

[19]中华人民共和国国家知识产权局

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

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94108880.4

C08L 25/06  
C08L 51/04  
C08L 25/12 C08L 55/02  
C08L 69/00 C08K 5/098  
C08K 5/00

[45]授权公告日 2001年2月14日

[11]授权公告号 CN 1062000C

[22]申请日 1994.6.16 [24]颁证日 2000.11.4

[21]申请号 94108880.4

[30]优先权

[32]1993.6.16 [33]JP [31]144950/1993

[32]1993.6.16 [33]JP [31]144951/1993

[73]专利权人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

共同专利权人 日本 A&L 株式会社

[72]发明人 大前忠行 山口登

近成谦三 小仓清

[56]参考文献

US3477978 1969.11.11 C08K5/09

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 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 热塑性树脂组合物

[57]摘要

本发明的热塑性树脂组合物包括 100 重量份无定性树脂(A),0.01 至 20 重量份含环氧基的乙烯共聚物(B),0.01 至 20 重量份至少一种选自多官能化合物(C)和羧酸金属盐的化合物(D)。(C)化合物每个分子中含至少两个相同或不同的官能团,它们选自羧基、氨基、羧酸酐和式(1)单元。或者(C)的每个分子中至少有一个式(2)单元。式中 X 和 Y 可同或不同为氧或硫原子。Z 为氧或硫原子。



(1)



(2)

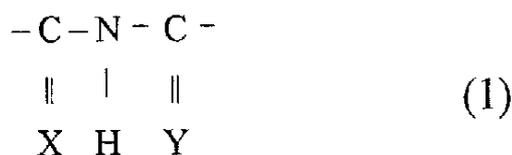
ISSN 1008-4274

# 权 利 要 求 书

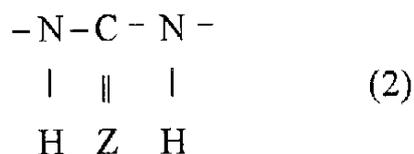
1.一种热塑性树脂组合物，它包括(A)至少一种树脂，它选自聚苯乙烯基树脂、乙烯基氧-芳香族乙烯基共聚物、聚碳酸酯树脂、和丙烯腈共轭二烯型橡胶-苯乙烯共聚物，以及，它还包括以每 100 重量份的所述树脂(A)为基准，

0.01 至 20 重量份的(B)含环氧基的乙烯共聚物，和

0.01 至 20 重量份的，至少一种选自(C)多官能化合物和(D)脂族羧酸金属盐的化合物，其中，所述的多官能化合物每个分子含有至少两个相同或不同的官能团，该官能团选自羧基，氨基，羧酸酐，和由式(1)代表的单元，



式中，X 和 Y 是相同的，各表示氧原子或硫原子，或者 X 和 Y 其中一个为氧原子而另一个为硫原子，或者其中所述的多官能化合物的每个分子包含至少一个式(2)的单元



式中 Z 代表氧原子或硫原子。

2.按照权利要求 1 的热塑性树脂组合物，其中，所述树脂(A)是聚苯乙烯基树脂。



3.按照权利要求 1 的热塑性树脂组合物, 其中, 所述树脂(A)是乙烯基氟-芳族乙烯基树脂。

4.按照权利要求 1 的热塑性树脂组合物, 其中, 树脂(A)是聚碳酸酯树脂。

5.按照权利要求 1 的热塑性树脂组合物, 其中, 树脂(A)是丙烯腈-共轭二烯型橡胶-苯乙烯共聚物。

6.按照权利要求 5 的热塑性树脂组合物, 其中, 所述共聚物是由本体聚合或乳液聚合制备的共聚物。

7.按照权利要求 1 的热塑性树脂组合物, 其中, 所述含环氧基的乙烯共聚物(B)是一种共聚物, 它包括

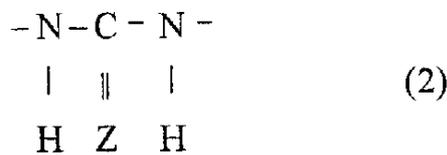
(a) 50-99 重量%乙烯单元。

(b) 0.1-30 重量%不饱和羧酸缩水甘油酯单元或不饱和缩水甘油醚单元, 和

(c) 0-50 重量%其它的乙烯基不饱和化合物单元。

8.按照权利要求 1 的热塑性树脂组合物, 其中多官能化合物(C)是多元羧酸。

9.按照权利要求 1 的热塑性树脂组合物, 其中多官能化合物(C)是杂环化合物, 每个分子具有至少一个式(2)代表的单元



其中 Z 代表氧原子或硫原子

10.按照权利要求 1 的热塑性树脂组合物, 其中羧酸金属盐(D)是 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 的脂族单羧酸的金属盐。

# 说明书

---

## 热塑性树脂组合物

本发明涉及热塑性树脂组合物，该组合物能提供具有良好综合性能的模塑产品，例如：耐冲击性能和耐热性，并且，该产品还具有均匀、精密的消光面。

无定形树脂，例如：聚苯乙烯树脂（芳香族乙烯基聚合物），AS树脂（乙烯基氟-芳香族乙烯基共聚物），聚碳酸酯树脂，ABS树脂（乙烯基氟-共轭二烯型橡胶-芳香族乙烯基共聚物），AES树脂（乙烯基氟-乙烯/丙烯型橡胶-芳香族乙烯基共聚物），聚苯醚（Polyphenylene ether）树脂和类似物，由于所述树脂具有良好的模压性能，耐冲击性能，刚性和极好的表面光泽而被用于各种不同领域，包括汽车，轻便的电器产品，杂货及其它产品等。

然而，依照预定用途，不总是需要所有这些特性。例如：用在汽车内部零件，办公室和家用电器以及类似物方面，需要原料例如：聚苯乙烯树脂，聚碳酸酯树脂或ABS树脂具有减少模塑产品的表面光泽的改进性能，从而提供均匀的和精密的消光面而不损害其它机械和化学性能。使用这些原料的目的各种各样，例如：防止汽车内部零件在晚上的光反射以保证安全或由于当前潮流趋于高级产品，提供具有高级外观的电器产品。

到现在为止，众所周知，模塑产品表面的消光是通过把添加剂，例如：钛，镁，钙等的氧化物或碳酸盐加入到无定形树脂中，例如聚苯乙烯树脂，聚碳酸酯树脂等，或加入到结晶的树脂中，例如聚丙烯，饱和聚酯树脂等来实现的。然而，用这种方法，在模塑产品的表面不

能得到满意的消光。

另外，众所周知的消光方法还包括向前面所述的树脂中加入或接枝类橡胶弹性体或使用含有可交联乙烯共聚物的组合物（日本专利公开号 89346/1984）。然而，这些方法在消光效果上仍得不到满意的结果，由于所述的添加剂—弹性体或交联乙烯共聚物的不均匀分散，使模塑产品具有不规则消光表面的缺点。

为了克服已知技术的上述问题。本发明人对能有效地改性无定形树脂（如聚苯乙烯基的树脂，A S树脂，聚碳酸酯树脂，ABS树脂，聚苯醚树脂和类似物）的树脂组合物进行了大量研究，发现含有特殊化合物的热塑性树脂组合物能使模塑产品既有消光表面又有好的综合性能。基于这个发现，发明人完成了该发明。

本发明提供一种具有改性的消光性能的热塑性树脂组合物，组合物包括（A）无定形树脂，和进一步包括（以 100 重量份的无定形树脂为基准）

0.01 至 20 重量份的（B）含环氧基的乙烯共聚物和

0.01 至 20 重量份，至少一种选自（C）多官能化合物和（D）羧酸金属盐的化合物，其中所述的多官能化合物每个分子含有至少两个相同或不同的官能团，选自羧基，氨基，羧酸酐的官能团和由式（1）代表的单元



其中 X 和 Y 是相同的氧原子或硫原子，或者 X 和 Y 其中一个是氧原子

而另一个是硫原子，或者其中所述的多官能化合物每个分子包含至少一个式(2)的单元



其中Z代表氧原子或硫原子。根据本发明的一个实施方案，所述的无定形树脂(A)是由类橡胶聚合物，芳香族乙烯基化合物和至少一种选自乙烯基氰和其它可共聚化合物的化合物制备而成的聚合物

根据本发明的另一个实施方案，所述的无定形树脂(A)是不同于上面所提到的聚合物的非晶树脂，即该树脂不是由类橡胶聚合物，芳香族乙烯基化合物和至少一种选自乙烯基氰和其它可共聚化合物的化合物制备而成。

下面将对本发明进行详细描述

无定形树脂(A)

本发明中用作无定形树脂(A)的无定形树脂是，使用差热扫描仪(DSC)测定的以速度为10℃/分钟加热到熔融温度，然后冷却时，由于结晶作用而没有放热峰的树脂。

本发明所用树脂的实例是聚苯乙烯基的树脂，AS树脂(乙烯基氰-芳香族乙烯基共聚物)，聚碳酸酯树脂，具有类橡胶聚合物的聚合物，芳香族乙烯基化合物和至少一种选自乙烯基氰化合物和其它的共聚化合物的物质，如ABS树脂(乙烯基氰-共轭二烯型橡胶-芳香族乙烯基共聚物)和AES树脂(乙烯基氰-乙烯/丙烯型橡胶-芳香族乙烯基共聚物)，聚苯醚树脂，这些树脂的混合物，如聚乙苯

醚树脂和聚苯乙烯基的树脂的混合物，聚苯醚树脂和橡胶改性聚苯乙烯基的树脂混合物等。其中，优选聚苯乙烯基树脂，AS树脂，聚碳酸酯树脂和ABS树脂以及这些物质的混合物，如聚苯乙烯基树脂与聚碳酸酯树脂的混合物或聚碳酸酯树脂和ABS树脂的混合物和其它的混合物。

本发明中使用的聚苯乙烯基树脂是由芳香族乙烯基化合物组成的聚合物。芳香族乙烯基化合物例如：苯乙烯；烷基取代的苯乙烯（特别是苯环上有1至2个C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>的烷基）如邻-甲基苯乙烯，对-甲基苯乙烯，间-甲基苯乙烯，2,4-二甲基苯乙烯，乙基苯乙烯，对-叔-丁基苯乙烯和类似物； $\alpha$ -烷基取代苯乙烯（特别是 $\alpha$ -（C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>）烷基-苯乙烯，苯环上有1至2个C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>的烷基官能团）如 $\alpha$ -甲基苯乙烯， $\alpha$ -甲基-对-甲基苯乙烯和类似物；卤代苯乙烯如氟苯乙烯和类似物；聚苯乙烯基的树脂可以是至少两种这种单体的共聚物。当需要时，这些单体能和一种或多种其它的共聚化合物进行共聚反应，如乙烯基不饱和羧酸酯（例如，（甲基）丙烯酸C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基酯），含有酰胺基的乙烯基化合物（例如，（甲基）丙烯酰胺）或类似物。

聚苯乙烯基树脂的具体例子是聚苯乙烯（PS），苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯共聚物等。

当需要时，如上述提到的聚苯乙烯基无定形树脂，可以用作与类橡胶共聚或接枝的聚合物。有用的二烯型类橡胶聚合物包括，例如：聚丁二烯，聚异戊二烯，天然橡胶等，有用的非二烯型类橡胶聚合物的实例有，乙烯-丙烯共聚物，乙烯-丙烯-非共轭二烯共聚物，丙烯酸橡胶等。人们可以单独使用这些类橡胶聚合物或至少其中两种的

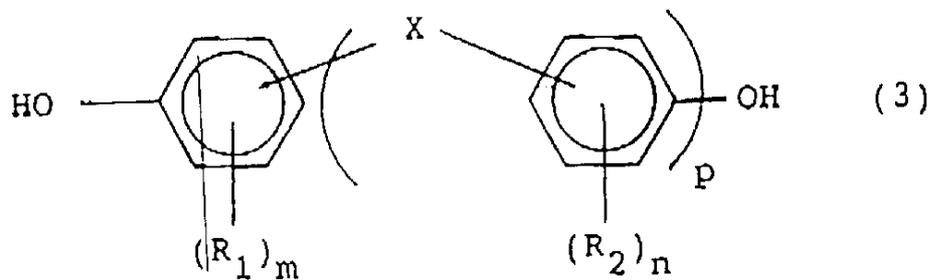
混合物。也可以使用共轭二烯型类橡胶聚合物和非共轭二烯型类橡胶聚合物的混合物。

特殊的例子是橡胶改性的聚苯乙烯基的树脂，如聚丁二烯橡胶改性的聚苯乙烯树脂（如 HIPS，即高抗冲聚苯乙烯）。

如本发明使用的 A S 树脂是由乙烯基氰化合物和芳族乙烯基化合物进行共聚反应而制得的共聚物。乙烯基氰化合物可以是丙烯腈，甲基丙烯腈等。芳族乙烯基化合物的实例包括有关聚苯乙烯基树脂的上述那些实例。如果需要，至少乙烯基氰化合物可以与至少两种乙烯基芳香化合物进行共聚反应。

A S 树脂的特殊例子是丙烯腈-苯乙烯共聚物，甲基丙烯腈-苯乙烯共聚物，丙烯腈-苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯三聚物等。

本发明中所用的聚碳酸酯树脂（PC），主要是由碳酸衍生物与式（3）表示的二羟基酚的缩合产物组成的。



其中 X 选自有 1 至 10 个碳原子的亚烷基，有 4 - 8 个碳原子的环亚烷基，-O-，-S- 和 -SO<sub>2</sub>-，R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 是相同或不同的卤素原子或有 1 - 12 个碳原子的烷基，m 和 n 是 0 - 4 的整数，P 是 0 或 1 的整数。

式（3）的化合物的特殊例子是双酚 A，双-（4-羟苯基）-甲烷，双-（4-羟-3-甲基苯基）丙烷，2，2-双-（3'，

5'-二溴-4'-羟苯基)丙烷, 间苯二酚, 氢醌等。其中, 优选双酚 A。

有用的碳酸衍生物, 例如: 光气, 碳酸二苯酯, 双酚 A 的卤代甲酸酯等。

本发明中使用的聚合物由类橡胶聚合物, 芳族乙烯基聚合物和至少一种选自乙烯基氰和其它共聚合化合物的物质组成, 典型的是 ABS 树脂和 AES 树脂, 但是一般包括下列聚合物 (i), (ii) 和 (iii):

- (i) 由 (a) 类橡胶聚合物, (b) 芳族乙烯基聚合物和 (c) 乙烯基氰化合物组成的聚合物,

- (ii) 由 (a) 类橡胶聚合物, (b) 芳族乙烯基化合物和 (d) 其它共聚化合物组成的聚合物, 和

- (iii) 由 (a) 类橡胶聚合物, (b) 芳族乙烯基化合物, (c) 乙烯基氰化合物和 (d) 其它共聚化合物组成的聚合物。

聚合物 (i) 至 (iii) 是通过接枝聚合类橡胶聚合物、芳族乙烯基化合物和至少一种选自乙烯基氰化物和其它共聚合化合物的物质而制成的聚合物。这些单体共聚的方法包括常规方法, 如乳液聚合, 悬浮聚合, 本体聚合, 溶液聚合, 以及这些聚合方法的组合等。

虽然, 在本发明中可以使用上述的任一聚合方法制备的聚合物, 但是, 优选本体聚合或乳液聚合法制得的聚合物。

上述类橡胶聚合物 (a) 的例子是共轭二烯型橡胶, 如聚丁二烯, 聚异戊二烯, 丁二烯-苯乙烯共聚物, 异戊二烯-苯乙烯共聚物, 丁二烯-丙烯腈共聚物, 丁二烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物, 聚氯丁二烯或类似物; 乙烯-丙烯型橡胶, 如乙烯-丙烯共聚物, 乙烯-丙烯-非共轭二烯 (例如: 亚乙基-降冰片烯, 二环戊烯等) 共聚物或类

似物；和丙烯酸橡胶，如聚丙烯酸丁酯等。这些类橡胶聚合物可单独使用或至少两种混合使用。优选共轭二烯型橡胶，乙烯-丙烯型橡胶等。

通常，在所述的 (i) - (iii) 聚合物中存在有接枝聚合物，这是由于至少部分所述的芳香族乙烯基化合物 (b) 和乙烯基氰化合物 (c) 和/或其它共聚化合物 (d) 接枝聚合到所述的类橡胶聚合物 (a) 上，该接枝聚合物分散于由所述的芳香族乙烯基化合物和所述的至少一种选自乙烯基氰化合物和其它共聚化合物的物质所形成的共聚物的连续相中。虽然对接枝聚合物的粒径没有特殊限制，从耐冲击强度，耐热性，消光性（光泽），刚性，加工性能等角度出发，优选平均粒径在 0.1 至  $5\mu\text{m}$ ，特别是 0.2 至  $3\mu\text{m}$ 。

芳香族乙烯基化合物 (b) 的实例是苯乙烯， $\alpha$ -甲基苯乙烯， $\alpha$ -乙基苯乙烯，二甲基苯乙烯，氯苯乙烯，对-甲基苯乙烯等。可以单独使用这些化合物或使用其中至少两种的混合。

乙烯基氰化合物 (c) 的实例是丙烯腈，甲基丙烯腈和类似物。所述的其它共聚化合物 (d) 包括，例如：(甲基)丙烯酸酯化合物，特别是(甲基)丙烯酸  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  烷基酯，如甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸甲酯和类似物；马来酰亚胺化合物，如 N-苯基马来酰亚胺，N-环己基马来酰亚胺和类似物。可以单独使用这些化合物或使用其中至少两种的混合物。

从机械性能，热性能和加工性能的角度出发，优选的聚合物是那些由 5 - 30% 重量份（优选 10 - 25% 重量份）的类橡胶聚合物 (a)，70 - 40% 重量份（优选 65 - 50% 重量份）的芳香族乙烯基化合物 (b) 和 10 - 40% 重量份（优选 20 - 35% 重量份）

的至少一种选自乙烯基氰化合物 (c) 和其它共聚化合物 (d) 的化合物所组成的聚合物。

具有这类单体组成的聚合物实例是丙烯腈-丁二烯型橡胶-苯乙烯共聚物 (ABS), 丙烯腈-乙烯/丙烯型橡胶-苯乙烯共聚物 (AES), 甲基丙烯酸甲酯-丁二烯型橡胶-苯乙烯共聚物 (MBS), 丙烯腈-丁二烯型橡胶-苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物 (ABSM), 丙烯腈-丙烯酸酯型橡胶-苯乙烯共聚物 (AAS) 等。

当需要时, 可以使用所述的接枝聚合物与没有橡胶组份的其它共聚物的混合物, 混合物的单体组成在上述说明的范围内。例如: 可以使用下面混合物作为无定形树脂 (A)。

(i) 大约 30 ~ 70 % 重量份的接枝聚合物, 它由所述的类橡胶聚合物 (a), 所述的芳族乙烯基化合物 (b) 和至少一种选自所述的乙烯基氰化合物 (c) 和其它共聚化合物 (d) 的物质所组成, 和

(ii) 大约 70 ~ 30 % 重量份的共聚物, 它由所述的芳族乙烯基化合物 (b) 和至少一种选自所述的乙烯基氰化合物 (c) 和所述的其它共聚化合物 (d) 的物质所组成,

其中, 类橡胶聚合物 (a), 单体 (b) 和至少一种选自单体 (c) 和 (d) 的单体按上述限定的比例存在。

后面的共聚物 (ii) 的实例是苯乙烯-丙烯腈共聚物 (AS), 甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物 (MS), 甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-苯乙烯共聚物 (MAS), 等。此外, 这类聚合物混合物的实例是, ABS 树脂和至少一种选自  $\alpha$ -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物 ( $\alpha$ MS-ACN), 苯乙烯-N苯基马来酰亚胺共聚物 (S-NPHI) 和苯乙烯-N-苯基马来酰亚胺-丙烯腈共聚物 (S-A-NPHI) 的物质组成的混合物。

所有这些中，优选丙烯腈-丁二烯型橡胶-苯乙烯共聚物，如：ABS 和 AES 树脂，和由 (i) 至少一种选自 ABS 和 AFS 树脂和 (ii) 至少一种选自 AS,  $\alpha$ MS-ACN 和 S-A-NPMI 树脂所组成的混合物。其中，优选用乳液聚合方法或本体聚合方法生产的产品。

### 含环氧基的乙烯共聚物(B)

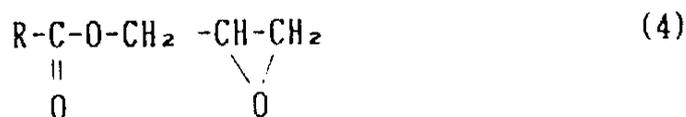
本发明中使用的含环氧基的乙烯共聚物 (B) 可以是所有的含有环氧基团的乙烯共聚物。优选的含环氧基的乙烯共聚物包括，例如：具有下列组成的乙烯共聚物

(a) 50 ~ 99% 重量份的乙烯单元，

(b) 0.1 ~ 30% 重量份，优选 0.5 ~ 20% 重量份的不饱和羧酸缩水甘油酯单元或不饱和缩水甘油醚单元，和

(c) 0 ~ 50% 重量份的其它乙烯基不饱和化合物单元。

在含环氧基的乙烯共聚物 (B) 中，式 (4) 代表不饱和羧酸缩水甘油酯单元，



其中 R 是具有 2 - 18 个碳原子的烃基，至少有一个乙烯基不饱和键，和式 (5) 代表不饱和缩水甘油醚单元



其中R是具有2-18个碳原子的烃基，其中至少有一个乙烯基不饱和键，X是-CH<sub>2</sub>-O-或式(6)代表的基团，



不饱和羧酸缩水甘油酯单元或不饱和缩水甘油醚单元的实例是丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯，衣康酸缩水甘油酯，烯丙基缩水甘油醚，2-甲基烯丙基缩水甘油醚，苯乙烯-P-缩水甘油醚等。

所述的其它乙烯基不饱和化合物(c)的实例是 $\alpha$ ， $\beta$ -不饱和羧酸烷基酯，特别是(甲基)丙烯酸C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基酯，如丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸丁酯等。羧酸乙烯酯，如乙酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，丁酸乙烯酯，苯甲酸乙烯酯等。乙烯基醚，如甲基·乙烯基醚，乙基·乙烯基醚，苯基·乙烯基醚等。和苯乙烯类，如苯乙烯，甲基苯乙烯，乙基苯乙烯，二甲基苯乙烯等。

含环氧基的乙烯共聚物(B)的实例是由三个或多个共聚单体组成的共聚物，即至少有(a)乙烯，(b)不饱和羧酸缩水甘油酯或不饱和缩水甘油醚和(c)所述的其它乙烯基不饱和化合物，组份(a)，(b)和(c)的量为上述限定的比例。含环氧基的乙烯共聚物(B)的另一实例是不含所述的其它乙烯基不饱和化合物(c)的共聚物，如：由(a)70~99%重量份乙烯和(b)1~30%重量份所述不饱和羧酸缩水甘油酯或不饱和缩水甘油醚构成的共聚物。

上面刚刚提到的含环氧基的乙烯共聚物(B)的特殊例子是乙烯

- 甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物，乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯-甲基丙烯酸甲酯三聚物，乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯-甲基丙烯酸乙酯三聚物，乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯-乙酸乙烯酯三聚物等。每个具有上述限定的单体组成。其中，优选所述的乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物，乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯-甲基丙烯酸甲酯三聚物，乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯-乙酸乙烯酯三聚物等。

对含环氧基的乙烯共聚物 ( B ) 的熔融指数 ( 按 ASTM D1238 测定 ) 没有特殊限定，但是优选范围为 0.5~100/10 分钟。

对于制备含环氧基的乙烯共聚物 ( B ) 的方法没特殊限制，能用任一方法，例如：向共聚物的主链引入不饱和环氧化合物的无规共聚方法，和向共聚物的侧链引入不饱和环氧化合物的接枝共聚方法。更具体地，可提到的一种方法包括不饱和环氧化合物，乙烯和如果需要，其它乙烯基不饱和化合物共聚反应，即使用自由基聚合引发剂，存在 ( 或没有 ) 适当溶剂和链转移剂，在 500 至 4000atm 压力，100 至 300℃ 的温度条件下进行共聚反应。和另一方法，包括把聚乙烯或乙烯基共聚物，不饱和环氧化合物和自由基聚合反应引发剂混在一起，在挤出机中，进行熔融混合物的接共聚反应。例如，日本专利公开号 No. 47-23490 对上述自由基聚合反应作了描述。

基于 100 重量份无定形树脂 ( A )，本发明使用的含环氧基的乙烯共聚物 ( B ) 的量是 0.01~20 重量份，优选 0.1~10 重量份。当使用量少于 0.01 重量时，最后的成型产品得不到满意的消光表面，反之，使用量大于 20 重量份，加工性能和机械性能得不到满意的结果。

多官能化合物 ( C )

多官能化合物 (C) 的实例是每个分子至少有两个 (优选 2 ~ 4) 相同或不同的官能团的化合物, 这些官能团选自羧基, 氨基, 羧酸酐基团和前面式 (1) 代表的单元。

每个分子具有至少两个 (优选 2 ~ 4 个) 羧基的多官能化合物 (C) 的实例是多元羧酸。例如: 脂族多元羧酸, 特别是  $C_{2}-C_{20}$  的脂族二元羧酸, 如: 草酸, 琥珀酸, 己二酸, 壬二酸, 癸二酸, 十二烷二羧酸, carbaryllic 酸, 环己烷二羧酸, 环戊烷二羧酸等; 芳香族多元羧酸, 特别是  $C_{6}-C_{20}$  的芳香二或三羧酸, 如: 对苯二酸, 间苯二酸, 邻苯二酸, 萘二酸, 联苯二酸, 1, 3, 5-苯三酸, 1, 2, 4-苯三酸等。在这些多元羧酸中, 优选脂族多元羧酸。

每个分子具有至少两个 (优选 2 ~ 4 个) 氨基的多官能化合物 (C) 的实例是脂族二胺, 特别是  $C_{2}-C_{20}$  的脂族二胺, 如: 1, 6-亚己基二胺, 三甲基-1, 6-亚己基二胺, 1, 4-二氨基丁烷, 1, 3-二氨基丙烷, 1, 2-亚乙基二胺等; 脂族二胺氨基甲酸酯, 特别是  $C_{2}-C_{21}$  的脂族二胺氨基甲酸酯, 如: 1, 6-亚己基二胺氨基甲酸酯, 1, 2-亚乙基二胺氨基甲酸酯等; 脂族多元胺, 特别是  $C_{4}-C_{20}$  的脂族多元胺, 如: 二亚乙基三胺, 三亚乙基四胺, 四亚乙基五胺, 五亚乙基六胺, 乙氨基乙胺, 甲氨基丙胺, 2-羟乙氨基丙胺, 氨基乙基乙醇胺, 1, 3-双(3-氨基基丙氧基)-2, 2-二甲基丙烷, 1, 3, 6-三氨基甲基己烷, 亚氨基双丙胺, 甲基亚氨基双丙胺, 双(1, 6-亚己基)三胺等; 脂环族多元胺, 特别是  $C_{4}-C_{20}$  的脂环族多元胺, 如: 盖烯二胺, N-氨基乙基哌嗪, 1, 3-二氨基环己烷, 异佛尔酮二胺, 双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷。等; 具有芳环的脂族多元胺, 特别是具有苯环的  $C_{6}-C_{20}$  的脂

族多元胺，如：间-亚二甲苯基二胺，四氯-对亚二甲苯基二胺等；芳香胺，特别是C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>的芳香胺，如：间-亚苯基二胺，邻亚苯基二胺，二氨基二苯基醚，4,4'-亚甲基双苯胺，二氨基二苯基砜，联苯胺，4,4'-双(邻-甲苯胺)，4,4'-硫双苯胺，联萘香胺，亚甲基双(邻-氟苯胺)，2,4-甲苯二胺，双(3,4-二氨基苯基)砜，二氨基二甲苯基砜，4-氯-邻-亚苯基二胺，4-甲氧基-6-甲基-间-亚苯基二胺，间-氨基苯胺等；含有硅的多元胺，如：1,3-双(γ-氨基丙基)-1,1,3,3-四甲基二环己烷等。

每个分子中至少有两个氨基的作为多官能化合物(C)的实例还有例如：二酰肼化合物，特别是C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub>二羧酸的二酰肼，如：琥珀酸二酰肼，己二酸二酰肼，间苯二酸二酰肼，二十烷二酸二酰肼等；二氨基马来酰肼基脒，蜜胺等；还有通常作环氧树脂固化剂的化合物，如：2,4,6-三(二甲基氨基甲基)酚，2-乙基-4-甲基咪唑等。

每个分子具有至少2个(优选2-4个)羧酸酐基的多官能化合物(C)的实例是1,2,4-苯三酸酐，1,2,4,5-苯四酸酐，乙二醇双(脱水1,2,4-苯三酸酐)等。

每个分子具有至少2个(优选2~4个)式(1)单元的多官能化合物(C)的实例是1,2,4,5-苯四酸二酰亚胺，苯六甲酸三酰亚胺，1,4,5,8-萘二酸二酰亚胺，和相应的硫代酰亚胺，以及双阿膠等。

多官能化合物(C)还包括每个分子中包含至少一个选自羧基，氨基或羧酸酐的基团和每个分子中还含有至少一个式(1)单元的化

合物。这类物质典型的例子是(二缩)三脲, 1-甲基(二缩)三脲, 1, 1-二乙基(二缩)三脲, 四脲, 以及相应的硫脲等。

多官能化合物(C)的实例还包括每个分子至少有两个官能团选自羧基, 氨基和羧酸酐的化合物。这种类型的多官能团化合物优选有2~20个碳原子的化合物, 典型的例子是4-氨基丁酸, 6-氨基己酸, 12-氨基十二酸等。

每个分子含有至少一个前面式(2)单元的多官能化合物(C)的实例是乙二酰脲, 异氰脲酸, 阿脲, 阿脲-5-肟, 巴比土酸, 5, 5-二乙基巴比土酸, 5-乙基-5-苯基巴比土酸, 5-(1-甲基-丁基)-5-烯丙基巴比土酸, 5, 5-二烯丙基巴比土酸, 脲基乙酸等; 以及相应的氧原子或其-C=O基团的原子或基团被硫原子取代的化合物, 如: 2, 4-二硫代巴比土酸, 2-硫代巴比土酸等。

上述所给出的多官能化合物(C)可以单独使用, 或使用其中至少两种的混合物。

#### 羧酸金属盐(D)

本发明中使用的羧酸金属盐是具有至少一个羧基, 优选1~2个羧基的化合物的盐。其实例是脂族羧酸金属盐, 优选C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>脂族单羧酸或二羧酸, 如: 乙酸, 癸酸, 月桂酸, 十三酸, 十四酸, 硬脂酸, 十九酸, 己二酸, 壬二酸, 癸二酸, 十四双酸, 丙三羧酸, 油酸, 亚油酸, 四氢化邻苯二酸等; 芳烃羧酸金属盐优选C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>的芳香单, 双, 三羧酸, 如: 苯甲酸, 甲苯甲酸, 萘甲酸, 萘羧酸, 二苯基羧酸, 1, 3, 5-苯三酸, 1, 2, 4-苯三酸, 肉桂酸等。

组成前面金属盐的金属实例是碱金属, 如: 锂, 钠, 钾等; 碱土金属如: 镁, 钙, 锶等; 锌, 铝等等。

优选羧酸金属盐 ( D ) 的实例是脂族羧酸的碱金属盐或碱土金属盐, 优选 C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub> 脂族单羧酸盐, 如: 硬脂酸钠, 硬脂酸镁, 硬脂酸钙, 乙酸钠, 油酸钠等。

组份 ( C ) 和 ( D ) 可单独使用或相互混合使用。这些组份的混合比例没有具体限定。当使用组份 ( D ) 时, 结合使用羧酸, 如硬脂酸, 油酸, 苯甲酸或类似物是有效的。

基于 100 重量份无定形树脂 ( A ), 在本发明中至少一种选自多官能化合物 ( C ) 和羧酸金属盐 ( D ) 的化合物用量是 0.01 至 20 重量份, 优选 0.1 至 10 重量份。使用量小于 0.01 重量份, 模型产品得不到满意的消光表面, 反之, 使用量大于 20 重量份, 模压性能降低, 因而, 损害模型产品的外观, 例如: 在产品的表面形成波纹。

在制备本发明的热塑性树脂组合物方面, 对混合各组份的方法没有特殊的限定, 可通过常规方法混合前面的各组份, 例如: 用捏合熔融混合物方法等。使用常规的捏合设备来实施这种捏合, 如: 单螺杆挤压机或双螺杆挤压机, 班伯里密炼机, 辊筒, 各种各样的捏合机等。混合顺序不严格。例如: 所有的组份一次性捏合, 或一个组份加入到两个其它组份的预混合物中。或者, 先捏合由部分无定形树脂 ( A ), 含环氧基的乙烯共聚物 ( B ) 和至少一种选自多官能化合物 ( C ) 和羧酸金属盐 ( D ) 的化合物所组成的熔融混合物, 制备高浓度母炼胶, 然后, 把适量的母炼胶加入到无定形树脂 ( A ) 的剩余部分中。

本发明的热塑性树脂组合物中添加剂的量限制在使用这种添加剂而不损害组合物的加工性能和其它性能的范围。使用添加剂如: 颜料, 染料, 增强剂, 填料, 热稳定剂, 抗氧剂, 老化剂, 成核剂, 润滑剂, 抗静电剂, 脱膜剂, 阻燃剂, 增塑剂等。

如果需要，本发明的热塑性树脂组合物可以掺入其它的热塑性树脂如：聚对苯二甲酸乙酯，聚对苯二甲酸丁酯，聚乙烯，聚丙烯等。

本发明对成型热塑性组合物的模塑方法没有苛求。可以是常规的模塑方法，如：注射，模塑，挤压成型和类似方法。

如上所述，用常规方法，通过简单地模塑组合物，由发明的热塑性树脂组合物制出的模塑产品具有均匀的精密消光面。

另外，由本发明的热塑性树脂组合物能生产的模塑产品具有好的综合性能，如：机械性（例如：耐冲击性和刚性），热性能和加工性能或模压性能。

本发明的热塑性组合物能被简单地模压成模塑粒，膜，片等，可以采用模塑普通的热塑性树脂组合物时所常用的方法，例如：注射成型，挤出成型和类似方法。

### 实施例

下面的例子说明本发明，然而，实施例不限定本发明的范围。在实施例中，由下列方法测定性能指标。

#### (1) 表面消光度 (光泽)

在 60℃ 下，使用光泽计 GM-3D (Murakami, Shikisai Gijutsu kenkyusho 产品) 测定。

#### (2) 熔融指数 (MI)

按 ASTM D1238 测定

#### (3) 悬臂梁式冲击强度

按 ASTM D256 测定 (样品厚 6.4mm, 测定温度 23℃ 至 -30℃ 具有 V 形缺口)。

#### (4) 挠曲模量

按 ASTM D790 测定 (样品厚 3.2mm)。

#### (5) 热变形温度

按 ASTM D648 测定 (样品厚 6.4mm, 18.6kgf/cm<sup>2</sup> 的纤维强度)。

下面的树脂在实施例和对比实施例中用作无定形树脂 (A) 和含环氧基的乙基共聚合物 (B)。

##### 无定形树脂 (A)

(i) PS: 聚苯乙烯 (商品名 "Sumibrite E183", Sumitomo Chemical Company, Limited 的产品, MI= 2.3g/10 分钟, 200°C, 5 公斤负荷)

(ii) HIPS: 聚丁二烯橡胶-改性聚苯乙烯树脂 (商品名 "Sumibrite M540", Sumitomo Chemical Company, Limited 的产品, MI= 11g/10 分钟, 200°C, 5 公斤负荷)

(iii) AS: 28% (重量) 的丙烯腈和 72% (重量) 的苯乙烯的共聚合物 (MI= 39g/10分钟, 220°C, 10 公斤负荷)

(iv) PC: 聚碳酸酯树脂 (商品名 "Calibre 200-13", Sumitomo Dow Limited 的产品, MI= 13g/10 分钟, 300°C, 1.2 公斤负荷)

(v) ABS (1): 高耐热 ABS, 由丙烯腈-二烯型橡胶-苯乙烯共聚合物和  $\alpha$ -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物的混合物组成, 用乳液聚合方法制备 (商品名 "Kralastic K2938F", Sumitomo Dow Limited 的产品)

(vi) ABS (2): 普通用途的 ABS, 由丙烯腈-二烯型橡胶-苯乙烯共聚合物和苯乙烯-丙烯腈共聚物的混合物组成, 用本体聚合方法制

备 (商品名 "Magnum 213", Dow Chemical Company 的产品)

含环氧的乙烯共聚物 (B)

(i) 共聚物 (1): E/MA/GMA=65/15/20% (重量) (MI=10g/10 分钟)

(ii) 共聚物 (2): E/VA/GMA=83/5/12% (重量) (MI=3g/10 分钟)

(iii) 共聚物 (3): E/GMA=88/12% (重量) (MI=3g/10 分钟)

(iv) 共聚物 (4): E/MA/GMA=66/28/6% (重量) (MI=10g/10 分钟)

(v) 共聚物 (5): E/VA/GMA=83/5/12% (重量) (MI=7g/10 分钟)

上述化合物中, E 代表乙烯; GMA 代表甲基丙烯酸缩水甘油酯; VA 代表乙酸乙烯酯; MA 代表丙烯酸甲酯; MI 代表熔融指数, 是在 190°C, 2.16kg 负荷的条件下, 按照 ASTM D 1238 测定的。

#### 实施例 1 - 21

用单螺杆挤压机 (30mm 直径), 把表 1, 2 和 3 中的含环氧基的乙烯共聚物 (B) 和多官能化合物 (C) 或羧酸金属盐 (D), 按表中的比例加入到无定形树脂 (A) 中, 每种混合物, 在 250°C 熔融、捏合制成热塑性树脂组合物。

每种组合物在 105-110°C 干燥 3 小时, 然后用 5 盎司注射成型机, 在下列条件下, 制备测定性能用的样条: 样条包括 PS, HIPS, AS 或 ABS, 在注射压力等于最小填充压力加 10kgf/cm<sup>2</sup> 的条件下, 成型温度为 250°C 和 50°C; 样条包括 PC, 在注射压力等于最小填充压力加 10kgf/cm<sup>2</sup> 的条件下, 成型温度在 280°C 和 90°C。

样条的各种性能的测定结果如表 1, 2 和 4 所示。

对比实施例 1, 5, 9, 13, 17 和 21

把表 1, 2 和 3 中的含环氧的乙烯共聚物 ( B ), 加入到如表 1, 2 和 3 所示的无定形树脂 ( A ) 中, 用与实施例 1 相同的方式熔融捏合每种混合物制成热塑性树脂组合物。然后, 用与实施例 1 相同的方式, 从树脂组合物制备样条。

样条的各种性能的测定结果, 如表 1, 2, 和 4 所示。  
对比实施例 2, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 15, 18, 19, 22 和 23、

把表 1, 2 和 3 中的多官能化合物 ( C ) 或羧酸金属盐 ( D ) 加入到如表 1, 2 和 3 所示的无定形树脂 ( A ) 中, 用与实施例 1 相同的方式熔融捏合每种混合物制成热塑性树脂组合物, 然后, 用与实施例 1 相同的方式, 从树脂组合物制备样条。

样条的各种性能的测定结果如表 1, 2 和 4 所示。  
对比实施例 4, 8, 12, 16, 20 和 24

分别用表 1, 2 和 3 所示的无定形树脂 ( A ), 用与实施例 1 相同的方式制备样条。

样条的各种性能的测定结果, 如表 1, 2 和 4 所示。

由表 1 和 2 所示结果明确了下面的事实。

当只有 P S 作为组份 ( A ) 使用时, 最后样条呈现 99% 的光泽 (对比实施例 4)。样条由 P S, 和组份 ( B ), ( C ) 和 ( D ) 之一组成, 也呈现 99% 的光泽, 达不到低光泽 (对比实施例 1 - 3)。另一方面当 P S 与组份 ( B ) 和 ( C ) 结合或和组份 ( B ) 和 ( D ) 结合使用时, 最后样条显示的光泽降低至 60%, 这意味着, 能获得良好消光性能的组合物 (实施例 1 - 7)。

当只有 HIPS 作为组份 ( A ) 使用时, 最后样条呈现 50% 的光

泽（对比实施例 8）。样条由 HIPS，和组份（B），（C）和（D）之一组成的，也呈现大约 50% 的光泽，达不到低光泽（对比实施例 5-7）。另一方面，当 HIPS 与组份（B）和（C）结合或与组份（B）和（D）结合使用时，最后样条显示的光泽降低至约 40%，这意味着，能获得良好消光性能的组合物（实施例 8 和 9）。

当组份（A）是 AS（实施例 10 和 11 与对比实施例 9-12）和组份（A）是 PC（实施例 12 和 13 与对比实施例 13-16）时，也能得到相似的结果。

由表 4 所示结果显而易见下面的事实

当只有 ABS（1）作为组份（A）使用时，最后样条呈现 87% 的光泽（对比实施例 20）。样条由 ABS（1）和组份（C）和（D）之一组成，也呈现 85% 的光泽，达不到低光泽（对比实施例 18 和 19）。样条由 ABS（1）和组份（B）组成，呈现相对低的 38% 的光泽，然而不是足够地低（对比实施例 17）。另一方面，当 ABS（1）和组份（B）与组份（C），（D）之一组合使用时，最后样条呈现的光泽低至 20%，并仍然具有相对高的 MI 值和冲击强度，这意味着该组合物具有的性能获得了好的平衡（实施例 14-19）。

当组份（A）是 ABS（2）时（实施例 20 和 21 与对比实施例 21-24），也能得到相似结果。

表 1

	组份				光泽 60° (%)
	(A) 重量份	(B) 重量份	(C) 重量份	(D) 重量份	
实施例 1	PS 100	共聚物(1) 3	-	硬脂酸镁 1	59
实施例 2	PS 100	共聚物(1) 3	-	硬脂酸钙 1	61
实施例 3	PS 100	共聚物(1) 3	己二酸 1	-	62
实施例 4	PS 100	共聚物(1) 3	异氰尿酸 1	-	60
实施例 5	PS 100	共聚物(2) 3	-	硬脂酸镁 1	65
实施例 6	PS 100	共聚物(3) 3	-	硬脂酸锌 1	63
实施例 7	PS 100	共聚物(3) 3	1,6-亚己基 二胺甲酰胺酯 1	-	63
对比 实施例 1	PS 100	共聚物(1) 3	-	-	99
对比 实施例 2	PS 100	-	-	硬脂酸镁 1	99
对比 实施例 3	PS 100	-	己二酸 1	-	99
对比 实施例 4	PS 100	-	-	-	99
实施例 8	HIPS 100	共聚物(1) 3	-	硬脂酸镁 1	37
实施例 9	HIPS 100	共聚物(1) 3	己二酸 1	-	39
对比 实施例 5	HIPS 100	共聚物(1) 3	-	-	51
对比 实施例 6	HIPS 100	-	-	硬脂酸镁 1	51
对比 实施例 7	HIPS 100	-	己二酸 1	-	49
对比 实施例 8	HIPS 100	-	-	-	50

表 2

	组份				光泽 60° (%)
	(A) 重量份	(B) 重量份	(C) 重量份	(D) 重量份	
实施例10	AS 100	共聚物(1) 3	-	硬脂酸镁 1	40
实施例11	AS 100	共聚物(1) 3	异氰脲酸 1	-	41
对比 实施例 9	AS 100	共聚物(1) 3	-	-	96
对比 实施例10	AS 100	-	-	硬脂酸镁 1	96
对比 实施例11	AS 100	-	己二酸 1	-	96
对比 实施例12	AS 100	-	-	-	99
实施例12	PC 100	共聚物(1) 3	-	硬脂酸镁 1	59
实施例13	PC 100	共聚物(1) 3	异氰脲酸 0.5	-	55
对比 实施例13	PC 100	共聚物(1) 3	-	-	99
对比 实施例14	PC 100	-	-	硬脂酸镁 1	99
对比 实施例15	PC 100	-	己二酸 0.5	-	99
对比 实施例16	PC 100	-	-	-	99

表 3

	组份			
	(A) 重量份	(B) 重量份	(C) 重量份	(D) 重量份
实施例 14	ABS(1) 100	共聚物(4) 3	-	硬脂酸镁 1
实施例 15	ABS(1) 100	共聚物(4) 3	-	硬脂酸钙 1
实施例 16	ABS(1) 100	共聚物(4) 3	己二酸 1	-
实施例 17	ABS(1) 100	共聚物(4) 3	异氰尿酸 1	-
实施例 18	ABS(1) 100	共聚物(5) 3	-	硬脂酸镁 1
实施例 19	ABS(1) 100	共聚物(3) 3	-	硬脂酸钠 1
实施例 20	ABS(2) 100	共聚物(4) 3	-	硬脂酸镁 1
实施例 21	ABS(2) 100	共聚物(4) 3	己二酸 1	-
对比 实施例 17	ABS(1) 100	共聚物(4) 3	-	-
对比 实施例 18	ABS(1) 100	-	-	硬脂酸镁 1
对比 实施例 19	ABS(1) 100	-	己二酸 1	-
对比 实施例 20	ABS(1) 100	-	-	-
对比 实施例 21	ABS(2) 100	共聚物(4) 3	-	-
对比 实施例 22	ABS(2) 100	-	-	硬脂酸镁 1
对比 实施例 23	ABS(2) 100	-	异氰尿酸 1	-
对比 实施例 24	ABS(2) 100	-	-	-

表 4

	MI 220°C, 10kg (g/10分钟)	光泽 60° (%)	悬臂梁式 冲击强度 (kg·cm/cm)		挠曲模量 (kgcm <sup>2</sup> )	热变形 温度 18.6kg/cm <sup>2</sup> (°C)
			23°C	-30°C		
实施例 14	2.5	18	15	7.1	21000	94
实施例 15	2.3	20	14	6.8	20800	94
实施例 16	2.2	20	14	6.9	21000	93
实施例 17	2.6	22	15	6.9	21100	94
实施例 18	2.5	19	12	6.3	21000	95
实施例 19	2.5	18	12	6.1	21200	95
实施例 20	28	19	9.8	5.6	21300	82
实施例 21	28	20	9.5	5.6	21000	82
对比 实施例 17	2.0	38	12	6.1	20500	94
对比 实施例 18	4.1	85	17	7.3	23000	94
对比 实施例 19	4.0	85	15	7.1	23000	94
对比 实施例 20	4.2	87	17	7.4	23200	95
对比 实施例 21	31	42	7.9	5.0	21500	81
对比 实施例 22	32	41	8.2	5.4	22000	82
对比 实施例 23	33	42	8.2	5.4	22100	82
对比 实施例 24	30	42	8.5	5.9	22800	82