



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107686624 B

(45) 授权公告日 2021. 04. 23

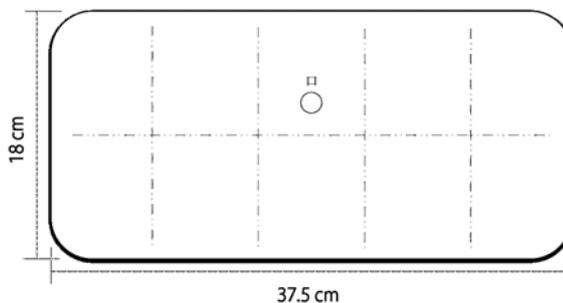
(21) 申请号 201611141793.4  
 (22) 申请日 2016.12.12  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 107686624 A  
 (43) 申请公布日 2018.02.13  
 (30) 优先权数据  
 10-2016-0099344 2016.08.04 KR  
 (73) 专利权人 现代自动车株式会社  
 地址 韩国首尔  
 专利权人 起亚自动车株式会社  
 (72) 发明人 李汉琪 金大植 金鹤洙 崔璋铉  
 姜玫成  
 (74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限  
 责任公司 11240  
 代理人 陈鹏 李静

(51) Int. Cl.  
 C08L 51/00 (2006.01)  
 C08L 25/16 (2006.01)  
 C08K 3/34 (2006.01)  
 (56) 对比文件  
 KR 20150069888 A, 2015.06.24  
 KR 20150072114 A, 2015.06.29  
 JP 2004161933 A, 2004.06.10  
 CN 105579520 A, 2016.05.11  
 审查员 陈琳

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称  
 低光泽ASA类树脂组合物及成型品

(57) 摘要  
 一种低光泽ASA类树脂组合物及成型品, 耐候性以及耐热性优异, 更加详细地, 低光泽ASA类树脂组合物是在大口径以及超大口径的ASA接枝共聚物中以一定的组成比例混合一般的SAN共聚物、耐热SAN共聚物、交联的芳香族乙烯基化合物-氰化乙烯基化合物共聚物、无定形无机物而成。本发明的低光泽ASA类树脂组合物的耐冲击性、耐热性、流动性、耐候性以及低光泽特性优异, 尤其是明显减少注塑成型品整个表面上的光泽偏差, 适用于均匀表现光泽特性的高档成型品的制造。



1. 一种丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯类树脂组合物,其特征在于,包含:

(a) 将平均粒径为 $3,500\sim 4,000\text{\AA}$ 的丙烯酸酯类橡胶作为核包含并且丙烯酸酯类橡胶核的含量为30~80重量%的ASA接枝共聚物30~40重量%;

(b) 将平均粒径为 $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ 的丙烯酸酯类橡胶作为核包含并且丙烯酸酯类橡胶核的含量为30~80重量%的ASA接枝共聚物3~10重量%;

(c) 苯乙烯-丙烯腈类二元共聚物20~40重量%;

(d) 耐热SAN共聚物20~30重量%,其中,所述(d)的耐热SAN共聚物是由苯乙烯单体和乙烯基氰类单体以及选自 $\alpha$ -甲基苯乙烯单体以及苯基马来酰亚胺单体中的一种或者两种共聚的三元共聚物或者四元共聚物;

(e) 交联的芳香族乙烯基化合物-氰化乙烯基化合物共聚物1~5重量%;以及

(f) 无定形无机物0.1~2重量%。

2. 根据权利要求1所述的丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯类树脂组合物,其特征在于,

所述(a)的ASA接枝共聚物或者所述(b)的ASA接枝共聚物是通过乳化聚合法制造的共聚物,以丙烯酸酯类橡胶作为核并在核表面接枝聚合乙烯基类单体而形成壳。

3. 根据权利要求1或2所述的丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯类树脂组合物,其特征在于,

所述(c)的苯乙烯-丙烯腈类二元共聚物是由芳香族乙烯基类单体50~90重量%和氰化乙烯基类单体10~50重量%进行共聚的二元共聚物。

4. 根据权利要求1或2所述的丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯类树脂组合物,其特征在于,

所述(d)的耐热SAN共聚物是选自苯乙烯单体5~10重量%、乙烯基氰类单体15~25重量%、 $\alpha$ -甲基苯乙烯单体40~50重量%以及苯基马来酰亚胺单体15~25重量%进行共聚的四元共聚物。

5. 根据权利要求1或2所述的丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯类树脂组合物,其特征在于,

所述(e)的交联的芳香族乙烯基化合物-氰化乙烯基化合物共聚物的交联度是30~70重量%。

6. 根据权利要求1或2所述的丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯类树脂组合物,其特征在于,

所述(f)的无定形无机物的平均粒径为 $1\sim 10\mu\text{m}$ ,并且所述(f)的无定形无机物选自碳酸钙、蜡石、滑石、云母、生石灰和海泡石中的至少一种。

7. 根据权利要求1或2所述的丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯类树脂组合物,其特征在于,

所述丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯类树脂组合物还包含润滑剂以及抗氧化剂。

8. 根据权利要求1或2所述的丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯类树脂组合物,其特征在于,

所述(d)的耐热SAN共聚物的重量平均分子量( $M_w$ )在80,000~120,000范围内。

9. 根据权利要求1或2所述的丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯类树脂组合物,其特征在于,

所述(e)的交联的芳香族乙烯基化合物-氰化乙烯基化合物共聚物的整体交联度是在40~65重量%。

10. 一种成型品,对权利要求1至9中任一项所述的丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯类树脂组合物进行注塑成型而制造。

## 低光泽ASA类树脂组合物及成型品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及耐候性以及耐热性优异的低光泽丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(下面,称为ASA)类树脂组合物及成型品。

### 背景技术

[0002] 通常,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(下面,称为ABS)树脂耐冲击性显著以及加工性优异,因此可应用于汽车、电气电子、办公设备、家电产品、玩具类、文具类等各种用途,得到广泛使用。但是,ABS树脂具有脆性、即由于作为抗冲击增强剂使用的聚丁橡胶的双键容易被氧气、紫外线、光以及热量氧化而导致降低树脂外形的颜色变化以及外观质量,因此,作为外装材料使用时受到很大限制,用作内装材料时,由于变色,也无法满足消费者的要求水平。

[0003] 相反,ASA树脂采用丙烯橡胶来代替丁二烯,从而能够改善ABS树脂的最大缺陷、即耐候性以及耐化学性。ASA树脂具有即使长期使用于室外或者暴露在化学物质中,其产品物性以及成品的外观的变化很少的优点。另外,ASA树脂还具有可以省略用于改善耐候性以及耐化学性的涂装工序的优点。

[0004] 最近,随着家电产品、汽车内饰等的高档化,关注着未涂装且低光泽的能够体现出柔性质感的质感树脂,而不是冰凉的人工光泽材料。最近,随着家电产品、汽车内饰等的高档化,在汽车领域,也因为室内空气质量的控制以及环境问题,逐渐省略涂覆或涂装工序,直接使用低光泽树脂。

[0005] 作为用于制造低光泽树脂的方法,公知有如下方法。

[0006] 第一种方法,通过增大树脂表面的平滑度而使入射的光线发散的散射,实现低光效果的方法。具体有制造成平均粒径在 $1\mu\text{m}$ 以上的超大径橡胶颗粒后使用的方法,但是,仅根据这样制造出的树脂,也许可以缩小成型品整个表面上的光泽偏差,但是,还是存在低光泽效果不完善,耐热性不高的问题。

[0007] 另一种方法是对模具进行浮雕处理,在成型物表面形成凹凸,从而在注塑产品的表面实现低光效果的方法。然而,虽然这样制造出的产品的低光效果非常显著,但是,针对每种产品形状需要准备单独的模具,在不解决低光泽树脂本身的光泽不均问题的情况下,存在局部光泽变高的问题。随着适用低光泽树脂的成型品的尺寸逐渐增大,出现了成型时光泽不均匀地高表现的问题。为了解决这一问题,通过调整注塑成形条件以及模具开口位置等的模具解析来逐渐解决,但是其效果是有限的。

[0008] 因此,需要研发出耐候性、耐热性以及低光泽特性同时优异,而且在成型品的整个表面积能够均匀地表现出低光泽特性的新型低光泽热塑性原材料。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献0001:韩国注册专利公报10-1056314号、“耐冲击性以及耐热性优异的低光泽热塑性树脂组合物”

[0012] 专利文献0002:韩国注册专利公报10-1240322号、“耐候性优异的低光泽热塑性树脂组合物”

### 发明内容

[0013] 本发明的目的在于提供一种新型的热塑性树脂组合物,其耐候性、耐热性以及低光泽特性优异,并且能够缩小注塑产品表面上不均匀地出现的光泽偏差。

[0014] 具体地说,本发明的目的在于提供一种热塑性丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(ASA)树脂组合物,其耐热性优异,并且成型物整个表面的光泽偏差较少。

[0015] 本发明的上述目的以及其他目的都可以通过下面详细说明书的本发明实现。

[0016] 解决技术问题的手段

[0017] 为了解决上述技术问题,本发明提供一种丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(ASA)类树脂组合物,其包含:

[0018] (a) 将平均粒径为 $3,000\sim 5,000\text{\AA}$ 的丙烯酸酯类橡胶作为核包含的ASA接枝共聚物 $10\sim 40$ 重量%;

[0019] (b) 将平均粒径为 $0.5\sim 1.5\mu\text{m}$ 的丙烯酸酯类橡胶作为核包含的ASA接枝共聚物 $1\sim 20$ 重量%;

[0020] (c) 苯乙烯-丙烯腈类共聚物(SAN共聚物) $20\sim 60$ 重量%;

[0021] (d) 苯乙烯-丙烯腈类共聚物(耐热SAN共聚物) $10\sim 40$ 重量%;

[0022] (e) 交联的芳香族乙烯基化合物-氰化乙烯基化合物共聚物 $1\sim 10$ 重量%;以及

[0023] (f) 无定形无机物 $0.1\sim 5$ 重量%。

[0024] 另外,本发明提供一种成型品,对上述丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯类树脂组合物进行注塑成型而制造。

[0025] 发明效果

[0026] 本发明的ASA类树脂组合的耐冲击、耐热性以及耐候性优异,并且光泽度低,均匀地表现出低光泽特性,适用于能够展现出高档氛围的无涂装成型品原材料。

[0027] 尤其是,本发明的ASA类树脂组合物适用于汽车内饰部件的原材料。

### 附图说明

[0028] 图1是用于评价局部光泽偏差的模具的俯视图。

### 具体实施方式

[0029] 下面,具体说明上述的本发明。

[0030] 本发明的低光泽ASA类树脂组合物在平均粒径范围互不相同的ASA接枝共聚物中包含SAN共聚物、耐热SAN共聚物、交联的芳香族乙烯基化合物-氰化乙烯基化合物共聚物以及无定形无机物,从而具有耐冲击性、耐热性、流动性、耐候性以及低光泽特性优异,而且缩小在注塑成型品表面上出现的光泽偏差的效果。

[0031] 下面,具体说明构成本发明的低光泽ASA类树脂组合物的各组成成分。

[0032] (a) 大口径ASA接枝共聚物

[0033] 本发明中使用的大口径ASA接枝共聚物以丙烯酸酯类橡胶为核,在上述核表面接

枝聚合乙烯基类单体而形成壳(shell)的核-壳结构的物质。具体地,ASA接枝共聚物具有构成核的丙烯酸酯类橡胶30~80重量%和构成壳的乙烯基类接枝共聚物20~70重量%的含量比例。关于上述ASA接枝共聚物的聚合方法,可以采用本领域公知的通常的方法,例如可以采用乳化聚合、悬浮聚合等,优选的是采用乳化聚合法。乳化聚合法更加有利于增大构成核的丙烯酸酯类橡胶的平均粒径。

[0034] 构成上述大口径ASA接枝共聚物的核的丙烯酸酯类橡胶可通过交联聚合丙烯酸酯单体来制造。上述丙烯酸酯单体是碳原子数1至10的烷基基团被取代的丙烯酸类或者甲基丙烯酸类化合物,具体地可以单独使用选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯等的一种或者混合两种以上使用,但是并不限于这些。作为上述丙烯酸酯单体,优选使用丙烯酸丁酯。

[0035] 在本发明中,用于构成大口径ASA接枝共聚物的核的丙烯酸酯类橡胶的平均粒径在3,000~5,000Å范围较好,优选的是限定为3,500~4,000Å范围,从而能够获得改善冲击强度等物性的效果。具体地,如果构成大口径ASA接枝共聚物的丙烯酸酯类橡胶的平均粒径低于3,000Å,则降低耐冲击性,树脂表面的平滑度增加,入射的光线被反射时被发散的程度降低,有可能光泽上升。相反,如果丙烯酸酯类橡胶的平均粒径超过5,000Å,虽然可以提高耐冲击性,但是与超大口径ASA接枝树脂的粒径差异小,不容易实现光泽调节。

[0036] 上述大口径ASA接枝共聚物的壳可通过将芳香族乙烯基类化合物和氰化乙烯基类化合物接枝共聚来形成。在构成上述ASA接枝共聚物的壳时,可以按照芳香族乙烯基化合物60~80重量%和氰化乙烯基类化合物20~40重量%的含量比例进行共聚。上述的芳香族乙烯基类化合物可以单独使用选自苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、 $p$ -甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等的一种或者混合两种以上使用,但是并不限于这些。上述氰化乙烯基类化合物可以包括丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈等,可以单独使用或者混合两种以上使用。

[0037] 本发明的低光泽ASA类树脂组合中可以包括10~40重量%范围的上述大口径ASA接枝共聚物。优选的是,包含30~40重量%范围的大口径ASA接枝共聚物时,有利于维持耐冲击性、流动性、低光特性的平衡。

[0038] (b) 超大口径ASA接枝共聚物

[0039] 本发明中使用的超大口径ASA接枝共聚物是以丙烯酸酯类橡胶为核,乙烯基类单体接枝聚合在上述核表面,从而形成壳(shell)的核-壳结构的物质。具体地,ASA接枝共聚物具有构成核的丙烯酸酯类橡胶30~80重量%和构成壳的乙烯基类接枝共聚物20~70重量%的含量比例。上述ASA接枝共聚物的聚合方法可以采用本领域公知的通常的方法,例如可以采用乳化聚合、悬浮聚合等,优选的是采用乳化聚合法。尤其是,采用乳化聚合法更加有利于制造超大口径丙烯酸酯类橡胶。

[0040] 构成上述超大口径ASA接枝共聚物的核的丙烯酸酯类橡胶和构成壳的乙烯基类接枝共聚物的种类以及含量比例与在上述大口径ASA接枝共聚物中的说明相同。

[0041] 在本发明中,为了制造超大口径ASA接枝共聚物,丙烯酸酯类橡胶的平均粒径在0.5~1.5 $\mu\text{m}$ 范围较好,优选的是限制在0.5~1.0 $\mu\text{m}$ 范围,从而降低冲击强度以及树脂表面

的平滑度,获得期望的低光泽特性的效果。具体地,如果构成超大口径ASA接枝共聚物的丙烯酸酯类橡胶的平均粒径低于 $0.5\mu\text{m}$ ,则有可能难以实现树脂组合物的低光泽特性。相反,丙烯酸酯类橡胶的平均粒径越大,可以增加低光泽特性以及降低成型品表面上的光泽偏差的效果,但是难以通过通常的聚合方法来制造平均粒径超过 $1.5\mu\text{m}$ 的丙烯酸酯类橡胶。在本发明中,利用乳化聚合法,能够制造出平均粒径最高达到 $1.5\mu\text{m}$ 的丙烯酸酯类橡胶。

[0042] 本发明的低光泽ASA类树脂组合物可以包含1~20重量%范围的上述超大口径ASA接枝共聚物。优选的是包含超大口径ASA接枝共聚物3~10重量%范围,有利于维持耐冲击性、流动性、低光特性的平衡。

[0043] (c) SAN共聚物

[0044] 本发明的SAN共聚物是由芳香族乙烯基类单体50~90重量%和氰化乙烯基类单体10~50重量%构成的二元共聚物,重量平均分子量(Mw)在100,000~200,000范围。上述SAN共聚物可通过通常的聚合方法、即块状聚合、溶液聚合、乳化聚合、悬浮聚合等方法制造。上述芳香族乙烯基类单体可以单独使用选自苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、*p*-甲基苯乙烯(Para-Methyl Styrene)、乙基苯乙烯、丙基苯乙烯、丁基苯乙烯等的一种或者混合两种以上使用,但是并不限于这些。作为上述芳香族乙烯基类单体,优选采用苯乙烯。作为上述氰化乙烯基类单体可以单独使用选自丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈等的一种或者混合两种以上使用,但是并不限于这些。作为上述氰化乙烯基类单体,优选采用丙烯腈。

[0045] 本发明的低光泽ASA类树脂组合物可以包含上述SAN共聚物20~60重量%范围。优选的是包含SAN共聚物20~40重量%范围,有利于维持耐冲击性、流动性的平衡。

[0046] (d) 耐热SAN共聚物

[0047] 作为本发明的耐热SAN共聚物,使用在苯乙烯单体和乙烯基氰类单体包含选自 $\alpha$ -甲基苯乙烯单体以及苯基马来酰亚胺单体的一种或者两种后进行共聚的三元共聚物或者四元共聚物。可以使用上述耐热SAN共聚物的重量平均分子量(Mw)在80,000~120,000范围的。为了具备汽车内外饰用品所要求的耐热性,优选使用苯乙烯单体、乙烯基氰类单体、 $\alpha$ -甲基苯乙烯单体以及苯基马来酰亚胺单体进行共聚的四元共聚物。更加优选的是,作为耐热SAN共聚物,使用苯乙烯单体5~10重量%、乙烯基氰类单体15~25重量%、 $\alpha$ -甲基苯乙烯单体40~50重量%以及苯基马来酰亚胺单体15~25重量%进行共聚的四元共聚物。可参照公知的聚合方法“韩国注册专利10-0922700号、10-0915114号”来制造上述三元共聚物或者四元共聚物。

[0048] 本发明的低光泽ASA类树脂组合物中可包含上述耐热SAN共聚物10~40重量%范围。优选的是包含SAN共聚物20~30重量%范围,有利于维持耐冲击性、流动性、耐热性的平衡。

[0049] (e) 交联的芳香族乙烯基化合物-氰化乙烯基化合物共聚物

[0050] 处于实现低光泽特性,使用本发明的交联的芳香族乙烯基化合物-氰化乙烯基化合物共聚物。上述交联的芳香族乙烯基化合物-氰化乙烯基化合物共聚物的整体交联度是30~70重量%,优选的是在40~65重量%。当交联度低于30重量%或者高于70重量%时,无法实现减少树脂组合物的光泽度的作用,在加工过程中产生微细胶体(gel),有可能带来外观不良问题。

[0051] 作为构成上述交联的芳香族乙烯基化合物-氰化乙烯基化合物共聚物的芳香族乙

烯基化合物,可以单独使用选自苯乙烯; $\alpha$ -甲基苯乙烯、 $\alpha$ -乙基苯乙烯等侧链烷基取代苯乙烯;p-甲基苯乙烯、o-t-丁基苯乙烯等烷基取代苯乙烯;溴苯乙烯、氯苯乙烯、三氯苯乙烯等卤原子取代苯乙烯等的一种或者混合两种以上使用,但是并不是限定于这些。作为上述芳香族乙烯基化合物,优选采用苯乙烯。

[0052] 作为构成上述交联的芳香族乙烯基化合物-氰化乙烯基化合物共聚物的氰化乙烯基化合物,可以单独使用选自丙烯腈、甲基丙烯腈等的一种或者混合两种以上使用,但是并不是限定于这些。

[0053] 作为用于制造上述交联的芳香族乙烯基化合物-氰化乙烯基化合物共聚物的交联剂,可以使用二乙烯基苯、三乙烯基苯、三烯丙基异三聚氰酸酯(Triallyl isocyanurate)。另外,可以使用甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯等具有两个以上双键的甲氧类(Methacrylate)单体。

[0054] 上述交联的乙烯基化合物-氰化乙烯基化合物共聚物可通过商业渠道购买使用。例如,可以从韩国hannanotech(韩文:한나노텍)公司购买,作为一种优选实施例,可以使用AM-7等级。

[0055] 本发明的低光泽ASA类树脂组合物可以包含交联的芳香族乙烯基化合物-氰化乙烯基化合物共聚物1~10重量%范围。优选的是包含交联的芳香族乙烯基化合物-氰化乙烯基化合物共聚物1~5重量%范围,有利于维持耐冲击性、流动性、低光泽性的平衡。

[0056] (f) 无定形无机物

[0057] 本发明中使用的无定形无机物是形状不固定的无定形的无机物。理论上并没有限定,但是与上述超大口径ASA接枝共聚物一起分散在树脂中,散射光线,从而起到降低光泽的效果。

[0058] 优选的是,上述无定形无机物是平均粒径在1~10 $\mu$ m左右的无机物,例如可以单独使用选自碳酸钙、蜡石、滑石(talc)、云母(mica)、生石灰(calciumoxide)以及海泡石(sepiolite)的一种或者混合两种以上使用,但是并不是限定于这些。作为上述无定形无机物,优选滑石(talc)。

[0059] 本发明的低光泽ASA类树脂组合物可以包含无定形无机物0.1~5重量%范围,优选地的是包含0.1~2重量%范围。如果上述无定形无机物的含量低于0.1重量%,则无法正常实现降低光泽效果,难以缩小成型物的局部光泽偏差。相反,如果上述无定形无机物的含量超过5重量%,则虽然低光泽效果优异,但是出现耐冲击性以及流动性非常低,比重过高的问题。

[0060] (g) 其他添加剂

[0061] 除了上述成分之外,本发明的低光泽ASA类树脂组合物中还可以添加通常的添加剂。例如,可以添加染料、颜料、抗菌剂、润滑剂、热稳定剂、抗氧化剂、离型剂、光稳定剂、无机物添加剂、紫外线吸收剂、紫外线阻断剂、阻燃剂、填充剂、晶核形成剂、防静电剂、发泡剂、增塑剂等添加剂,可以单独或者混合两种以上添加这些添加剂。在低光泽ASA类树脂组合物中可以包含0.01~5重量%范围的上述通常的添加剂。如果上述通常的添加剂的含量低于0.01重量%,则由于热稳定性欠缺导致加工过程中出现变色和混炼性问题,如果超过5重量%,则由于添加剂的热分解以及挥发,有可能出现产生气体等问题。

[0062] 下面,通过本发明的优选实施例,更加详细地说明本发明的结构以及作用。需要说

明的是,下面的实施例只是本发明的示例,任何情况下也不应该用于限定本发明的范围。

[0063] [实施例]

[0064] 实施例1~5、比较例1~4。低光泽热塑性树脂组合物的制造

[0065] 按照下表1示出的组成成分以及含量比例进行混合,使用250℃双螺杆挤出机进行注塑成形,制造出试样。下面的实施例和比较例中使用的各成分的规格如下。

[0066] (a) 大口径接枝共聚物

[0067] (a-1) 包含平均粒径为3,500~4,000Å的大口径丙烯酸酯类橡胶核,丙烯酸酯类橡胶核的含量为60重量%的ASA接枝共聚物

[0068] (a-2) 包含平均粒径为3,000~4,000Å的大口径丁二烯类橡胶核,丁二烯类橡胶核的含量为6重量%的ABS接枝共聚物

[0069] (b) 超大口径接枝共聚物

[0070] (b-1) 包含平均粒径为0.5~1.0μm的超大口径丙烯酸酯类橡胶核,丙烯酸酯类橡胶核的含量为60重量%的ASA接枝共聚物

[0071] (b-2) 包含平均粒径为2.5~3.0μm的超大口径丁二烯类橡胶核,丁二烯类橡胶的含量为13.5重量%的ABS接枝共聚物(LG化学的MA221,散装聚合体)

[0072] (c) SAN共聚物

[0073] 重量平均分子量为180,000,苯乙烯单体72重量%和丙烯腈28重量%的二元SAN共聚物

[0074] (d) 耐热SAN共聚物

[0075] 重量平均分子量为100,000,苯乙烯单体15重量%、乙烯基氰类单体25重量%、α-甲基苯乙烯40重量%以及苯基马来酰亚胺20重量%的四元SAN共聚物

[0076] (e) 交联的芳香族乙烯基化合物-氰化乙烯基化合物共聚物

[0077] 交联度为50重量%,hannanotech的AM-7产品

[0078] (f) 无定形无机物

[0079] 平均粒径为4μm的滑石(Talc),KOCHONE公司的KCM-6300产品

[0080] g) 其他添加剂

[0081] 润滑剂:乙撑双硬脂酰胺

[0082] 抗氧化剂:韩国松原(韩文:송원)产业SN 147BF

[0083] 表1

区分		实施例（重量%）					比较例（重量%）			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
大口径接枝共聚物	ASA 类 <sup>a-1)</sup>	33	33	33	33	33	33	33	33	0
	ABS 类 <sup>a-2)</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	33
超大口径接枝共聚物	ASA 类 <sup>b-1)</sup>	3	5	7	7	7	0	7	7	0
	ABS 类 <sup>b-2)</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	7
SAN	一般 <sup>c)</sup>	39.5	37.5	31.5	32	23	39	35	34	32
	耐热 <sup>d)</sup>	20	20	20	20	30	20	20	20	20
交联的芳香族乙烯基化合物-氧化乙烯基化合物共聚物 <sup>e)</sup>		1	1	5	3	3	3	0	3	3
无定形无机物 <sup>f)</sup>		0.5	0.5	0.5	2	1	2	2	0	2
添加剂	润滑剂	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	抗氧化剂	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
合计（重量%）		100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0085] 实验例、热塑性树脂组合物试样的物性测量

[0086] 按照下面的物性评价方法评价了上述实施例1~5以及比较例1~4中制造的各试样的物性。

[0087] (1) 悬臂梁(Izod)冲击强度:基于ASTM D256进行了测量。

[0088] (2) 流动指数:在220℃、10kg条件下,基于ASTM D1238进行了测量。

[0089] (3) 抗张力:基于ASTM D638进行了测量。

[0090] (4) 耐热性(HDT):基于ASTM D648进行了测量。

[0091] (5) 光泽测量:基于ASTM D523进行了测量。

[0092] (6) 光泽偏差:基于ASTM D523进行了测量。对利用图1的模具注塑成形的试样,划分10个区域,测量表面光泽偏差,根据 $\Delta$ Gloss计算出最大值与最小值的差。

[0093] (7) 耐候性:基于SAE J2527,按照 $\Delta$ E进行了评价。

[0094] 
$$\Delta E = \sqrt{\{(L - L')^2 + (a - a')^2 + (b - b')^2\}}$$

[0095] 其中,L、a、b是测试耐候性之前试样的颜色值,L'、a'、b'是测试耐候性之后试样的颜色值。

[0096] 表2

区分	实施例					比较例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
冲击强度 (kgfcm/cm)	15	20	18	16	15	11	18	18	25
流动指数 (g/10min)	10	8	5	6	4	8	10	7	10
抗张力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	480	450	460	470	480	490	450	460	480
HDT (1.8MPa, °C)	96	96	95	95	98	97	95	95	95
光泽(60°)	27	24	15	20	18	48	67	52	30
光泽偏差(60°)	4	3	3	2	2	9	15	8	8
耐候性ΔE	2.1	2.2	2.2	2.1	2.2	2.0	2.1	2.3	5.1

[0097] 根据上述表2的结果发现,如本发明中提出那样,在大口径以及超大口径的ASA接枝共聚物中以一定的组成比例混合使用一般的SAN共聚物、耐热SAN共聚物、交联的芳香族乙烯基化合物-氰化乙烯基化合物共聚物、无定形无机物时,可以实现耐冲击性、耐热性、流动性、耐候性以及低光泽特性都优异,尤其是显著减少整体光泽偏差的效果。因此,实施例1~5的树脂组合物的光泽特性均匀,适用于外观质量优异的注塑成型品的原材料。

[0098] 相反,比较例1是不包含超大口径ASA接枝共聚物的树脂组合物的试样,冲击强度以及低光泽特性低劣,光泽偏差也较大。比较例2和比较例3是不包含交联的芳香族乙烯基化合物-氰化乙烯基化合物共聚物或者无定形无机物的树脂组合物的试样,虽然耐冲击性、耐热性、流动性、耐候性优异,但是低光泽特性低劣,并且光泽偏差较大,不具有改善注塑成型品的外观质量的效果。比较例4是包含小粒径以及大粒径的ABS接枝共聚物的树脂组合物的试样,发现正如预测到那样耐候性低劣、光泽偏差较大。

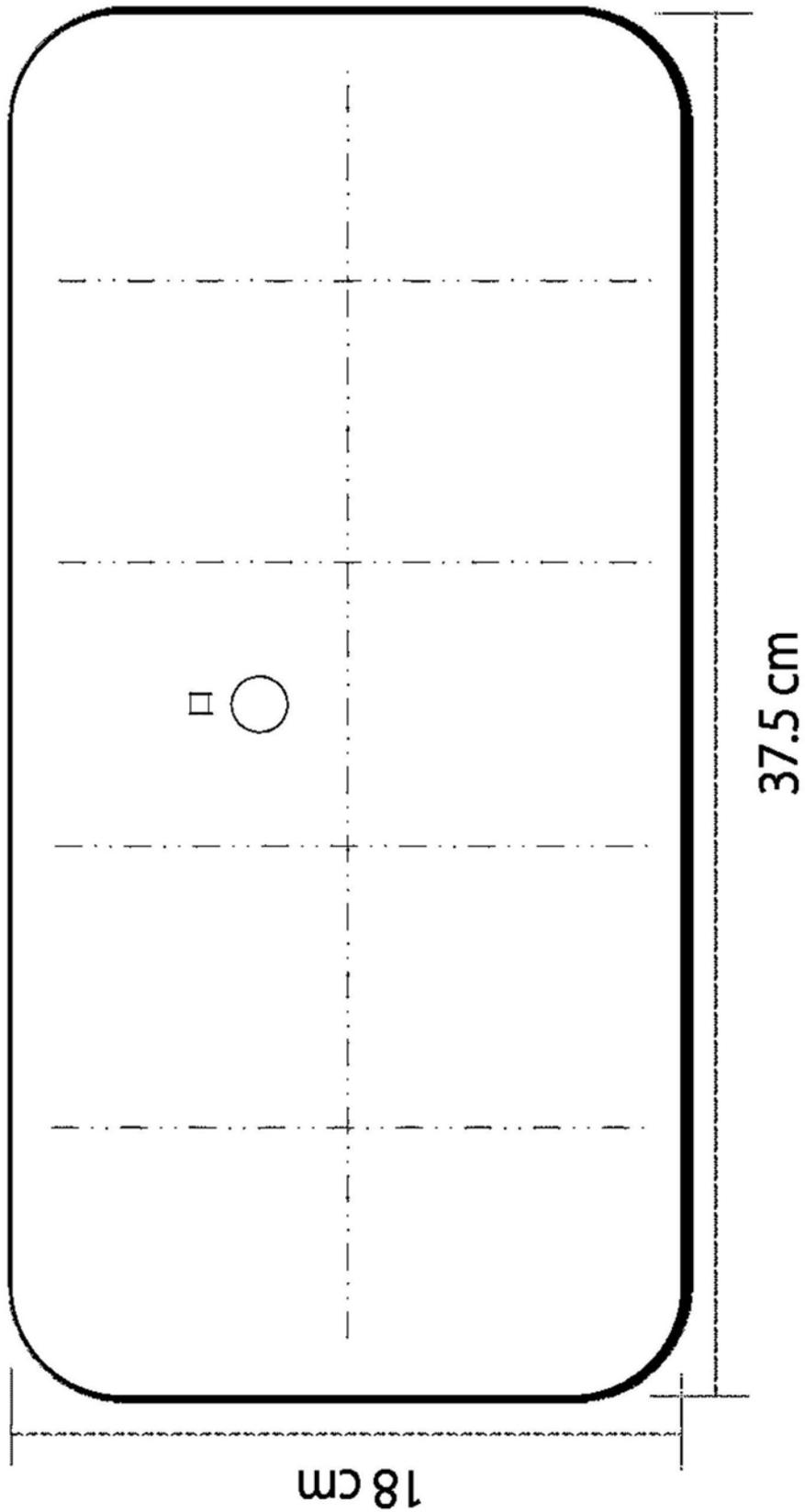


图1