

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F212/12

C08F 6/10

C08F 2/02

C08F 4/36

C08L 55/02



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02800044.7

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1232549C

[22] 申请日 2002.1.8 [21] 申请号 02800044.7

[30] 优先权

[32] 2001.1.8 [33] KR [31] 2001/930

[86] 国际申请 PCT/KR2002/000027 2002.1.8

[87] 国际公布 WO2002/053608 英 2002.7.11

[85] 进入国家阶段日期 2002.9.4

[71] 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔市

[72] 发明人 李亨燮 张伦彰

审查员 危 峰

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 巫肖南 黄益芬

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 制备热塑性树脂的方法

[57] 摘要

一种通过本体聚合连续制备耐热性 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物的方法，包括如下步骤：a) 连续装填包括下列材料的单体混合物至带有两个或多个串联的搅拌容器反应器的连续聚合体系中：i) 60~75%重量的 α -甲基苯乙烯；ii) 25~40%重量的丙烯腈；iii) 5~15%重量的溶剂；及 iv) 0.05~0.3%重量的多官能团有机过氧化物与单官能团有机过氧化物的混合引发剂；b) 由第一个反应器开始连续聚合在步骤 a) 中所装填的单体混合物，使 50~70%重量的总共装填的单体转化成聚合物；及 c) 将来自步骤 b) 的含有聚合物的反应过的液体转移至蒸发器，然后通过蒸发未反应的单体和溶剂分离出聚合物。根据本发明的方法制备的耐热 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂在转换速度、耐热性和热稳定性方面是优良的。含有该共聚物树脂的耐热性 ABS 树脂具有优异的抗冲击强度和加工性能以及较

低的热退色性。

1. 一种通过本体聚合连续制备耐热性 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物的方法，包括如下步骤：

5 a)连续装填包括下列材料的单体混合物至带有两个或多个串联的搅拌反应器的连续聚合体系中：

i)60~75 重量份的 α -甲基苯乙烯；

ii)25~40 重量份的丙烯腈；

iii)5~15 重量份的溶剂，该溶剂选自乙苯、甲苯、二甲苯、甲乙酮；及

10 iv)0.05~0.3 重量份的多官能团有机过氧化物与单官能团有机过氧化物的混合引发剂，其包括 99~80 重量份的多官能团有机过氧化物以及 1~20 重量份的单官能团有机过氧化物，

其中该单体混合物以 90~70 重量份的比例装填到聚合体系的第一反应器中，以 10~30 重量份的比例装填到聚合体系的第二或其它反应器中；

15 所述多官能团有机过氧化物选自 1,1-双(叔丁基过氧基)-2-甲基环己烷，1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷，1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷，2,2-双(叔丁基过氧基)丁烷及 2,2-双(4,4-二叔丁基过氧基环己烷基)丙烷；而所述单官能团有机过氧化物选自二叔丁基过氧化物，二异丙苯基过氧化物及二叔丁基异丙苯基过氧化物；

20 b)由第一个反应器开始连续聚合在步骤 a)中所装填的单体混合物，使 50~70 重量份的总共装填的单体转化成聚合物，其中所述聚合是在反应温度为 100~130℃且驻留时间为 2~4 小时的反应条件下进行的；以及

c)将来自步骤 b)的含有聚合物的反应过的液体转移至蒸发器，然后通过蒸发未反应的单体和溶剂分离出聚合物。

25 2. 权利要求 1 的方法，进一步包括如下步骤：

d)冷凝在步骤 c)中蒸发的未反应的单体和溶剂得到冷凝物，并将该冷凝物作为步骤 a)的原料重新装填。

30 3. 一种耐热性 ABS 树脂组合物，其包含耐热性的 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂，该共聚物树脂是由包含下列材料的单体混合物的共聚而得到的：

i)60~75 重量份的 α -甲基苯乙烯；

ii)25~40 重量份的丙烯腈;

iii)5~15 重量份的溶剂, 该溶剂选自乙苯、甲苯、二甲苯、甲乙酮,

iv)0.05~0.3 重量份的多官能团有机过氧化物与单官能团有机过氧化物的混合引发剂, 其包括 99~80 重量份的多官能团有机过氧化物以及 1~20 重量份的单官能团有机过氧化物, 所述多官能团有机过氧化物选自 1,1-双(叔丁基过氧基)-2-甲基环己烷, 1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷, 1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷, 2,2-双(叔丁基过氧基)丁烷及 2,2-双(4,4-二叔丁基过氧基环己烷基)丙烷; 而所述单官能团有机过氧化物选自二叔丁基过氧化物, 二异丙苯基过氧化物及二叔丁基异丙苯基过氧化物。

10

制备热塑性树脂的方法

5

发明背景

(a)发明领域

本发明涉及制备具有优异耐热性的热塑性树脂的方法,更具体地涉及通过连续的本体聚合制备含有 α -甲基苯乙烯和丙烯腈的共聚物的方法。

(b)相关技术描述

10 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂(下文中称为 ABS 树脂)是具有良好刚性、抗冲击强度、表面光泽度和耐化学品性的材料,而且它们广泛地用于需要这些材料性能的应用中,如电气和电子产品,以及商业设备部件。但是,ABS 树脂具有较低的耐热性,并且在用作汽车部件内外材料等需要良好耐热性的应用中,它们的使用受到了限制。

15 因此,为了克服这种限制,可以采用具有良好耐热性的单体,或者在部分构成 ABS 树脂的组合物中添加无机物。

一般地,引入具有良好耐热性的单体的方法可以如此进行,即在聚合期间添加具有良好耐热性的马来酰亚胺单体或 α -甲基苯乙烯单体,或者将含有耐热性单体的耐热性共聚物树脂与 ABS 树脂混合。

20 通过引入一定份数的具有良好耐热性的单体而制备的耐热性 ABS 树脂应该具有良好抗冲击强度和刚性度以及耐热性,而且不应在树脂的挤出或注塑加工期间导致如树脂分解、热退色等问题。

25 上述耐热性共聚物树脂一般是通过马来酰亚胺单体或 α -甲基苯乙烯单体与乙烯基氰化合物如丙烯腈或芳香性乙烯基单体如苯乙烯的共聚或者三元共聚而制备的。

马来酰亚胺单体的特征在于它们在聚合中的高反应速度,并由此导致控制反应温度的问题。另外,由于 α -甲基苯乙烯单体的特征在于它们的解聚温度(61°C)低,它们不仅因为反应速度低而需要延长反应时间,它们还生成分子量低且容易热分解的聚合物。

30 由于这些单体具有上述这类性质,所以生产具有良好耐热性的共聚物树脂的方法一般是利用间歇式工艺通过乳液聚合来完成的,所述间歇式工艺可

以在较低的温度下进行，而且其中的反应时间容易控制。

已知的通过乳液聚合制备具有良好耐热性的共聚物树脂的方法很多。例如，US 3010936 公开了一种制备耐热 ABS 树脂的方法，其是将 ABS 树脂与共聚物或三元共聚物树脂混合，所述三元共聚物树脂是通过 α -甲基苯乙烯单体、丙烯腈单体和苯乙烯单体的乳液聚合而制备的。US 3367995 公开了一种通过乳液聚合利用胶乳、苯乙烯、丙烯腈和 α -甲基苯乙烯制备耐热性 ABS 的方法。

上述制备耐热性 ABS 的方法将 α -甲基苯乙烯引入 ABS 树脂组合物中，而且对于提高耐热性具有一定的效果。

10 然而，上述方法存在下列问题。

首先，制备聚合树脂的乳液聚合一般是通过一系列工艺来进行的，这些工艺包括聚合、凝聚、脱水和干燥，其中根据工艺的特点使用水、乳化剂和絮凝剂，而且反应温度比本体聚合的低。

15 第二，乳液聚合所能克服的缺点是所得树脂很少具有高的分子量，因为聚合温度低，这是 α -甲基苯乙烯在聚合过程中的特征，但另一方面较慢的反应速度也使反应时间延长。

第三，在乳液聚合中，由于树脂具有较高的热阻，所以凝聚温度必然较高，这反过来增加了工艺过程的能耗，并使工艺条件的设定复杂化。

20 第四，在乳液聚合中，树脂包含少量的杂质如用作辅助原料的乳化剂和絮凝剂，因此所得树脂在挤出或注塑加工时可能容易因加热而分解和退色。

第五，在乳液聚合中，由于比其它单体更亲水的丙烯腈在含水环境中进行反应，因此所生成的聚合物具有比其它聚合方法中高的丙烯腈含量。高丙烯腈含量的聚合物容易因加热而退色，并且倾向于以不溶于溶剂的凝胶型聚合物的形式存在，最终保留微红色或黑色的杂质，破坏产品的外观。

25 第六，在乳液聚合中，由于没有本体聚合法中通过高温和减压下蒸发未反应的单体的回收过程，大量的剩余单体保留在树脂内，且剩余的单体按期含量成比例地降低产品的耐热性。

30 由于乳液聚合法中的上述问题，所以当 ABS 树脂通过挤出或注塑进行加工时，利用乳液聚合所生成的 α -甲基苯乙烯共聚物树脂而制备的耐热性 ABS 树脂存在外观性能恶化的问题，如透明性、热退色和耐候性降低，以及因树脂分解而产生气味。

作为非使用 α -甲基苯乙烯共聚物树脂的制备耐热性 ABS 树脂的方法，US 4757109 和日本专利公开 No. 1983-206657 公开了一种通过混合 ABS 树脂与耐热性树脂来提高 ABS 树脂的耐热性的方法，所述耐热性树脂是通过马来酰亚胺单体、乙烯基氰单体和芳香性乙烯基化合物的乳液聚合而制备的。

5 这些方法对于制备高耐热性树脂是有效的，马来酰亚胺单体的含量越大，则耐热性越高。

但是，如上所述，使用马来酰亚胺单体的方法仍存在树脂是通过乳液聚合而得到的问题。而且，由于反应进行得非常迅速且是高度放热的，从而限制了在树脂中增加马来酰亚胺的含量，为了克服这种限制，聚合过程变得相当复杂，这又是一个问题。另外，共聚物树脂中包含的马来酰亚胺越多，则与其中所包含的 ABS 树脂的兼容性越差，进而导致抗冲击强度降低的问题。

另一方面，US 4874829 公开了一种通过本体聚合利用 α -甲基苯乙烯、丙烯腈和马来酰亚胺单体制备共聚物或三元共聚物的方法。该方法使用大量具有高反应活性的丙烯腈，以便克服 α -甲基苯乙烯转化率低的的问题，进而为克服含 α -甲基苯乙烯的高耐热性树脂的制备中转化率低的问题提供一种有效的途径。然而，该方法的反应混合物包括高含量的丙烯腈，所以由该方法制得的树脂容易退色并且产生不溶于溶剂的类似于凝胶的物质。

US 4795780 公开了一种通过连续的本体聚合来制备包含 α -甲基苯乙烯和丙烯腈的共聚物树脂的方法。该方法还打算提高包含 α -甲基苯乙烯的共聚物树脂的生产过程中的转化率，其中 α -甲基苯乙烯和丙烯腈单体连续装填到两个串联的搅拌容器反应器中以进行共聚。特别地，该方法以这样的方式来进行，致使从第二反应器蒸发出来的蒸气通过冷凝器而冷凝，并将所得冷凝物重新装填到第一反应器中，由此可以提高转化率。但是，在该方法中使用的引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)对提高转化率和增加 α -甲基苯乙烯与丙烯腈共聚中的分子量没有贡献。而且，由于丙烯腈的沸点(b.p.)比 α -甲基苯乙烯低，来自第二反应器的蒸气的大部分组分是丙烯腈，当冷凝物重新装填到第一反应器时，可能发生非均质混合，在各反应器中可能产生各单体组分的衍生物。换言之，非均质混合和组分差异会影响所树脂组合物的广泛分布，进而破坏树脂的性能。

30 在含 α -甲基苯乙烯的共聚物树脂的制备中，前述各种问题均归因于 α -甲基苯乙烯的固有特性，常规方法可以部分地解决前述各种问题，但它们基

本上仅能提供优先的改进。

发明内容

5 为了克服常规的问题,本发明的目的在于提供一种制备具有优良耐热性的新的 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂的方法。

本发明的另一目的在于提供一种通过本体聚合制备具有优良加工性能和热稳定性乙基优异耐热性的 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂的方法。

10 本发明的又一目的在于提供一种连续制备耐热性 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂的方法,该树脂可用于生产耐热性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂,其具有优异的耐热性、加工性能、抗冲击强度以及与接枝ABS树脂混合时较低的热分解性和热退色性。

本发明的再一目的在于提供一种连续制备耐热性 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂的方法,该树脂可用于制备高纯度的树脂,并且不含杂质如乳化剂和絮凝剂。

15 为了实现这些目的及其它目的,本发明提供一种通过本体聚合连续制备耐热性 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物的方法,该方法包括如下步骤:

a)连续装填包括下列材料的单体混合物至带有两个或多个串联的搅拌容器反应器的连续聚合体系中:

- 20 i)60~75%重量的 α -甲基苯乙烯;
ii)25~40%重量的丙烯腈;
iii)5~15%重量的溶剂;及
iv)0.05~0.3%重量的多官能团有机过氧化物与单官能团有机过氧化物的混合引发剂;

25 b)由第一个反应器开始连续聚合在步骤a)中所装填的单体混合物,使50~70%重量的总共装填的单体转化成聚合物;及

c)将来自步骤b)的含有聚合物的反应过的液体转移至蒸发器,然后通过蒸发未反应的单体和溶剂分离出聚合物。

本发明的上述方法还包括步骤d)冷凝在步骤c)中蒸发的未反应的单体和溶剂得到冷凝物,并将该冷凝物作为步骤a)的原料重新装填。

30

具体的实施方案

下面将说明本发明的优选实施方案。

本发明提供一种通过连续本体聚合制备耐热性 α -甲基苯乙烯共聚物树脂的方法，更具体地，将包含 α -甲基苯乙烯、丙烯腈和有机过氧化物的混合引发剂的混合物连续装填到由两个或多个串联的搅拌容器反应器组成的聚合体系中，并在 50~70 重量份的所装填的单体转化成聚合物之后，通过脱挥发组分装置除去为反应的单体和溶剂，从而获得具有优异耐热性和抗拉强度的耐热性 α -甲基苯乙烯共聚物树脂，其具有较低的热分解和热退色性能。

通过本发明的方法制备的耐热性 α -甲基苯乙烯共聚物树脂包括 73~68 重量份的 α -甲基苯乙烯和 27~32 重量份的丙烯腈，树脂的重均分子量为 80000~110000，提供剩余单体小于 3000ppm 的高纯树脂，并且不含乳化剂和絮凝剂等杂质。

另外，通过混合所述耐热性 α -甲基苯乙烯共聚物树脂与 ABS 树脂而制备的耐热性 ABS 树脂不仅具有优异的耐热性能、加工性能和抗冲击强度，其还具有挤出或注塑加工期间树脂热分解和热退色较小的优点。

制备具有优异耐热性的 α -甲基苯乙烯共聚物树脂的方法包括引入原料、聚合、分离和通过循环再利用的步骤，下面将更详细地说明其中的每个步骤。

在引入原料的步骤中，将 75~60 重量份的 α -甲基苯乙烯，25~40 重量份的丙烯腈，5~15 重量份的溶剂，及 0.05~0.3 重量份的两种产生自由基的有机过氧化物引发剂均匀地混合，然后以连续的方式装填到聚合体系中。在该方法中使用的引发剂为混合的引发剂，其包括 99~80 重量份的多官能团有机过氧化物以及 1~20 重量份的单官能团有机过氧化物。

对于包含 α -甲基苯乙烯的耐热性树脂而言， α -甲基苯乙烯单体的含量及其构成聚合物链的结构十分重要。当 α -甲基苯乙烯单体在所装填的单体中的含量超过一定水平时，其中有三个以上的 α -甲基苯乙烯分子相继与所产生的树脂相结合的结构迅速形成，该结构易于分解。另一方面，当 α -甲基苯乙烯单体的份数小于一定水平时，则耐热性降低且受热发黄度显著。同时，形成包含大量丙烯腈的且不溶于溶剂的凝胶聚合物。凝胶聚合物是热不稳定的，受热时它们就充当微红色或黑色的杂质，进而破坏产品的外观。

因此，在通过连续本体聚合制备 α -甲基苯乙烯聚合物时，优选由 75~60 重量份的 α -甲基苯乙烯和 25~40 重量份的丙烯腈构成的单体混合物，以便获得具有优异耐热性以及降低了的热退色性、分解性和凝胶产生的 α -甲基苯乙

烯共聚物树脂,如此获得的 α -甲基苯乙烯共聚物树脂将包含73~68重量份的 α -甲基苯乙烯单体和27~32重量份的丙烯腈。

此外,由于 α -甲基苯乙烯因其聚合温度低而特征性地具有较低的转化率和较低的分子量,所以需要克服这种限制,以便使产品商业化。

- 5 本发明人进行了研究,以利用引发剂解决上述问题,他们发现,利用具有适当混合比的多官能团有机过氧化物和单官能团有机过氧化物组成的引发剂,聚合反应可以提供具有较高分子量的共聚物树脂及较高的转化率。

10 在本发明中,优选的多官能团有机过氧化物引发剂包括1,1-双(叔丁基过氧基)-2-甲基环己烷,1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷,1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷,2,2-双(叔丁基过氧基)丁烷及2,2-双(4,4-二叔丁基过氧基环己烷基)丙烷;优选的单官能团有机过氧化物包括二叔丁基过氧化物,二异丙苯基过氧化物及叔丁基异丙苯基过氧化物。

15 尽管对本发明中使用的反应器没有特别的限制,但是优选使用装有上游热交换器的搅拌容器作为第一反应器,使用装有储罐、冷凝器和压力控制阀的搅拌蒸发器型容器作为第二或其它反应器。

由于 α -甲基苯乙烯的反应热较低,所以有时从第一反应器中移除的热量可能很小,甚至可能需要对其供热。因而,可以使用任何类型的反应器,但是为了确保均匀的温度控制,优选在反应器的上游装有热交换器。

20 优选第二或其它反应器的温度控制以这样的方式进行,即将部分通过调节反应器压力而蒸发的未反应的单体或溶剂通过冷凝器和储罐重新循环到反应器中。

25 在本发明中, α -甲基苯乙烯共聚物树脂是在反应器体系中通过本体聚合连续制备的,所述反应器体系包括一组串连的两个或多个搅拌容器反应器。更具体地,混合的原料连续地装填到第一反应器中进行聚合,所生成的聚合物从第一反应器中连续地转移到与第一反应器连接的第二或其它反应器中,使剩余的未反应的单体继续聚合。

30 本发明的原料可以分成若干份,并分别装填到第一和第二或其它反应器中,以便降低在各反应器中制备的树脂组合物的差异。例如,可将比例为90~70重量份的混合物装填到第一反应器中,将10~30重量份的混合物装填到第二或其它反应器中。

如此分别装料的理由源自下列事实:从反应器中蒸发的蒸气包含80~90

重量份的丙烯腈单体，因为 α -甲基苯乙烯的沸点比丙烯腈高很多。因此，在重新装填包含大量丙烯腈组分的液体时，可能通过冷凝物的非均质混合或冷凝物与反应物的混合产生非均质的树脂或凝胶。而且，根据反应的特性，如果聚合物组合物是在单体比例为 72 重量份的 α -甲基苯乙烯和 28 重量份的丙烯腈且所装填的单体的组成相同的情况下制备的，则会形成共沸点，而且在脱离共沸点的区域，所产生的聚合物的组成将随着转化率的增加而逐步地改变。也就是说，在各反应器中生成的树脂的组成可能有轻微的差异，由此可能形成最终聚合物的组成分布。

因此，反应器之间的组成偏差可以通过冷凝物循环至其中的储罐将 10~30 重量份的混合单体装填到第二反应器中而降低。前述问题也可以通过用所装填的单体稀释冷凝物组分而得以解决。

在第一反应器中，20~35%重量的所装填的单体转化成聚合物，同时保持反应温度为 100~130℃且驻留时间为 2~4 小时；在第二或其它反应器中，50~70%重量的所装填的单体转化成聚合物，条件是反应温度为 100~130℃且驻留时间为 2~4 小时。

本发明的溶剂是用来控制反应粘度和反应温度的，而且它们可以包括例如乙苯、甲苯、二甲苯、甲乙酮等，但是考虑到 α -甲基苯乙烯的高沸点，优选具有低沸点的甲苯、甲乙酮或者它们的混合物。

在连续聚合的反应器中，将聚合之后从反应器中放出的反应物转移至装有热交换器的蒸发器中，其中的操作条件为 200~250℃，并保持 50 托或更低、优选 20~30 托的压力，未反应的单体和溶剂蒸发然后再次冷凝并用作原料，将所得的聚合物转移至挤出机并将其加工成粒状的产物。在这些过程中，残余单体的量保持不超过 3000ppm。

下面将参照实施例合对比例更详细地说明本发明。但是本文所阐述的实施例仅用于说明而不是对本发明的限制。

实施例 1

在容器中混合 70 重量份的 α -甲基苯乙烯，30 重量份的丙烯腈，5 重量份的甲苯，0.135 重量份的 1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷和 0.015 重量份的二叔丁基过氧化物，将所得的混合物连续装填到由两个串联的容积分别为 30L 和 50L 的搅拌容器组成的聚合反应器中，装填方式为混合物到第

一反应器(第一搅拌容器)和第二反应器的流速分别为 9.6L/小时和 2.4L/小时。

装填到反应器中的反应物溶液的体积均保持为 30L, 连续地进行聚合, 同时保持温度为 110℃。在装有热交换器的脱挥发组分装置中, 通过保持 250℃ 的温度和 20 托的压力从聚合的溶液中除去未反应的单体和溶剂。然后将
5 所得聚合物通过出料泵转移至挤出机, 并通过挤出机将其加工成粒状。

利用该粒料测量性质, 包括分子量、丙烯腈含量、树脂的热分解损失、凝胶含量和玻璃体转化温度。

在测量中, 使用凝胶渗透色谱测量分子量; 使用元素分析仪测量丙烯腈含量; 流动指数根据 ASTM D-1238(220℃, 10kg)进行测量; 树脂的热分解
10 损失是通过检测置于铝箔上然后在 270℃ 的烘箱加热 3 小时的粒料的重量损失而测定的; 凝胶含量是通过如下方法测定的, 其中将粒料完全溶解于四氢呋喃形成 10%重量的溶液, 然后利用 20μm 的过滤器过滤该溶液, 并检测保留在过滤器上的物质的重量, 得到相对于粒料初始重量的重量比; 玻璃体转化温度(Tg)是通过差示扫描量热计(DSC)测定的。

另外, 将 40 重量份的接枝 ABS 树脂(DP212, LG Chemical Co., Ltd. 的
15 产品)和 10 重量份的丙烯腈-苯乙烯共聚物树脂(80HF, LG Chemical Co., Ltd. 的产品)与 50 重量份如上述制备的粒料混合, 并且在挤出该混合物之后, 通过注模制备用于抗冲击强度、流动指数和热退色性能试验的试验片。

抗冲击强度和熔体流动指数分别是根据 ASTM D-256 和 ASTM D-1238
20 (220℃, 10kg)进行测试的, 热退色是通过测量所述试验片与参考试验片之间的色彩差异(ΔE)进行测试的, 所述参考试验片是通过相同的注模注塑的, 在注模中的驻留时间为 10 分钟。

其它性质包括混合单体的组成, 耐热性 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂的物理性质以及耐热性 ABS 树脂的物理性质均列示于下面的表 1 中。

25 实施例 2

实施与实施例 1 中相同的工艺, 只是装填到第一反应器的单体的流速为 12L/小时, 并且在第二反应器中不装填任何物质。

各种性质包括混合单体的组成, 耐热性 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂的物理性质以及耐热性 ABS 树脂的物理性质均列于下面的表 1 中。

30 对比例 1

将 70 重量份的 α -甲基苯乙烯, 30 重量份的丙烯腈, 0.5 重量份的叔十

二烷基硫醇，0.3 重量份的异丙基苯过氧化氢和 100 重量份的去离子水装填到间歇式反应器中，并在 75℃ 下聚合反应 12 小时，然后利用 KCl 水溶液使所得胶乳在 120℃ 下固化，然后进行洗涤和干燥，得到白色的粉末状树脂产物。

- 5 按与实施例 1 相同的方式测量该树脂粉末的性能，并按与实施例 1 相同的方法制备耐热性 ABS 树脂，然后测量注模树脂的性能。

所述混合单体的组成，以及耐热性 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂和耐热性 ABS 树脂的性能列于下面的表 1 中。

对比例 2

- 10 实施与实施例 1 相同的工艺，只是在所装填的单体混合物中， α -甲基苯乙烯的量变成 80 重量份，丙烯腈的量变成 20 重量份。

所述混合单体的组成，以及耐热性 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂和耐热性 ABS 树脂的性能列于下面的表 1 中。

对比例 3

- 15 实施与实施例 1 相同的工艺，只是在所装填的单体混合物中， α -甲基苯乙烯的量变成 43 重量份，丙烯腈的量变成 57 重量份。

所述混合单体的组成，以及耐热性 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂和耐热性 ABS 树脂的性能列于下面的表 1 中。

对比例 4

- 20 实施与实施例 1 相同的工艺，只是在所装填的单体混合物中，引发剂变成 0.15 重量份的偶氮二异丁腈。

所述混合单体的组成，以及耐热性 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂和耐热性 ABS 树脂的性能列于下面的表 1 中。

对比例 5

- 25 实施与实施例 1 相同的工艺，只是在所装填的单体混合物中，引发剂变成 0.15 重量份的二叔丁基过氧化物。

所述混合单体的组成，以及耐热性 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂和耐热性 ABS 树脂的性能列于下面的表 1 中。

对比例 6

- 30 实施与实施例 1 相同的工艺，只是在所装填的单体混合物中，引发剂变成 0.15 重量份的 2,2-双(叔丁基过氧基)丁烷。

所述混合单体的组成, 以及耐热性 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂和耐热性 ABS 树脂的性能列于下面的表 1 中。

表 1

	实施例 1	实施例 2	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6
混合的原料(重量份)								
丙烯腈	30	30	30	20	43	30	30	30
α -甲基苯乙烯	70	70	70	80	57	70	70	70
甲苯	5	5	-	5	25	5	5	5
去离子水	-	-	100	-	-	-	-	-
1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷	0.135	0.135	-	0.135	0.135	-	-	-
二叔丁基过氧化物	0.015	0.015	-	0.015	0.015	-	0.015	-
偶氮异丁腈	-	-	-	-	-	0.015	-	-
2,2-双(叔丁基过氧基)-丁烷	-	-	-	-	-	-	-	0.015
异丙基苯过氧化氢	-	-	0.3	-	-	-	-	-
共聚物树脂								
丙烯腈(重量份)	28.2	28.3	26.5	26.1	34.2	28.2	28.2	28.4
α -甲基苯乙烯(重量份)	71.8	71.7	73.5	73.9	65.8	71.8	71.8	71.6
转化率(%)	60	61	96	35	73	42	28	53
重均分子量(g/mol)	95000	93000	115000	70000	105000	75000	90000	87000
玻璃体转化温度(°C)	125	125	125	117	119	118	121	121
流动指数(g/10分钟)	12	13	6	33	4	29	16	20
凝胶含量(%重量)	0	0	2	0	0.2	0	0	0
热分解损失(%重量)	4.9	5.3	26	18	4.7	6.0	5.0	5.1
耐热性 ABS 树脂								
抗冲击强度(kg/cm ²)	36	33	19	26	39	31	34	32
流动指数(g/10分钟)	10	11	7	18	6	15	11	13
热退色	4.0	4.1	6.5	3.8	5.4	4.3	4.1	4.3

- 5 根据本发明的方法制备的耐热性 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂提供优良的转化率, 耐热性和热稳定性, 同时包含所述树脂的耐热性 ABS 树脂具有优异的抗冲击强度和加工性能, 且热退色性降低了。