具有平均颗粒尺寸	μm			
的具有微孔颗粒	形态			
的具有平均颗粒尺寸	μm			
巨大的颗粒				
有点粘性的颗粒				
物理性质的评价				
悬臂冲击强度	Kgcm/cm			
口的实际厚度				
位置 (1)	Kg·cm			
位置 (2)	Kg·cm			
位置 (3)	Kg·cm			
光泽	%			
位置 (1)				
位置 (2)				
位置 (3)				

按下述实施例和比较例中制备有关橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，其物理性能的评价结果列于表 3 和表 4 中。

实施例 9

使用连续本体聚合设备制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，所述设备包括三个装有搅拌器的串联反应器、预热器和反应器出口处的真空室。将含有 4.2 重量份的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(作为橡胶状聚合物(I))、1.8 重量份的聚丁二烯(作为橡胶状聚合物(III))、15 份乙基苯、79 份苯乙烯和 0.005 重量份的 1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷(作为有机过氧化物)的原料溶液连续加到装有搅拌器的第一反应器中，其中所述的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其 5% 重量的苯乙烯溶液的粘度为 $3.5 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，苯乙烯含量为 4.5% 重量，所述的聚丁二烯，其 5% 重量的苯乙烯溶液的粘度为 $3.0 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，在第一反应器中，搅拌器的搅拌速率为 300 rpm ($Fr = 0.459$)，反应温度为 142°C ，停留时间为 1.5 小时。在第二反应器中，反应温度为 145°C ，停留时间为 2 小时，在第三反应器中，反应温度为 145°C ，停留时间为 2.5 小时，预热器的温度保持在 $210 \sim 240^\circ\text{C}$ ，真空室中的真空度调整到 $5.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。

实施例 10

在如同例 9 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是在第一反应器中搅拌速率是 200 rpm ($Fr = 0.204$)。

实施例 11

在如同例 9 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是在第一反应器中搅拌速率是 400 rpm ($Fr = 0.816$)。

比较例 1 1

在如同例 9 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是在第一反应器中搅拌速率是 1 0 0 r p m ($F r = 0.051$)。在所得产物中橡胶状聚合物的体积平均颗粒尺寸大，为 0 . 9 8 μm ，光泽低。

比较例 1 2

在如同例 9 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是在第一反应器中搅拌速率是 5 5 0 r p m ($F r = 1.543$)。在所得产物中橡胶状聚合物的体积平均颗粒尺寸小，为 0 . 1 3 μm ，并且冲击强度低。

比较例 1 3

在如同例 9 相同的条件下制备具有 0 . 3 5 μm 的较小体积平均颗粒尺寸和胶囊颗粒形态的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物 (C)，不同的是使用 6 重量份苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物作为橡胶状聚合物 (I) 和不使用任何橡胶状聚合物 (III)。在如例 9 相同的条件下单独制备另一种具有 1 . 1 5 μm 的大平均橡胶状聚合物颗粒尺寸和微孔或卷曲颗粒形态的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物 (D)，不同的是不使用任何橡胶状聚合物 (I) 和使用 6 重量份其 5% (重量) 的苯乙烯溶液的粘度为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的聚丁二烯作为橡胶状聚合物 (III)，以 8 5 / 1 5 的重量比混合橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物 (C) 和 (D)，然后用挤出机熔融捏合混合物得到产物。在这样所得树脂组合物中分散的橡胶颗粒的颗粒尺寸分布有两个峰，由其所得的模塑制品有大的光泽梯度。

比较例 1 4

在如同例 9 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是在第一反应器中停留时间是 4 5 分钟。所得产物有 4 9.5 的大累积颗粒尺寸分布系数，并且由其所得的模塑制品有大的光泽梯度。

比较例 1 5

在如同例 9 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是在第一反应器中停留时间是 3 小时。所得产物具有 2. 3 的小累积颗粒尺寸分布系数，并且耐冲击性低。

实施例 1 2

在如同例 9 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是使用 5. 4 重量份橡胶状聚合物 (I) 和 0. 6 重量份橡胶状聚合物 (III)。

实施例 1 3

在如同例 9 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是使用 2. 7 重量份的橡胶状聚合物 (I) 和 3. 3 重量份的橡胶状聚合物 (III)。

比较例 1 6

按原样模塑在比较例 1 3 中制备的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物 (C)，然后评价物理性能，光泽高但耐冲击性低。

比较例 1 7

在如同例 9 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是使用 1. 8 重量份橡胶状聚合物 (I) 和 4. 2 重量份橡胶状聚合物 (III)，光泽低。

实施例 1 4

在如同例 9 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是反应温度是 138℃，在第一反应器中苯乙烯类单体的转化是 30.5%。

实施例 1 5

在如同例 9 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是反应温度中为 148℃，在第一反应器中苯乙烯类单体的转化是 39.5%。

实施例 1 6

在如同例 9 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是反应温度为 144℃和不使用任何有机过氧化物。

比较例 1 8

在如同例 9 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是反应温度为 134℃。根据电子显微镜照片观察所得产物，可见有点粘的橡胶颗粒，并且光泽和冲击强度都低。

比较例 1 9

在如同例 9 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是反应温度是 152℃，在第一反应器中苯乙烯类单体的转化为 44.5%。根据电子显微镜照片观察所得产物，存在巨大颗粒，并且光泽低。

比较例 2 0

在如同例 9 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是反应温度是 139℃和使用 0.01 重量份的有机过氧化物，在第一反应器中苯乙烯类单体的转化是 36%。根据电子显微镜照片

观察所得产物，存在巨大颗粒，并且光泽低。

比较例 2 1

在如同例 9 相同的条件下制备具有 $0.4 \mu\text{m}$ 的小体积平均颗粒尺寸和胶囊颗粒形态的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物 (E)，不同的是使用 6 重量份如例 9 中所用的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 (I) 和不使用任何橡胶状聚合物 (III)。

在如同例 9 相同的条件下单独制备另一种具有 $5.0 \mu\text{m}$ 大体积平均颗粒尺寸和微孔或卷曲颗粒形态的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物 (F)，不同的是不使用任何橡胶状聚合物 (I) 和使用 6 重量份其 5% (重量) 的苯乙烯溶液的粘度为 $150 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的聚丁二烯作为橡胶状聚合物 (III)，并且在第一反应器中搅拌速率是 200 rpm ($F_r = 0.204$)。

以 90/10 的重量比混合橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物 (E) 和 (F)，然后用挤出机熔融捏和混合物得到产物。在这样所得树脂组合物中分散的橡胶颗粒的颗粒尺寸分布有两个峰，由其所得模塑制品有大的光泽梯度。

表 3 (1)

	实施例			比较例	
	9	10	11	11	12
制备条件					
有机过氧化物的量	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
在形成颗粒的反应器中	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5
单体的转化值	47.0	47.0	47.0	47.0	47.0
式 (VII) 的树脂结构					
橡胶颗粒的体积	0.60	0.78	0.25	0.98	0.13
橡胶颗粒尺寸	一个峰	一个峰	一个峰	一个峰	一个峰
平均颗粒尺寸	—	—	—	—	—
基于橡胶颗粒分布	6.0	34.5	4.2	38.5	3.8
体积分布系数 *1	70	70	70	70	70
橡胶颗粒尺寸 *2	30	30	30	30	30
橡胶颗粒尺寸 (III)					

*1: 基于橡胶状聚合物颗粒体积, 颗粒尺寸累积分布的 5% 值对 95% 值的比率。
 *2: 认为橡胶状聚合物的总量为 100% (重量)。

表 3 (II·)

	实 施 例			比 较 例	
	9	10	11	11	12
树脂的构造					
具有胶囊颗粒					
的平坦颗粒尺寸	0.40	0.58	0.20	0.80	0.10
具有微孔颗粒					
的平坦颗粒尺寸	1.21	1.69	1.17	2.23	0.55
巨大的颗粒	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在
有点粘性的颗粒	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在
物理性质的评价					
悬臂冲击强度 (有切口, 厚度 = 6.4 mm)	14.0	14.7	13.0	-13.8	4.5
实际冲击强度					
位置 (1)	52	57	50	51	18
位置 (2)	57	61	53	54	28
位置 (3)	85	86	84	80	39
光泽					
位置 (1)	85	85	86	49	94
位置 (2)	89	89	90	55	97
位置 (3)	92	91	92	59	99

表 3 (III)

	实施例			比较例	
	1 3	1 4	1 5	1 2	1 3
制备条件					
有机过氧化物的量	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
在形成颗粒的反应器中	39.0	35.5	35.5	35.5	35.5
单体的转化值	46.8	47.0	47.0	47.0	47.0
式 (VI) 的树脂的结构	0.50	0.65	0.52	0.48	0.66
橡胶颗粒的体积	一个峰	一个峰	一个峰	一个峰	一个峰
橡胶颗粒尺寸	12.0	49.5	2.3	4.2	10.3
橡胶颗粒尺寸分布	8 5	7 0	7 0	9 0	4 5
橡胶颗粒尺寸分布 * 1	1 5	3 0	3 0	1 0	5 5
橡胶颗粒尺寸分布 * 2					
橡胶颗粒尺寸分布 * 3					

* 1 : 基于橡胶状聚合物颗粒体积, 颗粒尺寸累积分布的 5 % 值对 9 5 % 值的比率。
 * 2 : 认为橡胶状聚合物的总量为 1 0 0 % (重量)。

表 3 (IV).

	比较例			实施例	
	1 3	1 4	1 5	1 2	1 3
树脂的结					
具有胶囊颗粒形态的颗粒	0.35	0.43	0.32	0.34	0.47
具有平均颗粒尺寸	μm				
具有微孔或卷曲颗粒形态	1.15	1.28	1.11	1.14	1.19
具有平均颗粒尺寸	μm				
具有大的颗粒	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在
具有点粘的颗粒	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在
物理性质的评价					
悬臂式冲击强度 (有切口, 厚度 = 6.4 mm)	11.5	12.8	6.0	12.6	14.2
冲击强度	$Kg \cdot cm/cm$				
位置 (1)	47	52	18	47	54
位置 (2)	48	55	28	53	63
位置 (3)	79	81	45	78	86
位置 (1)	$Kg \cdot cm$				
位置 (2)	$Kg \cdot cm$				
位置 (3)	$Kg \cdot cm$				
光泽	%				
位置 (1)	71	67	91	86	85
位置 (2)	75	69	95	91	89
位置 (3)	98	96	98	93	91
位置 (1)	%				
位置 (2)	%				
位置 (3)	%				

表 4 (1)

	比较例			实施例		
	16	17	14	15	16	16
制备条件						
有机过氧化物在形成颗粒中的量	0.005	0.005	0.005	0.005	0	0
在形成颗粒中的反应器的值	39.0	35.5	30.5	39.5	36.0	36.0
单体的转化值	46.8	47.0	43.1	50.2	47.4	47.4
式 (VII) 的结构的值						
树脂的颗粒的体积	0.35	0.78	0.63	0.68	0.59	0.59
橡胶颗粒尺寸	一个峰	一个峰	一个峰	一个峰	一个峰	一个峰
平均颗粒尺寸	5.6	14.2	6.8	7.7	6.8	6.8
基于颗粒尺寸分布的系数 *1	100	30	70	70	70	70
橡胶颗粒尺寸分布的系数 *2	0	70	30	30	30	30
橡胶颗粒尺寸分布的系数 *2						
橡胶颗粒尺寸分布的系数 *2						

*1: 基于橡胶状聚合物颗粒体积, 颗粒尺寸累积分布的 5% 值对 95% 值的比率。
 *2: 认为橡胶状聚合物的总量为 100% (重量)。

表 4 (II)

	比较例			实施例		
	16	17		14	15	16
树脂结构						
具有胶态的颗粒	μm	0.35	0.57	0.42	0.42	0.38
的颗粒尺寸						
具有微孔颗粒形态	μm	-	1.33	1.24	1.28	1.22
的颗粒尺寸						
巨大的颗粒		不存在	不存在	不存在	不存在	不存在
有点粘的颗粒		不存在	不存在	不存在	不存在	不存在
物理性质的评价						
悬臂冲击强度 (有切口, 厚度 = 6.4 mm)	Kgcm/cm	3.5	12.5	12.4	12.6	13.7
实际位置 (1)	Kg·cm	1.5	5.5	5.5	5.5	5.8
位置 (2)	Kg·cm	1.9	5.8	5.8	5.8	6.3
位置 (3)	Kg·cm	3.5	8.4	8.4	8.4	8.9
光泽	%	9.4	7.9	8.5	8.5	8.6
位置 (1)	%	9.6	8.3	8.9	8.8	9.0
位置 (2)	%	9.9	8.9	9.2	8.9	9.3
位置 (3)	%					

表 4 (III) .

	比 较 例		
	1 8	1 9	2 0 2 1
制备条件			
有机过氧化物在反应器中	0.005	0.005	0.005
在形成颗粒的转化	26.5	44.5	36.0 3 9
单式 (VI) 的值	39.9	54.1	47.4 46.8
树脂的结			
橡胶颗粒尺寸	0.42	0.77	0.75 0.5
平均颗粒尺寸			
基于橡胶颗粒尺寸分布	一个峰	一个峰	一个峰 一个峰
分布系数 * 1	4.5	14.3	17.5 15.0
橡胶颗粒尺寸 (I) * 2	7 0	7 0	7 0 9 0
橡胶颗粒尺寸 (III)	3 0	3 0	3 0 1 0

* 1 : 基于橡胶状聚合物颗粒体积, 颗粒尺寸累积分布的 5 % 值对 9 5 % 值的比率。

* 2 : 认为橡胶状聚合物的总量为 1 0 0 % (重量) 。

表 4 (IV)

比 较 例				
	1 8	1 9	2 0	2 1
树脂的结 构				
具有胶囊颗粒形态的颗粒	0.26	0.62	0.58	0.4
具有平均颗粒尺寸				
具有微孔或卷曲颗粒形态	1.17	1.82	1.63	5.0
具有平均颗粒尺寸				
具有大的颗粒	不存在	存在	存在	不存在
具有点粘的颗粒	存在	不存在	不存在	不存在
物理性质的评价				
悬臂冲击强度 (有切口, 厚度 = 6.4 mm)	4.8	9.5	11.5	13.0
实际的冲击强度				
位置 (1)	17	41	48	55
位置 (2)	19	45	50	58
位置 (3)	40	69	78	84
光泽				
位置 (1)	69	63	65	66
位置 (2)	70	70	69	70
位置 (3)	81	80	80	88

实施例 17

使用连续本体聚合设备制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，所说设备包含三个装有搅拌器的串联反应器、预热器和反应器出口处的真空室。将含有 4.0 重量份的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(作为橡胶状聚合物(I))、1.7 重量份的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(作为橡胶状聚合物(IV))、0.3 重量份的聚丁二烯(作为橡胶聚合物(V))、15 份乙基苯、79 份苯乙烯和 0.005 重量份的 1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷(作为有机过氧化物)的原料溶液连续加到装有搅拌器的第一反应器中，其中所述的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其 5% 重量的苯乙烯溶液的粘度为 $32 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，苯乙烯含量为 42% 重量，所述的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其 5% 重量的苯乙烯溶液的粘度为 $30 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，苯乙烯含量为 15% 重量，所述的聚丁二烯，其 5% 重量的苯乙烯溶液的粘度为 $45 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，在第一反应器中，搅拌器的搅拌速率为 300 rpm ($Fr=0.459$)，反应温度是 142℃，停留时间是 1.5 小时。在第二反应器中，反应温度是 145℃，停留时间是 2 小时。在第三反应器中，反应温度是 145℃，停留时间是 2.5 小时。预热器的温度保持在 210~240℃，真空室中的真空度调整到 $5.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。所得结果示于表 5 和 6 中。

实施例 18

在如同例 17 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是在第一反应器中搅拌速率是 200 rpm ($Fr=0.204$)。

实施例 19

在如同例 17 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是在第一反应器中搅拌速率是 400 rpm ($Fr=0.816$)。

比较例 22

在如同例 1 7 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是在第一反应器中搅拌速率是 1 0 0 r p m ($F r = 0.051$)。在所得产物中橡胶状聚合物颗粒的平均颗粒尺寸大，为 1 . 0 5 μm ，并且光泽低。

比较例 2 3

在如同例 1 7 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是在第一反应器中搅拌速率是 5 5 0 r p m ($F r = 1.543$)。在所得产物中橡胶状聚合物颗粒的平均颗粒尺寸小，为 0 . 1 6 μm ，并且冲击强度低。

比较例 2 4

在如同例 1 7 相同的条件下制备具有 0 . 3 5 μm 和平均橡胶状聚合物颗粒尺寸和胶囊颗粒形态的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，(G)，不同的是橡胶状聚合物(I)的量是 6 重量份并不使用任何橡胶状聚合物(IV)和(V)。在如同于例 1 7 相同的条件下单独制备另一种具有 1 . 1 5 μm 的大平均橡胶状聚合物颗粒尺寸和微孔或卷曲颗粒形态的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物(H)，不同的是不使用橡胶状聚合物(I)和(IV)，而使用 6 重量份其 5% (重量) 的苯乙烯溶液的粘度为 $50 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的聚丁二烯作为橡胶状聚合物(V)。以 85 / 15 的重量比混合橡胶改性的苯乙烯类树脂(G)和(H)，然后用挤出机熔融捏和该混合物得到产物。这样所得橡胶状聚合物的颗粒尺寸分布有两个峰，由其所得模塑制品有大的光泽梯度。

比较例 2 5

在如同例 1 7 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是在第一反应器中停留时间为 4 5 分钟。所得产物有 5 1 的大

分布系数，由其所得模塑制品有大的光泽梯度。

比较例 2 6

在如同例 1 7 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是在第一反应器中停留时间为 3 小时。所得产物有 2.6 的小分布系数，并且耐冲击性低。

实施例 2 0

在如同例 1 7 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是使用 4.05 重量份的橡胶状聚合物 (I)、0.45 重量份的橡胶状聚合物 (IV) 和 1.5 重量份的橡胶状聚合物 (V)。

实施例 2 1

在如同例 1 7 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是使用 2.65 重量份的橡胶状聚合物 (I)、3.23 重量份的橡胶状聚合物 (IV) 和 0.12 重量份的橡胶状聚合物 (V)。

比较例 2 7

按原样模塑比较例 2 4 中制备的橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物 (G)，然后评价其物理性能，光泽高，但耐冲击性低。

比较例 2 8

在如同例 1 7 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是使用 1.78 重量份的橡胶状聚合物 (I)、4.16 重量份的橡胶状聚合物 (IV) 和 0.06 重量份的橡胶状聚合物 (V)，光泽低。

实施例 2 2

在如同例 1 7 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是反应温度是 138℃。在第一反应器中苯乙烯类单体的转化

是 34 %。

实施例 2 3

在如同例 1 7 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是反应温度为 148。在第一反应器中苯乙烯类单体的转化是 43 %。

实施例 2 4

在如同例 1 7 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是反应温度是 144 °C 并且不使用任何有机过氧化物。

比较例 2 9

在如同例 1 7 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是反应温度为 134 °C。在第一反应器中苯乙烯类单体的转化是 30 %。根据电子显微镜照片观察所得产物，看见有点粘的颗粒，并且光泽和冲击强度都低。

比较例 3 0

在如同例 1 7 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是反应温度为 152 °C。在第一反应器中苯乙烯类单体的转化是 48 %。根据电子显微镜照片观察所得产物，存在巨大的颗粒，并且光泽低。

比较例 3 1

在如同例 1 7 相同的条件下制备橡胶改性的苯乙烯类树脂组合物，不同的是反应温度为 139 °C。和使用 0.01 重量份的有机过氧化物。在第一反应器中苯乙烯类单体的转化是 40 %。根据电子显微镜照片观察所得产物，存在巨大的颗粒，并且光泽低。

表 5 (I) .

	实施例			比较例	
	17	18	19	22	23
制备条件					
有机过氧化物的量	0.005	0.005	0.005	0.005	0.00
在形成颗粒的反应器中	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0
单体的转化					
式 (VI) 的值	46.8	46.8	46.8	46.8	46.8
树脂的结构					
橡胶状聚合物颗粒的体积	0.58	0.77	0.27	1.05	0.16
平均颗粒尺寸					
基于橡胶状聚合物的颗粒	一个峰	一个峰	一个峰	一个峰	一个峰
分布的颗粒尺寸 *1	6.9	36.0	4.5	38.5	3.7
橡胶状聚合物的重量比	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30
橡胶状聚合物的重量比	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5

*1 : 基于橡胶状聚合物颗粒体积, 颗粒尺寸累积分布的 5 % 值对 95 % 值的比率。

表 5 (II)

	实 施 例			比 较 例	
	17	18	19	22	23
树脂的颗粒尺寸	0.36	0.57	0.16	0.79	0.12
具有胶态的颗粒					
的颗粒尺寸	1.28	1.73	1.18	2.25	0.61
具有微孔颗粒					
的颗粒尺寸	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在
具有大颗粒	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在
具有物理粘性的颗粒	13.0	13.5	11.5	13.5	4.5
悬臂梁冲击强度 (有切口)					
实际厚度 = 6.4 mm					
位置 (1)	50	54	47	51	21
位置 (2)	55	56	49	53	29
位置 (3)	82	83	80	82	40
光泽					
位置 (1)	90	90	91	49	91
位置 (2)	94	92	96	55	95
位置 (3)	97	95	98	59	99

表 5 (III)

	比较例				实施例	
	2 4	2 5	2 6	2 0	2 1	
制备条件						
有机过氧化物						
在形成颗粒中的量	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
单体的转化率	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0
式 (VI) 的值	46.8	46.8	46.8	46.8	46.8	46.8
树脂的结构						
橡胶颗粒的体积	0.50	0.64	0.52	0.47	0.68	0.68
橡胶颗粒尺寸						
平均橡胶颗粒尺寸	二个峰	一个峰	一个峰	一个峰	一个峰	一个峰
基于橡胶颗粒尺寸分布						
体积分数的系数 * 1	12.0	51.0	2.6	4.7	11.5	11.5
橡胶颗粒尺寸分布	100/0	70/30	70/30	90/10	45/55	45/55
橡胶颗粒尺寸分布	85/15	95/5	95/5	75/25	98/2	98/2

* 1 : 基于橡胶状聚合物颗粒体积, 颗粒尺寸累积分布的 5 % 值对 9 5 % 值的比率。

表 5 (IV)

	比较例			实施例	
	24	25	26	20	21
树脂的构造					
具有胶态的颗粒	0.35	0.42	0.33	0.31	0.47
的平坦颗粒尺寸					
的具有微孔颗粒形态	1.15	1.30	1.12	1.18	1.24
的平坦颗粒尺寸					
的巨大的颗粒	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在
的有点粘性的颗粒	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在
物理性的评价					
悬臂梁冲击强度 (有切口, 厚度 = 6.4 mm)	11.5	13.0	5.5	12.0	13.5
实际的冲击强度					
位置 (1)	47	52	20	45	52
位置 (2)	48	55	29	49	60
位置 (3)	79	82	45	80	81
光泽					
位置 (1)	71	65	91	91	90
位置 (2)	75	68	93	96	94
位置 (3)	98	95	97	99	96

表 6 (I)

	比较例			实施例	
	2 7	2 8	2 2	2 3	
制备条件					
有机过氧化物在形成颗粒的转化式 (VI) 的值	重量份数 %				
树脂的结	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
橡胶状颗粒尺寸	39.0	39.0	34.0	43.0	
橡胶状颗粒尺寸	46.8	46.8	42.8	50.0	
橡胶状颗粒尺寸	0.35	0.76	0.63	0.67	
橡胶状颗粒尺寸	一个峰	一个峰	一个峰	一个峰	
橡胶状颗粒尺寸	5.6	15.8	7.8	8.9	
橡胶状颗粒尺寸	100/0	30/70	70/30	70/30	
橡胶状颗粒尺寸	100/0	99/1	95/5	95/5	
橡胶状颗粒尺寸	(I)/(IV) 重量比				
橡胶状颗粒尺寸	[(I)+(IV)]/(V)				

* 1 : 基于橡胶状聚合物颗粒体积, 颗粒尺寸累积分布的 5 % 值对 9 5 % 值的比率。

表 6 (II)

	比较例		实施例	
	27	28	22	23
树脂的构造				
具有胶囊颗粒				
的平坦颗粒尺寸	0.35	0.56	0.42	0.42
的平坦颗粒尺寸	-	1.31	1.25	1.27
的平坦颗粒尺寸				
巨大的颗粒	不存在	不存在	不存在	不存在
有点性的颗粒	不存在	不存在	不存在	不存在
物理性的评价				
悬臂梁冲击强度 (有切口, 厚度 = 6.4 mm)	3.5	14.0	12.0	12.0
实际冲击强度				
位置 (1)	15	57	51	52
位置 (2)	19	59	55	54
位置 (3)	35	83	83	81
光泽				
位置 (1)	94	79	90	89
位置 (2)	96	82	94	93
位置 (3)	99	88	97	94

表 6 (III)

制备条件	氧化物的量	颗粒的转化	重份数 %	比较例		
				24	29	31
有机过氧物的反应中	0	0.005	0.005	0.01	0.01	
在形成颗粒的转化	40.0	30.0	48.0	40.0	40.0	
单体的转化	47.6	39.7	53.9	47.6	47.6	
式(VI)的值	0.56	0.43	0.77	0.73	0.73	
树脂的结晶	一个峰	一个峰	一个峰	一个峰	一个峰	
橡胶状颗粒的体积	6.7	4.5	16.2	19.5	19.5	
橡胶状颗粒尺寸	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	
橡胶状颗粒尺寸	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	
橡胶状颗粒尺寸	(I)/(IV)重量比	(I)/(IV)重量比	(I)/(IV)重量比	(I)/(IV)重量比	(I)/(IV)重量比	
橡胶状颗粒尺寸	[(I)+(IV)]/(V)	[(I)+(IV)]/(V)	[(I)+(IV)]/(V)	[(I)+(IV)]/(V)	[(I)+(IV)]/(V)	

*1: 基于橡胶状聚合物颗粒体积, 颗粒尺寸累积分布的 5 % 值对 95 % 值的比率。

表 6 (IV)

		比较例		
		24	29	30
		24	29	31
树脂的颗粒	μm	0.36	0.28	0.63
具有平均颗粒尺寸	μm	1.22	1.18	1.81
具有平均颗粒尺寸		不存在	不存在	存在
具有平均颗粒尺寸		不存在	存在	不存在
具有平均颗粒尺寸		13.0	4.5	10.5
具有平均颗粒尺寸	Kgcm/cm			12.0
具有平均颗粒尺寸	Kg·cm	53	19	45
具有平均颗粒尺寸	Kg·cm	60	23	49
具有平均颗粒尺寸	Kg·cm	86	45	75
具有平均颗粒尺寸	%	91	67	60
具有平均颗粒尺寸	%	95	70	65
具有平均颗粒尺寸	%	98	80	78

图 1 (a)

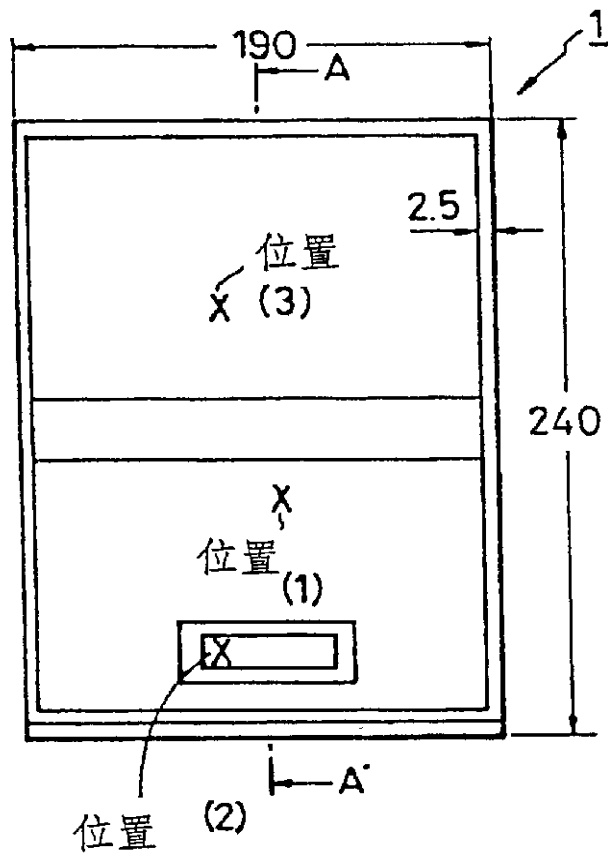
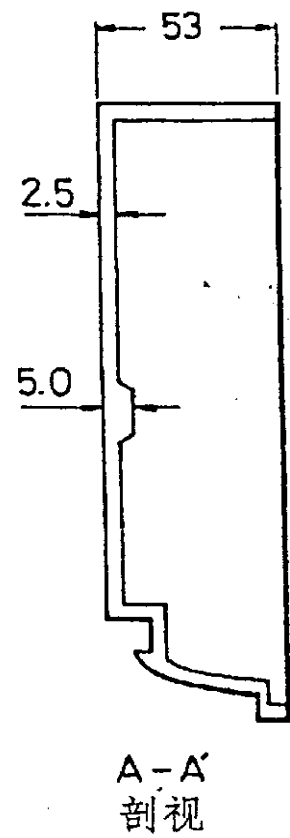


图 1 (b)



单位 : mm