

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02818646. X

[51] Int. Cl.

C08F 36/04 (2006.01)

C08F 279/04 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 3 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 100471883C

[22] 申请日 2002.7.24 [21] 申请号 02818646. X

[30] 优先权

[32] 2001. 7. 24 [33] US [31] 60/307,445

[32] 2002. 7. 23 [33] US [31] 10/200,877

[86] 国际申请 PCT/US2002/023674 2002. 7. 24

[87] 国际公布 WO2003/010214 英 2003. 2. 6

[85] 进入国家阶段日期 2004. 3. 24

[73] 专利权人 沙比克创新塑料 IP 有限公司

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

[72] 发明人 S·维拉萨加 V. 劳里

D·M·费拉里斯

R·E·科尔博恩 K·冯

M·H·利特尔约翰 D·F·汤森

[56] 参考文献

US4145494A 1979. 3. 20

CN1106827A 1995. 8. 16

EP0761693A 1997. 3. 12

审查员 曹敏芳

[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 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图 5 页

[54] 发明名称

改进的聚合方法

[57] 摘要

提供制备在反应体系中用苯乙烯和丙烯腈单体接枝聚丁二烯的乳液聚合方法。最终产物具有低最终含量的未反应残余单体、低泛黄指数和提高的冲击强度。通过将链转移剂以连续的方式加入以制备具有低交联密度的橡胶基质的方法制备二烯橡胶。在一个实施方案中,方法包括将具有低交联密度的预选的橡胶乳液装料至反应体系,向二烯乳液中加入第一部分的至少一种苯乙烯单体和丙烯腈单体,在预定的时间内,将引发剂和第二部分的丙烯腈和苯乙烯单体加入反应体系,然后使二烯基质、苯乙烯和丙烯腈的催化的反应混合物聚合以制备 ABS 接枝聚合物。在另一实施方案中,在单体的转化率高于 98% 之后加入第三单体。

1. 制备具有提高的冲击强度的ABS接枝聚合物的方法, 所述的方法包括:
 - a. 用半间歇法制备二烯胶乳, 其中在所述半间歇法的加料部分期间以0.1~3重量份链转移剂/100重量份二烯单体的量将链转移剂连续加入所述半间歇法中, 以使所述的二烯胶乳具有10-60%的交联密度%;
 - b. 将所述的二烯胶乳装料至反应体系;
在预定的时间内将丙烯腈和苯乙烯单体和引发剂加入反应体系; 和
 - c. 使所述的二烯胶乳、苯乙烯和丙烯腈的反应混合物聚合。
2. 权利要求1的方法, 进一步包括在至少95%的所述的苯乙烯和丙烯腈单体已经反应之后, 向反应混合物中加入第三单体。
3. 权利要求2的方法, 进一步包括在至少98%的所述的苯乙烯和丙烯腈单体已经反应之后, 向反应混合物中加入第三单体。
4. 权利要求1的方法, 其中所述的链转移剂包括C₁-C₁₅烷基硫醇、正十二碳烷基硫醇、异十二碳烷基硫醇和叔十二碳烷基硫醇中的至少一种。
5. 权利要求2的方法, 它还包括将至少一种引发剂与所述的第三单体一起加入反应混合物中。
6. 权利要求5的方法, 其中所述的引发剂包括氢过氧化枯烯、过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵、氢过氧化二异丙基苯和叔丁基过氧化物中的至少一种。
7. 权利要求2的方法, 其中以0.5-5份/每100份聚合物和单体的数量加入所述的第三单体。
8. 权利要求2的方法, 其中所述的第三单体包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己基酯、丙烯酸环己基酯、丙烯酸苄基酯、丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸异癸基酯、甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸苄基酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、偏二氯乙烯、偏二溴乙烯、乙酸乙烯基酯、丙酸乙烯基酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二丁酯、富马酸二甲酯、富马酸二乙酯和富马酸二丁酯中的至少一种。
9. 权利要求1的方法, 其中以这样的一种速度加入丙烯腈和苯乙烯单体, 使

得将所述的反应体系中未反应的苯乙烯单体与未反应的丙烯腈单体的比例保持在1.5:1至4:1的水平。

改进的聚合方法

该发明一般涉及一种制备在保持诸如流动性、冲击强度和颜色的材料性能的同时具有低残留单体含量的聚合物的方法。

发明背景

在用典型的乳化法制备ABS的二步实施方案中，在第一步中制备胶乳。EP A 762693公开了乳化法的第一步，用于制备二烯胶乳的半间歇法，其中在反应开始之前加入链转移剂如叔十二烷基硫醇（t-ddm），与丁二烯单体和引发剂。为了在胶乳中获得足够低的交联密度，考虑到原料成本和由链转移剂产生的反应器结垢以及在最终的ABS产品中的残余气味的问题，必须加入高级链转移剂。

在乳化法的第二步中，可以使丙烯腈和苯乙烯与丁二烯胶乳进行乳液聚合，形成丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）接枝聚合物。典型地使聚合反应趋向完成。但是，有时即使当聚合基本完成的时候，也有一定量不希望有的丙烯腈单体和/或苯乙烯单体溶解或滞留在聚合物中，并且在反应体系中仍残存水分。通过真空或蒸汽汽提反应体系内容物的汽提的一般单元操作不能清除所有的这种不希望有的残余丙烯腈和/或苯乙烯单体。

自从其开始作为工业材料，人们已经认识到ABS材料中单体转化率的重要性。丙烯腈的剧毒性是公知的，并且丁二烯和苯乙烯单体都与健康问题有关。从生产的观点来看，与残余单体的回收、循环利用或处理有关，单体的完全利用有助于获得较高的生产率和较低的成本。而且，制造商必须遵守适用于他们工厂的规范，所述规范对容许的可挥发性物质的释放进行了限制。在市场中，越来越要求提供具有低挥发性材料的ABS材料（例如，片状元件）。

有很多方法用于获得在ABS产品中低的残余单体水平。在许多情况下，将聚合物质分离之后通过在烘箱或流化床中干燥进行。这种“管端（end-of-pipe）”方法考虑到了残余单体的极大降低，但确是以投资资本和运行费用为代价获得所要求的降低。一种潜在的更有效的方法是要求在聚合反应期间单体更完全的转化。即使在这种方法中，也已使用了许多不同的工艺。

在主反应期间和接枝反应结束时都已采取了对在转化率方面有所帮助的另

外的单体的使用。例如，在反应期间使用羧酸乙烯酯。其它专利公开了在反应结束时使用另外的单体，包括丁二烯（US专利No.4,272,425）、丙烯腈（US专利No.4,822,858）、n-乙烯基硫醇（德国专利No.DE3,327,190）和甲基丙烯酸甲酯（MMA）（US专利No.3,991,136-在聚合了至少约90%的单体组成物之后）。大部分另外的单体的操作确实也包括一些另外的引发剂。US专利No.4,301,264公开了在反应末期使用第二引发剂。

现有的方法的问题不是残余单体的水平仍旧比所希望的高，就是在其它物理性能（例如，颜色或冲击强度）方面伴随的损失使得最终材料作为工业品来说毫无吸引力。

如上所述，非常希望降低具有挥发性的有害的有机组分的排放。在接枝聚合终止时，随着ABS接枝聚合物在这样的降低残余单体（其最终成为有害的挥发性有机化合物）的聚合反应中转化率的升高，接枝聚合物的橡胶交联密度也升高，这样不利地影响冲击强度，特别是在低的（零下）华氏温度下。

为了提高低温冲击强度，在过去，典型地或者提高接枝聚合物分子量，和/或使用较高分子量基质苯乙烯丙烯腈共聚物（SAN）。但是，这两种方法中的任何一个都提高了混合物的熔融粘度，因此不利地影响了混合物的流动性和加工性能。另一种使用的方法是提高在产品组成中的橡胶水平，这样也降低了流动性和模量。

发明概述

在本发明的一个实施方案中，提供了半间歇法制备低交联密度二烯橡胶基质。该方法包括向反应体系加入初始液体批料，所说的液体批料包括水、乳化剂和二烯单体。在向反应体系加入液体批料结束之时或之后，该方法进一步包括向反应体系加入包括丁二烯、引发剂和链转移剂的液体进料组合物。链转移剂的连续加入可用于制备低密度交联二烯橡胶基质。

在另一个实施方案中，提供了优化ABS接枝聚合物的流动性和低温冲击强度的方法，该方法包括将用于制备ABS接枝聚合物的二烯基质的橡胶交联密度与由此制得的ABS接枝聚合物室温和低温冲击强度联系起来，并选择与ABS接枝聚合物的所希望的流动性和低温冲击强度有关的适当交联密度的二烯基质。

在第三个实施方案中，提供了在获得较高转化率和降低的单体排放量的同时，在ABS接枝聚合物产物中维持流动性-冲击强度平衡的方法。该方法包括通

过选择较低交联密度（%A）的二烯基质补偿在ABS接枝聚合物中交联密度（%A）的提高（由于提高的转化率），以制备ABS接枝聚合物产物。

在本发明的又一个实施方案中，提供了在反应体系中制备苯乙烯和丙烯腈单体接枝聚丁二烯的乳液聚合法。最终的产物具有低最终含量的残余单体。该方法包括：a) 将二烯乳胶装料至反应体系；b) 在预定的时间内，向反应体系加入任选的引发剂、丙烯腈和苯乙烯单体；c) 使聚丁二烯、苯乙烯和丙烯腈的催化的反应混合物聚合；和d) 在单体的转化率约为98%或更高之后，向反应体系加入第三单体和任选的引发剂。

在另一个实施方案中，提供了制备具有低泛黄指数的ABS接枝聚合物的乳液聚合方法。该方法包括在反应体系中维持未反应的苯乙烯与丙烯腈单体的适当的比例。

附图简要说明

图1表示ABS接枝聚合物的橡胶交联密度（%A）与基质的橡胶交联密度（%A）的关系曲线。

图2表示在室温下缺口Izod冲击强度与ABS接枝聚合物的橡胶交联密度（%A）的关系曲线。

图3表示在低温（-20℃）下缺口Izod冲击强度与ABS接枝聚合物的橡胶交联密度（%A）的关系曲线。

图4为重叠曲线，表示满足低NAV要求时，需要低温（-20℃）缺口Izod冲击强度的基质中最佳的橡胶交联密度（%A）。

图5为实验设计（DOE）的结果的曲线，表示链转移剂t-DDM的连续进料与二烯橡胶基质的交联密度的相关性。

发明详述

通过乳液或本体聚合法可制备ABS聚合物。乳液聚合法为两步法，第一步制备胶乳，而第二步用于在胶乳中聚合苯乙烯和丙烯腈以形成ABS乳液。通过加入稳定剂，从ABS乳液的凝结物中回收ABS聚合物，将淤浆过滤或离心分离回收ABS树脂。

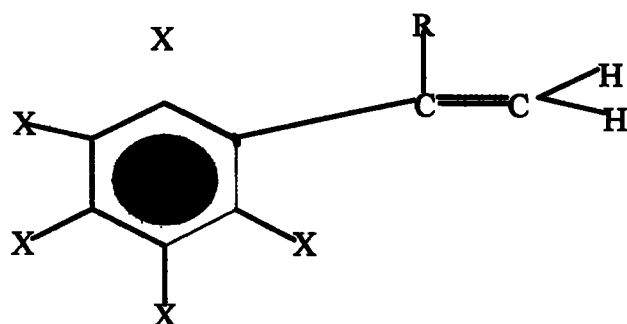
通过连续加入链转移剂制备低交联密度胶乳。在本发明的乳液聚合方法的一个实施方案中，获得低交联密度胶乳。申请人意外地发现，与以前的工艺方法中将链转移剂分批装料（在反应开始时加入所有的链转移剂）相比，在制备

胶乳的半间歇法的进料部分期间，连续加入链转移剂可用于制备低交联密度胶乳。

本发明的一个实施方案中，胶乳为二烯胶乳。适当的二烯单体进料包括丁二烯和异戊二烯和不同的共聚单体，这样就可以制备丁二烯与小于50重量%的共聚单体如苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸 C_1-C_6 烷基丙烯酸酯的共聚物。在另一个实施方案中，加入小于35重量%的共聚单体。

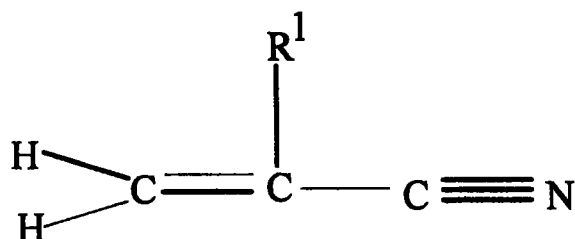
基于单体的总量，橡胶中存在的共聚单体在少于50重量%的水平上，优选40重量%，更优选少于约25重量%。一般由于共聚单体趋向于降低回流冷却的效率，最优选不使用共聚单体。适当的共聚单体包括乙烯基芳香族单体和乙烯基腈（不饱和腈）单体。

可使用的单亚乙烯基芳香族单体（乙烯基芳香族单体）包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、卤代苯乙烯，如二溴苯乙烯、在核环上有单或双烷基、烷氧基或羟基取代基的单亚乙烯基芳香族单体，如乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、丁基苯乙烯、对羟基苯乙烯或甲氧基苯乙烯或其混合物。所使用的单亚乙烯基芳香族单体一般由下式所示：



其中X选自氢、1~5个碳原子的烷基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、烷氧基、芳氧基和卤素；R选自氢、1~5个碳原子的烷基和卤素，如溴和氯。取代的乙烯基芳香族化合物包括苯乙烯、4-甲基苯乙烯、3,5-二乙基苯乙烯、4-正丙基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -甲基乙烯基甲苯、 α -氯苯乙烯、 α -溴苯乙烯、二氯苯乙烯、二溴苯乙烯、四氯苯乙烯及它们的混合物等等。优选使用的单亚乙烯基芳香族单体为苯乙烯和/或 α -甲基苯乙烯。

适当的乙烯基腈单体包括丙烯腈和取代的乙烯基腈，如甲基丙烯腈。丙烯腈及取代的丙烯腈一般由下式所示：



其中 R^1 可选自与前面所定义的 R 的相同的基团。这种单体的例子包括丙烯腈、乙基丙烯腈、甲基丙烯腈、 α -氯丙烯腈和 α -溴丙烯腈。应该指出，以上所列举的单体在第一步聚合丁二烯以制备二烯胶乳期间是有用的，并且在第二步乳液聚合法制备ABS接枝聚合物期间也是有用的。

为了提高最终的聚合物性能，向本发明的乳液聚合体系中加入链转移剂。链转移剂一般作为分子量调节剂。链转移剂与增长的聚合物链作用形成“无活性的”聚合物，同时形成用于聚合物增长的新的中心。例如，典型的链转移剂为有机硫化合物，如 C_1 - C_{15} 的烷基硫醇，优选正-、异-和叔-十二烷基硫醇。根据特定的链转移剂（“CTA”）、所使用的单体或单体的混合物、所使用的引发剂、聚合反应条件等，公认的是所使用的链转移剂的量会发生变化。在一个实施方案中，加入CTA的量为约0.1~3重量份CTA/100重量份单体。在第二个实施方案中，该量为约0.1~2重量份CTA/100重量份单体。在另外第三个实施方案中，该量为约0.2~0.5重量份。

在一个实施方案中，约10-50%的链转移剂加入到初始液体批料组合物中，剩余的链转移剂包含在连续进料组合物中。在另外的一个实施方案中，100%的链转移剂随连续进料加入。

稳定剂和/或乳化剂也以这种方式加入到乳液聚合中，以便控制成品胶乳的最终粒度。乳化剂为已知的和通常在乳液聚合中所使用的（D. C. Blackley, *Emulsion Polymerization*, Chapter 7, Applied Science Publishers Ltd., London, 1975）。

根据本发明，可以使用的乳化剂包括所谓的阴离子乳化剂，如高级脂肪醇硫酸酯、高级烷基磺酸酯、烷芳基磺酸酯、芳基磺酸酯、和它们与甲醛的缩合产物、硫代琥珀酸酯的盐和硫酸酯环氧乙烷加成物；所谓的非离子乳化剂包括环氧乙烷与脂肪醇，如月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇、硬脂醇和油醇的已知反应产物、环氧乙烷与脂肪酸，如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸和油酸及它们的氨化物的已知反应产物和环氧乙烷与烷基酚，如异辛基酚、异壬基酚和十

二烷基酚的已知反应产物。

基于所用单体的总量，乳化剂的一般用量为0.1~10wt.%，特别为0.2~8 wt.%。

在乳化过程中也采用本领域已知的自由基引发剂以提高反应速率。引发剂可以随进料引入以使热产生率在乳化过程初期达到最大值。引发剂的例子包括水溶性引发剂，如过氧化物，特别是无机过硫酸盐化合物如过硫酸铵、过硫酸钾和过硫酸钠；过氧化物如过氧化氢；有机氢过氧化物，如异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过氧化乙酰、过氧化月桂酰；过乙酸和过苯甲酸；氧化还原引发剂，其中水溶性还原剂，如亚铁化合物，促进了过氧化物、过硫酸盐等的分解；以及其它自由基产生物质，如2,2'-偶氮二异丁腈、4,4'-偶氮二(4-氰戊酸)等。在一个实施方案中，引发剂为高活性氧化还原引发剂如异丙基苯过氧化氢或其它过氧化氢物与其它化合物如还原剂、重金属盐和络合剂的结合。在一个实施方案中，加入引发剂产生的引发反应速率至少约为每小时有占其总量10%的二烯进行反应。在另一个实施方案中，引发反应速率为15~20%。

用于制备二烯基胶乳的半间歇法包括：a) 向反应体系中加入包括水、乳化剂、二烯单体、任选的链转移剂、引发剂和/或共聚单体如丙烯腈和苯乙烯、任选的无机和有机盐的初始液体批料组合物；b) 向容器中注入包括二烯单体和链转移剂、任选的共聚单体如丙烯腈和苯乙烯、和引发剂的液体进料组合物，其中引发剂可以溶于水中；c) 在连续进料期间进行冷却；d) 在连续进料期间和之后使二烯单体反应。进料速率应使未反应的二烯单体的水平达到最小值，并且热量产生的峰值产生于过程初期。。

在一个实施方案中，液体批料组合物也包含电解质、还原剂、重金属盐和络合剂。初始液体批料组合物可以包含该方法中所用的二烯单体总量的10~30重量%。在一个实施方案中，可以包含二烯单体总量的12~28重量%。在另一个实施方案中，可以包含二烯单体总量的15~25重量%。这种低水平的初始二烯单体用于较高反应速率的控制。

进料是在一定的时间内，以可控速率向反应器加入剩余的二烯单体和链转移剂。基于初始批料液相组合物的总体积，连续进料是以5~20体积%/小时的速率进行，并且在该方法最初的2~12个小时期间完成进料。在反应期间通过使用搅拌器进行混合。

在本发明的一个实施方案中，连续进料组合物包括二烯单体和总量的100%的反应中所用的链转移剂。在第二个实施方案中，连续进料包括总量的约80%的所用的链转移剂。在一个实施方案中，控制进料以获得在反应器中最终液体体积为至少80体积%（基于反应器的总体积），以及二烯单体的转化率为至少80wt.%（基于该方法中所用的二烯的总量）。在另一个实施方案中，最终的液体体积为84体积%且二烯单体转化率至少为90%（基于该方法中所用的二烯的总量）。在另一个实施方案中，二烯单体的转化率至少约为93%。

进料到反应器的初始液体批料组合物为反应器体积的约40%~约80%。在一个实施方案中，为其50%~70%。在另一个实施方案中，为50~60%。容器的体积规定为可用于由含二烯反应物的液体和蒸汽占用的容器的内部体积。相对低的初始液体水平用于有效的蒸汽空间的冷却达到最大；并且当在进料组合物中使用高活性引发剂时，在液体水平相对低且使有效的蒸汽冷却空间最大化的同时，反应速率和热产生率可以在过程初期达到峰值。

半间歇法的反应时间典型地约为5-20小时，反应温度为约120°F~约185°F，且优选为135°F~165°F。在一个实施方案中，本发明的半间歇法的反应时间约为5~15小时。在第三个实施方案中，约为8~12小时。反应器压力取决于反应温度，典型地为20-150psig。当蒸汽空间在容器中为最大时，反应速率一般在反应的最初两小时达到峰值，最大的蒸汽空间冷却使蒸汽空间冷却达到最大，而蒸汽空间冷却一般比液体空间冷却更有效。

在本发明的一个实施方案中，胶乳的胶乳粘度不高于200厘泊（例如，使用Automation Products, Lnc. Model #CL-10-10DV3 online viscometer测量）。在另一个实施方案中，整个反应器中的胶乳粘度为50~200厘泊。

在一个实施方案中，产生的胶乳具有的数均粒度直径为600埃~1200埃，且直径低于500埃的颗粒数少于10%。优选整个反应器中反应液体的粘度少于200厘泊。

在本发明的一个实施方案中，聚丁二烯的最终交联密度（%A）为约10~约60，而在另一个实施方案中，为约20~约50%。在第三个实施方案中。聚丁二烯的最终交联密度（%A）为约24~44%。橡胶的交联密度以%A表示，其测量方法可在“Pulsed NMR Analysis of Polybutadiene Emulsion Polymerization Reactions: Preliminary Evidence for Changes in Cross-Link Density,” Donald H.

Ellington, GE Plastics, Bruker Minispec Application Note 36,1991中查到。

第三单体的延时加入。在制备ABS的乳液聚合法的第二步中，使单亚乙烯基芳香族烃单体（如苯乙烯）和乙烯基不饱和腈单体（如丙烯腈）在胶乳中聚合以制备ABS共混胶乳。在半间歇法的实施例中，包括水、表面活性剂和聚丁二烯的基质的首次装料加入反应体系，并且在首次装料完成结束之时或之后，进行预浸操作，该操作包括加入至少一种苯乙烯、丙烯腈或苯乙烯和丙烯腈的混合物。

申请人已发现第三单体的延迟加入直至单体转化率高98%，出人意料地降低了残余单体或未反应苯乙烯的NAV的量。转化率是以单亚乙烯基芳香族烃单体和乙烯基不饱和腈单体的总的转化率为基准。制得的ABS具有低含量的未反应残余单体。此处第三单体的延迟加入指的是“后投料”添加。在另一个实施方案中，引发剂的延迟加入与第三单体一起进行。

基于与包括单亚乙烯基芳香族烃单体和乙烯基不饱和腈单体的单体组成有高度的反应性，选择在单体转化率分数达到98%之后加入到乳液接枝反应的第三单体。在一个实施方案中，第三单体为具有低于120℃的低沸点单体以使它能够在共混胶的回收期间通过凝结作用、洗涤和干燥从胶乳中容易地挥发。

第三单体典型地包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、2-乙基己基丙烯酸酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、偏二氯乙烯、偏二溴乙烯、乙烯酯类，例如醋酸乙烯酯和丙酸乙烯酯、马来酸或富马酸的二烷基酯，如马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二丁酯、富马酸二甲酯、富马酸二乙酯和富马酸二丁酯。在一个实施方案中，第三单体选自丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯。

在制备ABS的接枝聚合法的一个实施方案中，该方法包括将基质，如二烯胶乳，装料至反应体系，向二烯胶乳中加入第一部分的至少一种苯乙烯和一种丙烯腈，在预定时间内加入催化剂（或引发剂）和第二部分的至少一种丙烯腈和苯乙烯单体，然后使二烯胶乳、苯乙烯和丙烯腈的催化反应混合物聚合。接枝聚合方法可以包括乳化剂，该乳化剂是具有憎水末端和亲水末端的分子。此处所用的术语“基质”指的是在其上使苯乙烯和丙烯腈接枝的胶乳骨架。在另

一个实施方案中，在引发剂加入之前，没有预浸或者不加入第一部分的苯乙烯和/或丙烯腈。

在一个实施方案中，基质为聚丁二烯乳液，该乳液采用乳化剂，如脂肪酸皂或高分子量烷基或烷芳基硫酸酯或磺酸酯使之分散于水中。在另一个实施方案中，基质可以为聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯橡胶（SBR）、丙烯腈-丁二烯橡胶（NBR）、氯丁二烯的均聚物、异戊二烯的均聚物、丁二烯与异戊二烯或氯丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,2-丙二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,2-戊二烯的共聚物和ABS。基质可以为均匀分布的、非均匀分布的、直接增长的或化学地或胶状凝聚地。当接枝反应以半间歇、间歇或连续的方式进行时，要求使用均匀分布的基质。典型地，基质的平均粒度为约150纳米～约500纳米。如果使用直接增长的基质，粒度分布为约60纳米～约500纳米。

在接枝反应中使用的催化剂或引发剂包括过氧化物和/或偶氮化合物，它们在接枝中是有活性的且能够分解成自由基。除氧化还原引发剂之外，也可以使用具有为反应提供自由基能力的过氧引发剂。例子包括异丙基苯过氧化氢（CHP）、过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵、二异丙基苯过氧化氢、过氧化叔丁基和2,2'-偶氮二异丁腈（AIBN），与其它的化合物如还原剂、重金属盐和络合剂结合使用。在一个实施方案中，引发剂为异丙基苯过氧化氢与氧化还原催化剂，如铁（II）糖或钒糖的结合。如果可以获得足够的聚合速率，热引发剂应该提供相似的结果。可以采用在各时间区间加入单一引发体系或复合引发剂。可在不同时间，包括在第三单体加入之初、在第三单体加入期间、在第三单体加入完成之时或之后，加入引发剂。如果需要，可以使用一种或多种后添加单体。

在一个实施方案中，在反应体系中加入可使聚合反应持续进行的足够量的引发剂。在另一个实施方案中，引发剂或催化剂为聚合单体的0.01～2重量%。在第二个实施方案中，以聚合单体的约0.1～0.5wt.%的量加入引发剂。在又一个实施方案中，在添加单体组分期间加入引发剂以确保有助于接枝反应。

在本发明的正交实施方案中，使第三单体和/或引发剂的后投料的添加延迟，直至苯乙烯和丙烯腈单体的转化率（基于进料至反应聚合体系的原始丙烯腈单体）在一个实施方案中高于约98%，或在另一个实施方案中高于99%，或在又一个实施方案中高于99.5%。

可以用于接枝聚合方法的乳化剂包括脂肪酸皂、高分子量烷基或烷芳基硫

酸酯或磺酸酯的碱金属皂或铵皂等。按每100重量份单体成分计，乳化剂的总量为约0.1~8重量份。

可以间歇、半间歇或连续操作进行前述的方法。如果采用半间歇操作，那么将包含水、表面活性剂和聚丁二烯的基质的初始装料加入反应体系，并且在初始装料完成之时或之后，进行预浸操作，该操作包括添加至少一种苯乙烯、丙烯腈或苯乙烯和丙烯腈的混合物。在一个实施方案中，反应体系的温度为约100°F~约200°F。在第二个实施方案中，为约120°F~180°F。在第三个实施方案中，为约130°F~约160°F。

通过使用热交换器进行充分的散热，以使聚合体系保持在符合要求的温度以提供符合要求的聚合反应。在反应体系中使用搅拌。搅拌的量及搅拌类型要能够使反应器内容物产生良好的分散和产生所希望的传热量。

维持单亚乙烯基芳香族烃单体与乙烯基不饱和腈单体的适当比值 申请人也发现当在乳液聚合过程中使未反应苯乙烯与丙烯腈的比值保持在高于约1.5:1，通过保持反应中苯乙烯充足，最终的复合产品的特征为具有低的泛黄性。

在一个实施方案中，其中在反应后期加入第三单体，加入的总的苯乙烯单体与加入的丙烯腈单体的比值为约1.5:1~约4:1，并且在另一个具有代表性的实施方案中，该比值为约2:1~约3.5:1。

在一个实施方案中，加入的总的二烯橡胶与苯乙烯单体和丙烯腈单体的总和的比值约为0.1:1~3.0:1，在另一个具有代表性的实施方案中，该比值为约0.2:1~约2:1。

在又一个实施方案中，为得到低泛黄性和低的残余单体量的最终产物，使第三单体的后物料添加延迟，直至丙烯腈的转化率高于99%且未反应的苯乙烯与未反应的丙烯腈的比值约高于4。

在一个实施方案中，在约30分钟~约200分钟的时间范围内，将丙烯腈和苯乙烯单体的至少一种加入到反应体系。在另一个实施方案中，在约45分钟~约160分钟的时间范围内，将丙烯腈和苯乙烯单体的至少一种加入到反应体系。

。

第一部分苯乙烯单体与第二部分苯乙烯单体的比值为约1:3~约1:5，并且第一部分丙烯腈单体与第二部分丙烯腈单体的比值为约1:3~约1:5。在一个实施方案中，将第一部分的至少一种苯乙烯单体和丙烯腈单体或它们的混合物加

入到聚丁二烯乳液中。在另一个实施方案中，一次性添加苯乙烯单体和一次性添加丙烯腈单体。

在另一个实施方案中，在引发剂、丙烯腈单体和苯乙烯单体的添加完成之后，使反应进行约40~90分钟，然后向反应混合物中加入约0.5~约5.0份第三单体/100份总的聚合物和单体、和/或另外的引发剂。

优化基质的橡胶交联密度：如前所述，当在转化率为90~95%时加入第三单体时，在接枝ABS聚合物中实现良好的NAV还原，并且当在转化率达到98和99%以后加入第三单体时，可实现在NAV还原方面惊人地极好的结果。但是，随着第三单体的延迟添加，无论转化率在90%以上或99%以上，ABS接枝聚合物的冲击性能都不好。在本发明中，申请人已发现了通过优化二烯基质的橡胶交联密度和选择与ABS接枝聚合物所希望的室温和/或低温冲击强度有关的适当的橡胶交联密度（因此补偿与第三单体的延迟添加有关的低冲击强度）来优化ABS接枝聚合物的冲击性能的方法。

当与上述的实施方案（第三单体的添加和降低交联密度%A）一起使用这种实施方案时，所得到的产品除了独特地提高的冲击强度外，还具有低含量的未反应的残余单体。

在本发明中，通过补偿ABS接枝聚合物中交联密度（%A）升高（由于升高的转化率）而实现较高转化率和降低的单体排放的同时，获得在ABS接枝聚合物产品中流动性-冲击性能的平衡。上述补偿是通过选择较低交联密度（%A）的二烯基质实现的。

在本发明的一个实施方案中，二烯基质具有的交联密度为20-60%A。在第二个实施方案中，交联密度为25-45%A。在又一个实施方案中，使用交联密度为30-45%A的二烯基质获得最佳的产品性能。

应该指出本发明的乳液聚合反应可以间歇法、半间歇法或连续法进行。

实施例

参考以下实施例进一步描述本发明，所给出的实施例仅为了说明而不用以限定本发明的范围。

实施例1-13为基本试验，表示根据本发明的实施方案，通过使用苯乙烯和丙烯腈接枝聚丁二烯制备高橡胶ABS接枝聚合物。根据以下一般过程制备实施例1-13。向3升反应器中加入聚丁二烯乳液的初始装料，并加热至57.2℃。接着

向反应器中加入12.06重量份苯乙烯作为“预浸”；在预浸约20分钟之后，开始加入0.375份异丙苯过氧化氢引发剂，在70分钟的时间内将引发剂加入到反应器；在开始添加引发剂5分钟之后开始加入12.05份丙烯腈，在65分钟的时间内将丙烯腈加入到反应器；在开始添加引发剂10分钟之后开始加入24.09份苯乙烯，在60分钟的时间内将苯乙烯加入到反应器。

在基本试验中，没有第三单体的延迟加入，应指出的是产品的NAV高。

实施例14为比较例，其制备与上述基本试验实施例1-13相似，除了开始添加引发剂之前不向聚丁二烯乳液中加入苯乙烯，代之以在开始添加引发剂10分钟后，在60分钟的时间内将全部量的苯乙烯（36.15份）进料至反应器中。在反应完成时，分析反应产物中残余苯乙烯和丙烯腈单体的量并示于下面表1中。实验结果仍是NAV高，且多于3500份/百万份（ppm）苯乙烯。结果如下：

表1

实施例	聚丁二烯乳液	残余苯乙烯 (ppm)	残余丙烯腈 (ppm)
1	A*	4938	1303
2	A*	2497	2561
3	A*	4389	1031
4	A*	4683	1349
5	B**	5098	1533
6	B**	4892	679
7	B**	3388	1134
8	B**	3950	1046
9	B**	4004	861
10	B**	3538	1415
11	B**	3320	1305
12	B**	4285	1735
13	B**	3800	775
14	B**	6900	575

*乳液A为具有交联密度为56%A、平均粒度为290~320纳米的均匀分布的聚丁二烯乳液。

****乳液B为具有交联密度为30-36%A、平均粒度为290~320纳米的均匀分布的聚丁二烯乳液。**

实施例15-31表示根据延迟添加第三单体来制备ABS。在这些实施例中，不包括“预浸”但包括与苯乙烯和丙烯腈反应的单体的“后投料”的方法采用苯乙烯和丙烯腈接枝聚丁二烯。根据以下的一般过程制备这些实施例。将聚丁二烯乳液B的初始装料加入到3升反应器中，并加热至57.2℃。接着，加入0.475份CHP引发剂。在70分钟（实施例15-27）或85分钟（实施例28-31）的时间内将引发剂加入到反应器。引发剂的起始点计为T=0，在T=0时，开始丙烯腈的进料和苯乙烯的进料。在70分钟（实施例15-27）或90分钟（实施例28-31）的时间内将丙烯腈加入到反应器。在T=110分钟和T=160分钟之间的某个时候，将后投料的引发剂和后投料的单体在5分钟的时间内加入到反应器。在实施例28和30中，后投料的引发剂和单体是成批添加的。对于每个实施例，加入量和引发剂和加入的单体见表2。

反应一完成，就分析反应产物中残余苯乙烯和丙烯腈单体的量。在最终产物中含有少于3500份/百万（ppm）苯乙烯是所希望的。应该指出根据本发明，第三单体的延迟添加（T为135和160分钟时的后投料），比现有技术（在T为110分钟时的后投料）中第三单体的较早添加，能产生惊人的更低含量的残余苯乙烯和丙烯腈。

应该指出，较迟的后投料起始时间（T）产生更低含量的残余单体。例如，见实施例15和18、实施例27和16、实施例23和26及实施例20和21。

表2

实施例	AN (份)	苯乙烯 (份)	PB (份)	后投料 T=	后投料 Init	后投料 Init(份)	后投料 Mon	后投料 Mon(份)	残余苯 乙烯 (ppm)	残余AN (ppm)
15	11.800	35.400	51.800	110	CHP	0.150	MMA	1.000	4214	168
16	11.300	33.900	51.800	160	CHP	0.250	MMA	3.000	1162	163
17	11.550	34.650	51.800	135	CHP	0.200	MMA	2.000	1809	519
18	11.800	35.400	51.800	160	CHP	0.150	MMA	1.000	2957	139
19	11.300	33.900	51.800	110	CHP	0.075	MMA	3.000	1337	204
20	11.300	33.900	51.800	110	CHP	0.150	MMA	3.000	1862	131
21	11.300	33.900	51.800	160	CHP	0.150	MMA	3.000	974	97
22	11.550	34.650	51.800	135	CHP	0.200	MMA	2.000	1806	120
23	11.800	35.400	51.800	110	CHP	0.250	MMA	1.000	3566	119
24	11.550	34.650	51.800	135	CHP	0.200	MMA	2.000	1168	147
25	11.800	35.400	51.800	160	CHP	0.250	MMA	1.000	5543	267
26	11.800	35.400	51.800	160	CHP	0.250	MMA	1.000	2596	48
27	11.300	33.900	51.800	110	CHP	0.250	MMA	3.000	1504	220
28	11.687	35.060	50.244	110	PPS	0.200	BA	3.000	660	693
29	11.687	35.060	50.244	110	CHP	0.200	BA	3.000	686	527
30	11.687	35.060	50.244	135	PPS	0.200	BA	3.000	756	527
31	11.687	35.060	50.244	160	CHP	0.200	BA	3.000	738	417

AN=丙烯腈；PB=聚丁二烯；CHP=异丙苯过氧化氢；PPS=过硫酸钾；MMA=甲基丙烯酸甲酯；和BA=丙烯酸丁酯，Init.=引发剂；Mon.=单体。T为从引发剂初始进料开始计算的时间（按分钟测定）。

在基础试验的比较实施例32中，将50份的苯乙烯与丙烯腈（比值为3:1）加入到含有50份聚丁二烯的乳液中。通过采用铁（II）糖的CHP氧化还原体系引发乳液聚合。除了在注入引发剂和剩余单体之前加入12份苯乙烯，将单体在70分钟的时间内进料至乳液中。在70分钟结束时，总的固含量为36%且苯乙烯和丙烯腈的水平分别为3800和1500ppm。

在本发明的实施例33-38中，没有苯乙烯的预浸。另外以半间歇乳液聚合

条件的方式进行反应。至添加甲基丙烯酸甲酯单体（MMA）连同另外的CHP引发剂时有40或90分钟的延迟（用于在110或160分钟时的后投料）。可以指出与基础试验相比，对于使用1份或3份MMA、0.15或0.25份的每一种情况，采用延迟添加时间，总的残余单体的量低的惊人。

表3

实施例	后投料 时间	份 MMA	份 CHP	残余苯乙烯 (ppm)	残余AN (ppm)	残余MMA (ppm)	总残余 (ppm)
33	110	1	0.15	4214	168	248	4630
34	160	1	0.15	2957	139	451	3548
35	110	1	0.25	3566	119	288	3973
36	160	1	0.25	2596	48	458	3102
37	110	3	0.15	1862	131	788	2782
38	160	3	0.15	974	97	745	1816
39	110	3	0.25	1504	220	1246	2970
40	160	3	0.25	1162	163	953	2278

在实施例41-47中，聚丁二烯为50份、苯乙烯为37份且丙烯腈为13份。一些苯乙烯是预浸的，即，在开始与丙烯腈聚合之前加入到聚丁二烯中。

申请人已发现在预浸、并且延长供给引发剂时间的条件下，可获得最好的转化率和最低色泽的材料（在低泛黄指数方面最理想）具有的未反应的苯乙烯与丙烯腈的比值最高，而大多数有色材料含有大部分丙烯腈时。这些数据说明在预浸中加入苯乙烯可得到较高转化率，但是以材料高度有色为代价。

表4

实施例	苯乙烯预 浸量	CHP 份	CHP 注入/时间	苯乙烯 进料/时间	Ppm AN	Ppm 苯乙烯	YI@ 400F	YI@ 450F	YI@ 500F
41	0	0.375	130	110	0	7633	24.8	25.7	26.2
42	0	0.375	100	90	373	5719	25.4	27.4	28.6
43	0	0.475	100	110	0	6849	25.8	26.3	26.8
44	7.5	0.425	115	100	412	4715	28.2	29.0	29.8
45	15	0.375	100	110	705	8314	28.4	28.9	29.9
46	15	0.375	130	90	1467	1693	29.8	30.8	31.5
47	15	0.475	100	90	930	2255	33.1	34.3	35.4

实施例48. 在该实施例中, 进行实验设计 (DOE), 5个因子 (CHP初始水平、苯乙烯/丙烯腈进料时间、后投料中CHP的水平、后投料中甲基丙烯酸甲酯的水平、后投料的时间), 共19个试验。泛黄指数 (YI) 的统计分析说明YI不受第三单体的延迟添加影响, 如下所示:

术语	Coef	StDev	T	P
常量	25.7837	0.1800	143.241	0.000
CHP投料	0.2800	0.1962	1.427	0.174
单体进料时间	0.3887	0.1962	1.982	0.066
MMA进料	-0.2450	0.1962	-1.249	0.231

如上所示, 就YI而言, 统计上的显著因子来自单体进料时间, 即, 来自维持未反应苯乙烯与丙烯腈的适当比值。

实施例49. 在该实施例中, 通过使用重量比为85/15的丁二烯/苯乙烯的间歇法制备在不同的交联密度水平%A的丁二烯基质, 然后用压力使其均匀分布。在均匀分布的基质 (51.3份橡胶) 上进行接枝反应, 将34份苯乙烯单体、11.7份丙烯腈和3份MMA用于接枝。在苯乙烯和丙烯腈进料完成30分钟之后加入MMA。测量ABS接枝聚合物上的%A'。

与丁二烯橡胶和产物ABS接枝聚合物的交联密度相关的结果如下:

基质的%A	HRG的%A
21.6	56.9
30.3	60.4
42.1	64.1
51.8	69.4

实施例50. 将实施例49中的ABS接枝聚合物与SAN混合、复合, 然后模塑成棒用于室温下缺口Izod冲击性能的测量。结果如下:

HRG的%A	Izod冲击强度 (kJ/m ²)
56.9	17.0
60.4	16.0
64.6	13.6
69.4	12.3

图1和图2说明二烯橡胶的橡胶交联密度在定义ABS接枝聚合物的室温和低温冲击强度方面所起作用的数据图。如图1所示, 已发现聚丁二烯基质为ABS接枝聚合物中橡胶的交联密度提供了基线。在图2中, 当ABS接枝聚合物的基质交联密度较低时, 室温缺口Izod冲击强度提高。由于它们的相互关系, 缺口Izod冲击强度依赖于基质的橡胶交联密度。

下面图3显示了-20℃缺口Izod冲击强度与包含70%聚丁二烯橡胶的ABS接枝聚合物中橡胶的交联密度%A的关系曲线。

实施例51. (总计30个试验) 实验设计2个水平、4个因子, 根据下表中所显示的因子和设置, 进行完全的因子响应面中心组合设计(alpha of 1)。申请人所做的包括6个重复的中心点的试验说明转化率和橡胶交联密度的影响和优化了流动性和低温冲击性能。

表5 – 接枝反应的DOE因子和设置

因子	因子说明	单位	DOE设置		
			低	中	高
A	ABS接枝聚合物中橡胶水平	份*	60	65	70
B	所用基质的交联密度(%A)		28.3	39.8	54.8
C	所用链转移剂(TDDM)	份*	0.0	0.1	0.2
D	反应初始温度	°F	134	140	146

*份=每100份待形成的ABS接枝聚合物的份数

将水和所需要量的聚丁二烯基质(根据DOE中选择的设置产生ABS接枝聚合物中所需要的橡胶水平)装料至反应器。根据DOE中的设置, 改变反应的聚丁二烯基质的交联密度。在初始温度(根据DOE的设置, 改变反应温度)下将批料移出之后, 加入FeSO₄/焦磷酸四钠/果糖的氧化还原体系的溶液。将反应器维持在DOE中所规定的初始温度, 启动引发剂(CHP)、苯乙烯单体、丙烯腈单体和链转移剂(t-DDM)的进料泵。使苯乙烯与丙烯腈的比值维持在约3:1。反应与反应之间的用量是变化的, 以使聚丁二烯、苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯的份数总计为100份。在约45分钟内完成单体装料。当开始单体添加之

后, 经过50分钟, 在5分钟的时间内加入3份甲基丙烯酸甲酯并同时开始另一部分CHP的“后投料”, 并在30分钟的时间内进料。一旦开始单体装料, 在开始的40分钟内使反应温度逐步升高8°F, 接着在接下来的20分钟内再次升至160°F, 在以后的60分钟内使该温度保持不变。将得到的ABS接枝聚合物乳液陈化约5小时, 然后加入适当量的抗氧剂乳液, 再陈化约3小时。接着用酸将乳液凝结, 并将ABS接枝聚合物分离和干燥。就在凝结之前, 对乳液进行残余单体含量(NAV_s)的测试。通过熔融混合使干燥的聚合物与苯乙烯-丙烯腈(SAN)共混, 模塑成试验棒, 测试缺口Izod冲击强度。

图4表示DOE结果, 显示了在表现出低的非水的挥发性的同时, 对于低温(-20°C)缺口Izod冲击强度所需要的丁二烯基质中橡胶的最佳交联密度(%A)。如图所示, 通过选择满足冲击强度需要的具有适当交联密度的基质, 可将ABS接枝聚合物的非水挥发性设计在所希望的水平。因此, 通过降低NAV和因而降低单体排放的聚合方法, 保持ABS接枝聚合物中流动性-冲击强度的平衡是可能的, 而且仍旧能获得ABS接枝聚合物中较高转化率。通过选择较低交联密度(%A)的聚丁二烯基质, 补偿ABS接枝聚合物中%A的升高(由于提高的转化率)即可实现。

实施例50 (21个试验)

在本实施例中, 进行21个试验的部分因子的DOE (2⁶⁻²个附加中心点) 以确定控制交联密度的最好的方法。变化的DOE因子如以下表6所示。

因子	说明	单位	低水平	中心点	高水平
A	TFA 皂 装 料 水平	pphm	1.50	2.00	2.50
B	丁二烯BD装 料水平	pphm	15.0	20.00	25.0
C	初 始 CHP 进 料速率	pphm /hr	0.0028	0.0098	0.0168
D	起始温度	°F	142	145	148
E	t-DDM 装料 水平	pphm	0.20	0.60	0.80
F	t-DDM 进 料 水平	pphm/hr	0	0.06	0.12

pphm: 份数/100份BD单体

用于试验的反应器的初始装料包括: 150份水、0.01份硫酸亚铁 FeSO_4 、0.0039份EDTA、0.4份焦磷酸四钠或TSPP、“E”份t-DDM (如DOE因子表中所示)、“B”份丁二烯进料水平 (如上表所示) 和0.050份脱水甲醛次硫酸钠 (sodium formaldehyde sulfoxalate dyhydrate) SFS。

用于实验的进料如下: 第1小时“C”份初始CHP; 0.0882份CHP, 以0.0126pphm (份/100份单体) 的速率直至反应完成; 丁二烯单体以100-“B” (在上表中) 的速率进料, 在5小时的反应时间内加完; 和“F”份t-DDM在5小时的反应时间内加完。

抛光温度为160°F (在BD进料停止之后), 起始温度为“D”。

反应过程包括首先使反应器内为真空, 然后加入初始装料水、 FeSO_4 、EDTA、TFA皂、TSPP、初始TDDM和初始丁二烯单体。将反应混合物加热至起始温度, 然后加入SFS。将反应混合物混合5分钟, 然后进行CHP进料。在CHP进料开始10分钟后开始丁二烯和t-DDM的进料。在丁二烯和t-DDM进料完成时, 将反应混合物的温度升至抛光温度。继续CHP的进料, 直至获得93%~96%的转化率, 然后将反应混合物冷却至150°F。通过真空将任何未反应的丁二烯除掉, 接着将得到的乳液均匀分布至所希望的粒度。结果如表7所示。

表7

试验号	皂的水平 pphm	BD装料水平 pphm	初始CHP进料 pphm/hr	起始温度 oF	tddm装料水平 pphm	tddm进料水平 pphm	%A
1	2.5	25.0	0.0028	148	0.20	0.00	60.5
2	1.5	15.0	0.0028	148	0.20	0.60	18.4
3	2.0	20.0	0.0098	145	0.50	0.30	35.4
4	1.5	15.0	0.0168	142	0.80	0.60	13.7
5	2.5	15.0	0.0028	142	0.80	0.00	55.2
6	1.5	15.0	0.0028	142	0.20	0.00	62.0
7	1.5	25.0	0.0168	148	0.20	0.60	21.6
8	1.5	15.0	0.0168	148	0.80	0.00	55.1
9	1.5	25.0	0.0028	148	0.80	0.00	41.7
10	2.0	20.0	0.0098	145	0.50	0.30	35.0
11	1.5	25.0	0.0168	142	0.20	0.00	62.1
12	2.0	20.0	0.0098	145	0.50	0.30	35.3
13	2.5	25.0	0.0028	142	0.20	0.60	18.9
14	1.5	25.0	0.0028	142	0.80	0.60	9.1
15	2.0	20.0	0.0098	145	0.50	0.30	37.6
16	2.5	15.0	0.0028	148	0.80	0.60	17.0
17	2.0	20.0	0.0098	145	0.50	0.30	38.3
18	2.5	15.0	0.0168	148	0.20	0.00	64.7
19	2.5	15.0	0.0168	142	0.20	0.60	34.5
20	2.5	25.0	0.0168	142	0.80	0.00	52.3
21	2.5	25.0	0.0168	148	0.80	0.60	20.6

图5中所示的DOE结果说明，在反应的丁二烯进料部分期间，通过连续的添加t-DDM可以获得用半间歇法制备的低交联密度聚丁二烯基质。t-DDM的分批装料在使交联密度降低至低于49%方面不是有效的。在降低交联密度方面，在进料部分期间添加t-DDM代替在开始时添加，大约有效4倍。因此，使用较低量的t-DDM可以获得相似的交联密度。当用于ABS接枝聚合物中以获得较好的低温冲击强度（在高转化率时）时，较低的交联密度是有利的。

尽管已用各种具体的实施方案描述该了发明，本领域技术人员能够认识到利用在权利要求的精神和范围内的变动能够实现本发明。

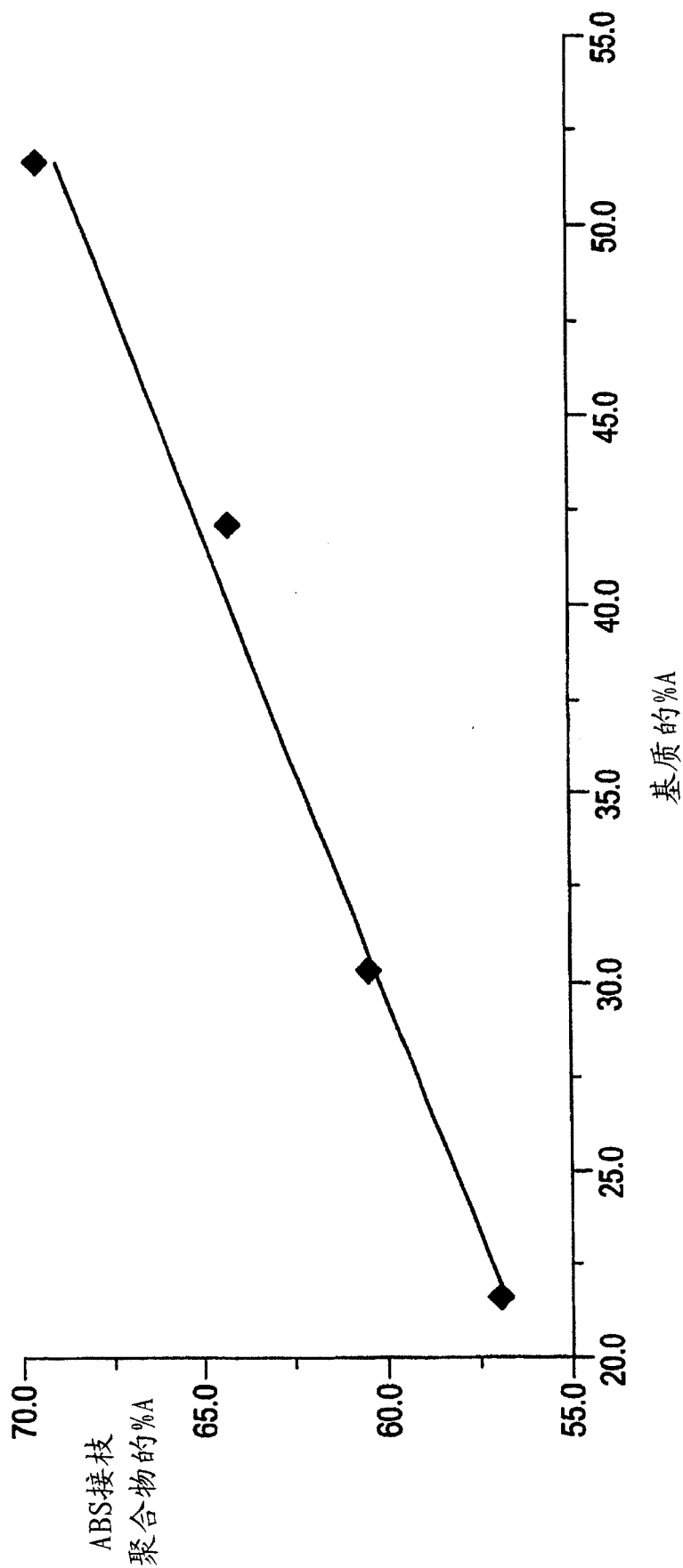


图 1

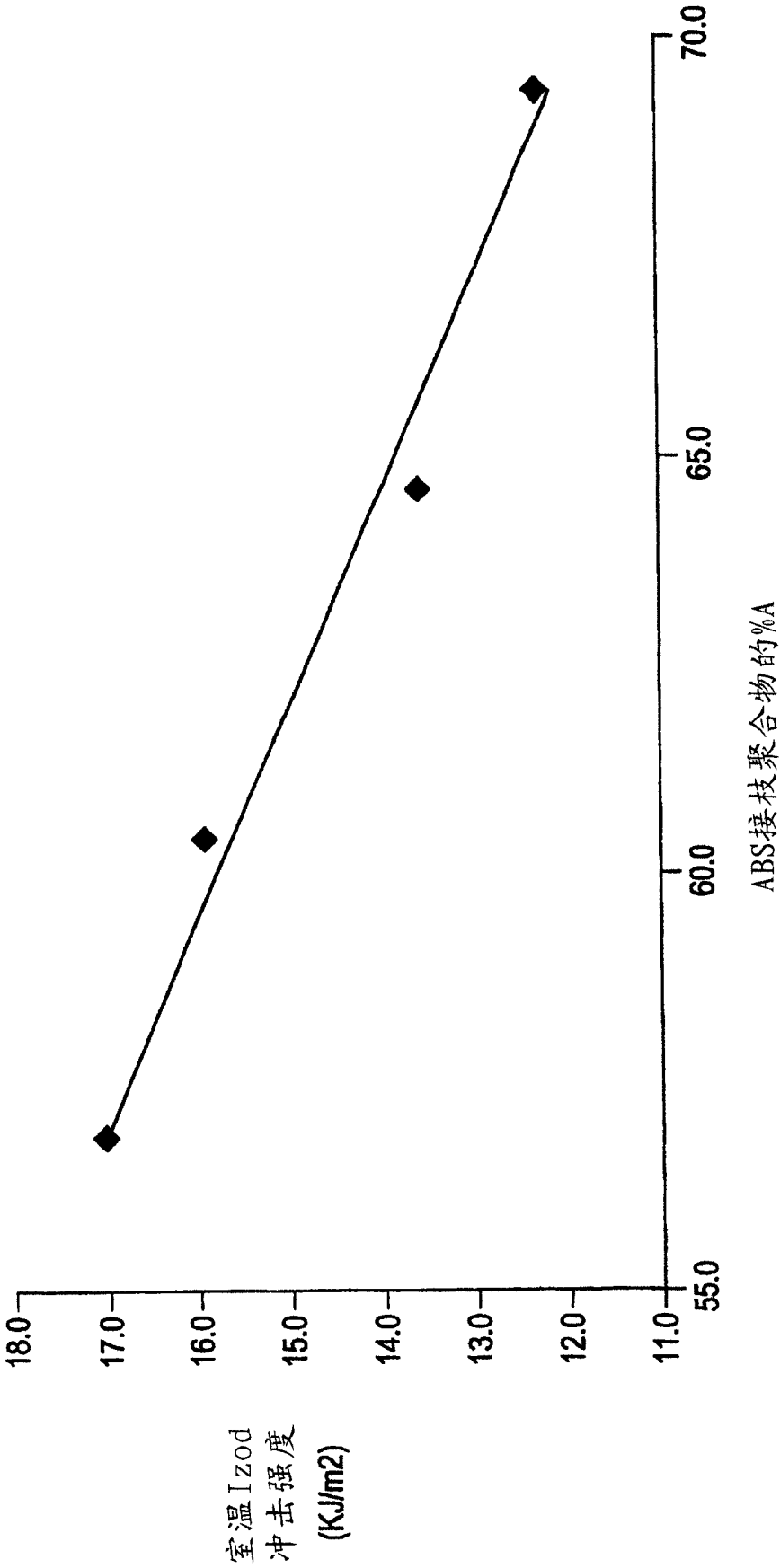


图 2

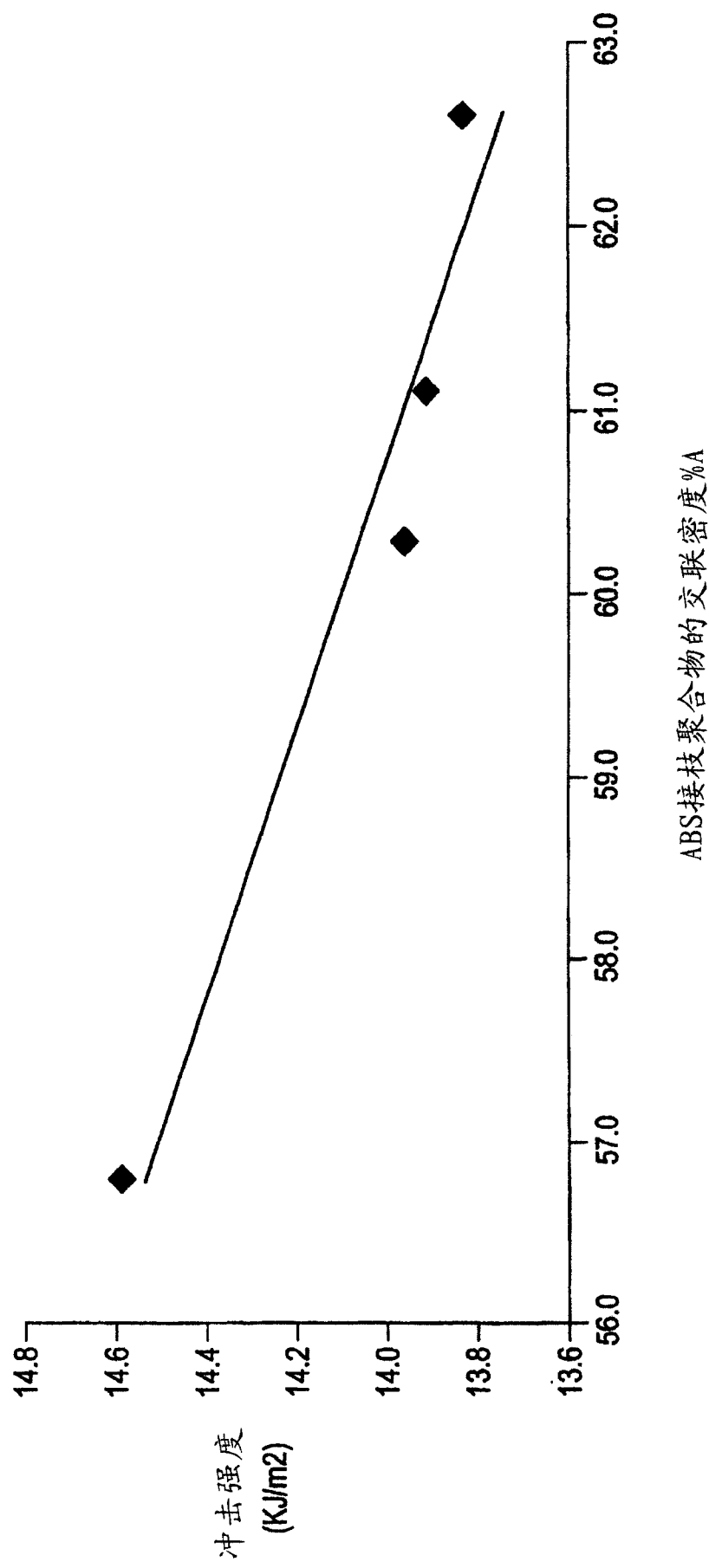


图 3

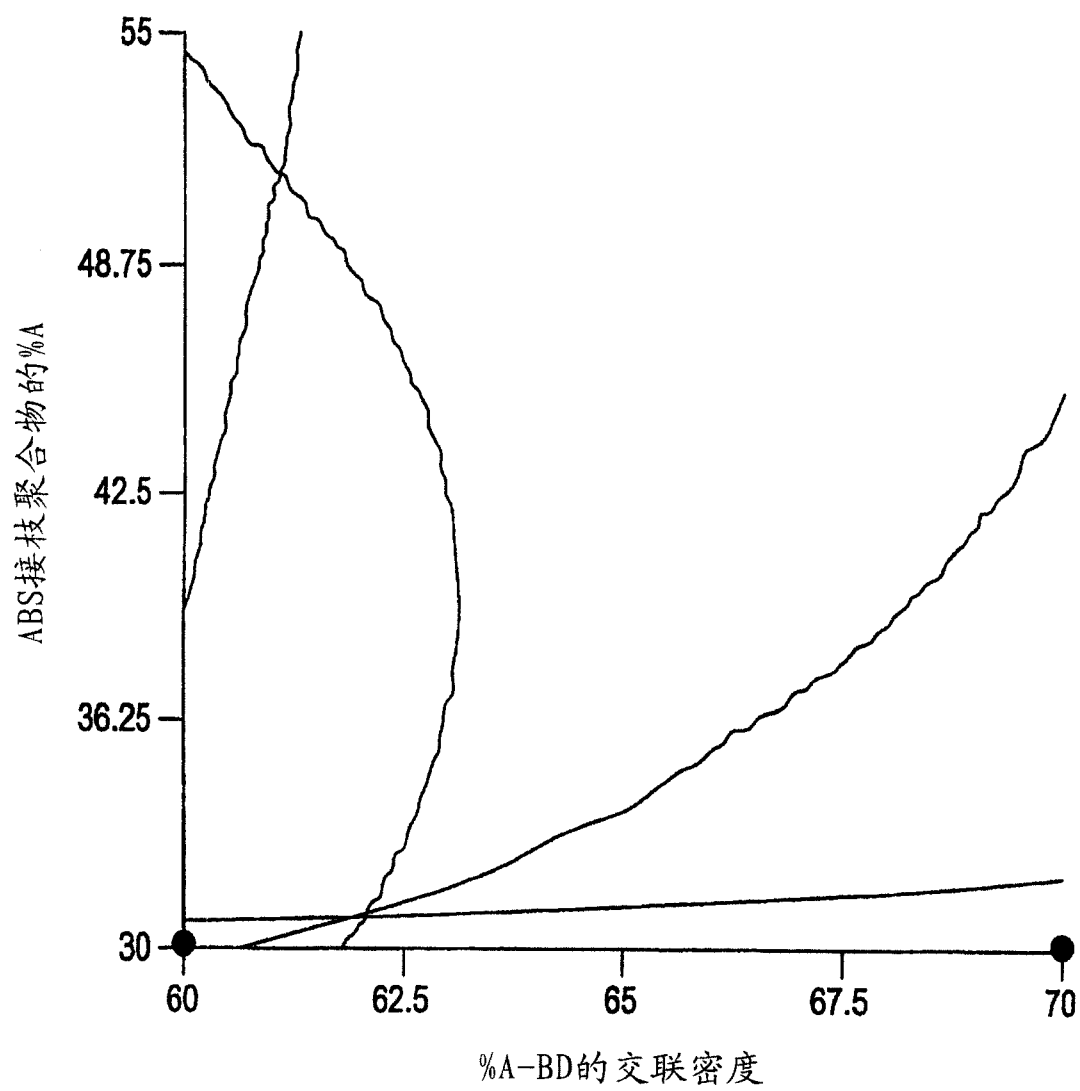


图 4

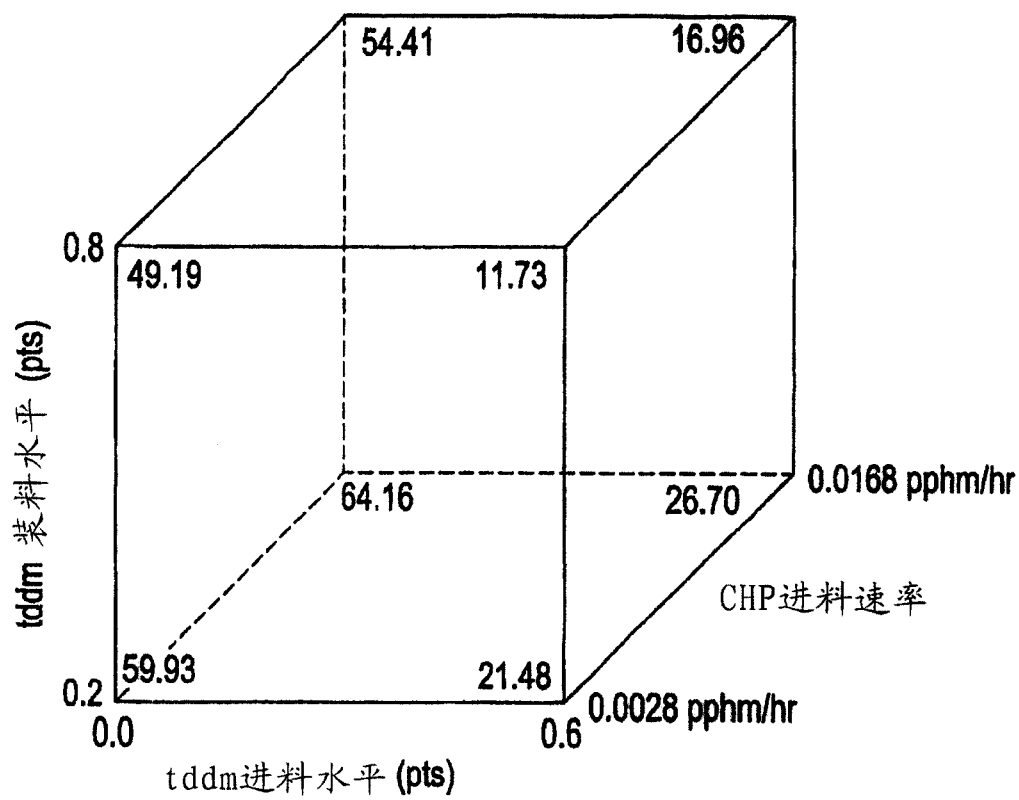


图 5