

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F279/04

C08F287/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97113114.7

[43] 授权公告日 2003 年 5 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1109698C

[22] 申请日 1997.5.20 [21] 申请号 97113114.7

[30] 优先权

[32] 1996.5.21 [33] IT [31] 001016A/1996

[71] 专利权人 恩尼彻姆公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 D·普里逊 A·G·罗希

R·诺西 N·维奇尼

[56] 参考文献

CN1047508A 1990.12.05 C08F2/02

EP0096447A2 1983.12.21 C08F279/02

US4417030A 1983.11.22 C08F279/04

US5240993A 1983.08.31 C08F255/06

审查员 李 娟

[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 王 杰

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物树脂
的制备方法

[57] 摘要

ABS 树脂的制备方法, 其中包括: a) 制备由溶于含有苯乙烯和丙烯腈的单体混合物中的 5-B 型双嵌段线型橡胶组成的溶液, b) 向步骤(a)的溶液中加入至少一种具有平均体积直径大于 1.5 μm 且被包含在聚合母体中的橡胶颗粒的预成型 ABS 树脂; c) 将该预成型 ABS 溶于步骤(a)的溶液中; d) 连续地将如此得到的溶液导入 ABS 树脂的聚合反应器中; e) 使最终溶液发生聚合反应以便制备具有多态形状的 ABS 树脂。

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

1. 聚合母体中含有多态分布橡胶颗粒的 ABS 树脂的制备方法，其中包括：

- a) 制备由溶于含有苯乙烯和丙烯腈的单体混合物中的苯乙烯-丁二烯型双嵌段线型橡胶组成的溶液，
- b) 向步骤(a)的溶液中加入至少一种具有平均体积直径大于 $1.5\mu\text{m}$ 且被包含在聚合母体中的橡胶颗粒的预成型 ABS 树脂；
- c) 将该预成型 ABS 溶于步骤(a)的溶液中；
- d) 连续地将如此得到的溶液导入 ABS 树脂的聚合反应器中；
- e) 使最终溶液发生聚合反应以便制备具有多态形状的 ABS 树脂。

2. 按照权利要求 1 的方法，其中采用苯乙烯-丁二烯型双嵌段线型橡胶，其中苯乙烯代表由平均分子量 (M_w) 为 5000 - 50000 的苯乙烯单体得到的非弹性聚合嵌段，丁二烯代表由平均分子量 (M_w) 为 2000 - 250000 的丁二烯得到的弹性聚合嵌段。

3. 按照权利要求 2 的方法，其中苯乙烯嵌段量相对于苯乙烯-丁二烯橡胶的总量为 5 - 15% (重)。

4. 按照上述权利要求中任一项的方法，其中预成型 ABS 以形成 0.5 - 15% (重) 目的产物的数量被加入。

5. 按照权利要求 1 的方法，其中通过在连续相中或借助本体悬浮聚合法获得预成型的 ABS 树脂，其特征在于在 $220^\circ\text{C}/10\text{kg}$ (ASTM D 1238)下测定的橡胶相含量不少于 20% (重)，熔体流动指数不小于 5g/10 分，在 12.7mm 试样 (ASTM D 256) 上的抗冲击强度不小于 80J/m。

6. 可以通过权利要求 1 的方法得到的具有被含于聚合母体中的橡胶颗粒多态分布的 ABS 树脂。

丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物 树脂的制备方法

技术领域

本发明涉及丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物（ABS树脂）的制备方法。

更具体地，本发明涉及制备其中被包含在聚合物母体中的橡胶颗粒呈多态分布的ABS聚合物的连续法与本体溶液法。

更具体地，本发明还涉及具有优异的物理机械特征如抗冲击强度、弹性模量、屈服点与极限拉伸强度和高光泽度的ABS树脂。

背景技术

用橡胶，尤其是二烯橡胶补强的乙烯基芳族共聚物是市场上熟知的并且在文献中得到广泛描述的聚合物。这类共聚物的具体实例有如含分散于聚合物母体之中的橡胶颗粒例如聚丁二烯的通常被称作ABS树脂的苯乙烯/丙烯腈共聚物。

这些共聚物可以按照连续或间歇聚合、乳液聚合、本体聚合、溶液聚合或本体/悬浮组合聚合等不同方法制成。

本体-溶液聚合与连续聚合属于已知方法并且被描述在例如，US2694692、3243481与3658946以及欧洲公开专利申请400479之中。该方法包括将橡胶材料溶于乙烯基芳香单体或单体混合物之中、加入游离基聚合引发剂以及视需要而定的惰性稀释剂、随后使所形成的溶液发生聚合反应。一旦聚合反应开始进行，单体混合物中的橡胶材料溶液便分离成两相，其中一相包括处在单体与溶剂混合物中的橡胶溶液，该相开始时呈连续相，第二个相包括处在单体与溶剂的混合物中的所形成的共聚物的溶液，保持分散的液滴形式。

第二相的聚合反应总体情况，转化率与数量随着第一相的相应指标的降低而上升。一旦第二相的体积等于第一相时，就会发生相变，这通常被称作相转换。发生相转换时，聚合物溶液中形成橡胶溶液滴。这些橡胶溶

液滴反过来又包裹了目前已成为聚合连续相的小液滴。在此方法期间，同样会在聚合物链的一部分上发生橡胶的接枝。

该聚合反应通常分数个步骤进行。在被称作预聚合的第一步骤中，单体或单体混合物中的橡胶溶液发生聚合反应直至达到能够发生相转换的转化率为止。随后继续进行聚合反应直至达到所需的转化率为止。

本体-溶液聚合法能够生产其中橡胶以颗粒形式分布于聚合母体之中的其物理机械性能和高光泽度之间形成良好的综合效果（平衡）的乙烯基芳族共聚物。然而，至少在 ABS 共聚物的情况下，无法获得以乳液合成法得到的产物具备的典型数值。

业已进行并且已被描述于文献中的许多尝试力图改进 ABS 的物理机械特性与光泽度之间的平衡关系。例如，人们试图选择橡胶，使用低粘度橡胶或橡胶块（经向或支化），如 US 4421895、4587294 与 4639494 或欧洲专利申请公开 277687 所述。其它尝试导致其中橡胶颗粒呈双态分布的 ABS 树脂产生。

欧洲专利申请公开 412801 描述了一种以本体-溶液聚合和连续聚合法制备双态分布橡胶（HIPS 与 ABS）颗粒补强的共聚物的方法。按照该方法，分别在两个栓流型平行反应器中以 10-50% 的初始单体转化率制备二种预聚物。

第一预聚物含有 0.05-1.5 μm 的橡胶颗粒，第二预聚物含有 0.7-10 μm 的橡胶颗粒。这两种预聚物分别连续地由不同的反应器中提取得到，以适当比例混合之后在串联的二个或更多个反应器中聚合直至达到所需的转化率（65-80%）为止。随后通过脱挥发分作用脱除溶剂与未转化的单体。

两种预聚物物流之间的比例必须使得来自第一预聚物的橡胶颗粒占目的产物中橡胶含量的 50-95%（重）。如此得到的聚合物的机械性能与光泽性之间达成的平衡优于在单组分挤出机中通过机械混合得到的产物。

该方法特别有利于制备具有高回弹性和光泽的抗震性聚苯乙烯，由于未得到显著的回弹性值，所以不甚有利于制备 ABS 树脂。此外，对于后者而言，未得到作为其重要评价参数的光泽值。

尤其是对于涉及 ABS 树脂的生产方法而言,上述方法的另一不足之处在于在传统的设备设计中必须加入至少一个额外的聚合反应器。同样有必要在两种预聚物的混合阶段对形成物的形状进行过程控制。任何出现在该设备此部分中的可能的生产性不正常操作都会无法弥补地破坏产品质量。

发明内容

申请人业已发现具有双态或多态结构和具光泽与机械性能之间形成良好平衡的 ABS 树脂的新型制备方法,该方法克服了先有技术的不足之处。

因此,本发明涉及聚合母体中含有多态分布橡胶颗粒的 ABS 树脂的制备方法,其中包括:

a)制备由溶于含有苯乙烯和丙烯腈的单体混合物中的 S-B 型双嵌段线型橡胶组成的溶液,

b)向步骤(a)的溶液中加入至少一种具有平均体积直径 (D_w) 大于 $1.5\mu\text{m}$ 且被包含在聚合母体中的橡胶颗粒的预成型 ABS 树脂;

c)将该预成型 ABS 溶于步骤(a)的溶液中;

d)连续地将如此得到的溶液导入 ABS 树脂的聚合反应器中;

e)使最终溶液发生聚合反应以便制备具有多态形状的 ABS 树脂。

本发明方法可以借助常规的 ABS 树脂本体-溶液法和连续法聚合设备进行,该设备包括 2 个或多个串联的栓流反应器和一个或多个脱挥发器。这类设备与相关的生产方法被描述于 US 2694692, 3243481 和 3658946 或欧洲专利申请公开 400479。

按照本发明的方法,为了制备步骤(a)的溶液,采用 S-B 型双嵌段线型橡胶,其中 S 代表由平均分子量 (M_w) 为 5000 - 50000 的乙烯基芳族单体如苯乙烯得到的非弹性聚合嵌段, B 代表由平均分子量 (M_w) 为 2000 - 250000 的共轭二烯如丁二烯得到的弹性聚合嵌段。在这些橡胶中, S 嵌段的数量相对于 S-B 橡胶总量为 5 - 15% (重)。

用于本发明方法的 S-B 橡胶的特征在于在 ABS 树脂的本体-溶液制备方法中给出具有平均体积直径为 $0.1 \sim 1.5\mu\text{m}$ 的橡胶颗粒的共聚物。

借助常规技术通过将该双嵌段橡胶于室温下或不高于 100°C 的温度下溶于单体混合物中来制备步骤(a)的溶液。与 ABS 树脂的聚合方法对应的橡

胶数量占溶液总重的 5-30%，以 10-20% 为佳。

用作双嵌段橡胶的溶剂的单体混合物含有苯乙烯和丙烯腈。其中丙烯腈为与 5-40% (重)，以 15-35% 为佳，相应地，苯乙烯为 95-55% (重)，以 85-65% 为佳。视具体情况而定，多达 50% (重) 的苯乙烯可以被另一乙烯基芳族单体如 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、氯苯乙烯或其它烯属不饱和单体如马来酞部分地取代。多达 50% (重) 的丙烯腈还可以被另一丙烯酸单体如选自其中烷基含 1-8 个碳原子的丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯的单体部分地取代。

溶剂可以含选自在聚合温度下保持液态的芳烃的附加稀释剂。其实例为甲苯、乙苯、二甲苯或其混合物、另外，可以使用非极性化合物如一种或多种上述芳烃与极性化合物的混合物作为溶剂。极性组分是指由碳与氢组成的分子中含有一个或多个杂原子如氧或氮的有机化合物。该衍生物优选为脂族并且在聚合温度下饱和和呈液态的物质，其特征在于当其分子不对称时其偶极矩数值大于 3×10^{-30} cm。其中还包括对称分子如二噁烷。极性组分的实例为环己酮、甲乙酮、二乙酮、乙腈、丙腈、丁腈、乙酸乙酯、乙酸丁酯、四氢呋喃、二噁烷等。以乙腈和丙腈为佳。溶剂混合物中极性组分的含量在 1-99% 之间变化，以 5-50% (重) 为佳。

按照本发明，将至少一种其特征在于其中被含在聚合母体中的橡胶颗粒的平均体积直径大于 $1.5\mu\text{m}$ 例如 $3-15\mu\text{m}$ 的预成形 ABS 树脂加入处在单体混合物中的双嵌段橡胶溶液中。预成形的 ABS 树脂以能够形成 0.5-1.5% (重) 目的产物的数量被加入。

优选通过在连续相中或借助本体悬浮聚合法获得预成型的 ABS 树脂，其特征在于在 $220^\circ\text{C}/10\text{kg}$ (ASTM D 1238) 下测定的橡胶相含量不少于 20% (重)，熔体流动指数不小于 5g/10 分，在 $12.7\mu\text{m}$ 试样 (ASTM D 256) 上的抗冲击强度不小于 80J/m。这些产物同样可以由市场上得到，例如申请人的 SINKRAL 系列 X2000。

即使本发明的具有多态分布橡胶颗粒的 ABS 也可以借助用于生产交换抗震性交联聚合物的任何一种常规技术如本体聚合、溶液聚合与本体-悬浮聚合来生产，但是当聚合反应以连续法和本体-溶液法进行时，其优

点更为明显。

按照该聚合技术,橡胶与预成型 ABS 树脂在可能的溶剂存在下被溶于单体中。溶剂的存在量相对于单体、橡胶与预成型 ABS 的总量为 0~100% (重), 所得到的溶液在引发剂存在下进行聚合反应。

该聚合反应通常在串联的两个或多个直立的管状栓流搅拌反应器中进行。优选长度/直径比大于 2 且以 3-10 为佳的直立管式反应器。

每一反应器均被保持在高于被加入组分发生挥发的压力之下。该压力通常为 $0.5 \times 10^5 - 5 \times 10^5 \text{Pa}$ (0.5-5 巴), 温度为 70-170℃。

在第一反应器出口处聚合反应的单体转化率优选地为 20~60% (重), 以 25~50% 为佳, 在后续反应器中聚合反应以进行完全为佳。

当转化率达到所需数值 (65-95%) 时, 在减压与高温 (200-260℃) 下脱除溶剂与未转化单体, 所得到的聚合物被挤压通过模头, 被冷却并且被切割成所需大小的颗粒。被减压脱除的气体产物被凝结并且视需要而定被循环至第一反应器或用于溶解橡胶与 ABS 的设备之中。

橡胶与预成形 ABS 树脂在单体/溶剂混合物中的溶解过程可以在单一混合器或二个彼此独立的混合器中进行, 对于后一种情况来说, 在温度不高于 100℃ 的第一混合器中加入苯乙烯、溶剂、橡胶与预成形的 ABS 树脂, 在未被加热的第二反应器中加入聚合引发剂、丙烯腈以及可能的一附加等分量溶剂。

所用的引发剂为通常用于苯乙烯聚合反应的种类如有机过氧化物自由基引发剂。其实例有过氧化苯甲酰、过辛酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、过氧化二叔丁基、1,1'-二叔丁基过氧环己烷等。这些引发剂相对于单体的加入量为 0.005~0.5% (重)。

本发明方法制备的 ABS 含有具有直径双态分布的橡胶颗粒。在此分布中, 借助透射式电子显微镜的常见技术可以发现平均体积直径为 0.1-1.5 μm 的第一粒群和平均体积直径为 1.5-12 μm 的第二粒群。这些颗粒具有典型的蜂窝状形态, 其中吸留着被接枝与未被接枝共聚物。

本发明的具有双态结构的 ABS 在高光泽与物理机械性能如室温或 0℃ 以下抗冲击强度、断裂伸长、屈服点以及断裂负载, 拉伸模量之间达成良

好的平衡。由于这些特性，本发明的 ABS 适用于所有典型的由乳液聚合法得到的 ABS 的高质量应用场合。

具体实施方式

为了更好地理解与实施本发明，下面给出描述性和非限制性实施例。在实施例中，下列方法用于确定所获得的共聚物的特征。

机械性能

按照 ASTM D 256 于 23℃ 在厚为 3.2mm 和 12.7mm 的试样上进行伊佐德缺口回弹试验；按照 ASTM D638 测定断裂伸长和拉伸模量。

热性能

于油中按照 ISO 306 测定 5kg 的维卡软化温度。

流变性能

于 220℃ 和 10kg 按照 ASTM D 1238 测定熔体流动指数 (MFI)。

光学性质

在 10cm × 10cm × 3mm 的试样上的 60° 入射角按照 ASTM D523 - 8φ 测定光泽度。用被保持在 35℃、具有表面糙度因子为 0.02 的光滑表面的模具于 215℃ 注塑试样。在与注料点相对的试样侧面的 3.5cm 处进行测定。

实施例 1 (参考)

将组成如下的混合物注入 CFSTR 型体积为 1 升的混合器反应器中：

53.5 重量份苯乙烯

17.8 重量份丙烯腈

20.0 重量份乙苯

0.10 重量份酚类防老剂 (IRGANOX 1076)

0.02 重量份过氧化引发剂 (1,1'-二叔丁基过氧-3,3,5-三甲基环己烷)

0.05 重量份链转移剂 (叔十二烷基硫醇)

8.70 重量份其中聚苯乙烯含量等于 10% (重)、聚丁二烯含量等于 90% (重) 的聚苯乙烯/聚丁二烯线型二嵌段共聚物; 采用聚丁二烯作为标准系统 (Mark-Houwink 常数 $K = 3.9 \times 10^{-4}$, $a = 0.713$) 通过凝胶渗透色谱 (GPC) 测得的重均分子量为 120000, 采用聚苯乙烯作为标准系统 (Mark-Houwink 常数 $K = 1.5 \times 10^{-4}$, $a = 0.7$) 通过 GPC 测得的聚苯乙烯嵌段的重均分子量约为 20,000。

将所得到的混合物于 99℃ 和 0.65kg/h 的流速下加入体积为 2 升、长/径比为 7.4 的第一个直立管状栓流反应器顶部。

该反应器被分为 2 个反应区, 分别得到恒温调节以便按照下列温度值保持反应混合物: 第 1 区域: 99℃, 第 2 区域: 104℃。

该反应器配备有由 20 个以 100 转/分旋转的水平臂组成的搅拌器, 反应器的压力为 4×10^5 Pa (4 巴)。

反应混合物在第一反应器的第一区中的停留时间约为 85 分钟, 总停留时间约为 2.8 小时。

将 0.06 重量份正十二烷基硫醇加入被连续地由反应器排出的并且固含量约为 33% (重) 的反应混合物中, 随后将其加入与第一反应器相同的第二直立管式反应器, 进行恒温调节以便按照下列温度要求保持反应混合物:

第 1 区: 125℃, 第 2 区: 160℃。

第 2 反应器中反应混合物的停留时间约为 2.8 小时。

当转化率约为 85% (重) 时, 第二反应器出口处反应物料中固含量约为 70% (重)。

随后在预热器中将反应物料加热至 250℃ 并且在 40mmHg 真空度下于蒸发器中对溶剂与未转化的单体进行去挥发分处理。

由蒸发器排出的 ABS 中的挥发性产物总含量约为 0.3% (重), 其特性如表 1 所示。

实施例 2

重复实施例 1, 不同的是二嵌段共聚物的用量为 7.75 重量份而不是 8.7

份, 苯乙烯为 51.6 重量份而不是 53.5 份, 丙烯腈是 17.2 重量份而不是 17.8 份。此外, 加入 3.45 重量份以商品名 SINKRAL X2002M 出售的预成形 ABS 共聚物。

链转移剂 (叔十二烷基硫醇) 的重量由 0.05 份减至 0.04 份。目的产物的重量比为:

$$\frac{\text{小颗粒橡胶} \quad 95.1}{\text{大颗粒橡胶} \quad 4.9} = \frac{\quad}{\quad}$$

如此得到的产物的特征如表 1 所示

实施例 3

重复实施例 1, 不同的是二嵌段共聚物的用量为 7.25 重量份而不是 8.7 份, 苯乙烯为 50.6 重量份而不是 53.5 份, 丙烯腈是 16.9 重量份而不是 17.8 份。此外, 加入 5.25 重量份以商品名 SINKRAL X2002M 出售的预成形 ABS 共聚物。

链转移剂 (叔十二烷基硫醇) 的重量由 0.05 份减至 0.035 份。目的产物的重量比为:

$$\frac{\text{小颗粒橡胶} \quad 92.3}{\text{大颗粒橡胶} \quad 7.7} = \frac{\quad}{\quad}$$

如此得到的产物的特征如表 1 所示

实施例 4

重复实施例 1, 不同的是二嵌段共聚物的用量为 5.35 重量份而不是 8.7 份, 苯乙烯为 46.8 重量份而不是 53.5 份, 丙烯腈是 15.6 重量份而不是 17.8 份。此外, 加入 12.25 重量份以商品名 SINKRAL X2002M 出售的预成形 ABS 共聚物。

链转移剂 (叔十二烷基硫醇) 的重量由 0.05 份减至 0.025 份。目的产物的重量比为:

小颗粒橡胶 79.2

大颗粒橡胶 20.8

如此得到的产物的特征如表 1 所示

表 1

实施例	1	2	3	4
熔体流动指数 g/10 分	8.5	9.2	9.5	10.0
维卡点℃	103	103	103	103
拉伸特性				
断裂伸长 %	8.0	13.0	15.0	20.0
弹性模量 N/mm ²	2600	2500	2550	2500
伊佐德回弹性				
1/8", 23℃ J/m	70	190	180	140
1/2", 23℃ J/m	105	230	210	175
光泽度 (60℃) %	95	90	90	80
体积直径 (*)				
小颗粒μ	0.26	0.26	0.27	0.3
大颗粒μ	-	6.0	6.0	6.0

(*)借助于由 TEM (透射式电子显微镜) 得到的薄层照相确定橡胶颗粒的平均体积直径。

实施例 5 和 6 (对比)

通过在 230℃ 下于贝克 - 帕金型双螺杆挤出机中熔融共混实施例 1 的材料与 SINKRAL X2002M 树脂来重复实施例 2 和 3。同时被加入该混合物的还有一定量申请人提供的 SAN 类树脂 (苯乙烯 - 丙烯腈 KOSTIL B25/5) 以便控制颗粒分布的数量比。

目的产物的重量比:

小颗粒橡胶

分别为 95/5 和 92/8.

大颗粒橡胶

如此得到的产物的特性如表 2 所示。

表 2

实施例	5	6
熔体流动指数 g/10 分	9.5	10.5
维卡点℃	103	103
拉伸特性		
断裂伸长%	18.0	25.0
弹性模量 N/mm ²	2500	2500
伊佐德回弹性		
1/8", 23℃ J/m	160	155
1/2", 23℃ J/m	200	175
光泽度 (60℃) %	88	85
体积直径 (*)		
小颗粒μ	0.26	0.26
大颗粒μ	5.6	5.6

(*) 通过借助于 TEM (透射式电子显微镜) 进行薄层照相确定的橡胶颗粒的平均体积直径。

表 3 表明被加入挤出机的混合物的组成。

表 3

实施例	5	6
实施例 1 的 ABS %	90	85
SINKRAL X2000M %	5	7.5
KOSTLL B25/5 %	5	7.5