

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F222/40

[12] 发明专利申请公开说明书

C08F222/04 C08F 6/00

C08L 35/00 C08L 51/04

[21] 申请号 99806353.3

[43] 公开日 2001 年 6 月 27 日

[11] 公开号 CN 1301273A

[22] 申请日 1999.5.19 [21] 申请号 99806353.3

[30] 优先权

[32] 1998.5.19 [33] JP [31] 137110/1998

[86] 国际申请 PCT/JP99/02604 1999.5.19

[87] 国际公布 WO99/60040 日 1999.11.25

[85] 进入国家阶段日期 2000.11.17

[71] 申请人 三菱丽阳株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 饰西佳史 横浜久哉

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 李 勇

权利要求书 3 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 共聚物、热塑性树脂组合物、及其生产方法

的加合物。一种生产该共聚物或该热塑性树脂组合物的方法,包括,加入一种非所述共聚物构成组分的化合物。

[57] 摘要

一种包含马来酰亚胺基单体单元和/或不饱和二羧酸酐基单体单元 作为构成组分的共聚物,其中所述共聚物包含 200ppm 或更低的未反应 马来酰亚胺基单体和/或不饱和二羧酸酐基单体、以及 0.1—3000ppm 的非所述共聚物构成组分的化合物与所述马来酰亚胺基单体和/或所述不饱和二羧酸酐基单体的加合物。一种热塑性树脂组合物,包含:(A)20—90 重量份的马来酰亚胺基共聚物,其中包含(a)15—65%重量的 马来酰亚胺基单体单元和(b)85—35%重量的至少一种选自芳族乙烯基单体和其它乙烯基单体的单体单元(单元(a)和(b)的总量为 100 % 重量),(B)80—10 重量份的接枝聚合物,通过将选自芳族乙烯基基 单体和其它乙烯基单体的至少一种单体在橡胶状聚合物的存在下聚合得到,和(C)0—100 重量份的其它热塑性树脂,其中所述热塑性树脂 组合物包含 10ppm 或更低的未反应马来酰亚胺基单体、总挥发分量为 0.5% 重量或更低的非所述马来酰亚胺基单体的挥发性组分、以及 0.1—3000ppm 的非所述共聚物构成组分的化合物与所述马来酰亚胺基 单体

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

权利要求书

1. 一种包含马来酰亚胺基单体单元和/或不饱和二羧酸酐基单体单元作为构成组分的共聚物, 其中所述共聚物包含 200ppm 或更低的未反应马来酰亚胺基单体和/或不饱和二羧酸酐基单体、以及 0.1-3000ppm 的非所述共聚物构成组分的化合物与所述马来酰亚胺基单体和/或所述不饱和二羧酸酐基单体的加合物。

2. 根据权利要求 1 的共聚物, 其中所述共聚物是一种马来酰亚胺基共聚物, 包含作为构成组分的:

(a) 15-65% 重量的马来酰亚胺基单体单元, 和

(b) 85-35% 重量的至少一种选自芳族乙烯基基单体和其它乙烯基基单体的单体单元(单元(a)和(b)的总量为 100% 重量),

其中所述共聚物包含 50ppm 或更低的未反应马来酰亚胺基单体、总挥发分量为 0.5% 重量或更低的非所述马来酰亚胺基单体的挥发性组分、以及 0.1-3000ppm 的非所述共聚物构成组分的化合物与所述马来酰亚胺基单体的加合物。

3. 一种热塑性树脂组合物, 包含:

(A) 20-90 重量份的马来酰亚胺基共聚物, 其中包含(a) 15-65% 重量的马来酰亚胺基单体单元和(b) 85-35% 重量的至少一种选自芳族乙烯基基单体和其它乙烯基基单体的单体单元(单体单元(a)和(b)的总量为 100% 重量)作为构成组分,

(B) 80-10 重量份的接枝聚合物, 它通过将选自芳族乙烯基基单体和其它乙烯基基单体的至少一种单体在橡胶状聚合物的存在下聚合得到, 和

(C) 0-100 重量份的其它热塑性树脂,

其中所述热塑性树脂组合物包含 10ppm 或更低的未反应马来酰亚胺基单体、总挥发分量为 0.5% 重量或更低的非所述马来酰亚胺基单体的挥发性组分、以及 0.1-3000ppm 的非所述马来酰亚胺基共聚物构成组分的化合物与所述马来酰亚胺基单体的加合物。



4. 根据权利要求 2 的马来酰亚胺基共聚物，其中所述马来酰亚胺基单体是 N-苯基马来酰亚胺，所述芳族乙烯基单体是苯乙烯，且所述其它乙烯基单体是丙烯腈。

5. 根据权利要求 3 的热塑性树脂组合物，其中所述马来酰亚胺基单体是 N-苯基马来酰亚胺，所述芳族乙烯基单体是苯乙烯，且所述其它乙烯基单体是丙烯腈。

6. 根据权利要求 1、2 和 4 中任何一项的共聚物，其中所述共聚物包含 30ppm 或更低的未反应马来酰亚胺基单体、0.3% 重量或更低的非所述马来酰亚胺基单体的总挥发性组分、以及 0.1-1000ppm 的非所述共聚物构成组分的化合物与所述马来酰亚胺基单体的加合物。

7. 根据权利要求 1 的共聚物，其中所述共聚物是一种不饱和二羧酸酐基共聚物，包含作为构成组分的：

(a) 5-50% 重量的不饱和二羧酸酐基单体单元，和

(b) 95-50% 重量的至少一种选自芳族乙烯基单体和其它乙烯基单体的单体单元(单体单元(a)和(b)的总量为 100% 重量)，

其中所述共聚物包含 150ppm 或更低的未反应不饱和二羧酸酐基单体、总挥发分量为 0.5% 重量或更低的非所述不饱和二羧酸酐基单体的挥发性组分、以及 0.1-3000ppm 的非所述共聚物构成组分的化合物与所述不饱和二羧酸酐基单体的加合物。

8. 根据权利要求 7 的不饱和二羧酸酐基共聚物，其中所述不饱和二羧酸酐基单体是马来酸酐，所述芳族乙烯基单体是苯乙烯或 α -甲基苯乙烯，且所述其它乙烯基单体是甲基丙烯酸甲酯。

9. 根据权利要求 1、2、4 和 6-8 中任何一项的共聚物，其中所述非所述共聚物构成组分的化合物是一种共轭二烯基化合物。

10. 根据权利要求 9 的共聚物，其中所述共轭二烯基化合物是 1,3-丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、环戊二烯或 1,3-环己二烯。

11. 根据权利要求 3 或 5 的热塑性树脂组合物，其中所述非所述共聚物构成组分的化合物是一种共轭二烯基化合物。

12. 根据权利要求 11 的热塑性树脂组合物，其中所述共轭二烯基

化合物是 1,3-丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、环戊二烯、1,3-环己二烯、呋喃或蒽。

13. 一种生产根据权利要求 1 的共聚物的方法，包括：将非所述共聚物构成组分的化合物在聚合包含马来酰亚胺基单体和/或不饱和二羧酸酐基单体的单体混合物之前、之中或之后加入，或加入通过聚合反应得到的包含所述单体单元作为构成组分的共聚物中。

14. 一种生产根据权利要求 3 的热塑性树脂组合物的方法，包括：将包含马来酰亚胺基单体和芳族乙烯基基单体和/或其它乙烯基基单体的单体混合物聚合形成一种包含所述单体单元作为构成组分的马来酰亚胺基共聚物，然后向所得马来酰亚胺基共聚物中加入一种非所述马来酰亚胺基共聚物构成组分的化合物、所述接枝共聚物、和可有可无的其它热塑性树脂。

15. 一种生产根据权利要求 1 的共聚物的方法，包括：聚合包含马来酰亚胺基单体和/或不饱和二羧酸酐基单体的单体混合物，形成包含所述单体单元作为构成组分的共聚物，将所得共聚物加入脱挥发份挤出机中以脱除挥发性组分，而且在使用所述脱挥发份挤出机脱除挥发份的同时，加入一种非所述共聚物构成组分的化合物。

16. 一种生产根据权利要求 3 的热塑性树脂组合物的方法，包括：聚合包含马来酰亚胺基单体和芳族乙烯基基单体和/或其它乙烯基基单体的单体混合物，形成一种包含所述单体单元作为构成组分的马来酰亚胺基共聚物，将所得共聚物与所述接枝共聚物和可有可无的其它热塑性树脂通过混合进行熔体捏合，而且在熔体捏合的同时，加入一种非所述马来酰亚胺基共聚物构成组分的化合物。

17. 根据权利要求 13-16 的方法，其中所述非所述共聚物构成组分的化合物是一种共轭二烯基化合物、或一种能够形成共轭二烯基化合物的化合物。

18. 根据权利要求 13-16 的方法，其中所述非所述共聚物构成组分的化合物是双环戊二烯。

说明书

共聚物、热塑性树脂组合物、及其生产方法

本发明涉及一种具有优异耐热性、透明度、机械强度和模塑性、不易降解、在模塑过程中较少着色和变质、且在模塑之后外观优异的马来酰亚胺基和/或不饱和二羧酸酐基共聚物；一种包含所述共聚物和橡胶状聚合物的热塑性树脂组合物；以及生产所述共聚物和所述热塑性树脂组合物的方法。

电子仪器和汽车工业最近已开始注意到设计性能的重要性，因此用于这些领域的材料要求机械性能高、重量轻且外观优异。为了满足这些要求，已经使用聚碳酸酯基树脂和聚苯醚基树脂，两者都属于称作工程塑料的材料类，并已开发和使用了SMI树脂，即，苯乙烯与N-苯基马来酰亚胺的共聚物。尽管这些树脂耐热性优异，但它们模塑性差。目前，树脂制品的形状变得更加复杂以满足设计性能的要求，而且它们的壁厚变得更小以满足减轻重量的要求。此外，在这种条件下，为了提高产品收率并节约能量和资源，已经注意到作为材料性能之一的在模塑时进行处理的容易性。为此，需要一种模塑性优异且耐热性与工程塑料相当的树脂材料。

为了提高热塑性树脂的耐热性，使用一种树脂组合物，它通过将橡胶增强树脂与使用 α -甲基苯乙烯作为共聚物组分的 α -甲基苯乙烯基共聚物进行共混而制成。在这种情况下，包含作为树脂基质一组分的 α -甲基苯乙烯有助于耐热性。因此，该材料的缺陷在于，如果 α -甲基苯乙烯的含量低，不能实现足够的耐热性，而在 α -甲基苯乙烯含量高时，容易在模塑过程中发生热降解。

为了克服 α -甲基苯乙烯基树脂的上述缺陷，JP-A 61-16955等已提出了一种使用包含马来酰亚胺基共聚物或不饱和二羧酸酐基共聚物的耐热性树脂的方法。此外，JP-A-3-205411已提出了一种生产该马来酰亚胺基共聚物或不饱和二羧酸酐基共聚物的技术，其中使用了一种

连续溶液共聚反应方法，据说这样可理想地将共聚单体均匀分布在该共聚物中。

但上述马来酰亚胺基共聚物和不饱和二羧酸酐基共聚物包含未反应的不饱和二羧酸酐基单体或未反应的马来酰亚胺基单体等，且这些未反应的单体非常难以去除。

在未反应单体如不饱和二羧酸酐基单体、马来酰亚胺基单体或类似物大量留在树脂中的情况下，造成树脂在模塑时被着色的问题。此外，问题在于，未反应单体在模塑制品的表面上蒸发和散发形成银纹，这有损于模塑制品的外观。问题还在于，未反应单体的蒸发组分沉积到模具上并作为污物污染模塑制品，损害了模塑制品的外观。尽管一般进行一个事先去除挥发性组分如水的操作，即，将树脂在模塑之前进行初步干燥，但该操作非常难以去除未反应单体。

因此，降低未反应单体在树脂中的含量对模塑工作是十分重要的。

本发明的一个目的是得到一种具有低含量的未反应单体如马来酰亚胺基单体、不饱和二羧酸酐基单体和类似物，具有优异的耐热性、透明度、机械强度和模塑性，不易热降解，在模塑过程中较少着色和变质，且在模塑之后外观优异的马来酰亚胺基和/或不饱和二羧酸酐基共聚物；以及一种包含该共聚物的热塑性树脂组合物。

本发明的基本内容如下：

(1) 一种包含马来酰亚胺基单体单元和/或不饱和二羧酸酐基单体单元作为构成组分的共聚物，其中所述共聚物包含 200ppm 或更低的未反应马来酰亚胺基单体和/或不饱和二羧酸酐基单体、以及 0.1-3000ppm 的非所述共聚物构成组分的化合物与所述马来酰亚胺基单体和/或所述不饱和二羧酸酐基单体的加合物；

(2) 一种热塑性树脂组合物，包含以下的构成组分：(A) 20-90 重量份的马来酰亚胺基共聚物，其中包含 (a) 15-65% 重量的马来酰亚胺基单体单元和 (b) 85-35% 重量的至少一种选自芳族乙烯基基单体和其它乙烯基基单体的单体单元 (单体单元 (a) 和 (b) 的总量为 100% 重量)，(B) 80-10 重量份的接枝聚合物，通过将选自芳族乙烯基基单体和其它

乙烯基单体的至少一种单体在橡胶状聚合物的存在下聚合得到，和 (C) 0-100 重量份的其它热塑性树脂，其中所述热塑性树脂组合物包含 10ppm 或更低的未反应马来酰亚胺基单体、总挥发分量为 0.5% 重量或更低的非所述马来酰亚胺基单体的挥发性组分、以及 0.1-3000ppm 的非所述马来酰亚胺基共聚物构成组分的化合物与所述马来酰亚胺基单体的加合物；

(3) 一种生产包含马来酰亚胺基单体单元和/或不饱和二羧酸酐基单体作为单元构成组分的共聚物的方法，包括：将非所述共聚物构成组分的化合物在聚合包含马来酰亚胺基单体和/或不饱和二羧酸酐基单体的单体混合物之前、之中或之后加入，或加入通过聚合反应得到的包含所述单体单元作为构成组分的共聚物中；和

(4) 一种生产热塑性树脂组合物的方法，包括：将包含马来酰亚胺基单体、芳族乙烯基单体和/或其它乙烯基单体的单体混合物聚合形成一种包含这些单体单元作为构成组分的马来酰亚胺基共聚物，然后向所得马来酰亚胺基共聚物中加入非所述马来酰亚胺基共聚物构成组分的化合物、所述接枝共聚物、和可有可无的其它热塑性树脂。

作为可用于生产本发明马来酰亚胺基共聚物的马来酰亚胺基单体，可以提及马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-正丙基马来酰亚胺、N-异丙基马来酰亚胺、N-叔丁基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-甲苯基马来酰亚胺、N-二甲苯基马来酰亚胺、N-萘基马来酰亚胺和类似物。

在这些马来酰亚胺基单体中，优选的是 N-环己基马来酰亚胺和 N-苯基马来酰亚胺，特别优选 N-苯基马来酰亚胺。这些马来酰亚胺基单体可单独或两种或多种结合使用。

作为可用于生产本发明不饱和二羧酸酐基共聚物的不饱和二羧酸酐基单体，可以提及马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、和类似物，其中优选马来酸酐。

马来酰亚胺基单体单元在本发明马来酰亚胺基共聚物中的含量优选为 15-65% 重量。如果马来酰亚胺基单体单元的含量低于 15% 重

量，作为本发明目的之一的组合物耐热性往往下降。如果马来酰亚胺基单体单元的含量超过 65% 重量，该组合物的流动性往往变差且不能在模塑时得到任何模塑产品，或所形成的树脂太脆导致模塑制品在由模具脱模时破裂。

在本发明的不饱和二羧酸酐基共聚物中，不饱和二羧酸酐基单体单元的含量优选为 5-50% 重量，更优选 10-40% 重量。如果不饱和二羧酸酐基单体单元的含量低于 5% 重量，作为本发明目的之一的组合物耐热性往往下降。如果不饱和二羧酸酐基单体单元的含量超过 50% 重量，该组合物的流动性往往变差且不能在模塑时得到任何模塑产品，或所形成的树脂太脆导致模塑制品在由模具脱模时破裂。

可用于本发明的芳族乙烯基基单体包括，例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯如对-甲基苯乙烯和类似物、卤化苯乙烯如对-氯苯乙烯和类似物、对-叔丁基苯乙烯、二甲基苯乙烯、乙烯基萘和类似物，其中优选苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。这些芳族乙烯基基单体可单独或两种或多种结合使用。

作为可用于本发明的所述可聚合的其它乙烯基基单体，可以提及乙烯基氰化物基单体、不饱和羧酸酯基单体和乙烯基羧酸基单体等。作为所述乙烯基氰化物基单体，可以使用丙烯腈、甲基丙烯腈、亚乙烯基氰化物 and 类似物，其中丙烯腈适用作耐热性 ABS 树脂的起始原料。作为所述不饱和羧酸酯基单体，可以提及例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸三氯乙酯、甲基丙烯酸环己酯、和类似物，其中甲基丙烯酸甲酯是优选的。这些不饱和羧酸酯基单体可单独或两种或多种结合使用。作为所述乙烯基羧酸基单体，可以提及丙烯酸、甲基丙烯酸和类似物，其中甲基丙烯酸是优选的。这些其它的乙烯基基单体可单独或两种或多种结合使用。

在本发明的马来酰亚胺基共聚物中，芳族乙烯基基单体单元和可共

聚的其它乙烯基基单体单元的总含量优选为 85-35% 重量，更优选 80-50% 重量。在本发明的不饱和二羧酸酐基共聚物中，上述单体单元的总含量优选为 95-50% 重量，更优选 90-60% 重量。

在本发明的马来酰亚胺基共聚物中，未反应马来酰亚胺基单体的含量优选为 200ppm 或更低，更优选 50ppm 或更低，特别优选 30ppm 或更低；且非马来酰亚胺基单体的总挥发性组分的含量优选为 0.5% 重量或更低，更优选 0.3% 重量或更低。非所述共聚物构成组分的化合物与所述马来酰亚胺基单体的加合物的含量优选为 0.1-3000ppm，更优选 0.1-1000ppm。

在本发明的不饱和二羧酸酐基共聚物中，未反应不饱和二羧酸酐基单体的含量优选为 200ppm 或更低，更优选 150ppm 或更低；非不饱和二羧酸酐基单体的总挥发性组分的含量优选为 0.5% 重量或更低；且非所述共聚物构成组分的化合物与所述不饱和二羧酸酐基单体的加合物的含量优选为 0.1-3000ppm。

如果未反应马来酰亚胺基单体的含量超过 50ppm，或如果未反应不饱和二羧酸酐基单体的含量超过 200ppm，该共聚物容易被着色且透明性变差，而且在制造时会出现各种问题，如热着色、渗出、马来酰亚胺基单体或未反应二羧酸酐基单体的飞雾。作为该共聚物中的非马来酰亚胺基单体和/或不饱和二羧酸酐基单体的总挥发性组分，可以提及构成组分的单体、有机溶剂、以及视需要使用的聚合反应引发剂和链转移剂的残余物。如果这些挥发性组分的总量超过 0.5% 重量，该共聚物的耐热性往往变差且在模塑时出现银纹。如果马来酰亚胺基单体和/或不饱和二羧酸酐基单体与非所述共聚物构成组分的化合物的加合物的含量超过 3000ppm，作为本发明目的之一的组合物耐热性往往变差。

在包含马来酰亚胺基共聚物、接枝共聚物和其它的热塑性树脂的本发明热塑性树脂组合物中，未反应马来酰亚胺基单体的含量优选为 10ppm 或更低，更优选 5ppm 或更低；非马来酰亚胺基单体的总挥发性组分的含量优选为 0.5% 重量或更低，更优选 0.3% 重量或更低；且非

马来酰亚胺基共聚物构成组分的化合物与马来酰亚胺基单体的加合物的含量优选为 0.1-3000ppm, 更优选 0.1-1000ppm; 以上都基于热塑性树脂组合物。

本发明的热塑性树脂组合物包含马来酰亚胺基共聚物、接枝共聚物和其它的热塑性树脂, 它们的量分别优选为 20-90 重量份、80-10 重量份和 0-100 重量份, 更优选分别为 30-80 重量份、70-20 重量份和 0-70 重量份, 特别优选分别为 30-80 重量份、70-20 重量份和 3-70 重量份。

如果未反应马来酰亚胺基单体在本发明热塑性树脂组合物中的含量超过 10ppm, 该热塑性树脂组合物容易着色, 而且会出现各种问题, 如模塑时的热着色、渗出、马来酰亚胺基单体的飞雾。在所述热塑性树脂组合物中, 非马来酰亚胺基单体的总挥发性组分包括源自马来酰亚胺基共聚物的挥发性组分、源自接枝共聚物的挥发性组分、和水等。如果非马来酰亚胺基单体的总挥发性组分的总量超过 0.5% 重量, 该热塑性树脂组合物的耐热性往往下降并在模塑时出现银纹。如果非所述马来酰亚胺基共聚物构成组分的化合物与所述马来酰亚胺基单体的加合物的含量超过 3000ppm, 作为本发明目的之一的组合物耐热性往往变差。

用于本发明热塑性树脂组合物的马来酰亚胺基共聚物可以是本发明的上述马来酰亚胺基共聚物。

用于本发明热塑性树脂组合物的接枝共聚物可通过将至少一种选自芳族乙烯基基单体和其它乙烯基基单体的单体在橡胶状聚合物的存在下进行聚合, 然后将所述芳族乙烯基基单体和/或所述其它乙烯基基单体接枝聚合到所述橡胶状聚合物上。作为所述芳族乙烯基基单体和/或所述其它乙烯基基单体, 可以提及与上述本发明马来酰亚胺基共聚物构成组分相同的芳族乙烯基基单体和可共聚的其它乙烯基基单体。本文所用的芳族乙烯基基单体和所述其它乙烯基基单体可以与本发明马来酰亚胺基共聚物的所述构成组分相同或不同, 为此优选使用丙烯腈、苯乙烯、丙烯酸丁酯和类似物。

作为所述橡胶状聚合物，可以使用以下物质，但它们并非限定性的：橡胶状聚合物胶乳，通过将二烯基聚合物，如通过聚合丁二烯和/或苯乙烯得到的丁二烯-苯乙烯共聚物的胶乳与通过聚合甲基丙烯酸和/或丙烯酸正丁酯而得到的含酸基共聚物或类似物进行混合而得到；聚丁二烯和丙烯酸丁酯橡胶或类似物的复合橡胶胶乳，所述丙烯酸丁酯橡胶通过将丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸烯丙基酯和/或二甲基丙烯酸1,3-丁二醇酯或类似物加成到上述橡胶状聚合物胶乳上并聚合丙烯酸酯组分而得到；聚有机硅氧烷胶乳，通过将有机硅氧烷如八甲基环四硅氧烷或类似物与 γ -甲基丙烯酰氧基丙基-二甲氧基甲基硅烷或类似物进行混合而得到；有机硅氧烷和丙烯酸丁酯橡胶或类似物的复合橡胶胶乳，所述丙烯酸丁酯橡胶通过将丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸烯丙基酯和/或二甲基丙烯酸1,3-丁二醇酯或类似物加成到所述有机硅氧烷胶乳上并聚合丙烯酸酯组分而得到；等。

作为可包含在本发明热塑性树脂组合物中的所述“其它热塑性树脂”，可以提及通过聚合乙烯基单体如丙烯腈和/或苯乙烯和类似物而得到的乙烯基聚合物，但它们不是限定性的。

作为一种生产本发明马来酰亚胺基和/或不饱和二羧酸酐基共聚物的方法，可以采用一般已知的聚合反应工艺，而且该工艺可通过在聚合反应之前、之中或之后，或在聚合反应之后的任何生产工艺步骤时，如干燥、脱挥发份、成型、造粒、加入其它树脂、稳定剂等时，加入非所述马来酰亚胺基和/或不饱和二羧酸酐基共聚物构成组分的化合物来进行。优选在完成间歇体系中溶液聚合反应之后或在利用脱挥发份挤出机去除挥发性组分时加入非马来酰亚胺基和/或不饱和二羧酸酐基共聚物构成组分的化合物，特别优选在连续溶液聚合反应体系中利用脱挥发份挤出机去除未反应单体、溶剂、等时加入所述化合物。

类似上述，作为一种生产包含马来酰亚胺基共聚物、接枝共聚物和其它热塑性树脂的本发明热塑性树脂组合物方法，可以提及一种在生产马来酰亚胺基共聚物时加入非所述马来酰亚胺基共聚物构成组分的化合物的方法、一种在熔体捏合马来酰亚胺基共聚物、接枝共聚物

和其它热塑性树脂之前和之中加入非所述马来酰亚胺基共聚物构成组分的化合物的方法、等。

包含在本发明热塑性树脂组合物中的接枝共聚物可按照一般已知的聚合反应工艺来生产。在生产所述接枝共聚物时，可以与 80-20 重量份芳族乙烯基单体和/或其它乙烯基单体一起使用 20-80 重量份的橡胶状聚合物作为固体组分。

要加入所述组合物中的非马来酰亚胺基共聚物和/或不饱和二羧酸酐基共聚物构成组分的化合物优选为共轭二烯基化合物或能够反应形成共轭二烯基化合物的化合物。作为所述共轭二烯基化合物，可以提及 1,3-丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、环戊二烯、1,3-环己烯、呋喃、蒽和类似物。作为所述能够反应形成共轭二烯基化合物的化合物，可以提及双环戊二烯和类似物。在上述化合物中，双环戊二烯是特别优选的。这些化合物作为与马来酰亚胺基单体和/或不饱和二羧酸酐基单体的加合物形式加入本发明马来酰亚胺基和/或不饱和二羧酸酐基共聚物中，其量优选为 0.1-3000ppm，更优选 0.1-1000ppm。

根据需要，可以在生产本发明共聚物时加入聚合反应引发剂、链转移剂、热稳定剂和类似物。作为可用于生产本发明共聚物的聚合反应引发剂，可以提及一般已知的有机过氧化物和偶氮化合物。所述有机过氧化物包括酮过氧化物、过氧缩酮、氢过氧化物、二烷基过氧化物、二酰基过氧化物、过氧酯、过氧二碳酸酯和类似物。作为可根据需要在生产本发明共聚物时使用的链转移剂，可以提及硫醇、萘烯油、 α -甲基苯乙烯二聚体和类似物。作为可根据需要在生产本发明共聚物时使用的添加剂如热稳定剂，可以使用一般已知的那些，但阻碍聚合反应或造成问题如着色的那些添加剂是非所需的。

在生产本发明热塑性树脂组合物时，可根据需要加入染料、颜料、稳定剂、增强材料、填料、阻燃剂、润滑剂、抗静电剂、去光剂和类似物。

以下本发明通过实施例进行更详细描述。本发明不以任何方式受限于这些实施例。

在以下实施例中，术语“份数”是指重量份且术语“%”是指%重量。测量步骤描述如下。

(1)通过元素分析来确定共聚物的单体组成比率。

(2)通过气相色谱来测定共聚物中的残余单体的量。挥发性组分的总量计算为通过气相色谱确定的残余单体量和通过Karl Fischer法确定的水量的总和。共轭二烯基化合物加合物的含量通过气相色谱来测定。

(3)共聚物的比浓粘度这样确定：将0.2克样品共聚物溶解在100毫升N,N-二甲基甲酰胺中，然后在25℃下利用Ubbelohde粘度计进行测定。

(4)黄色指数(YI)这样确定：在260℃的机筒温度下，利用1盎司注塑机，将样品共聚物成型为3毫米厚的板状测试片，然后按照ASTM D-1925测定其YI。Vicat软化温度是按照ASTM D-1525(4.9N)，在测试测试片上测定的。悬臂梁冲击强度按照ASTM D256来测定。熔体流速按照JIS K7210，在220℃下，在98N的条件下来测定，前提是测定每10分钟的流量并以克数来表示。

(5)模头(模具)的污染这样评估：在350℃下，利用1盎司注塑机，将共聚物或热塑性树脂组合物重复模塑100次，然后视觉检查该模头的污染状态。

参考实施例1：二烯基聚合物的合成

向配有搅拌器的耐压反应器中，加入95份丁二烯、5份苯乙烯、0.2份叔十二烷基硫醇、0.6份油酸钠、1.4份脱氢松香酸钾、0.3份过硫酸钾、0.2份无水硫酸钠和145份去离子水，然后在70℃下搅拌反应10小时至完成聚合反应，这样得到一种作为丁二烯-苯乙烯共聚物的二烯基聚合物的胶乳。

参考实施例2：作为颗粒增长剂的含酸基共聚物1的合成

向配有搅拌器的反应器中，装入15份甲基丙烯酸、85份丙烯酸正丁酯、0.5份叔丁基过氧化氢、0.003份硫酸亚铁、0.009份乙二胺四乙酸二钠、1.8份乙酸钾、3.6份二辛基磺基琥珀酸钠和145份去离子

水，然后在 63℃ 下聚合反应 4 小时，得到一种作为颗粒增长剂的含酸基共聚物 1 的胶乳。

参考实施例 3: 作为颗粒增长剂的含酸基共聚物 2 的合成

向配有搅拌器的反应器中，装入 25 份甲基丙烯酸、75 份丙烯酸正丁酯、0.4 份枯基过氧化氢、0.001 份硫酸亚铁、0.003 份乙二胺四乙酸二钠、2 份乙酸钾、1 份二辛基磺基琥珀酸钠、0.3 份 Rongalit C 和 200 份去离子水，然后在 70℃ 下聚合反应 4 小时，得到一种作为颗粒增长剂的含酸基共聚物 2 的胶乳。

参考实施例 4: 含有可聚合的乙烯基官能团的聚有机硅氧烷的制备
100 份硅氧烷混合物通过将 98 份八甲基环四硅氧烷和 2 份 γ -甲基丙烯酰氧基丙基-二甲氧基甲基硅烷进行混合而制成。向其中加入 0.67 份十二烷基磺酸钠在 300 份去离子水中的溶液并利用匀混器在 10000rpm 下搅拌所得混合物 2 分钟，然后将该混合物在 30MPa 的压力下一次性通过一个匀化器，得到有机硅氧烷的稳定初混胶乳。

另外，将 10 份十二烷基磺酸和 90 份去离子水倒入配有试剂加料器、冷却器、夹套加热器和搅拌设备的反应器中，制备出十二烷基磺酸的 10% 水溶液。

在将所得水溶液保持在 85℃ 高温的同时，将初混有机硅氧烷胶乳在 4 小时内滴加到其中，将所得混合物在上述相同温度下保持 1 小时，然后冷却。然后，用氢氧化钠的水溶液中和该反应混合物。

胶乳中的聚有机硅氧烷的重均粒径为 0.05 μm 。

参考实施例 5: 接枝共聚物 (B-1) 的制备

向 60 份 (以固体组分的重量来表示) 的在参考实施例 1 中得到的二烯基聚合物胶乳中，加入 1.3 份 (以固体组分的重量来表示) 的在参考实施例 2 中得到的作为颗粒增长剂的含酸基共聚物 1 胶乳。低速搅拌该混合物 30 分钟之后，加入 0.09 份 (以固体组分的重量来表示) 的 1% 氢氧化钠水溶液，然后将所得混合物再低速搅拌 30 分钟。这样得到一种橡胶状聚合物的胶乳，其中颗粒聚集成 0.3 μm 的平均粒径。

向 60 份 (以固体组分的重量来表示) 的以上得到的橡胶状聚合物胶

乳中，加入 0.45 份葡萄糖、0.005 份七水合硫酸亚铁和 0.01 份焦磷酸钠，然后将该混合物加热至 65℃。在 140 分钟内向其中滴加 13 份丙烯腈、27 份苯乙烯、0.3 份叔十二烷基硫醇和 0.2 份枯基过氧化氢，同时进行聚合反应。滴加完成时，加入 0.05 份枯基过氧化氢，30 分钟之后，另外加入与以上相同量的枯基过氧化氢。将所得混合物在该状态下保持 30 分钟，然后冷却。

将如此所得胶乳投入两倍胶乳量的事先已加热至 65℃ 的 0.4% 硫酸水溶液中，然后将所得混合物加热至 90℃ 以凝聚该胶乳。用水重复洗涤该凝聚胶乳并脱水之后，将该凝聚胶乳最终干燥，得到一种不透明的白色粉状接枝共聚物 (B-1)。

参考实施例 6: 接枝共聚物 (B-2) 的制备

向 45 份 (以固体组分的重量来表示) 的在参考实施例 1 中得到的二烯基聚合物胶乳中，加入 0.8 份 (以固体组分的重量来表示) 的在参考实施例 2 中得到的作为颗粒增长剂的含酸基共聚物 1 胶乳，然后将该混合物低速搅拌 30 分钟。然后，向其中加入 0.09 份 (以固体组分的重量来表示) 的 1% 氢氧化钠水溶液，然后将所得混合物再低速搅拌 30 分钟。这样得到一种橡胶状聚合物胶乳，其中颗粒聚集成 0.3 μm 的平均粒径。

向 45 份 (以固体组分的重量来表示) 的以上得到的橡胶状聚合物胶乳中，加入 0.35 份葡萄糖、0.005 份七水合硫酸亚铁和 0.01 份焦磷酸钠，然后将该混合物加热至 65℃。在 50 分钟内向其中滴加 16 份丙烯腈、39 份苯乙烯、0.3 份叔十二烷基硫醇和 0.3 份枯基过氧化氢，同时进行聚合反应。然后，将所得混合物在该状态下保持 30 分钟，然后冷却。

将如此所得胶乳投入两倍胶乳量的事先已加热至 65℃ 的 0.4% 硫酸水溶液中，然后通过加热至 90℃ 而凝聚。用水重复洗涤该凝聚胶乳并脱水之后，将该凝聚物质最终干燥，得到一种不透明的白色粉状接枝共聚物 (B-2)。

参考实施例 7: 接枝共聚物 (B-3) 的制备

在搅拌 100 份(以固体组分的重量来表示)的在参考实施例 1 中得到的二烯基聚合物胶乳的同时,向其中加入 2 份(以固体组分的重量来表示)的在参考实施例 3 中得到的作为颗粒增长剂的含酸基共聚物 2 胶乳。将所得混合物再搅拌 30 分钟,得到颗粒增长的二烯基橡胶胶乳。颗粒增长操作之后,该聚合物的平均粒径为 $0.38\mu\text{m}$ 。

随后,向配有试剂加料器、冷凝器、夹套加热器和搅拌设备的反应器中,装入 10 份(以固体组分的重量来表示)的以上得到的二烯基橡胶胶乳、0.2 份 N-月桂酰基肌氨酸钠和 150 份去离子水的混合物、以及 40 份丙烯酸丁酯、0.3 份甲基丙烯酸烯丙基酯、0.1 份二甲基丙烯酸 1,3-丁二醇酯和 0.14 份枯基过氧化氢。

在将反应器的温度降至 60°C 之后,加入通过将 0.4 份 Rongalit 溶解在 10 份蒸馏水中而制成的水溶液,然后将 6.3 份丙烯腈、18.7 份苯乙烯和 0.23 份枯基过氧化氢的液体混合物在 2 小时内滴入反应器中以进行聚合反应。滴加之后,将所得混合物在 60°C 下保持该状态 1 小时。然后,加入通过将 0.0002 份硫酸亚铁、0.0006 份乙二胺四乙酸二钠和 0.23 份 Rongalit 溶解在 10 份蒸馏水中而制成的水溶液,然后将 6.3 份丙烯腈、18.7 份苯乙烯和 0.23 份枯基过氧化氢的液体混合物在 2 小时内滴入反应器中以进行聚合反应。滴加之后,将所得混合物在 60°C 下保持 1 小时,然后冷却该混合物。这样得到一种接枝共聚物的胶乳,其中将丙烯腈/苯乙烯接枝聚合到由颗粒增长聚丁二烯和丙烯酸丁酯橡胶组成的复合橡胶上。

在如此所得的胶乳中,平均粒径为 $0.39\mu\text{m}$ 。

随后,将如此所得胶乳在搅拌下投入三倍总胶乳量的事先已加热至 90°C 的 0.15% 硫酸水溶液中以凝聚该聚合物。然后,将沉积物质分离、洗涤并干燥,得到接枝共聚物(B-3)。

参考实施例 8: 接枝共聚物(B-4)的制备

将 53.3 份在参考实施例 4 中制备的聚有机硅氧烷胶乳和 0.3 份 N-月桂酰基肌氨酸钠装入配有试剂加料器、冷凝器、夹套加热器和搅拌设备的反应器,然后向其中加入并混合 258.5 份蒸馏水。随后,加入

25 份丙烯酸丁酯、0.3 份甲基丙烯酸烯丙基酯、0.1 份二甲基丙烯酸 1,3-丁二醇酯和 0.14 份枯基过氧化氢的混合物。

通过通入氮气流将反应器的内部气氛替换成氮气，然后将烧瓶的内部温度升至 60℃。当内部温度达到 60℃ 时，加入通过将 0.0001 份硫酸亚铁、0.0003 份乙二胺四乙酸二钠和 0.24 份 Rongalit 溶解在 10 份蒸馏水中而制成的水溶液，开始聚合反应。由于丙烯酸酯组分的聚合反应，液体温度升至 78℃。将该反应混合物在该状态下保持 1 小时并完成丙烯酸酯组分的聚合反应，得到一种由聚有机硅氧烷和丙烯酸丁酯橡胶组成的复合橡胶的胶乳。

在将反应器的温度降至 60℃ 之后，加入通过将 0.4 份 Rongalit 溶解在 10 份蒸馏水中而制成的水溶液，然后将由 12.9 份丙烯腈、38.8 份苯乙烯和 0.23 份枯基过氧化氢组成的液体混合物在 2 小时内滴入反应器中以进行聚合反应。滴加之后，将所得混合物在 60℃ 下保持该状态 1 小时。然后，加入通过将 0.0002 份硫酸亚铁、0.0006 份乙二胺四乙酸二钠和 0.23 份 Rongalit 溶解在 10 份蒸馏水中而制成的水溶液，然后滴加 7.4 份丙烯腈、22.2 份苯乙烯和 0.13 份枯基过氧化氢的液体混合物以进行聚合反应。滴加之后，将所得混合物在 60℃ 下保持该状态 1 小时，然后冷却。这样得到一种接枝共聚物的胶乳，其中将丙烯腈/苯乙烯接枝聚合到由颗粒增长聚有机硅氧烷和丙烯酸丁酯橡胶组成的复合橡胶上。

该胶乳中接枝共聚物的平均粒径为 0.13μm。另一方面，在 60℃ 的温度下搅拌通过将硫酸铝溶解在水中而得到的浓度为 7.5% 的 150 份水溶液。将 100 份的以上得到的接枝共聚物胶乳慢慢滴加到该搅拌的硫酸铝溶液中以凝聚该胶乳。将沉积物质分离、洗涤并干燥，得到接枝共聚物 (B-4)。

参考实施例 9: 乙烯基基共聚物 (C-1) 的制备

使用 25 份丙烯腈、75 份苯乙烯、0.2 份偶氮二异丁腈和 0.5 份叔十二烷基硫醇进行悬浮聚合反应，得到乙烯基基共聚物 (C-1)。

参考实施例 10: 乙烯基基共聚物 (C-2) 的制备



使用 30 份丙烯腈、70 份苯乙烯、0.1 份偶氮二异丁腈和 0.4 份叔十二烷基硫醇进行悬浮聚合反应，得到乙烯基共聚物(C-2)。

实施例 1: 马来酰亚胺基共聚物(A-1)

用氮气替换配有搅拌器的 20 升容积聚合反应器的内部气氛之后，将以下物质连续加料到该反应器中：

N-苯基马来酰亚胺	25 份
苯乙烯	25 份
丙烯腈	20 份
甲乙酮	25 份
1, 1'-偶氮二(环己-1-腈)	0.01 份
叔十二烷基硫醇	0.05 份

在保持反应器内部温度恒定的同时，利用位于反应器底部的齿轮泵连续取出聚合反应液体混合物，以使平均停留时间为 2 小时。随后将已取出的聚合反应液体混合物在保持于 150℃ 的热交换器中停留约 20 分钟。然后，将该混合物加入机筒温度为 230℃ 的双排气型双螺杆挤出机并脱挥发份，同时将第一排气口保持在大气压并将第二排气口保持在 2.67kPa 的较低绝对压力下，而且同时将 0.38 份双环戊二烯刚好在第二排气口之前加料。利用造粒机将由挤出机出料的线材造粒，得到马来酰亚胺基共聚物(A-1)。如此得到的该共聚物的性能在表 1 中给出。

实施例 2

使用 0.12 份双环戊二烯，按照实施例 1 的相同方式制备出马来酰亚胺基共聚物。如此得到的该共聚物的性能在表 1 中给出。

实施例 3

使用 0.07 份双环戊二烯，按照实施例 1 的相同方式制备出马来酰亚胺基共聚物。如此得到的该共聚物的性能在表 1 中给出。

对比例 1: 马来酰亚胺基共聚物(A-2)

按照实施例 1 的相同方式制备出马来酰亚胺基共聚物(A-2)，只是利用排气式双螺杆挤出机将已形成的共聚物挤出并造粒而没有加入双

环戊二烯。如此得到的该共聚物的性能在表 1 中给出。

实施例 4

使用 0.6 份叔十二烷基硫醇，按照实施例 1 的相同方式制备出马来酰亚胺基共聚物，只是在将 0.39 份双环戊二烯刚好在双螺杆挤出机第二排气口之前加入的同时进行挤出和造粒。如此得到的该共聚物的性能在表 1 中给出。

对比例 2

按照实施例 4 的相同方式制备出马来酰亚胺基共聚物，只是利用排气式双螺杆挤出机将聚合物挤出并造粒而没有加入双环戊二烯。如此得到的该共聚物的性能在表 1 中给出。

实施例 5

在 250℃ 的机筒温度下，在 2.67kPa 绝对压力下保持排气部件的同时，在向 100 份马来酰亚胺基共聚物中加入 0.05 份双环戊二烯的同时，利用排气式双螺杆挤出机将对比例 1 中得到的马来酰亚胺基共聚物挤出并造粒。如此得到的该共聚物的性能在表 1 中给出。

对比例 3

按照实施例 5 的相同方式制备出马来酰亚胺基共聚物，只是利用排气式双螺杆挤出机将聚合物挤出并造粒而没有加入双环戊二烯。如此得到的该共聚物的性能在表 1 中给出。

实施例 6

在 250℃ 的机筒温度下，在排气部件处于 2.67kPa 的绝对压力条件下，利用排气式双螺杆挤出机将 70 份在实施例 1 中得到的马来酰亚胺基共聚物 (A-1) 和 30 份在参考实施例 5 中得到的接枝共聚物 (B-1) 的混合物进行挤出和造粒。如此得到的热塑性树脂组合物的性能在表 2 中给出。

实施例 7

在向 70 份在对比例 1 中得到的马来酰亚胺基共聚物 (A-2) 和 30 份在参考实施例 5 中得到的接枝共聚物 (B-1) 的混合物中加入 0.05 份双环戊二烯的同时，将所得混合物在 250℃ 的机筒温度下利用排气式双

螺杆挤出机进行挤出和造粒，并保持在排气部件 2.67kPa 绝对压力的条件下。如此得到的热塑性树脂组合物的性能在表 2 中给出。

对比例 4

按照实施例 7 的相同方式，制备出粒料而没有加入双环戊二烯。如此得到的热塑性树脂组合物的性能在表 2 中给出。

实施例 8

在向 70 份在对比例 1 中得到的马来酰亚胺基共聚物 (A-2) 和 30 份在参考实施例 7 中得到的接枝共聚物 (B-3) 的混合物中加入 0.1 份双环戊二烯的同时，将所得混合物在 250℃ 的机筒温度下利用排气式双螺杆挤出机进行挤出和造粒，并保持在排气部件 2.67kPa 绝对压力的条件下。如此得到的热塑性树脂组合物的性能在表 2 中给出。

对比例 5

按照实施例 8 的相同方式，制备出粒料而没有加入双环戊二烯。如此得到的热塑性树脂组合物的性能在表 2 中给出。

实施例 9

在向 45 份在对比例 1 中得到的马来酰亚胺基共聚物 (A-2)、40 份在参考实施例 8 中得到的接枝共聚物 (B-4)、和 15 份在参考实施例 9 中得到的乙烯基基共聚物 (C-1) 的混合物中加入 0.1 份双环戊二烯的同时，将所得混合物在 250℃ 的机筒温度下和排气部件 2.67kPa 绝对压力的条件下利用排气式双螺杆挤出机进行挤出和造粒。如此得到的热塑性树脂组合物的性能在表 2 中给出。

对比例 6

按照实施例 9 的相同方式，制备出粒料而没有加入双环戊二烯。如此得到的热塑性树脂组合物的性能在表 2 中给出。

实施例 10

在向 55 份在对比例 1 中得到的马来酰亚胺基共聚物 (A-2)、40 份在参考实施例 6 中得到的接枝共聚物 (B-2)、和 5 份在参考实施例 10 中得到的乙烯基基共聚物 (C-2) 的混合物中加入 0.05 份双环戊二烯和 0.2 份氧化镁的同时，将所得混合物在 250℃ 的机筒温度下和排气部件

3kPa 绝对压力的条件下利用排气式双螺杆挤出机进行挤出和造粒。在本说明书给出的所有实施例中，该实施例的模头污染程度最低。

对比例 7

按照实施例 10 的相同方式，制备出粒料而没有加入双环戊二烯。如此得到的热塑性树脂组合物的性能在表 2 中给出。

实施例 11

使用 85 份甲基丙烯酸甲酯、9 份 α -甲基苯乙烯和 6 份马来酸酐进行本体聚合反应，得到一种包含 0.12 份未反应马来酸酐的不饱和二羧酸酐基共聚物。然后，将 0.4 份双环戊二烯加入 100 份以上得到的共聚物，然后将所得混合物在 260℃ 的机筒温度下和排气部件 2.67kPa 绝对压力的条件下利用排气式双螺杆挤出机进行挤出和造粒。这样得到一种不饱和二羧酸酐基共聚物。如此所得共聚物的性能在表 3 中给出。

对比例 8

按照实施例 7 的相同方式，将聚合物造粒而不加入双环戊二烯，制备出一种不饱和二羧酸酐基共聚物。如此所得共聚物的性能在表 3 中给出。

在以上实施例和对比例可以看出，本发明可得到具有明显较低未反应马来酰亚胺基单体和/或不饱和二羧酸酐基单体含量的共聚物和热塑性树脂组合物，而且比起由已有技术共聚物得到的模塑制品，其模塑制品外观优异。

表 1

	共聚物的组成			残余未反应单体的量		共轭二烯基化合物的加合物 (ppm)	比浓粘度 (dl/g)	YI	维卡软化温度 (°C)	模头污染 (目测)
	PMI (%)	ST (%)	AN (%)	PMI (ppm)	其它 (%)					
实施例 1	25	55	20	20	0.28	770	0.68	19	146	○
实施例 2	25	55	20	20	0.29	750	0.68	19	146	○
实施例 3	25	55	20	10	0.29	750	0.68	19	146	○
实施例 4	25	55	20	30	0.28	1,100	0.34	25	145	△
实施例 5	25	55	20	20	0.27	660	0.68	25	145	○
对比例 1	25	55	20	580	0.27	0	0.68	22	146	×
对比例 2	25	55	20	840	0.29	0	0.34	29	146	× ×
对比例 3	25	55	20	500	0.25	0	0.68	27	145	×

PMI: N-苯基马来酰亚胺 ST: 苯乙烯 AN: 丙烯腈

模头污染:

○ 目测观察不到任何污染

△ 目测观察到部分污染

×

×× 目测观察到明显污染。

表 2

	树脂的组成			残余未反应单体的量		共轭二烯基化合物的加合物 (ppm)	悬臂梁冲击强度 (J/m)	熔体流速 (克/10分钟)	Rockwell 硬度	维卡软化温度 (°C)	模头污染 (目测)
	马来酰亚胺基共聚物 (份数)	接枝共聚物 (份数)	其它热塑性树脂 (份数)	PMI (ppm)	其它 (%)						
实施例 6	(A-1)70	(B-1)30		10	0.21	350	100	1.7	110	130	○
实施例 7	(A-2)70	(B-1)30		5	0.23	80	110	1.5	110	131	○
实施例 8	(A-2)70	(B-3)30		10	0.27	110	80	2.3	114	132	○
实施例 9	(A-2)45	(B-4)40	(C-1)15	5	0.29	190	100	3.7	102	119	○
实施例 10	(A-2)55	(B-2)40	(C-2)5	5	0.26	80	120	3.2	105	122	○
对比例 4	(A-2)70	(B-1)30		50	0.22	0	100	1.6	110	130	△
对比例 5	(A-2)70	(B-3)30		90	0.28	0	70	2.6	112	130	×
对比例 6	(A-2)45	(B-4)40	(C-1)15	140	0.27	0	100	3.8	102	119	×
对比例 7	(A-2)55	(B-2)40	(C-2)5	40	0.24	0	120	3.1	105	123	△

PMI: N-苯基马来酰亚胺

模头污染:

○ 视觉观察不到任何污染

△ 视觉观察到部分污染

×

×× 视觉观察到明显污染。

表 3

	共聚物的组成			残余未反应单体的量		共轭二烯基化合物的加合物 (ppm)	比浓粘度 (dl/g)	YI	维卡软化温度 (°C)	模头污染 (目测)
	MAH (%)	MS (%)	MMA (%)	MAH (ppm)	其它 (%)					
实施例 11	6	9	85	140	0.25	1,800	0.53	8	128	△
对比例 8	6	9	85	1,200	0.24	0	0.53	10	128	x x

MAH: 马来酸酐 MS: α -甲基苯乙烯 MMA: 甲基丙烯酸甲酯

模头污染:

○ 目测观察不到任何污染

△ 目测观察到部分污染

x 目测观察到污染

xx 目测观察到明显污染。

按照本发明的马来酰亚胺基共聚物、不饱和二羧酸酐基共聚物和包含这些共聚物的热塑性树脂组合物具有优异的模塑性和模塑制品外观，因此可用作各种领域，如电子或电气仪器、汽车等中的模塑制品。