



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108495891 B

(45) 授权公告日 2021.04.06

(21) 申请号 201780004684.4
 (22) 申请日 2017.10.25
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 108495891 A
 (43) 申请公布日 2018.09.04
 (30) 优先权数据
 10-2016-0144880 2016.11.02 KR
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2018.06.13
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/KR2017/011860 2017.10.25
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02018/084486 KO 2018.05.11
 (73) 专利权人 株式会社LG化学
 地址 韩国首尔
 (72) 发明人 安凤根 黄龙渊 吴玄泽 金珉静
 朴春浩 姜恩洙 安勇希 朴壮洹
 (74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327
 代理人 李静 张云志

(51) Int.Cl.
 C08L 25/12 (2006.01)
 C08J 3/12 (2006.01)
 C08L 51/00 (2006.01)
 C08F 2/24 (2006.01)
 C08J 3/24 (2006.01)
 C08F 285/00 (2006.01)
 (56) 对比文件
 CN 103764700 A, 2014.04.30
 CN 1127762 A, 1996.07.31
 CN 1129719 A, 1996.08.28
 KR 20090038507 A, 2009.04.21
 KR 20150067736 A, 2015.06.18
 KR 20160077627 A, 2016.07.04
 KR 100379797 B1, 2003.08.19
 KR 960034249 A, 1996.10.22
 CN 101397353 A, 2009.04.01
 CN 103570882 A, 2014.02.12
 CN 104066757 A, 2014.09.24
 CN 1189503 A, 1998.08.05
 CN 108368189 A, 2018.08.03

审查员 强虹

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称 ASA树脂。

ASA接枝共聚物的制备方法、包含其的热塑性ASA树脂组合物的制备方法以及ASA模制品的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种ASA接枝共聚物的制备方法、包含该接枝共聚物的热塑性ASA树脂组合物的制备方法、以及ASA模制品的制备方法,更具体地,涉及一种包括制备种子、核和壳的步骤的多层ASA接枝共聚物的制备方法。根据该方法,由于引入具有20个以上碳原子的多官能羧酸或其盐作为乳化剂,因此树脂中乳化剂的残留量下降,由此提供具有优异的热稳定性和外观特性同时保持其固有的物理性能如抗冲击性和耐候性的

CN 108495891 B

1. 一种ASA接枝共聚物的制备方法,包括:

a) 种子制备步骤,其中使选自芳族乙烯基单体、乙烯基氰基单体和丙烯酸烷基酯单体中的一种或多种单体聚合以制备种子;

b) 核制备步骤,其中在制备的种子的存在下加入丙烯酸烷基酯单体并进行聚合以制备核;以及

c) 壳制备步骤,其中在制备的核的存在下加入选自芳族乙烯基单体和乙烯基氰基单体中的一种或多种单体和乳化剂并进行接枝聚合以制备壳,其中所述乳化剂包含具有20至60个碳原子的多官能羧酸或其盐,

其中,所述种子的平均尺寸为35nm至70nm;所述核的平均尺寸为70nm至110nm,大于所述种子的平均尺寸;制备的壳的平均尺寸为85nm至140nm,大于所述核的平均尺寸。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,在所述多官能羧酸的结构中包含两个或三个羧基。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,相对于所述乳化剂的总重量,所述具有20至60个碳原子的多官能羧酸或其盐的含量为30重量%至100重量%。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述乳化剂包含具有20至60个碳原子的多官能羧酸或其盐和具有10至20个碳原子的羧酸盐。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其中,所述乳化剂包含重量比为1:0.1至1:10的具有20至60个碳原子的多官能羧酸或其盐和具有10至20个碳原子的羧酸盐。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,在所述种子制备步骤中,相对于100重量份的用于制备所述共聚物的全部单体,使4至20重量份的选自芳族乙烯基单体、乙烯基氰基单体和丙烯酸烷基酯单体中的一种或多种单体聚合以制备种子。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,在所述核制备步骤中,在种子存在下,加入30至60重量份的丙烯酸烷基酯单体和0.01至1重量份的交联剂,并进行聚合以制备核。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其中,所述交联剂包括丙烯酸交联剂。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,在所述壳制备步骤中,在核的存在下,加入30至60重量份的芳族乙烯基单体或乙烯基氰基单体以及0.1至3重量份的乳化剂,并进行接枝聚合以制备壳。

10. 一种热塑性ASA树脂组合物的制备方法,包括将20重量%至60重量%的根据权利要求1至9中任一项所述的制备方法制备的ASA接枝共聚物和40重量%至80重量%的乙烯基氰基单体-芳族乙烯基单体共聚物混合并挤出的步骤。

11. 根据权利要求10所述的制备方法,其中,在进行混合时,还混合选自阻燃剂、润滑剂、抗菌剂、脱模剂、成核剂、增塑剂、热稳定剂、抗氧化剂、光稳定剂、颜料、染料和增容剂中的一种或多种添加剂。

12. 一种ASA模制品的制备方法,包括注塑根据权利要求10所述的制备方法制备的热塑性ASA树脂组合物的步骤。

13. 根据权利要求12所述的制备方法,其中,使所述ASA模制品在260℃保持10分钟,然后注塑,并且,当使用光谱色度计测量ASA模制品的色度时,在260℃保持之前和之后测量的色度值之间的色度变化值 ΔE 大于0且在4以下。

14. 根据权利要求12所述的制备方法,其中,在所述注塑步骤中,产生的气体量为1,

000ppm以下。

ASA接枝共聚物的制备方法、包含其的热塑性ASA树脂组合物的制备方法、以及ASA模制品的制备方法

技术领域

[0001] [相关申请的交叉引用]

[0002] 本申请要求于2016年11月2日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请No. 10-2016-0144880的优先权,其公开内容通过引用并入本文中。

[0003] 本发明涉及一种ASA接枝共聚物的制备方法、包含该ASA接枝共聚物的热塑性ASA树脂组合物的制备方法、以及ASA模制品的制备方法,更具体地,涉及一种ASA接枝共聚物的制备方法、包含该ASA接枝共聚物的热塑性ASA树脂组合物的制备方法、以及ASA模制品的制备方法,其中,在包括制备种子、核和壳的步骤的制备多层ASA接枝共聚物的过程中,引入具有20至60个碳原子的多官能羧酸或其盐作为乳化剂以确保聚合反应和胶乳的稳定性,由此可以制备具有优异的热稳定性、耐候性、可着色性、机械强度和外观的最终产品。

背景技术

[0004] ABS树脂是通过将芳族乙烯基单体和乙烯基氰基单体接枝共聚到通过聚合共轭二烯单体而制备的二烯橡胶聚合物上得到的,通常具有优异的抗冲击性和加工性,并且机械强度、热变形温度和可着色性优异。因此,ABS树脂已经被广泛地使用在电气与电子产品、汽车部件和办公设备中。然而,由于在ABS树脂的制备中使用的橡胶聚合物含有化学不稳定的不饱和键,所以具有橡胶聚合物容易被紫外光老化因而ABS树脂的耐候性非常差的问题。

[0005] 为了克服这类缺点,已经提出在通过挤出ABS树脂制备树脂组合物时加入能改善耐候性的稳定剂的方法,但是其效果不够而且易受紫外光影响的问题仍然没有解决。因此,已经提出了一种方法,在该方法中使用通过混合二烯单体和丙烯酸单体并使之聚合而获得的聚合物或者使用化学上更加稳定的丙烯酸橡胶聚合物代替含有双键的二烯橡胶聚合物。

[0006] 使用不包含不稳定的双键的丙烯酸橡胶聚合物的耐候性热塑性树脂的代表性实例是丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈(ASA)。由于ASA在聚合物中不包含不稳定的双键,因此具有优异的耐候性、耐化学性和热稳定性,因而ASA已经被广泛地用于需要这些性能的区域,例如,户外电气与电子部件、建筑材料、农用设备、ASA/ABS双层片材、型材挤出、道路标志、户外产品、建筑材料用PVC、休闲用品、运动用品和汽车部件。

[0007] 此外,作为ASA共聚物和类似ASA树脂的制备中的乳化剂,已经使用低分子量的羧酸盐,包括松香酸钾、松香酸钠、月桂酸钠、油酸钠、油酸钾、和硬脂酸钾,或者含硫乳化剂,包括具有12至18个碳原子的烷基磺基琥珀酸金属盐衍生物、具有12至20个碳原子的烷基硫酸酯、和磺酸金属盐。

[0008] 然而,在这种低分子量的乳化剂的情况下,相对增加待加入的乳化剂的量以充分确保胶乳的稳定性。结果,乳化剂在聚合后残留在胶乳和树脂中,因此在高温热成型过程中在树脂的表面上产生大量的气体。这可以降低树脂的热稳定性和表面性能。近来,ASA树脂已经被应用在如壁板、片材和共挤出膜的薄膜产品上。因此,对于通过降低树脂中的残留物来降低成型过程中产生的气体量以改善热稳定性和外观特性的技术的需求在增长。

[0009] (现有技术文件)

[0010] (专利文件)(专利文件1)KR 10-0815995 B1

发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 因此,针对上述问题做出本发明,本发明的一个目的是提供一种ASA接枝共聚物的制备方法。根据该方法,在胶乳中残留的不必要的残留物的量下降,从而确保成型过程中的热稳定性并降低气体的产生,由此在保留ASA树脂的固有的物理性能如耐候性、耐化学性和机械强度的同时改善树脂的外观特性。

[0013] 本发明的另一个目的是提供一种热塑性ASA树脂组合物的制备方法和一种ASA模制品的制备方法,其中热塑性ASA树脂组合物包含通过上述ASA接枝共聚物的制备方法制备的ASA接枝共聚物并满足耐候性、耐化学性、机械强度、表面光泽、热稳定性和外观特性。

[0014] 本发明的上述和其它目的可以通过下面描述的本发明来实现。

[0015] 技术方案

[0016] 根据本发明的一个方面,提供一种ASA接枝共聚物的制备方法,包括:种子制备步骤,其中使选自芳族乙烯基单体、乙烯基氰基单体和丙烯酸烷基酯单体中的一种或多种单体聚合以制备种子;核制备步骤,其中在制备的种子的存在下加入丙烯酸烷基酯单体并进行聚合以制备核;以及壳制备步骤,其中在制备的核的存在下加入选自芳族乙烯基单体和乙烯基氰基单体中的一种或多种单体和乳化剂并进行接枝聚合以制备壳,其中所述乳化剂包含具有20至60个碳原子的多官能羧酸或其盐,并且制备的壳的平均尺寸为80至150nm(大于核的平均尺寸)。

[0017] 根据本发明的另一方面,提供一种热塑性ASA树脂组合物的制备方法,包括将20重量%至60重量%的根据所述方法制备的ASA接枝共聚物和40重量%至80重量%的乙烯基氰基单体-芳族乙烯基单体共聚物混合并挤出的步骤。

[0018] 根据本发明的再一方面,提供一种ASA模制品的制备方法,包括注塑热塑性ASA树脂组合物的步骤。

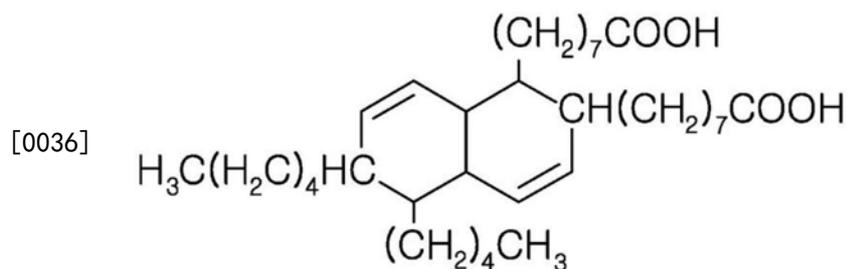
[0019] 有益效果

[0020] 由前述内容显而易见的是,本发明有利地提供一种ASA接枝共聚物的制备方法,包括制备种子、核和壳的步骤。根据该方法,由于引入具有20个以上的碳原子的多官能羧酸或其盐作为乳化剂,因此在ASA接枝共聚物胶乳和ASA接枝共聚物树脂中残留的乳化剂的量下降,由此提供在保留其固有的物理性能的同时具有优异的热稳定性和外观特性的ASA树脂。

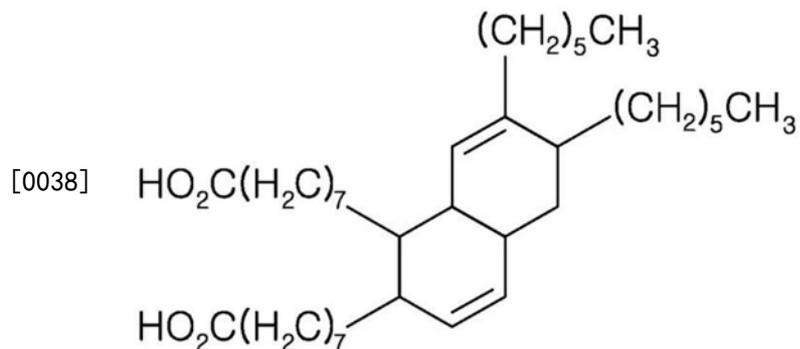
[0021] 具体而言,通过注塑包含根据本发明的ASA接枝共聚物的树脂组合物而制备的作为最终产品的ASA模制品具有优异的热稳定性,并且其表面具有优异的外观特性。即,在ASA模制品的表面上突起的数目较小,表面光泽度高。

具体实施方式

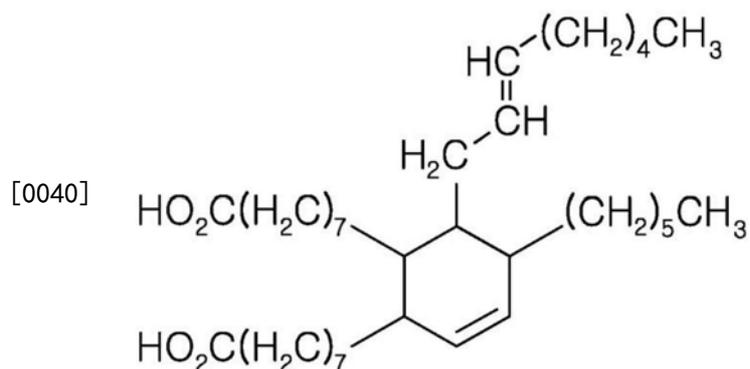
[0022] 本发明人证实,在ASA接枝共聚物的制备中,当加入具有20个以上的碳原子的多官能羧酸或其盐作为乳化剂时,胶乳中残留的乳化剂的量下降,从而改善了成型过程中树脂的热稳定性,并使产生的气体量下降,由此改善了树脂的外观特性。基于该发现,完成了本



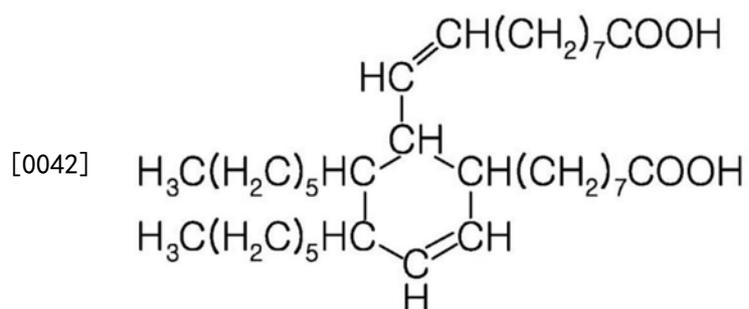
[0037] [式4]



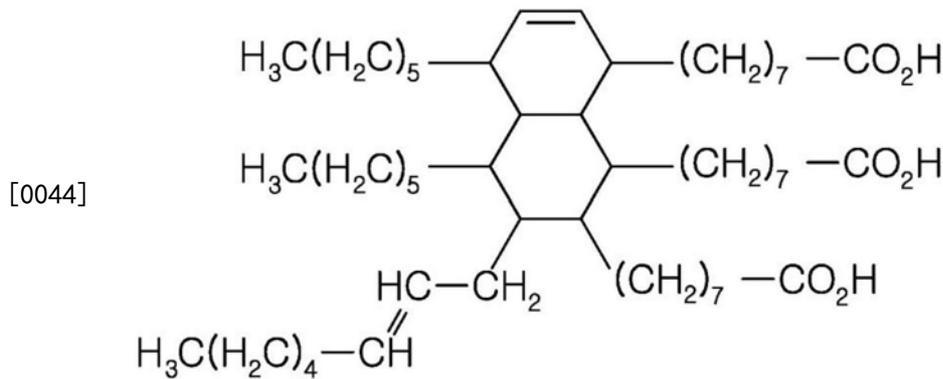
[0039] [式5]



[0041] [式6]



[0043] [式7]



[0045] 所述乳化剂可以只包含具有20至60个碳原子的多官能羧酸或其盐,或者可以与制备常规ASA接枝共聚物所用的乳化剂联合使用。

[0046] 在本发明中,当具有20至60个碳原子的多官能羧酸或其盐与常规乳化剂联合使用时,相对于乳化剂的总重量,具有20至60个碳原子的多官能羧酸或其盐的含量可以为30重量%至100重量%、优选40重量%至100重量%、50重量%至100重量%、60重量%至100重量%、或者70重量%至100重量%。

[0047] 作为常规的乳化剂,可以使用制备ASA接枝共聚物和类似树脂所使用的已知的乳化剂。

[0048] 例如,常规的乳化剂可以是具有20个以下的碳原子或者10至20个碳原子的低分子量羧酸盐,包括松香酸盐、月桂酸盐、油酸盐和硬脂酸盐等。

[0049] 作为另一个实例,常规的乳化剂可以是具有20个以下的碳原子或者10至20个碳原子的烷基磺基琥珀酸或其衍生物。作为另一个实例,常规的乳化剂可以是具有20个以下的碳原子或者10至20个碳原子的烷基硫酸盐或烷基磺酸盐。

[0050] 优选地,可以将具有20至60个碳原子的多官能羧酸或其盐和具有20个以下的碳原子或者10至20个碳原子的低分子量羧酸盐混合用作本发明的乳化剂。由于使用低分子量羧酸盐,因此可以制备具有优异的耐候性、抗冲击性和表面性能的ASA树脂。

[0051] 例如,乳化剂可以包含重量比为1:0.1至1:10、优选1:0.1至1:5、更优选1:0.1至1:2的具有20至60个碳原子的多官能羧酸或其盐和具有20个以下的碳原子或者10至20个碳原子的羧酸盐。在上述范围内,耐候性、抗冲击性、表面特征和物理性能平衡优异。

[0052] 下文中,将详细描述使用所述新的乳化剂的本发明的ASA接枝共聚物的制备方法的每一个步骤。

[0053] a) 种子制备步骤

[0054] 例如,相对于100重量份的用于制备接枝共聚物的全部单体,可以使4至20重量份、4至15重量份、或者4至10重量份的选自芳族乙烯基单体、乙烯基氰基单体和丙烯酸烷基酯单体中的一种或多种单体聚合以制备种子。当使用上述范围内的量的单体时,可以制备具有优异的抗冲击性、耐候性和物理性能平衡等的ASA接枝共聚物。

[0055] 在种子制备步骤中,丙烯酸烷基酯单体可以单独或者与芳族乙烯基单体或乙烯基氰基单体联合使用以改善ASA树脂的耐候性和机械强度。

[0056] 作为一个具体的实例,在种子制备步骤中,可以使4至20重量份的选自芳族乙烯基单体、乙烯基氰基单体和丙烯酸烷基酯单体中的一种或多种单体、0.01至1重量份的交联剂、0.01至3重量份的引发剂和0.01至5重量份的乳化剂聚合以制备种子。在该范围内,可以

在短时间内制备具有均一尺寸的聚合物,而且可以进一步改善诸如耐候性和抗冲击性的物理性能。

[0057] 作为另一个具体实例,在种子制备步骤中,可以使4至15重量份的选自芳族乙烯基单体、乙烯基氰基单体和丙烯酸烷基酯单体中的一种或多种单体、0.01至0.5重量份的交联剂、0.01至1重量份的引发剂和0.01至2重量份的乳化剂聚合以制备种子。在该范围内,可以在短时间内制备具有均一尺寸的聚合物,而且可以进一步改善诸如耐候性和抗冲击性的物理性能。

[0058] 在进行种子制备步骤时,还可以包含电解质和接枝剂中的一种或多种。

[0059] 例如,电解质的使用量可以为0.0001至1重量份、0.001至1重量份、或者0.05至1重量份。在该范围内,可以改善聚合和胶乳的稳定性。

[0060] 例如,接枝剂的使用量可以为0.01至3重量份、0.01至1重量份、或者0.01至0.1重量份。在该范围内,可以提高ASA接枝聚合物的接枝率,并可以改善物理性能。

[0061] 在种子制备步骤中获得的种子的平均尺寸为30nm至80nm、优选35nm至70nm、更优选40nm至70nm。在上述范围内,ASA模制品的外观特征和抗冲击性优异。

[0062] b) 核制备步骤

[0063] 例如,在种子存在下,可以加入30至60重量份、40至60重量份、或者40至50重量份的丙烯酸烷基酯单体和0.01至1重量份、0.05至1重量份、或者0.1至0.5重量份的交联剂,并进行聚合以制备核。在上述范围内,可以改善树脂的诸如抗冲击性和耐候性的物理性能。

[0064] 作为一个具体的实例,在核制备步骤中,在种子存在下,可以加入30至60重量份的丙烯酸烷基酯单体、0.01至1重量份的交联剂、0.01至3重量份的引发剂和0.01至5重量份的乳化剂,并进行聚合以制备核。在上述范围内,耐冲击性和物理性能平衡优异。

[0065] 作为另一个具体的实例,在核制备步骤中,在种子存在下,可以加入30至60重量份的丙烯酸烷基酯单体、0.05至1重量份的交联剂、0.01至1重量份的引发剂和0.01至2重量份的乳化剂,并进行聚合以制备核。在上述范围内,ASA树脂的机械强度和外观特性优异。

[0066] 在核制备步骤中获得的核的平均尺寸是70nm至110nm、优选70nm至100nm、更优选75nm至95nm。在上述范围内,胶乳的稳定性优异,聚合物的机械强度和表面性能优异(在本公开中,核的平均尺寸大于种子的平均尺寸)。

[0067] c) 壳制备步骤

[0068] 例如,在核的存在下,可以加入30至60重量份、40至60重量份、或者45至55重量份的芳族乙烯基单体或乙烯基氰基单体和0.1至3重量份、0.5至1.5重量份、或者0.1至1重量份的乳化剂,并且进行接枝聚合以制备壳。在这种情况下,乳化剂可以包含具有20个以上的碳原子的多官能羧酸或其盐。

[0069] 例如,在壳制备步骤中,优选加入20至40重量份或者25至40重量份的芳族乙烯基单体和5至20重量份或者10至20重量份的乙烯基氰基单体。在该范围内,可以改善ASA树脂的机械强度和外观。

[0070] 作为一个具体的实例,在壳制备步骤中,在核的存在下,可以加入30至60重量份的芳族乙烯基单体或乙烯基氰基单体、0.1至2重量份的乳化剂、0.01至3重量份的交联剂和0.01至3重量份的引发剂,并进行接枝聚合以制备壳。在上述范围内,可以制备具有理想尺寸的聚合物,并且可以改善ASA树脂的物理性能。

[0071] 作为另一个具体实例,在壳制备步骤中,在核的存在下,可以加入30至60重量份的芳族乙烯基单体或乙烯基氰基单体、0.1至1重量份的乳化剂、0.01至1重量份的交联剂和0.01至1重量份的引发剂,并进行接枝聚合以制备壳。在上述范围内,ASA树脂的物理性能和物理性能平衡优异。

[0072] 在进行壳制备步骤时,还可以包含分子量调节剂,并且分子量调节剂的使用量可以为0.01至2重量份、0.05至2重量份、或者0.05至1重量份。在该范围内,可以容易地制备具有理想尺寸的聚合物。

[0073] 例如,可以使用如叔十二烷基硫醇的硫醇作为分子量调节剂,但不局限于此。

[0074] 在壳制备步骤中获得的壳(ASA接枝共聚物粒子)的平均尺寸是80nm至150nm、优选85nm至140nm、更优选90nm至135nm。在上述范围内,胶乳的稳定性优异,并且可以制备具有理想物理性能的ASA树脂(在本公开中,壳的平均尺寸大于核的平均尺寸)。

[0075] 在本发明中,芳族乙烯基单体例如可以是,例如,选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯和乙烯基甲苯中的一种或多种,并且优选苯乙烯,但是不局限于此。

[0076] 在本发明中,乙烯基氰基单体可以是选自丙烯腈、甲基丙烯腈和乙基丙烯腈中的一种或多种,并优选丙烯腈,但是不局限于此。

[0077] 在本发明中,丙烯酸烷基酯可以是,例如,包含具有1至10个碳原子的直链或支链的烷基的丙烯酸酯。作为具体的实例,可以使用选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯和丙烯酸2-乙基己酯中的一种或多种作为丙烯酸烷基酯。优选使用包含具有1至4个碳原子的直链烷基的丙烯酸酯作为丙烯酸烷基酯,但是不局限于此。

[0078] 在本发明中,交联剂可以包含不饱和的乙烯基,并且可以使用能充当交联剂的丙烯酸化合物作为交联剂。例如,可以使用选自聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、己二醇丙氧基二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇乙氧基二丙烯酸酯、新戊二醇丙氧基二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基甲烷三丙烯酸酯、三甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯、三甲基丙烷丙氧基三丙烯酸酯、季戊四醇乙氧基三丙烯酸酯、季戊四醇丙氧基三丙烯酸酯和乙烯基三甲氧基硅烷中的一种或多种作为交联剂,但是没有局限于此。

[0079] 在本发明中,可以使用包含两个以上具有不同反应性的不饱和乙烯基的化合物作为接枝剂。例如,接枝剂可以是选自甲基丙烯酸烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、三烯丙基胺和二烯丙基胺中的一种或多种,但是没有局限于此。

[0080] 在本发明中,引发剂可以是水溶性的引发剂、脂溶性的引发剂或者这些引发剂的混合物。

[0081] 例如,水溶性的引发剂可以是过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵、过磷酸钾和过氧化氢等,但是没有局限于此。

[0082] 例如,脂溶性的引发剂可以是选自叔丁基过氧化物、过氧化氢异丙苯、过氧化氢对甲烷、二叔丁基过氧化物、叔丁基异丙苯基过氧化物、过氧化乙酰、异丁基过氧化物、过氧化辛酰、过氧化二苯甲酰、二异丙基苯氢过氧化物、3,5,5-三甲基己醇过氧化物、叔丁基过氧

异丁酸酯、偶氮二异丁腈、偶氮双-2,4-二甲基戊腈、偶氮双环己烷甲腈和偶氮双异丁酸(丁酸)甲酯中的一种,但是没有局限于此。

[0083] 例如,在种子制备步骤或核制备步骤中优选使用水溶性的引发剂。当在上述步骤中使用水溶性的引发剂时,可以控制反应速度从而容易制备具有理想尺寸的聚合物,由此改善最终产品ASA树脂的物理性能。

[0084] 作为另一个实例,在壳制备步骤中优选使用脂溶性的引发剂。当在该步骤中使用脂溶性的引发剂时,可以获得高聚合度,由此可以改善树脂的产率。

[0085] 在本发明中,电解质可以是,例如,选自KCl、NaCl、KHC₃O₃、NaHC₃O₃、K₂CO₃、Na₂CO₃、KHSO₃、NaHSO₃、K₄P₂O₇、Na₄P₂O₇、K₃PO₄、Na₃PO₄、K₂HPO₄、Na₂HPO₄、KOH、NaOH和Na₂S₂O₇中的一种或多种,但是没有局限于此。

[0086] 根据本发明,在种子制备步骤、核制备步骤或者壳制备步骤中,还可以包含氧化-还原催化剂以进一步促进引发剂的引发反应。例如,氧化-还原催化剂可以是选自焦磷酸钠、葡萄糖、硫化亚铁、亚硫酸钠、甲醛合次硫酸氢钠、乙二胺四乙酸钠中的一种或多种,但是没有限制于此。

[0087] 在通过种子、核和壳制备步骤获得的ASA接枝共聚物胶乳中,凝固的物质的含量为1%以下、优选0.5%以下、更优选0.1%以下。在上述范围内,树脂的产率优异,并且可以改善树脂的机械强度和外观特性。

[0088] 通过种子、核和壳制备步骤获得的ASA接枝共聚物胶乳通过如凝固、洗涤和干燥的常规工艺可以制备成粉末形式。例如,ASA接枝共聚物胶乳可以在加入金属盐或酸后在60℃至100℃的温度下凝固,而且通过老化、脱水、洗涤和干燥工艺可以制备成粉末形式,但是没有局限于此。

[0089] 在上述的ASA接枝共聚物的制备方法中,对未指出的其它条件(聚合转化率、反应压力、反应时间、凝胶含量等)没有特别地限制,只要这些条件在本发明的技术领域通常使用的范围内即可,这些条件可以根据需要适当地选择使用。

[0090] 根据上述制备方法的ASA接枝共聚物可以与基质树脂混合并挤出以制备热塑性ASA树脂组合物。下文中,将描述本发明的热塑性ASA树脂组合物的制备方法。

[0091] 例如,本发明的热塑性ASA树脂组合物可以通过包括将20重量%至60重量%的ASA接枝共聚物和40重量%至80重量%的乙烯基氰基单体-芳族乙烯基单体共聚物混合并挤出的步骤的方法制备。在上述范围内,机械性能、外观和加工性优异。

[0092] 作为另一个实例,本发明的热塑性ASA树脂组合物可以通过包括将30重量%至60重量%的ASA接枝共聚物和40重量%至70重量%的乙烯基氰基单体-芳族乙烯基单体共聚物混合并挤出的步骤的方法制备。在上述范围内,机械强度、外观和加工性优异。

[0093] 作为另一个实例,本发明的热塑性ASA树脂组合物可以通过包括将40重量%至50重量%的ASA接枝共聚物和50重量%至60重量%的乙烯基氰基单体-芳族乙烯基单体共聚物混合并挤出的步骤的方法制备。在上述范围内,机械强度、外观和加工性优异。

[0094] 例如,挤出可以在200℃至300℃和30rpm至100rpm下或者在200℃至280℃和30rpm至70rpm下进行。在该范围内,加工性优异,并且可以制备具有理想的物理性能的ASA树脂组合物。

[0095] 例如,乙烯基氰基单体-芳族乙烯基单体共聚物可以由如苯乙烯和 α -甲基苯乙

烯的乙烯基芳族单体和如丙烯腈、甲基丙烯腈和乙基丙烯腈的乙烯基氰基单体组成的共聚物,但是没有局限于此。

[0096] 例如,相对于乙烯基氰基单体-芳族乙烯基单体共聚物的总重量,该共聚物可以包含15重量%至40重量%的乙烯基氰基单体和60重量%至85重量%的芳族乙烯基单体。在该范围内,ASA树脂的机械强度、耐候性和外观优异。

[0097] 作为另一个实例,相对于乙烯基氰基单体-芳族乙烯基单体共聚物的总重量,该共聚物可以包含20重量%至35重量%的乙烯基氰基单体和65重量%至80重量%的芳族乙烯基单体。在该范围内,ASA树脂的机械强度、耐候性和外观优异。

[0098] 根据热塑性ASA树脂组合物的方法,在进行混合时,还可以混合选自阻燃剂、润滑剂、抗菌剂、脱模剂、成核剂、增塑剂、热稳定剂、抗氧化剂、光稳定剂、颜料、染料和增容剂中的一种或多种添加剂。相对于包含ASA接枝共聚物和基质树脂的组合物的总重量,添加剂的含量优选为0.1至10重量份,更优选1至7重量份,还更优选1至5重量份。在上述范围内,可以表现出添加剂的作用而没有使树脂的固有物理性能劣化。

[0099] 此外,本发明的热塑性ASA树脂组合物可以通过诸如注塑的热成型方法制备成ASA模制品。

[0100] 例如,注塑可以在190°C至300°C和30巴至80巴或者在200°C至250°C和30巴至70巴下进行。在该范围内,加工性优异,并可以获得理想的机械性能和外观特性。

[0101] 根据本发明的ASA模制品包含通过引入新的乳化剂而制备的ASA接枝共聚物,因此ASA模制品具有优异的热稳定性。具体而言,使ASA模制品在260°C下保持10分钟,然后注塑,当使用光谱色度计测量ASA模制品的色度时,在260°C保持之前和之后测量的色度值之间的色度变化值(ΔE)大于0且在4以下、在0.1以上且3.5以下、或者在0.1以上且3.3以下。在上述范围内,诸如光泽度和白度的表面性能优异。

[0102] 根据ASA模制品的制备方法,在注塑ASA模制品时,产生的气体量可以是1,000ppm以下、300至1,000ppm、300至800ppm、或者300至700ppm,更优选600ppm以下、或者300至600ppm。在上述范围内,树脂的表面粗糙度优异,由此可以改善诸如光泽度和白度的外观。

[0103] 在热塑性ASA树脂组合物和ASA模制品的制备方法中,对未指出的其它条件没有特别地限制,只要这些条件在本发明的技术领域通常使用的范围内即可,并且可以根据需要适当选择使用这些条件。

[0104] 下文中,将参考下面优选的实施例更详细地描述本发明。然而,提供这些实施例仅用于说明的目的,而不应解释为限制本发明的范围和精神。此外,对于本领域技术人员显而易见的是在不脱离本发明的精神和范围下可以进行多种改变和改进,并且这些改变和改进也在所附权利要求的范围内。

[0105] [实施例]

[0106] 实施例1

[0107] 1. 聚合物种子制备步骤

[0108] 将6重量份的丙烯酸丁酯、1.5重量份的十二烷基硫酸钠、0.04重量份的乙二醇二甲基丙烯酸酯、0.02重量份的甲基丙烯酸烯丙酯、0.1重量份的氢氧化钾和45重量份的蒸馏水同时添加到氮气置换的反应器中,将温度升高到70°C,并将0.04重量份的过硫酸钾添加到反应器中引发聚合。然后使聚合持续1小时。

[0109] 在反应完成后获得的橡胶聚合物粒子的平均尺寸为40nm。

[0110] 2. 聚合物核制备步骤

[0111] 将44重量份的丙烯酸丁酯、0.5重量份的十二烷基硫酸钠、0.2重量份的乙二醇二甲基丙烯酸酯、0.2重量份的甲基丙烯酸烯丙酯、30重量份的蒸馏水和0.05重量份的过硫酸钾与聚合物种子混合。然后,将混合物连续2.5小时添加到70℃的反应器中。在完成添加后,使聚合再进行1小时。

[0112] 在反应完成后获得的橡胶聚合物粒子的平均尺寸为80nm。

[0113] 3. 聚合物接枝壳制备步骤

[0114] 在聚合物核的存在下,在75℃下连续3小时添加包含23重量份的蒸馏水、38重量份的苯乙烯和12重量份的丙烯腈的单体混合物;包含0.8重量份的含有80重量%的具有36个碳原子的单环二官能羧酸、15重量%的具有54个碳原子的双环二官能羧酸和5重量%的具有18个以下的碳原子的无环二官能羧酸的混合乳化剂FS200 (LG Household&Health Care)、0.1重量份的叔十二烷基硫醇(TDDM)和0.05重量份的过氧化氢异丙苯的乳液;以及包含0.09重量份的焦磷酸钠、0.12重量份的葡萄糖和0.002重量份的硫化亚铁的混合液,同时进行聚合。在乳液和混合液的添加完成后,在75℃下使混合物再反应1小时以提高聚合转化率,然后冷却到60℃以完成聚合并得到接枝共聚物胶乳。

[0115] 制备的接枝共聚物胶乳的聚合转化率是99%,最终粒子的平均尺寸为100nm。

[0116] 4. 接枝共聚物粉末的制备

[0117] 为了制备丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈共聚物粉末,将0.8重量份的氯化钙水溶液添加到制备的丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈接枝共聚物胶乳中。然后,在大气压下在70℃下进行凝固,在93℃下进行老化,进行脱水和洗涤,并且使用热风在90℃下进行干燥30分钟。

[0118] 5. 丙烯酸热塑性树脂的制备

[0119] 加入44重量份的接枝共聚物粉末、56重量份的刚性基质苯乙烯-丙烯腈共聚物90HR(包含27重量%的丙烯腈和73重量%的苯乙烯,由LG Chem.制造)、1.5重量份的润滑剂、1.0重量份的抗氧化剂和1.0重量份的紫外光稳定剂并混合。使用36圆饼(pie)挤出式捏合机在220℃的料筒温度下将混合物制备成小球的形状,并将小球状的树脂进行注塑(注塑温度为200℃至230℃,注塑压力为40巴至60巴)以制备测量物理性能用的试样。

[0120] 实施例2

[0121] 除了使用包含0.4重量份的混合乳化剂FS200 (LG Household&Health Care)、0.7重量份的松香酸钠、0.1重量份的TDDM和0.05重量份的过氧化氢异丙苯的乳液代替实施例1的聚合物接枝壳制备步骤中的乳液之外,以与实施例1的相同方式制备接枝共聚物胶乳。

[0122] 制备的接枝共聚物胶乳的聚合转化率为98.5%,最终粒子的平均尺寸为105nm。

[0123] 实施例3

[0124] 除了实施例1的聚合物种子制备步骤中十二烷基硫酸钠使用1.8重量份代替1.5重量份之外,以与实施例1的相同方式制备聚合物种子,并以与实施例1的相同方式使用该聚合物种子制备丙烯酸热塑性树脂。

[0125] 制备的聚合物种子的平均尺寸为38nm,核的平均尺寸为75nm,最终尺寸为90nm。

[0126] 实施例4

[0127] 除了实施例1的聚合物种子制备步骤中十二烷基硫酸钠使用1.0重量份代替1.5

重量份之外,以与实施例1的相同方式制备聚合物种子,并以与实施例1的相同方式使用该聚合物种子制备丙烯酸热塑性树脂。

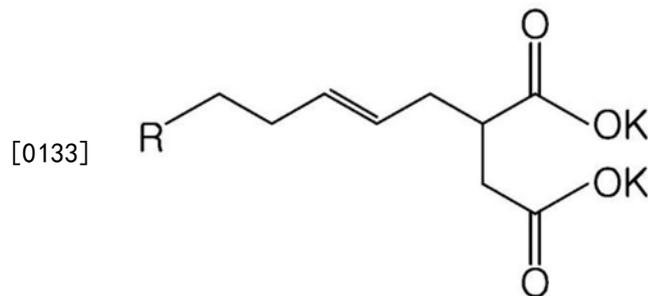
[0128] 制备的聚合物种子的平均尺寸为55nm,核的平均尺寸为105nm,最终尺寸为135nm。

[0129] 实施例5

[0130] 除了使用包含0.5重量份的含有29重量%的由下面式8表示的具有18至20个碳原子的无环二官能羧酸钾的乳化剂AS200 (LG Household&Health Care)、0.6重量份的松香酸钠、0.1重量份的TDDM和0.05重量份的过氧化氢异丙苯的乳液代替在实施例1的聚合物接枝壳制备步骤中的乳液之外,以与实施例1的相同方式制备接枝共聚物胶乳。

[0131] 制备的接枝共聚物胶乳的聚合转化率是98.5%,最终粒子的平均尺寸为105nm。

[0132] [式8]



[0134] (在式8中,R是具有9至11个碳原子的烷基)。

[0135] 比较例1

[0136] 除了使用包含1.8重量份的松香酸钾、0.1重量份的TDDM和0.05重量份的过氧化氢异丙苯的乳液代替实施例1的聚合物接枝壳制备步骤中的乳液之外,以与实施例1的相同方式制备接枝共聚物胶乳。

[0137] 制备的接枝共聚物胶乳的聚合转化率为98%,最终粒子的平均尺寸为110nm。

[0138] 比较例2

[0139] 除了在实施例1的聚合物种子制备步骤中十二烷基硫酸钠使用0.8重量份代替1.5重量份之外,以与实施例1的相同方式进行实验。

[0140] 种子的平均尺寸为70nm,核的平均尺寸为115nm,最终尺寸为155nm。

[0141] [试验实施例]

[0142] 以下面的方式测量根据实施例1至5和比较例1和2制备的ASA接枝共聚物和丙烯酸热塑性树脂的物理性能,结果显示在表1中。

[0143] 聚合转化率(%)

[0144] 在150℃的热风干燥器中干燥1.5g制备的胶乳15分钟,并测量重量以确定总固体含量(TSC)。使用下面的等式1计算聚合转化率。

[0145] [等式1]

[0146] 聚合转化率(%) = 总固体含量(TSC) × (添加的单体和辅料的重量) / 100 - (除单体之外所添加的辅料的重量)

[0147] 粒子的平均尺寸(nm)

[0148] 将1g的胶乳与100g的蒸馏水混合,在Nicomp 380HPL (PSS • Nicomp Co., USA) 中使用动态激光光散射以高斯模式测量粒子的平均尺寸。

[0149] 凝固物质的含量 (%)

[0150] 使用100目丝网过滤器过滤胶乳,将过滤在丝网上的凝固物质在100℃的热风干燥器中干燥1小时。测量干燥后的凝固物质的重量并表示为相对于所使用的单体和辅料的总量的比率 (%)。

[0151] 悬臂梁式冲击强度 (kgf/cm²)

[0152] 将试样的厚度设定为1/4",使用ASTM 256的标准测量方法测量悬臂梁式冲击强度。

[0153] 流动指数 (MI:熔融流动指数, g/10min)

[0154] 使用ASTM D1238方法在10kg的负载、220℃下测量流动指数10分钟。

[0155] 拉伸强度 (kg/cm²)

[0156] 使用ASTM D638的标准测量方法测量试样的拉伸强度。

[0157] 表面光泽度

[0158] 使用ASTM D528的标准测量方法以45°的角度测量试样的表面光泽度。

[0159] 白度 (白度指数)

[0160] 根据CIE Lab.方法测量白度。

[0161] TGA分析

[0162] 在氮气气氛下以20℃/min的速率将0.1g的接枝共聚物粉末从30℃加热到250℃,使粉末在250℃下保持1小时时测量重量损失。由树脂剩余量 (%)表示测量的重量损失。

[0163] 滞留热稳定性的评价

[0164] 使用挤出式捏合机制备的小球在注塑机中在260℃成型温度下保持5分钟。然后,为了确定成型试样的变色程度,使用光谱色度计测量L、a和b值,并使用下面的等式2计算变色程度(ΔE)。这里,ΔE是进行滞留热稳定性试验之前和之后的CIE Lab的值的算术平均值。ΔE接近0表示热稳定性良好。

[0165] [等式2]

$$[0166] \quad \Delta E = \sqrt{(L' - L)^2 + (a' - a)^2 + (b' - b)^2}$$

[0167] 外观特征的评价

[0168] 在220℃下将丙烯酸热塑性树脂挤出成为厚度为0.01mm的薄膜,然后根据未熔化的突起(尺寸为50μm至500μm)的数目评价外观特性。在对薄膜加工时,低值表示良好的外观性能。

[0169] 产生的气体量 (ppm) 的测量

[0170] 使用HS-GC/MSD测量1g的ASA共聚物粉末在250℃下1小时产生的挥发性有机化合物的总量。

[0171] **【表1】**

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2
聚合转化率(%)	99	98.5	99.5	98	98.5	98	97
最终粒子尺寸 (nm)	100	105	90	135	105	110	155
凝固物质的含量(%)	0.01	0.02	0.02	0.02	0.2	0.1	0.03
冲击强度 (kgf/cm ²)	7.5	8.0	7.0	8.2	7.7	7.6	8.5
流动性 (g/10 min)	15.3	15.5	14.5	14.3	15.2	15.0	12.0
拉伸强度 (kg/cm ²)	505	507	508	500	498	515	500
表面光泽度	101.2	101.3	102.5	100.8	101.1	100.2	99.0
白度	63.5	63.0	63.4	63.4	63.4	60.0	63.0
TGA (%)	99.4	99.5	99.2	99.5	99.3	98.0	99.0
Δ E	3.4	3.3	3.5	3.2	3.3	5.3	4.2
突起的数目	350	400	300	500	420	900	1500
产生的气体量 (ppm)	550	570	565	580	600	1100	1050

[0173] 如表1所示,含有实施例1至5的ASA接枝共聚物的ASA模制品显示出与比较例1和2相似的物理性能,包括冲击强度、拉伸强度和流动性。在表面光泽度、滞留热稳定性、表面粗糙度和产生的气体量方面,实施例1至5的ASA模制品优于比较例1和2。

[0174] 由下面的原因可以解释这些结果。在实施例1至5中,将具有20个以上的碳原子的多官能羧酸的盐用作壳制备步骤中的乳化剂。因此,与常规乳化剂相比,可以使用少量的乳化剂。另外,由于改善了乳化剂的热稳定性,因此在进行注塑时产生的气体量下降,从而可以改善表面光泽度、滞留热稳定性和粗糙度。

[0175] 此外,参考表1,通过引入新的乳化剂制备的实施例1至5的ASA接枝共聚物胶乳具

有理想的平均尺寸和少量的凝固物质。这些结果说明本发明的乳化剂也有助于确保聚合和胶乳的稳定性。

[0176] 此外,在比较例2的模制品中,在壳制备步骤中引入根据本发明的新的乳化剂,但是在种子制备步骤中,乳化剂的使用量为实施例1的两倍。因此,与实施例1至5相比,制备出具有大直径的聚合物,并且在模制品的表面上,未熔化的突起的数目最大。基于这些结果,证实乳化剂的类型和聚合物的粒子尺寸显著影响ASA模制品的外观特性。