

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B29B 13/06

B29C 47/38

B29C 47/76 C08L 51/04

//(B29K55: 02, B2

9K96: 02)

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96108943.1

[45] 授权公告日 2001 年 10 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1073003C

[22] 申请日 1996.3.27

[21] 申请号 96108943.1

[30] 优先权

[32] 1995.3.27 [33] DE [31] 19511142.7

[32] 1995.12.21 [33] DE [31] 19547976.9

[73] 专利权人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 N·贡特曼 J·霍夫曼 H·奥利格

E·迈拉恩 K·巴斯 B·捷奥德纳

S·格拉波乌斯基

[56] 参考文献

EP0233371 1987. 8.26 _

JP4008754 1992. 1.13 _

US4802769 1989. 2. 7 B29B1/10

审查员 崔 震

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

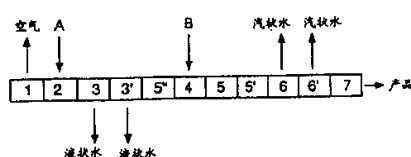
代理人 谭明胜

权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 热塑性塑料的制备方法

[57] 摘要

制备其冲击韧性得到改进的热塑性塑料的方法,其中通过机械脱水方式处理其含水量少于 50% (重量) 的弹性组分 A, 而且使经机械脱水后的该弹性组分 A' 与热塑性聚合物 B 在螺旋式装置中混合, 其特征是把弹性组分 A 输送到同向转动的双螺杆挤压机组中。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 改进其冲击韧性的热塑性塑料的制备方法，其中通过机械脱水方式处理其含水量少于50%（重量）的弹性组分A，而且使经机械脱水后的该弹性组分A'与热塑性聚合物B在螺旋式装置中混合，其特征是把弹性组分A输送到同向转动的双螺杆挤压机中，在物料传递过程中，原则上是由以下几个部分和部位组成：

- 一个未被加热的配料部分，其中借助于配料装置把弹性组分A输送到挤压机中，

- 至少一个起脱水作用的未被加热的压挤部分，其中至少包含一个阻塞增压装置，以及至少一个附属的排水孔，其中不使用压滤器作为排水孔，

- 至少一个其中可以把熔融的热塑性聚合物B输送到挤压机中的部分，

- 至少一个装有搅拌、捏合和/或其他塑化装置的部分，

- 至少一个装有至少一个排气孔的脱气部分，其中剩余的水分以汽态被排出去，

- 卸料部位，

其中由排水孔排出的水分是部分地或全部地以液态形式存在的。

2. 根据权利要求1的方法，其特征是该排水孔口装有一个滞留螺杆。

3. 根据权利要求1的方法，其特征是卸料部位由一个喷头封闭。

4. 根据权利要求1的方法，其特征是加热在卸料部位上的挤压机。

5. 根据权利要求1的方法，其特征是位于最后一个压挤部分与输入熔融状热塑性聚合物B的部分之间的挤压机至少具有一个装有搅拌、捏合和/或塑化装置的部分。

6. 根据权利要求1的方法，其特征是位于最后一个压挤部分与第一

个脱气部分之间的挤压机至少具有一个用于熔融状热塑性聚合物 B 的供料孔，以及至少一个连在该供料孔口之后或之前的搅混部分。

7. 根据权利要求 1 的方法，其特征是其中的两个挤压机螺杆各自分别由两段所组成，其中前段的直径小些，而且是三头的；后段的直径大些，而且是双头的，在位于热塑性聚合物 B 的输入孔后面的第一个塑化部分的开端与第一个脱气部分的开端之间的位置上，螺杆几何形状发生了变化。

8. 根据权利要求 1 的方法，其特征是作为弹性组分 A 的接枝型橡胶的含水量少于 50%（重量）。

9. 根据权利要求 1 的方法，其特征是作为弹性组分 A 可以是两级或多级结构的接枝型橡胶，其初始级是由一个或多个的丁二烯、苯乙烯、烷基苯乙烯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯和少量其他的也是交联的单体所组成的，其接枝级是由苯乙烯、烷基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和少量其他的也是交联的单体或者这些单体的混合物所组成的；作为热塑性聚合物 B 可以是苯乙烯/丙烯腈共聚物、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯或者这些聚合物的混合物。

10. 根据权利要求 1 的方法，其特征是该弹性组分 A 可以是以聚丁二烯和/或聚丙烯酸烷基酯作为初始级，而由苯乙烯与丙烯腈所组成的共聚物作为接枝级的接枝型橡胶，而该热塑性聚合物 B 可以是苯乙烯/丙烯腈共聚物。

11. 根据权利要求 1 的方法，其特征是该弹性组分 A 可以是两级或多级结构的接枝型橡胶，它基本上是由聚丙烯酸烷基酯和苯乙烯/丙烯腈共聚物组成，而热塑性聚合物 B 是苯乙烯/丙烯腈共聚物。

12. 根据权利要求 1 的方法，其特征是接枝型橡胶的粒径是 0.05-20 微米。

13. 改进其冲击韧性的含有弹性组分 A 和热塑性聚合物 B 的热塑性

00.05.09

模塑材料，它是按照权利要求1的方法制备的。

14. 权利要求13的模塑材料的应用，用于制成箔材、纤维和模制件。

说明书

热塑性塑料的制备方法

本发明涉及一种新的改进其冲击韧性的热塑性塑料的制备方法，其中通过机械脱水方式处理其含水量少于50%(重量)的弹性组分A，而且使经机械脱水的弹性组分A'与热塑性聚合物B在螺旋式装置中混合。

此外，在本发明的具体实施方案中，还涉及选定组分A和B的应用，按本发明方法所制备出的模塑材料，以及将模塑材料制成箔材，纤维和模制体的应用。

一般经常作为弹性组分适用于改进其冲击韧性的热塑性或其它类型塑料作用的是经接枝或未接枝的粒状橡胶。这种橡胶通常是在含水体系中制备出来的。例如，通过乳液聚合反应或悬浮液聚合作用制成的。在通过悬浮液聚合反应生成或者在乳液聚合中加入凝固剂沉淀出的固体生成物一般要用水洗涤，并经过合适的脱水方法，例如过滤，倾析，离心脱水或者加热干燥方法，如用电干燥炉或喷雾干燥器等进行脱水，用上述方法我们可以制备出脱水的产品。

经常使用的枝型橡胶包括与苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)接枝的聚丁二烯及与上述共聚物接枝的聚丙烯酸正丁酯，或者以丁二烯，苯乙烯，丙烯酸正丁酯，甲基丙烯酸甲酯和/或丙烯腈为基的

多级接枝型的橡胶。

经部分脱水后的橡胶所含的剩余水量在50%(重量)以下,而且是通过耗能的干燥方法脱水的。最后将干燥过的粉状橡胶在熔融下加入到粉状或粒状的上述热塑性塑料中,从而生成最终产品。为了使其中的细尘自燃,在上述的粉状橡胶干燥和加入到热塑性塑料的过程中,应使其倾斜。

德国专利申请DE-A-2037784揭示了一种方法,即把部分脱水的接枝型橡胶在蒸发水分的过程中加入到SAN熔融体中,从而制得含有该接枝橡胶的热塑性塑料。这种方法消耗了相当高的电能。

欧洲专利申请EP-A534235介绍了一种改进其冲击韧性的热塑性塑料的制备方法,其中把经机械脱水处理的橡胶在比热塑性塑料的软化点还高的温度下加入到热塑性塑料中。前述的加入过程是在一个主挤压机中进行的,而橡胶的部分脱水处理过程则是在位于主挤压机旁侧的所谓的副挤压机中进行的。在上述的加入过程中,遗留在橡胶中的剩余水份可以在混合前后,以水蒸汽方式通过排气孔被排出。

然而上述方法的缺点在于需要操作两台挤压机才能制备出其冲击韧性得到改进的热塑性塑料。此外,在副挤压机中的橡胶的脱水并不完全,以致于会有大量的水份需要在主挤压机中汽化蒸发掉。

美国专利US5151026描述了一种挤压机,其中可以把经磨碎与水洗的塑料废品的水份含量脱除到50%(重量)以下。为此目的,在挤压机螺杆中,除了通常具有的右旋螺纹外,另有一短截是左旋

螺旋。源渊于上述美国专利的美国专利 US5232649 揭示了相关的方法。

日本专利 JP2286208 描述了用于脱水热塑性模塑材料的双螺杆挤压机，其右旋螺纹的螺杆各有两个左旋螺纹段。其中的水份以液状通过安装在挤压机内的筛状部件-压滤器，以及以水汽状通过排气孔排出去。为了阻止聚合物材料的排泄，务必使上述压滤器倾斜。正如在德国专利 DE1579106 中所描述的用于合成橡胶的脱水过程那样。

日本专利 JP1-202406 描述了一种方法，其中首先将在一个挤压机中的湿橡胶类聚合物在装有压滤器的部位上脱水，然后使剩余的水份在通向大气的三个相邻接的真空脱气区域中脱除掉。这种方法的缺点是除了易受损的压滤器外，还需要昂贵的真空脱气装置。

美国专利 US 4802769 描述了一种挤压机，其中把橡胶聚合物的含水悬浮液(浆料)及苯乙烯-丙烯腈共聚物加工成热塑性塑料。脱除的水份是以液状通过压滤器和以水汽状通过三级脱气装置排出去的。其缺点是除了会堵塞压滤器外，还需要加热装有压滤器的挤压机，而且在脱气装置中由于阻塞(Stauelement)作用导致压力的倍增。因此聚合物材料在热和机械方面的负荷很大。

德国专利 DE 3026842 描述了一个用于使热塑性塑料脱(水)汽的双螺杆挤压机。在脱气和排除部位中，比起前述的部位，该螺旋核心具有较小的尺寸，而双螺杆挤压机蜗形外壳具有更大的尺寸。热塑性塑料中添加少量的水。在扩径和真空条件下运转的脱

气部位中形成了夹有热塑性塑料泡沫的水汽，它把要除去的剩余单体也一起带走了，由于热塑性塑料熔融物的冒泡沫容易使真空条件下的运转受到较大的干扰。

本发明的任务在于提供一种方法，其中克服了上述存在的缺点，特别是，按该方法可以由含水的弹性组分和热塑性的难处理的聚合物，按简单工艺并尽可能地在单一方法步骤中制备出冲击韧性好的热塑性塑料。

为此，可以找到本文开始时确定的方法，其中把弹性组分A送到一个装有同向转动螺杆的双螺杆挤压机中。在物料传送过程中，原则上由以下几个部分和部位构成：

- 一个配料部分，其中借助于供料装置把弹性组分A输送到挤压机中，

- 至少一个具有脱水作用的压挤部分，其中至少包含了一个阻塞增压装置以及至少一个附属的排水孔，

- 至少一个有关部分，其中可以把熔融的热塑性聚合物B加入到挤压机中，

- 至少一个装有搅拌，捏和和/或其它塑化装置的部分，

- 至少一个装有至少一个排气孔的脱气部分，其中剩余的水份以水汽状被排出去。

- 卸料部位，

其中由排水孔排出的水份是部分地或全部地以液态存在的。

此外，在据本发明方法的特别实施方案中，有关挤压机系统的布置和所用的A，B组分完全取决于制备热塑性膜塑材料的方法，

以及用这些模塑材料制造箔材，纤维和模制体的应用。

下面描述本发明方法的原则以及该方法的优选实施方案。其中作为部分或部位标记的挤压机的组成部件，就其构成挤压机的单一结构构件，例如壳架体，螺杆件等而言，不一定需要同一的。通常，上述的部分或部位是由多个结构构件组成的。附图1描述了用数字表示的部分或部位。

其剩余水量少于50%(重量)的含水弹性组分A例如可以是一个通过悬浮液聚合反应沉淀出的，经部分脱水处理的其剩余水量少于50%(重量)的接枝型橡胶，其中的部分脱水处理是以加热干燥，倾析或离心分离方式进行的。把上述弹性组分A输送到挤压机系统的配料部分2中，一般情况下，该配料部分是由一个自动操作的配料装置和相应的配料孔组成的。配料装置可以是螺杆式输料器，它可以将物料输送或压送到配料孔中去。同样地可以考虑用适当的重量或容量的配料装置加入组分A。而且是在不受约束的情况下，通过挤压机的加入孔进行配料。在配料部分可以采用合适的螺旋几何结构，以便能吸入和排出弹性组分A。另外，也可以通过一个脱气部分1，排放出其中包含的空气。排气部分位于与挤压机的加料方向上游的相反方向。该脱气部分通常具有一个或多个排气孔装置。

含水的弹性组分被输送到下游的压挤部分。

在第一个压挤部分3中，大部分在弹性组分中包含的剩余水份通过机械压挤方式被排除掉。弹性组分逆着放置于压挤部分末端的阻塞装置的阻力被输送到压挤部分中。因此会形成一股压力，

从而压出弹性组分中的水份。我们可以根据橡胶的流变特性，通过不同结构的螺杆装置，捏和装置或其它的阻塞装置的要求形成上述压力。原则上是包括所有商业通用的能产生升压作用的装置构件。

包括所有的阻塞增压装置

- 直套推进的螺杆装置
- 对输料方向有斜度的螺杆装置
- 具不同宽度的非推进型捏和盘的捏和机
- 具反向推进斜度的捏和机
- 具有推进斜度的捏和机
- 具有圆柱盘、偏心盘的捏和机
- 中线的“挡板”(节流伐盘)
- 机械调节的节流伐(滑伐外壳，径向节流伐，中央节流伐)。

我们也可以把两个或更多的阻塞增压装置相互组合。同样地，也可以根据各个阻塞增压装置的长度和强度使之与弹料组分相匹配，以调节增压作用。

在第一个压挤部分中挤压机的全部结构特性和所有的操作参数最好是相互确定好，以便虽然在选定的螺杆转速下能够输送和压缩弹性组分。但是不会或只是少量地塑化或熔融，而且不会融化。

挤压机的压挤部分3最好含有对输料方向显坡度的能形成升压的螺旋型装置和/或相对应的捏和装置。

在压挤部分的从弹性组分中压出的水份是以液态，而不是以

汽态方式排出挤压机的。在少数的几个优选实施方案中，有不到20%(重量)的在这压挤部分脱除的水分是以汽态方式排出的。

上述的压挤部分装有一个或多个，通常是在常压或加压下操作的排水孔装置。最好将排水孔装置安装于压挤部分的中央和挤压机的上侧。此外，最好在排水孔装置上安装一个能够阻止被输送的大部分处于压力下的弹性组分A排出的装置。最好采用一个所谓的滞留螺杆。

从排出孔测到的排出水的温度一般是20-50°C并以25-40°C为宜。

根据弹性组分种类和其中起初含有的剩余水量，在第一个压挤部分通常脱除相当于弹性组分起初含有的剩余水量的10-90%(重量)，优选25-80%(重量)的水分。

所用弹性组分是粒状的橡胶，这样，它们通常在通过第一个阻塞增压部位以后绝大部分变成粉状的。

部分经脱水的弹性组分A穿过阻塞增压部位输送，并到达第二个挤压机部分。

在一个优选的实施方案中，在上述的第一个压挤部分3后面连着第二个压挤部分3'，后者是由一个输送部分和一个起阻塞作用的阻塞增压部位组成的。该部分基本上与第一个压挤部分3具有相同结构。

弹性组分在第二个压挤部分中继续进行脱水。再次脱除小于50%(重量)，以，优选5-35%(重量)的起初(挤压以前)所含的水份。挤压机螺杆的转动所生成的机械能一般会使在第二个压挤部分的弹

性组分的温度上升到250°C以下。

在这个部分以液态排出的水份达20-99%(重量), 其余的部分(以100%(重量)计)则以汽态方式排出的。但这个部分的排水孔装置最好按如下方式设计, 即尽管弹性组分温度较高, 但是以液态方式排出的水量可以占70%(重量)或更多些。为此, 挤压机螺杆和滞留螺杆的几何形状应该具有一定的造型。这是一般技术专业人员所熟悉的。

一般情况下, 在排出孔的水温是40-130°C, 优选50-95°C。

在第二个压挤部分3'的后面还可以安置其它的压挤部分, 特别是当弹性组分A中起初所含的剩余水量较高的情况下, 或者当最终产品的特性有所需要时。

通过最后一个压挤部分的脱除了大部分剩余水量的弹性组分(组分A')被输送到图中的部分4, 在4中装有一个或多个的用于输送热塑性聚合物B的给料孔。聚合物B最好是以熔融状输送的。该部分具有多个供料孔, 它们可以一个接一个地沿着挤压机轴向, 成圆形地沿着挤压机圆周或沿着想象的螺旋线布列在挤压机四周。

可以用挤压机, 最好是用工艺简单的送料装置, 例如用熔融物泵或螺旋式配料器输送熔融状的聚合物B。

在图中的部分4范围内, 所用的螺旋式装置是用于在部分4内输送热塑性聚合物B的螺旋式输送机。其中只有很少量的弹性组分A和熔融状的热塑性塑料B的混合物被搅匀。

在输送热塑性塑料熔体B的部分的后面连接了如图中所示部分5。后者装有搅拌装置, 捏和装置和/或其它的塑化装置(“塑化部

分”)。

塑化装置在搅匀聚合物的混合物的同时，也使脱水的弹性组分A'熔化。

上述塑化装置可以是一般专业人员熟悉的结构构件。例如一个与输送方向成很小斜度的螺旋装置，一个具有窄的或宽的，推进型或非推进型搅拌平盘的搅拌捏和装置，一个对输料方向形成斜度的螺旋装置，或者由上述装置构成的组合体。在这里可以使用所有商业上通用的，能起塑化作用的结构构件。根据聚合物混合物的不同组分，特别是组分的可混合性，软化点和粘度决定选用在塑化部分所采用的塑化装置的种类、数量和尺寸。

挤压机系统中除了上述的塑化部分外，还可以在其后安置一个或多个的塑化部分5'。特别是当第一个塑化部分不能使混合物充分均匀与完全熔化时。

上述的另一个或更多的塑化部分基本上与第一个塑化部分的结构相适应。

在一个优选实施方案中，把熔融的热塑性塑料B输送到挤压机系统中的塑化部分的开始部位。因此，在这个实施方案中，热塑性塑料的供料部分4与塑化部分5的开始部位叠合。

在挤压机系统的另一个特别优选的实施方案中。还可以在图中的部分4前面安置另一个或多个其它塑化部分。而置于最后一个挤压部分后面的部分4仍然是用于输送熔融的热塑性聚合物。在塑化部分5'中，已尽可能地脱除水份的弹性组分A'，例如橡胶粉末首先单独地被均匀化和塑化。

在上述实施方案中，随后把熔融的热塑性聚合物B加入到粘滞的弹性组分A'的“熔融物”中。在这种情况下，安置于用于搅混熔融物B(部分4)后面的塑化部分5只是起到由两个已经处于热塑性状态的上述组分所组成的混合物的均化作用。因此，它具有比迄今已描述了塑化部分更少的搅混装置。

其中对于熔融物B的输送方式可以作些改变，例如，

- 在塑化部分前面装有一个输送部分，
- 在塑化部分的开始部位就输送
- 在两个塑化部分之间有一个输料部分。

上述选择主要取决于欲搅混组分的物理与化学性质。例如，熔融的弹性组分A'和热塑性聚合物B的粘度，这些组分的软化点温度，它们的在高温下的热负荷能力及分解梯度，在组分可混合性和润湿性方面的彼此相容性，由弹性组分A'和热塑性聚合物B所组成的聚合物混合物的含水量，以及当弹性组分A是一种粒状橡胶时，其颗粒大小和粒度分布等。

在最后一个塑化部分的后面连着一个或多个的脱水部分6或6'，其中各自装有一个或多个的排气孔装置。脱气部分可以把在压挤部分通过机械方式脱水后仍尚未脱尽的剩留水份部分地或全部地脱除掉。由于熔融状聚合物的温度通常在100°C以上，因此其水份基本上完全以水汽状方式排出的。其中已经在塑化部分提供了用于使水份汽化蒸发所需的热能。

排气孔装置最好安置于挤压机的上方。当然也可以放在旁侧或以其它方式安置。用于热塑性聚合物熔融物B的供料孔的排列布

置结构也大致上与上述脱气孔装置的安置结构相适应。

排气孔装置可以在常压，真空或加压下操作。所有的排气孔装置可以具有相同或不同的压力。在真空条件下，一般其绝对压力保持在100-500毫巴。在加压条件下排汽时，一般其绝对压力保持在20巴以下。但脱气部分最好是在常压下操作。

所采用的脱气部分的数目，包括数量，分布和尺寸大小等取决于输送到脱气部分的聚合物的含水量，以及最终产品所希望达到的含水量。在一个优选实施方案中，该挤压机系统中采用了两个脱气部分。

脱气部分的排气孔装置可以装有滞留螺杆等装置。这种装置可以阻止所输送的物料从挤压机系统中排放出去。然而在一个优选实施方案中，这种滞留装置并不是或并不是所有的脱气孔装置所需要的。

在压挤部分3和3'中把相当量的弹性组分A中所含水份脱除以后，在所有的脱气部分6和6'中脱除的水份，只相当于没有挤压前的弹性组分A中所含水份的10-60%(重量)，或20-40%(重量)。

在脱气部分所采用的螺旋式挤压机与通常的螺旋式输料机结构相同。在本发明申请中所用的螺旋式输料机一般是具有“混凝土搅拌器”外形(完全自动净化)的装置，推动倾料装置，和显矩形或梯形的装置。其中的螺杆所具有的螺纹数目可以或多或少，而与压挤部分的装置中的螺纹数不同。在这里也可以使用两头或单头螺杆构件。

挤压机系统的最后一个部分是卸料部位7，它是由一个螺旋式

输料机和一个封闭的架体组成的，后者是通过一个确定的排料孔装置所封闭的。该排料孔装置最好是一个喷头，例如由喷头平板或喷头挡板构成，该喷头可以是圆环形（喷雾器平板），缝隙式或者其它形式。在使用喷头平板的情况下，被挤压成绳状排出的产品通常要置于水中冷却和颗粒化。在使用缝隙式喷嘴时，排出的产品可以是立方体的颗粒。

在一个特定的实施方案中，用一个专门的喷头装置（随后可以使产品在水中颗粒化）代替上述的与通常使用的绳状产品排出口，洗涤池和成粒机配套的喷头平板。其中熔融的聚合物穿过一个具有圆环形排列的圆孔的喷头平板，然后用旋刀截断，并在水中冷却。其中的聚合物凝固成呈圆形的珠状颗粒。上述圆孔的排列方式也可以是不同于圆形排列和不同于圆形穿孔。

在另一个实施方案中，用热排出方法代替上述的用喷头平板，水冷却，和颗粒化所组成的排料方法。其中，从喷头排出的熔融状聚合物不同液体冷却，而是从喷头排出以后，经过短暂的空气冷却后就进行热状态下的切碎过程（颗粒化）。然后只要需要将形成的颗粒进一步冷却，或者在其它加工处理过程中冷却。也可以在热状态下实施其它的继续加工过程。

在排出的聚合物产品中的水份含量（“挤压绳状料的水份”）通常是相当于聚合物的0.1-1.2%（重量），从排料孔排出的熔融聚合物的温度通常是180-350°C。这取决于所用的聚合物的种类。

众所周知，挤压机系统的不同部位可以各自分别加热或冷却，以便可以沿着螺杆轴线方向调整最佳的温度分布。此外，一般技

术人员都知道，挤压机系统中的各个部分可以具有不同的长度。

在个别情况下，对各个部分的长度和温度的选定是有所不同的，这取决于前面已经提及的组分的化学和物理性质，以及它们所组成的比例。

同样地，对于螺杆转速而言也可以在比较大的范围内变化。例如，前述的螺旋式挤压机的转速可以是在100-350转/分的范围内。

挤压机系统最好是以下列参数进行运转的：即其转速是100-350转/分，其平均剪切速率是180-220次/秒。然而，可以根据所用组分的种类，用量和性质，选定超过上述范围的平均剪切速率。

这两个挤压机螺杆的直径如同通常一样，沿着整个螺杆长度保持不变。然而，在一个优选实施方案中，该螺杆变成具有不同直径的两段节。其中(向下)的第二个段节具有较大的直径。螺杆直径的变化可以是突变的，即在特别短的螺杆区域内突变，或者也可以是渐变的。这种直径的变化一般在部分4的末端以后，在其中加入了热塑性聚合物B的熔融物和第一个脱气部分6的开始以前。最好该螺杆直径的扩径是突变的，而且最好是直接在第一脱气部分的开始处扩径。

螺杆的第二段节的直径是该螺杆的第一段节的直径的1.02-1.20或1.04-1.15倍。蜗形处壳直径随螺杆直径的变化也发生变化。

在一个优选实施方案中，由于螺杆直径发生变化也导致了使螺杆的螺纹数目需要改变。前端的具有较小直径的螺杆段节最好是三头的，而后端的具有较大直径的螺杆段节则通常是两头的。

然而，原则上也可以考虑采用单头的螺杆段节。

可以选用每个具有弹性特性的，并可输送到挤压机中的聚合物作为弹性组分A。特别是如本文开头所述的，可以采用粒状的橡胶。特别是选用具有一个由非弹性聚合物的其它物质所构成的接枝壳层的橡胶。在本发明的优选实施方案中，这种输送到挤压机中的作为脱水物料的枝型橡胶含有少于50%(重量)，而且以25-40%(重量)为宜的水份。

本发明的实施方案在于一个方法，其中选用两级或多级结构的接枝型橡胶作为弹性组分A，其中它的弹性组分初始级或接枝级是通过一个或多个的下列单体的聚合作用形成的。它们包括丁二烯，异戊二烯，苯乙烯，烷基苯乙烯，丙烯酸酯或甲基丙烯酸的C₁-C₁₀烷基酯，以及少量其它的也是交联的单体物质。其中的硬接枝级是由一个或多个的单体苯乙烯，烷基苯乙烯，丙烯腈，甲基丙烯酸甲酯进行聚合反应构成的。接枝型颗粒A最好是以下列物质为基的聚合物，它们是丁二烯/苯乙烯/丙烯腈，丙烯酸正丁酯/苯乙烯/丙烯腈，丁二烯/丙烯酸正丁酯/苯乙烯/丙烯腈，丙烯酸正丁基酯/苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯，丁二烯/苯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯和丁二烯/丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯/丙烯腈。在核心和/或壳层中可以有少于10%(重量)的功能的，极化的单体作为聚合单元。

在这个实施方案中，所用的热塑性聚合物B是苯乙烯/丙烯腈(SAN)的共聚物， α -甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物，聚苯乙烯，聚甲基丙烯酸甲酯，聚氯乙烯或这些聚合物的混合物。

其中优选选用SAN共聚物, 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA) 或者这些聚合物的混合物。

同样地, 我们还可以选用以下列物质为基的共聚物作为组分B。它们包括苯乙烯/马来酸酐, 苯乙烯/酰亚胺化的马来酸酐, 苯乙烯/马来酸酐/酰亚胺化马来酸酐, 苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯, 苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/马来酸酐, 甲基丙烯酸甲酯/酰亚胺化的马来酸酐, 苯乙烯/酰亚胺化的甲基丙烯酸甲酯, 酰亚胺化的PMMA 或者这些聚合物的混合物。

上述所有的热塑性聚合物B中的苯乙烯可以全部地或部分地被 α -甲基苯乙烯或者核心烷基化的苯乙烯所代替。

最后提及的苯乙烯共聚物B中可以优先选用以下列物质为基的共聚物, 它们包括 α -甲基苯乙烯/丙烯腈, 苯乙烯/马来酸酐, 苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯和具有酰亚胺基的马来酸酐的共聚物。

大家熟悉的弹性组分A可以包括共轭二烯系的聚合物, 例如具有一个以乙烯芳香基化合物, 如SAN共聚物为基的外接枝壳层的丁二烯及其衍生物。同样地, 还可以包括以丙烯酸 C_1 - C_{10} 烷基的酯, 如丙烯酸正丁酯或丙烯酸乙基己酯的交联聚合物为基的接枝型橡胶, 该橡胶接枝了以乙烯芳香化合物为基的聚合物和 SAN 共聚物。此外, 也可以包括接枝橡胶, 其中含有由共轭二烯系和丙烯酸 C_1 - C_{10} 烷基酯组成的共聚物, 如丁二烯/丙烯酸正丁酯共聚物, 以及 SAN 共聚物组成的一个外层的接枝级。

可以根据通用的方法制备上述接枝型橡胶, 特别是常用的乳液聚合或悬浮液聚合方法。

德国专利DT 2427960和欧洲专利申请EP-A 258741描述了以接枝SAN的聚丁二烯为基的接枝型橡胶。德国专利申请DE-AS 1260135和DE-OS 3149358也描述了以接枝SAN的聚丙烯酸正丁酯为基的接枝橡胶。此外，欧洲专利申请EP-A 62901也描述了由接枝SAN的聚丁二烯和聚丙烯酸正丁酯所组成的混合型橡胶。

最后提及的用作热塑性聚合物B的接枝型橡胶是由苯乙烯和丙烯腈所组成的共聚物。它们是为人们所熟悉的，并部分地是商业上通用的物质。一般其粘度值VZ(在25°C下，0.5%(重量)二甲基甲酰胺下，按DIN 53726测定的)是40-160毫升/克，它们的平均分子量大约为40,000-200,000。

最好是用连续的直接聚合或溶液缩聚方法制备热塑性聚合物B。其中，在除去溶剂以后，可以连续地用熔融物泵直接地把所制得的熔融物输送到挤压机中。然而，也可以采用乳液聚合，悬浮液聚合或沉淀聚合方法制备，其中用一个附加的处理步骤把聚合物从水相中分离出去。

上述制备方法的详情可以参阅1969年德国慕尼黑Carl-Hanser-Verlag出版社出版的，由Hrg. R. Vieweg和G. Daumiller编写的Vol. V“聚苯乙烯”这本塑料手册的第118页的内容。

当弹性组分A是接枝SAN的聚丁二烯时，通过加进SAN形成了一种模塑材料。这是有名的ABS材料(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)。当组分A是接枝SAN的丙烯酸烷基酯时，就会形成所谓的ASA模塑材料(丙烯腈/苯乙烯/丙烯酸酯)。

在另一个实施方案中，所用的接枝型橡胶是含有少于50%(重

量)水份的,以聚二烯和/或聚丙烯酸烷基酯,以及SAN和/或PMMA为基的物质,它们是由两个以上的接枝级构成的。例如一个多级接枝型颗粒是这样的微粒,即具有聚二烯和/或聚丙烯酸烷基酯组成的核心,由聚苯乙烯或SAN聚合物形成的第一壳层和由另一种SAN聚合物形成的第二壳层,其中的苯乙烯与丙烯腈重量比例是变化的。上述颗粒也可以是这样的微粒,即具有聚苯乙烯,聚甲基丙烯酸甲酯或SAN聚合物组成的核心,由聚二烯和/或聚丙烯酸烷基酯形成的第一壳层和由聚苯乙烯,聚甲基丙烯酸甲酯或SAN共聚物形成的第二壳层。其它的例子还包括由一个聚二烯核心,一个或多个聚丙烯酸烷基酯壳层和一个或多个由聚苯乙烯,聚甲基丙烯酸甲酯或SAN共聚物壳层所形成的接枝型橡胶。或者是由丙烯酸酯核心和聚二烯壳层所构成的类似的组合物的接枝型橡胶。

此外,我们还使用由交联的丙烯酸烷基酯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯所组成的多级核心/壳层结构的,并且其外部壳层是由PMMA组成的共聚物。

德国专利申请DE-OS 3149046描述了这类多级接枝型橡胶。欧洲专利申请EP-A 512333也叙述过以丙烯酸正丁酯/苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯为基的、并且一个PMMA壳层的接枝型橡胶。自然也可以使用在现有技术中相应有的结构的其他接枝型橡胶。

上述橡胶可作为增强冲击韧性的组分用于聚氯乙烯和具有冲击韧性的PMMA。

最好选用前述的SAN共聚物和/或PMMA作为热塑性聚合物B。弹性组分A是一个由丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸甲酯组成的多

壳层结构的核心/壳层一聚合物。而聚合物B是PMMA。所以我们可以由此制备出改进冲击韧性的PMMA。

粒状接枝型橡胶的粒径是0.05-20微米。通常大家熟悉的接枝型橡胶都具有较小的粒径，例如0.08-1.5微米，又以0.1-0.8微米为宜。

在按悬浮液聚合方法制备出的颗粒较大的接枝型橡胶时，其粒径一般是1.8-18微米，甚至是2-15微米。德国专利申请DE-OS44 43886描述了这种粒径较大的接枝型橡胶。

在这个实施方案中，组分B最好也是前述的SAN共聚物和/或PMMA。

在据本发明方法所制备的模塑材料中除了弹性组分A和热塑性聚合物B以外，还含有适量的其他的组分。特别是一些添加剂，如润滑剂和脱膜剂、颜料、染料、防火剂、抗氧剂、防光稳定剂、纤维状和粉状的填充剂和增强剂以及挤静电剂。

上述其他的组分最好首先与弹性组分A和/或热塑性聚合物B相混合。用本技术专业人员的混合装置使其混合。

用上述方法制备出的热塑性的模塑材料可以通过一般常用的方法加工成模制品。例如通过挤压加工(制备管件，型材，纤维，箔材和板材)，压铸加工(制备各种成型体)以及压制塑料薄膜和轧制加工(制备板材和箔材)。

本发明方法的主要优点在于，经部分脱水的弹性组分A中所含的水分可以大量地在压挤部分中通过机械脱水方式被除掉。因此，在随后的其他挤压部分中就只需要很少量的热能用于汽化蒸发剩

余的水分。这就可以明显地节省能量。

本发明方法的另一个优点是，正如在欧洲专利申请 EP-A 534235 所描述的那样。挤压机可以在较低的温度下进行操作，使得弹性组分 A 可以和由组分 A 和 B 以及可能的其他组分所组成的聚合物一起进行不受损害的加工处理过程。

通过把部分脱水的弹性组分 A 加入到热塑性聚合物 B 的熔融物中，在使弹性组分和热塑性聚合物之间具有相容性或至少部分具有相容性，以及足够的热稳定性的先决条件下，就可以制备出改进性橡胶的各种不同的热塑性模塑材料。

与现有技术的方法进行比较时，还发现本发明的方法的另一个优点是可以不使用能形成阻塞的压滤机装置。

据本发明方法布置的挤压机系统由于采用据标准构件法则的市场上通用的挤压机结构构件，因此可以节约费用。这些结构构件可以处理成各种不同的螺杆部分和附属的架体部分，即所谓的“段节 (Schussen)”。使得挤压机系统能够完全适应专门的成型问题。

实施例

a) 挤压机系统

由德国斯图加特市 Werner 和 Pfleiderer 厂制造的 ZSK53 型双螺杆挤压机，它是由 13 个“段节”组成的。它的布置情况如附图所示 (下面括号内表示在说明书挤压机各部分的名称)。

段节 0: 3DV 长，不加热，装有置于上方的脱气孔装置，
(脱气部分 1)。

段节1: 3DV长, 不加热, 装有置于上方的配料孔, 其中安装一个由Werner 和 Pfleiderer 厂生产的ESB45型配料装置。

(配料部分2, 用于弹性组分A)。

段节2: 3DV长, 不加热, 装有置于上方的排水孔装置, 其中安装一个滞留螺杆,

(第一个挤压部分3, 前部)。

段节3: 3DV长, 不加热, 没有孔口, 装有阻塞增压装置。

(第一个压挤部分3, 后部)。

段节4: 3DV长, 不加热, 没有孔口, 装有推进螺杆。

(第二个压挤部分3', 前部)。

段节5: 3DV长, 不加热, 装有置于上方的排水孔, 其中安装一个滞留螺杆。

(第二个压挤部分3', 中部)。

段节6: 3DV长, 不加热, 没有孔口, 装有阻塞增压装置以及一个装有捏和装置的螺旋式部分。

(第二个压挤部分3', 后部)。

段节7: 3DV长, 加热240°C, 没有孔口, 装有推进螺杆,

(第4部分, 用于加入熔融热塑性聚合物B, 前部)

段节8: 3DV长, 加热240°C, 装有旁侧孔口, 可以通过熔融物泵的管道加入熔融聚合物,

(第4部分, 用于加入熔融热塑性聚合物B, 后部),

和装有一个包括捏和装置的螺旋式输料部分
(第一塑化部分5)。

段节9: 3DV长, 加热 240°C , 没有孔口, 装有一个包括捏和装置的螺旋式输料机部分,

(第二塑化部分5')

段节10: 3DH长, 加热 240°C , 装有置于上方的脱气孔装置和传送螺杆, 在常压下操作,

(第一个脱气部分6)。

段节11: 3DH长, 加热 240°C , 装有置上方的脱气孔口和传送螺杆, 在常压下操作,

(第二个脱气部分6')。

段节12: 3DH长, 加热 240°C , 没有孔, 装有传送螺杆,

(卸料部位7, 前部)。

终端: 具有圆柱形孔的喷咀平板,

(卸料部位7, 后部)。

在螺杆装置的前面部分, 即0-9段节的螺杆直径 $D_v=53$ 毫米, 而且该螺杆是三头螺杆, 在螺杆装置的后面部分, 即10-12段节的螺杆直径 $D_H=57$ 毫米, 而且螺杆是双头的。所述的螺杆装置是双螺杆, 即两个螺杆。

b) 所用的聚合物组分

采用下列接枝型橡胶作为弹性组分A。

A-1: 接枝型橡胶, 聚丁二烯(核心)/苯乙烯/丙烯腈(壳层)。

丁二烯是在乳液中聚合凝结制得的胶乳, 其中该胶乳的平均

粒径 d_{50} 是238纳米。接着用苯乙烯与丙烯腈的混合物进行接枝聚合。详情参阅德国专利申请 DE-AS 2427960 第6栏17行到第7栏27行的说明书内容,但沉淀的接枝聚合物进行吸滤,并用电加热干燥脱水分直至其含水量少于28%(重量)为止。

A-2: 接枝型橡胶, 聚丙烯酸丁酯(核心)/苯乙烯(第一级)/苯乙烯-丙烯腈(第二级)。

将丙烯酸正丁酯在乳液中, 与作为交联剂的二氢二环戊二烯丙烯酸酯, 分两步聚合所制得的胶乳。该胶乳平均粒径 d_{50} 是410纳米。然后用聚苯乙烯(第一级)和苯乙烯-丙烯腈共聚物(第二级)对该胶乳进行接枝聚合。详情参阅德国专利申请 DE-AS3149358 第15页第12行到第16页第24行所描述的内容。其中进行离心干燥(代替空气流干燥方法), 使所得的橡胶的含水量降到39%(重量)。用由65%(重量)的苯乙烯和35%(重量)的丙烯腈组成的共聚物, 通过连续式溶液聚合方法制备出热塑性聚合物B。该方法记载在1969年德国慕尼黑市的Carl-Hanser-Verlag出版社出版的, 由Hrg. R. Vieweg和G. Daumiller编写的Vol. V“聚苯乙烯”的塑料手册上的第122-124页上。它们的粘度值 V_z (在25°C, 0.5%(重量)二甲基甲酰胺中, 按DIN53726测得的)是80毫升/克。

将熔融状的SAN共聚物输送到挤压机系统中。

由组分A-1和B可以制成模塑材料。即大家熟悉的ABS材料(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)。用组分A-2和B制成的产品也是大家熟悉的ASA模塑材料(丙烯腈/苯乙烯/丙烯酸酯)。

C) 测量

把一份接枝型橡胶A和一份聚合物B输送到挤压机系统中。然后，以重量分析法测定在第一和第二压挤部分的脱除水排出量和橡胶排放量以卸出的最终产品的挤压绳状物料的含水量。

此外，用常规方法测定在压挤部分的排出水的温度。用最初的含水量减去以液态排出的水量的差值，表示作为汽态排出水量。

对上述用公斤/小时表示的排出的水量，水汽量和橡胶量换算成百分比。该百分比是重量百分比。其中的水和水汽量是相对于向挤压机系统输送的橡胶的含水量(用*表示)，其*值定以100计，橡胶量是相对于含水橡胶的处理量(用**表示)，其**值以100计。挤压绳状料的含水量是相对于所制备的最终产品。

表格

实 施 例	1	3
弹性组分	A-1	A-2
热塑性聚合物	B	B
橡胶处理量[公斤/小时] ¹⁾	50	85
熔融热塑性聚合物输送量[公斤/小时]	84	84
橡胶中含水量[重量%] ¹⁾	28	39
挤压机转速[转/分]	250	250
①压挤部分(第一)		
排水量[公斤/小时] ¹⁾	7.0=50%	24.4=73%
橡胶排泄量[公斤/小时] ²⁾	1.6=3%	4.2=8%
水温(℃)	26	34
②压挤部分(第二)		
排水量[公斤/小时] ¹⁾	2.4=17%	0.7=2%
橡胶排放量[公斤/小时] ²⁾	0.2=<1%	0.03=<1%
水温(℃)	81	88
脱气部分		
水汽排出量[公斤/小时] ¹⁾	4.6=33%	7.8=23%
挤压绳状料含水量[%重量]	0.2	0.5

1) *值=100时的%值

2) **值=100时的%值

如表格所示，在第一压挤部分有50-73%(重量)的相对于最初脱水橡胶中的含水量的水分以液态被排除掉。

在第一压挤部分中的橡胶排放量占3-8%(重量)的湿橡胶量，而在第二压挤部分中的橡胶排放量则小于1%(重量)。

说明书附图

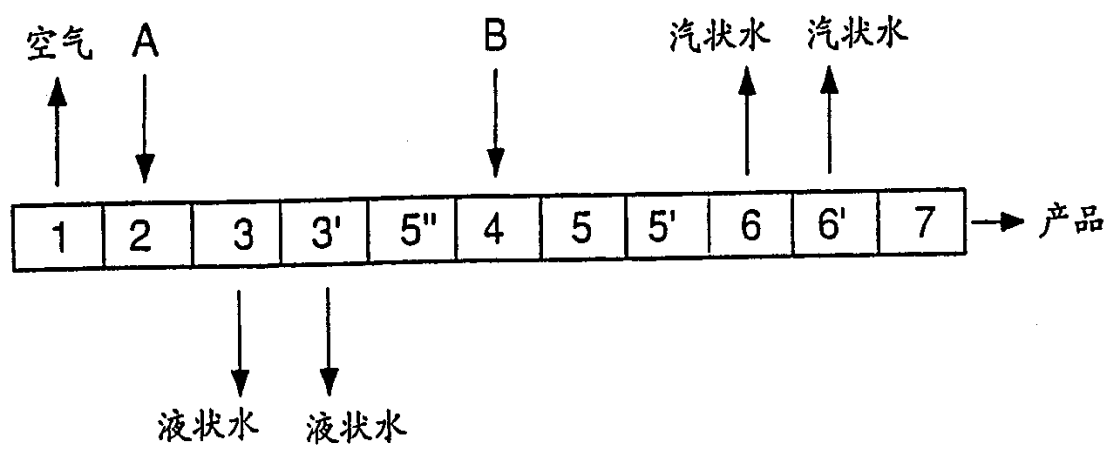


图 1