



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113597449 A

(43) 申请公布日 2021.11.02

(21) 申请号 202180002561.3

(22) 申请日 2021.01.27

(30) 优先权数据

10-2020-0012607 2020.02.03 KR

10-2021-0010900 2021.01.26 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.09.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2021/001099 2021.01.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/157945 KO 2021.08.12

(71) 申请人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 成多恩 金泰勋 朴春浩 安勇希

赵旺来 金豪焄 张正政

(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)

C08L 51/04 (2006.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

热塑性树脂组合物

(57) 摘要

本发明提供一种热塑性树脂组合物,该热塑性树脂组合物包含:包含第一丙烯酸类橡胶聚合物的第一接枝共聚物;包含第二丙烯酸类橡胶聚合物的第二接枝共聚物;和包含被烷基取代的苯乙烯类单体单元和丙烯腈类单体单元的第一苯乙烯类共聚物,其中,所述第一丙烯酸类橡胶聚合物的平均粒径大于所述第二丙烯酸类橡胶聚合物的平均粒径,所述第一接枝共聚物的含量大于所述第二接枝共聚物的含量,并且相对于100重量份的所述第一接枝共聚物、所述第二接枝共聚物和所述第一苯乙烯类共聚物的总和,所述第一接枝共聚物和所述第二接枝共聚物的总和为22重量份以下。

1. 一种热塑性树脂组合物,包含:
第一接枝共聚物,包含第一丙烯酸类橡胶聚合物;
第二接枝共聚物,包含第二丙烯酸类橡胶聚合物;和
第一苯乙烯类共聚物,包含被烷基取代的苯乙烯类单体单元和丙烯腈类单体单元,
其中,所述第一丙烯酸类橡胶聚合物的平均粒径大于所述第二丙烯酸类橡胶聚合物的平均粒径,
所述第一接枝共聚物的含量大于所述第二接枝共聚物的含量,
相对于100重量份的所述第一接枝共聚物、所述第二接枝共聚物和所述第一苯乙烯类共聚物的总和,所述第一接枝共聚物和所述第二接枝共聚物的总和为22重量份以下。
2. 根据权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其中,相对于100重量份的所述第一接枝共聚物、所述第二接枝共聚物和所述第一苯乙烯类共聚物的总和,所述第一接枝共聚物和所述第二接枝共聚物的总和为21重量份以下。
3. 根据权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其中,相对于100重量份的所述第一接枝共聚物、所述第二接枝共聚物和所述第一苯乙烯类共聚物的总和,所述第一接枝共聚物和所述第二接枝共聚物的总和为15重量份至22重量份。
4. 根据权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其中,所述第一接枝共聚物与所述第二接枝共聚物的重量比为10:0.5至10:9。
5. 根据权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其中,所述第一丙烯酸类橡胶聚合物的平均粒径为250nm至500nm。
6. 根据权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其中,所述第二丙烯酸类橡胶聚合物的平均粒径为30nm至200nm。
7. 根据权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其中,所述第一接枝共聚物包含接枝到所述第一丙烯酸类橡胶聚合物上的苯乙烯类单体单元和丙烯腈类单体单元,
所述第二接枝共聚物包含接枝到所述第二丙烯酸类橡胶聚合物上的苯乙烯类单体单元和丙烯腈类单体单元。
8. 根据权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其中,所述第一苯乙烯类共聚物选自 α -甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物和 α -甲基苯乙烯/苯乙烯/丙烯腈共聚物。
9. 根据权利要求1所述的热塑性树脂组合物,还包含第二苯乙烯类共聚物,该第二苯乙烯类共聚物包含未被烷基取代的苯乙烯类单体单元和丙烯腈类单体单元。
10. 根据权利要求9所述的热塑性树脂组合物,其中,相对于100重量份的所述第一接枝共聚物、所述第二接枝共聚物、所述第一苯乙烯类共聚物和所述第二苯乙烯类共聚物的总和,包含5重量份至30重量份的所述第一苯乙烯类共聚物和50重量份至80重量份的所述第二苯乙烯类共聚物。
11. 根据权利要求9所述的热塑性树脂组合物,其中,所述第二苯乙烯类共聚物是苯乙烯/丙烯腈共聚物。
12. 根据权利要求1所述的热塑性树脂组合物,还包含无机颜料。
13. 根据权利要求12所述的热塑性树脂组合物,其中,相对于100重量份的所述第一接枝共聚物、所述第二接枝共聚物和所述第一苯乙烯类共聚物的总和,包含0.5重量份至18重量份的所述无机颜料。

14. 根据权利要求12所述的热塑性树脂组合物,其中,所述无机颜料是 TiO_2 。

热塑性树脂组合物

技术领域

[0001] [相关申请的交叉引用]

[0002] 本申请要求于2020年2月3日提交的韩国专利申请No.10-2020-0012607和于2021年1月26日提交的韩国专利申请No.10-2021-0010900的优先权和权益,这两项专利申请的公开内容通过引用全部并入本说明书中。

[0003] [技术领域]

[0004] 本发明涉及一种热塑性树脂组合物,具体地,涉及一种具有优异的外观特性的热塑性树脂组合物。

背景技术

[0005] 通常,包含接枝到丙烯酸类橡胶聚合物上的苯乙烯类单体单元和丙烯腈类单体单元的接枝共聚物在耐候性、耐污染性和抗老化性方面优异。包含所述接枝共聚物的热塑性树脂组合物用于诸如汽车、船舶、休闲用品、建筑材料、园艺产品等的各种领域中,并且其使用正在迅速增加。其中,与由包含PVC或PP的常规热塑性树脂组合物制成的装饰片相比,由包含所述接枝共聚物的热塑性树脂组合物制成的装饰片表现出优异的加工稳定性,并且不包含重金属成分,因此,它们作为环境友好的材料受到关注。然而,装饰片具有在储存过程中留下压痕或在加工过程中片材的尺寸变形(膨胀或减小)的问题。此外,当使用粘合剂粘合到基材上时,由于具有差的耐化学性,装饰片熔化。

[0006] 因此,需要开发一种具有改善的外观特性的热塑性树脂组合物。

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 本发明旨在提供一种热塑性树脂组合物,该热塑性树脂组合物由于均衡地实现硬度、抗冲击性和耐热性可以用于制造具有显著优异的外观特性的热塑性树脂模制品。

[0009] 本发明还旨在提供一种可以用于制造具有优异的耐候性的热塑性树脂模制品的热塑性树脂组合物。

[0010] 技术方案

[0011] 本发明的一个方面提供一种热塑性树脂组合物,该热塑性树脂组合物包含:包含第一丙烯酸类橡胶聚合物的第一接枝共聚物;包含第二丙烯酸类橡胶聚合物的第二接枝共聚物;和包含被烷基取代的苯乙烯类单体单元和丙烯腈类单体单元的第一苯乙烯类共聚物,其中,所述第一丙烯酸类橡胶聚合物的平均粒径大于所述第二丙烯酸类橡胶聚合物的平均粒径,所述第一接枝共聚物的含量大于所述第二接枝共聚物的含量,并且相对于100重量份的所述第一接枝共聚物、所述第二接枝共聚物和所述第一苯乙烯类共聚物的总和,所述第一接枝共聚物和所述第二接枝共聚物的总和为22重量份以下。

[0012] 有益效果

[0013] 根据本发明的热塑性树脂组合物由于均衡地实现硬度、抗冲击性和耐热性可以用

于制造具有显著优异的外观特性的热塑性树脂模制品。此外,根据本发明的热塑性树脂组合物可以用于制造具有优异的耐候性的热塑性树脂模制品。

具体实施方式

[0014] 下文中,将更详细地描述本发明以帮助理解本发明。

[0015] 在本说明书和权利要求书中使用的术语和词语不应理解为局限于常用的含义或词典中的含义,并且基于发明人可以适当地定义术语的概念以便以最佳方式描述他们的发明的原则,术语和词语应当理解为与本发明的技术构思一致的含义和概念。

[0016] 术语的定义

[0017] 如本文中所使用的,术语“平均粒径”可以指通过动态光散射法测量的粒度分布中的算术平均粒径,具体地,在散射强度分布中测量的平均粒径。此外,平均粒径可以通过动态光散射法,具体地,通过使用Nicomp380仪器(制造商:PPS Nicomp)来测量。

[0018] 如本文中所使用的,术语“平均粒径”可以通过透射电镜(TEM)分析来测量。具体地,平均粒径可以通过用数值测量在TEM的高倍率图像上的粒子的尺寸来计算为平均值。在这种情况下,具体测量方法如下。

[0019] 制备试样:使用挤出捏合机制备的接枝聚合物或热塑性树脂组合物

[0020] 试样的预处理:切边(23℃)→舂处理(72℃,5天)→切割(-120℃)→ O_2 蒸气染色(2小时)

[0021] 分析仪器:TEM(产品名称:JEM-1400,制造商:JEOL USA, Inc.)

[0022] 分析条件:Acc.Volt120kV,SPOT尺寸1($\times 10,000 \times 25,000 \times 50,000$)

[0023] 平均粒径的测量:前10%的平均粒径

[0024] 如本文中所使用的,术语“丙烯酸类橡胶聚合物”可以指通过(甲基)丙烯酸酯类单体与选自苯乙烯类单体和丙烯腈类单体中的一种或多种交联聚合而形成的聚合物。具体地,所述丙烯酸类橡胶聚合物可以是通过(甲基)丙烯酸酯类单体与选自苯乙烯类单体和丙烯腈类单体中的一种或多种交联聚合形成种子,然后在种子的存在下交联聚合(甲基)丙烯酸酯类单体而形成的核。

[0025] 如本文中所使用的,术语“(甲基)丙烯酸酯类单体”可以是选自丙烯酸酯类单体和甲基丙烯酸酯类单体中的一种或多种。所述丙烯酸酯类单体可以指选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸异壬酯和丙烯酸癸酯中的一种或多种。所述甲基丙烯酸酯类单体可以指选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸庚酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸异壬酯和甲基丙烯酸癸酯中的一种或多种。作为所述(甲基)丙烯酸酯类单体,优选丙烯酸丁酯。

[0026] 如本文中所使用的,术语“苯乙烯类单体”可以包括被烷基取代的苯乙烯类单体和未被烷基取代的苯乙烯类单体两者。被烷基取代的苯乙烯类单体可以指选自 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯和2,4-二甲基苯乙烯中的一种或多种。作为被烷基取代的苯乙烯类单体,优选 α -甲基苯乙烯。未被烷基取代的苯乙烯类单体可以指选自苯乙烯、4-氟苯乙烯、4-氯苯乙烯、2-氯苯乙烯、4-溴苯乙烯和2-溴苯乙烯中的一种或多种。作为未被烷基取代的苯乙烯

类单体,优选苯乙烯。

[0027] 如本文中所使用的,术语“丙烯腈类单体”可以是选自丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈和2-氯丙烯腈中的一种或多种。作为所述丙烯腈类单体,优选丙烯腈。

[0028] 如本文中所使用的,术语“(甲基)丙烯酸酯类单体单元”可以是来自(甲基)丙烯酸酯类单体的单元。

[0029] 如本文中所使用的,术语“苯乙烯类单体单元”可以是来自苯乙烯类单体的单元。

[0030] 如本文中所使用的,术语“被烷基取代的苯乙烯类单体单元”可以是来自被烷基取代的苯乙烯类单体的单元。

[0031] 如本文中所使用的,术语“未被烷基取代的苯乙烯类单体单元”可以是来自未被烷基取代的苯乙烯类单体的单元。

[0032] 如本文中所使用的,术语“丙烯腈类单体单元”可以是来自丙烯腈类单体的单元。

[0033] 在本发明中,重均分子量可以通过凝胶渗透色谱法(GPC,Waters Breeze)使用四氢呋喃(THF)作为洗脱剂测量为相对于标准聚苯乙烯(PS)试样的相对值。

[0034] 热塑性树脂组合物

[0035] 根据本发明的一个实施方案的热塑性树脂组合物包含:包含第一丙烯酸类橡胶聚合物的第一接枝共聚物;包含第二丙烯酸类橡胶聚合物的第二接枝共聚物;和包含被烷基取代的苯乙烯类单体单元和丙烯腈类单体单元的第一苯乙烯类共聚物,其中,所述第一丙烯酸类橡胶聚合物的平均粒径大于所述第二丙烯酸类橡胶聚合物的平均粒径,所述第一接枝共聚物的含量大于所述第二接枝共聚物的含量,并且相对于100重量份的所述第一接枝共聚物、所述第二接枝共聚物和所述第一苯乙烯类共聚物的总和,所述第一接枝共聚物和所述第二接枝共聚物的总和为22重量份以下。

[0036] 由于所述热塑性树脂组合物包含第一接枝共聚物和第二接枝共聚物两者,因此,耐候性、抗冲击性、硬度和表面光泽度全部可以得到改善。具体地,第一接枝共聚物可以通过包含具有大平均粒径的第一丙烯酸类橡胶聚合物来改善热塑性树脂组合物的抗冲击性和耐候性。第二接枝共聚物可以通过包含具有小平均粒径的第二丙烯酸类橡胶聚合物来改善热塑性树脂组合物的硬度、耐候性和表面光泽度。

[0037] 所述第一丙烯酸类橡胶聚合物的平均粒径大于所述第二丙烯酸类橡胶聚合物的平均粒径,如通过动态光散射法或透射电镜(TEM)分析测量的,所述第一丙烯酸类橡胶聚合物的平均粒径可以为250nm至500nm或300nm至400nm,优选300nm至400nm的范围。具体地,如通过动态光散射法测量的,其平均粒径可以为300nm至500nm或350nm至450nm,优选350nm至450nm的范围。此外,如通过TEM分析测量的,其平均粒径可以为250nm至450nm或300nm至400nm,优选300nm至400nm的范围。当满足上述范围时,特别地,热塑性树脂组合物的抗冲击性和耐候性可以得到改善。

[0038] 所述第二丙烯酸类橡胶聚合物的平均粒径小于所述第一丙烯酸类橡胶聚合物的平均粒径,如通过动态光散射法或TEM分析测量的,所述第二丙烯酸类橡胶聚合物的平均粒径可以为30nm至200nm、60nm至170nm或80nm至130nm,优选80nm至130nm的范围。具体地,如通过动态光散射法测量的,其平均粒径可以为50nm至200nm、80nm至170nm或90nm至130nm,优选90nm至130nm的范围。此外,如通过TEM分析测量的,其平均粒径可以为30nm至200nm、60nm至170nm或80nm至120nm,优选80nm至120nm的范围。当满足上述范围时,特别地,热塑性

树脂组合物的硬度、耐候性和表面光泽度可以得到改善。

[0039] 所述第一接枝共聚物包含第一丙烯酸类橡胶聚合物,并且可以具体地包含第一丙烯酸类橡胶聚合物以及均接枝到第一丙烯酸类橡胶聚合物上的苯乙烯类单体单元和丙烯腈类单体单元。所述第二接枝共聚物包含第二丙烯酸类橡胶聚合物,并且可以具体地包含第二丙烯酸类橡胶聚合物以及均接枝到第二丙烯酸类橡胶聚合物上的苯乙烯类单体单元和丙烯腈类单体单元。

[0040] 所述第一接枝共聚物可以通过第一丙烯酸类橡胶聚合物与苯乙烯类单体和丙烯腈类单体接枝聚合而形成,所述第二接枝共聚物可以通过第二丙烯酸类橡胶聚合物与苯乙烯类单体和丙烯腈类单体接枝聚合而形成。

[0041] 同时,由于所述热塑性树脂组合物包含所述第一苯乙烯类共聚物,因此,耐热性和耐化学性可以得到改善,并且,特别地,耐热性可以得到显著改善。具体地,所述第一苯乙烯类共聚物可以通过包含被烷基取代的苯乙烯类单体单元来改善耐热性,并且通过包含丙烯腈类单体单元来改善耐化学性。此外,所述第一苯乙烯类共聚物通过与第一接枝共聚物和第二接枝共聚物的重量比产生协同效应而尤其改善热塑性树脂组合物的耐热性,这将在下面描述,并且使得硬度、抗冲击性和耐热性得以均衡地实现,由此可以制造具有优异的外观特性的热塑性树脂模制品。

[0042] 所述第一苯乙烯类共聚物可以是非接枝共聚物,并且可以选自 α -甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物和 α -甲基苯乙烯/苯乙烯/丙烯腈共聚物。

[0043] 同时,所述热塑性树脂组合物可以包含比第二接枝共聚物的含量更大量的第一接枝共聚物,同时相对于100重量份的第一接枝共聚物、第二接枝共聚物和第一苯乙烯类共聚物的总和,第一接枝共聚物和第二接枝共聚物的总和为22重量份以下,优选地,为15重量份至22重量份、21重量份以下,或为15重量份至21重量份。当满足上述条件时,均衡地实现热塑性树脂组合物的硬度、抗冲击性和耐热性,由此可以制造具有显著优异的外观特性的热塑性模制品。当热塑性树脂组合物包含比第二接枝共聚物的含量更大量的第一接枝共聚物,同时相对于100重量份的第一接枝共聚物、第二接枝共聚物和第一苯乙烯类共聚物的总和,第一接枝共聚物和第二接枝共聚物的总和超过22重量份时,包含相对少量的第一苯乙烯类共聚物,由此,硬度显著降低。因此,不能均衡地实现硬度、耐热性和抗冲击性,因此,不能制造具有优异的外观特性的热塑性树脂模制品。此外,当热塑性树脂组合物包含第一接枝共聚物,使得相对于100重量份的第一接枝共聚物、第二接枝共聚物和第一苯乙烯类共聚物的总和,第一接枝共聚物和第二共聚合物的总和为22重量份以下,但是第一接枝共聚物的量与第二接枝共聚物的量相同或小于第二接枝共聚物的量时,抗冲击性降低,因此,不能均衡地实现硬度、耐热性和抗冲击性。因此,不能制造具有优异的外观特性的热塑性树脂模制品。

[0044] 所述热塑性树脂组合物可以包含重量比为10:0.5至10:9、10:0.5至10:7或10:1至10:5的第一接枝共聚物和第二接枝共聚物,重量比优选为10:1至10:5。当满足上述条件时,所述热塑性树脂组合物的硬度和抗冲击性不仅优异而且均衡地实现,因此,可以制造具有显著优异的外观特性的热塑性模制品。

[0045] 当所述热塑性树脂组合物仅包含第一接枝共聚物、第二接枝共聚物和第一苯乙烯类共聚物时,可以包含所述第一接枝共聚物、所述第二接枝共聚物和所述第一苯乙烯类共

聚物使得第一接枝共聚物、第二接枝共聚物和第一苯乙烯类共聚物的总和为100重量份。

[0046] 同时,所述热塑性树脂组合物还可以包含含有未被烷基取代的苯乙烯类单体单元和丙烯腈类单体单元的第二苯乙烯类共聚物以改善加工性能。

[0047] 当所述热塑性树脂组合物还包含第二苯乙烯类共聚物时,相对于100重量份的第一接枝共聚物、第二接枝共聚物、第一苯乙烯类共聚物和第二苯乙烯类共聚物的总和,可以包含5重量份至30重量份的第一苯乙烯类共聚物和50重量份至80重量份的第二苯乙烯类共聚物,并且优选地,可以包含7重量份至28重量份的第一苯乙烯类共聚物和55重量份至75重量份的第二苯乙烯类共聚物。当满足上述范围时,可以在将热塑性树脂组合物的耐热性保持在特定水平或更高水平的同时改善加工性能。

[0048] 所述第二苯乙烯类共聚物可以是非接枝共聚物并且可以是苯乙烯/丙烯腈共聚物。

[0049] 同时,根据本发明的实施方案的热塑性树脂组合物还可以包含无机颜料以改善耐候性。相对于100重量份的第一接枝共聚物、第二接枝共聚物和第一苯乙烯类共聚物的总和,所述热塑性树脂组合物可以包含0.5重量份至18重量份或1重量份至5重量份的量的无机颜料,优选1重量份至5重量份的范围。此外,当热塑性树脂组合物还包含第二苯乙烯类共聚物时,相对于100重量份的第一接枝共聚物、第二接枝共聚物、第一苯乙烯类共聚物和第二苯乙烯类共聚物的总和,无机颜料的含量可以为0.5重量份至18重量份或1重量份至5重量份,优选1重量份至5重量份的范围。当满足上述范围时,不仅可以改善耐候性,而且可以实现优异的增白特性。

[0050] 所述无机颜料可以是 TiO_2 。作为 TiO_2 ,可以使用市售产品,具体地,可以使用来自Dupont的市售TiONA 288、来自Chemours Company的市售Ti-Pure R350和来自Venator Materials PLC.的市售TIOXIDE TR48中的一种或多种。

[0051] 同时,根据本发明的实施方案的热塑性树脂组合物还可以包含选自防滴落剂、阻燃剂、抗菌剂、抗静电剂、稳定剂、脱模剂、热稳定剂、紫外线稳定剂、无机添加剂、润滑剂、抗氧化剂、光稳定剂、颜料、染料和无机填料中的一种或多种添加剂。

[0052] 优选地,根据本发明的实施方案的热塑性树脂组合物包含选自润滑剂、抗氧化剂和紫外线稳定剂中的一种或多种。

[0053] 由根据本发明的实施方案的热塑性树脂组合物形成的模制品可以是片材,优选地,家具装饰片材。

[0054] 下文中,将详细描述本发明的示例性实施方案,使得本领域普通技术人员可以容易地进行本发明。然而,应当理解的是,本发明可以以各种形式实施,并且示例性实施方案不意在将本发明限制于此。

[0055] 制备实施例1

[0056] <制备种子>

[0057] 将3重量份的苯乙烯、3重量份的丙烯腈、0.1重量份的作为乳化剂的十二烷基硫酸钠、0.03重量份的作为交联剂的二甲基丙烯酸乙二醇酯、0.02重量份的作为接枝剂的甲基丙烯酸烯丙酯、0.025重量份的作为电解质的KOH和53.32重量份的蒸馏水成批地加入到氮气置换的反应器中。之后,将反应器内部的温度升高至70°C,并将0.03重量份的作为引发剂的过硫酸钾成批地加入到反应器中以引发聚合,使聚合进行2小时然后终止。结果,得到通

过动态光散射法测量的平均粒径为200nm的苯乙烯/丙烯腈橡胶聚合物作为种子。

[0058] <制备核>

[0059] 在70℃和恒定速率下向包含种子的反应器中连续加入包含50重量份的丙烯酸丁酯、0.6重量份的作为乳化剂的十二烷基硫酸钠、0.1重量份的作为交联剂的二甲基丙烯酸乙二醇酯、0.04重量份的作为接枝剂的甲基丙烯酸烯丙酯、30重量份的蒸馏水和0.05重量份的作为引发剂的过硫酸钾的混合物4小时的同时进行聚合。在连续加入结束之后,进一步进行聚合另外1小时。结果,得到通过动态光散射法测量的平均粒径为400nm的丙烯酸丁酯橡胶聚合物作为核。

[0060] <制备壳>

[0061] 将35重量份的苯乙烯、9重量份的丙烯腈和39重量份的蒸馏水加入到包含核的反应器中。在75℃和恒定速率下向反应器中连续加入分别包含1.9重量份的作为乳化剂的松香酸钾和0.19重量份的作为引发剂的叔丁基过氧化乙基己基碳酸酯的第一混合物和包含0.16重量份的焦磷酸二钠、0.24重量份的葡萄糖和0.004重量份的作为活化剂的硫酸亚铁的第二混合物3小时的同时进行聚合。在第一混合物和第二混合物的连续加入结束之后,在75℃下在反应器中进一步进行聚合另外1小时。然后,通过将反应器冷却至60℃来终止聚合。结果,得到接枝共聚物胶乳。

[0062] <制备接枝共聚物粉末>

[0063] 将接枝共聚物胶乳加入到包含0.8重量份的氯化钙的氯化钙水溶液中,在70℃和常压下凝结7分钟,在93℃下老化7分钟,脱水,洗涤,然后用90℃的热风干燥30分钟,从而得到接枝共聚物粉末。

[0064] 制备实施例2

[0065] <制备种子>

[0066] 将6重量份的丙烯酸丁酯、0.5重量份的作为乳化剂的十二烷基硫酸钠、0.03重量份的作为交联剂的二甲基丙烯酸乙二醇酯、0.02重量份的作为接枝剂的甲基丙烯酸烯丙酯、0.025重量份的作为电解质的KOH和53.32重量份的蒸馏水成批地加入到氮气置换的反应器中。之后,将反应器内部的温度升高至70℃,然后成批地加入0.03重量份的作为引发剂的过硫酸钾以引发聚合,使聚合进行2小时然后终止。结果,得到通过动态光散射法测量的平均粒径为54nm的丙烯酸丁酯橡胶聚合物作为种子。

[0067] <制备核>

[0068] 在70℃和恒定速率下向包含种子的反应器中连续加入包含43重量份的丙烯酸丁酯、0.5重量份的作为乳化剂的十二烷基硫酸钠、0.1重量份的作为交联剂的二甲基丙烯酸乙二醇酯、0.1重量份的作为接枝剂的甲基丙烯酸烯丙酯、30重量份的蒸馏水和0.05重量份的作为引发剂的过硫酸钾的混合物2.5小时的同时进行聚合。在连续加入结束之后,在反应器中进一步进行聚合另外1小时,然后终止。结果,得到通过动态光散射法测量的平均粒径为101nm的丙烯酸丁酯橡胶聚合物作为核。

[0069] <制备壳>

[0070] 将36重量份的苯乙烯、15重量份的丙烯腈和39重量份的蒸馏水加入到包含核的反应器中,并且在75℃和恒定速率下向反应器中连续加入分别包含1.5重量份的作为乳化剂的松香酸钾、0.1重量份的作为分子量调节剂的叔十二烷基硫醇、和0.04重量份的作为引发

剂的叔丁基过氧化乙基己基碳酸酯的第一混合物和包含0.1重量份的焦磷酸二钠、0.12重量份的葡萄糖和0.002重量份的作为活化剂的硫酸亚铁的第二混合物2.5小时的同时进行聚合。在第一混合物和第二混合物的连续加入结束之后,在75℃下在反应器中进一步进行聚合另外1小时,然后通过将反应器冷却至60℃来终止聚合。结果,得到接枝共聚物胶乳。

[0071] <制备接枝共聚物粉末>

[0072] 将接枝共聚物胶乳加入到包含0.8重量份的氯化钙的氯化钙水溶液中,在70℃和常压下凝结7分钟,在93℃下老化7分钟,脱水,洗涤,然后用90℃的热风干燥30分钟,从而得到接枝共聚物粉末。

[0073] 实施例和比较例

[0074] 在实施例和比较例中使用的组分的信息如下。

[0075] (A-1) 第一接枝共聚物:使用在制备实施例1中制备的接枝共聚物粉末。

[0076] (A-2) 第二接枝共聚物:使用在制备实施例2中制备的接枝共聚物粉末。

[0077] (B-1) 第一苯乙烯类共聚物:使用可商购自LG Chem Ltd.的98UHM(α -甲基苯乙烯/苯乙烯/丙烯腈共聚物,重均分子量:100,000g/mol)。

[0078] (B-2) 第二苯乙烯类共聚物:使用可商购自LG Chem Ltd.的97HC(苯乙烯/丙烯腈共聚物,重均分子量:170,000g/mol)。

[0079] (C) 无机颜料:使用TiO₂。

[0080] 将上述组分以下面表1至表5中所示的含量混合并且搅拌以制备热塑性树脂组合物。

[0081] 实验例1

[0082] 将实施例和比较例的各个热塑性树脂组合物加入到设定为230℃的双螺杆挤出捏合机中以制备粒料。通过下面描述的方法评价粒料的物理性能,其结果示于下面表1至表5中。

[0083] (1) 熔体流动指数(g/10min):根据ASTM D1238在220℃和10kg的条件下测量。

[0084] 实验例2

[0085] 将在实验例1中制备的粒料注射成型以制备试样。通过下面描述的方法评价试样的物理性能,其结果示于下面表1至表5中。

[0086] (1) 硬度:根据ASTM D785测量。

[0087] (2) 悬臂梁式冲击强度(kg·cm/cm):根据ASTM D256测量。

[0088] (3) 热变形温度(℃):根据ASTM D648测量。

[0089] 实验例3

[0090] 将在实验例1中制备的粒料通过薄膜挤出机挤出以形成0.3mm的膜。通过下面描述的方法评价膜的物理性能,其结果示于下面表1至表5中。

[0091] (1) 膜外观:通过目测评价膜上的压痕和凸起以及在加工过程中产生的切边(碎片)来确定。

[0092] ×:差(在10cm×100cm的膜上有2个以上压痕,4个以上凸起,产生切边)

[0093] △:一般(在10cm×100cm的膜上有1个以下压痕,2个或3个凸起,没有产生切边)

[0094] ○:良好(在10cm×100cm的膜上没有压痕,有1个以下凸起,没有产生切边)

[0095] ◎:非常好(在10cm×100cm的膜上没有压痕,没有凸起,没有产生切边)

[0096] (2) 耐候性 (ΔE): 使用加速耐候性试验仪 (由ATLAS制造的Ci4000Weather-Ometer, 氙弧灯, 石英 (内部) /S.Boro (外部) 过滤器, 在340nm处的辐照度为 $0.55\text{W}/\text{m}^2$) 在SAE J1960条件下评价2,000小时。在下面的等式中, ΔE 是在加速耐候性试验之前和试验之后获得的算术平均值, 数值接近0表示耐候性越好。

$$[0097] \quad \Delta E = \sqrt{(L' - L_0)^2 + (a' - a_0)^2 + (b' - b_0)^2}$$

[0098] 在上面等式中, L' 、 a' 和 b' 是在SAE J1960条件下用光照射热塑性树脂模制品2,000小时之后, 在CIE LAB彩色坐标系中测量的L、a和b值, 并且 L_0 、 a_0 和 b_0 是光照射之前在CIE LAB彩色坐标系中测量的L、a和b值。

[0099] [表1]

	类别	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
[0100]	(A-1) 第一接枝共聚物(重量份)	20	19	15	14	13	11

[0101]

(A-2) 第二接枝共聚物(重量份)	1	2	6	7	8	10
(B-1) 第一苯乙烯类共聚物(重量份)	12	12	12	12	12	12
(B-2) 第二苯乙烯类共聚物(重量份)	67	67	67	67	67	67
(C) 无机颜料(重量份)	0	0	0	0	0	0
第一接枝共聚物与第二接枝共聚物的重量比	10:0.5	约10:1.05	10:4	10:5	约10:6.2	约10:9
熔体流动指数	10.5	10.7	11.3	11.5	11.8	12
硬度	113.6	113.7	114	114.1	114.2	114.7
冲击强度	8	7.9	7.5	7.4	7.3	7
热变形温度	88.9	89.0	89.1	89.2	89.3	89.4
膜外观	○	○	○	○	○	○
耐候性(ΔE)	5.2	5.2	5	5	4.8	4.6
<p>(A-1) 第一接枝共聚物: ASA接枝共聚物(丙烯酸丁酯橡胶聚合物的平均粒径: 400nm) (A-2)第二接枝共聚物: ASA接枝共聚物(丙烯酸丁酯橡胶聚合物的平均粒径: 101nm) (B-1)第一苯乙烯类共聚物: 可商购自LGChem Ltd.的 98UHM(α-甲基苯乙烯/苯乙烯/丙烯腈共聚物, 重均分子量: 100,000g/mol) (B-2)第二苯乙烯类共聚物: 可商购自LGChem Ltd.的 97HC(苯乙烯/丙烯腈共聚物, 重均分子量: 170,000g/mol)</p>						

[0102]

[表2]

[0103]

类别	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
(A-1) 第一接枝共聚物(重量份)	11	14	14	14	15
(A-2) 第二接枝共聚物(重量份)	10	7	7	8	7

[0104]	(B-1) 第一苯乙烯类共聚物(重量份)	12	15	79	11	11
	(B-2) 第二苯乙烯类共聚物(重量份)	67	64	0	67	67
	(C) 无机颜料(重量份)	0	0	0	0	0
	第一接枝共聚物与第二接枝共聚物的重量比	约10:9	10:5	10:5	约10:5.7	约10:4.7
	熔体流动指数	12	12	11.1	11.3	11.4
	硬度	114.7	114.0	113.3	114.0	113.8
	冲击强度	7	7.5	8.1	7.5	7.7
	热变形温度	89.4	90	97.2	89.1	89.1
	膜外观	○	◎	◎	○	○
	耐候性(ΔE)	4.6	4.6	3.9	4.8	4.9
	<p>(A-1) 第一接枝共聚物: ASA接枝共聚物(丙烯酸丁酯橡胶聚合物平均粒径: 400nm) (A-2)第二接枝共聚物: ASA接枝共聚物(丙烯酸丁酯橡胶聚合物的平均粒径: 101nm) (B-1)第一苯乙烯类共聚物: 可商购自LGChem Ltd.的 98UHM(α-甲基苯乙烯/苯乙烯/丙烯腈共聚物, 重均分子量: 100,000g/mol) (B-2)第二苯乙烯类共聚物: 可商购自 LGChem Ltd. 的 97HC(苯乙烯/丙烯腈共聚物, 重均分子量: 170,000g/mol)</p>					

[0105] [表3]

	类别	实施例11	实施例12	实施例13
[0106]	(A-1) 第一接枝共聚物(重量份)	14	14	14
	(A-2) 第二接枝共聚物(重量份)	7	7	7
	(B-1) 第一苯乙烯类共聚物(重量份)	12	12	79
	(B-2) 第二苯乙烯类共聚物(重量份)	67	67	0

[0107]	(C) 无机颜料(重量份)	1	3	3
	第一接枝共聚物与第二接枝共聚物的重量比	10:5	10:5	10:5
	熔体流动指数	11.6	11.8	11.4
	硬度	114.1	114.5	113.8
	冲击强度	7.3	7.1	7.8
	热变形温度	89.4	89.6	97.5
	膜外观	○	○	◎
	耐候性(ΔE)	4.6	3.6	2.5
	<p>(A-1) 第一接枝共聚物: ASA接枝共聚物(丙烯酸丁酯橡胶聚合物的平均粒径: 400nm) (A-2)第二接枝共聚物: ASA接枝共聚物(丙烯酸丁酯橡胶聚合物的平均粒径: 101nm) (B-1)第一苯乙烯类共聚物: 可商购自LGChem Ltd.的 98UHM(α-甲基苯乙烯/苯乙烯/丙烯腈共聚物, 重均分子量: 100,000g/mol) (B-2)第二苯乙烯类共聚物: 可商购自 LGChem Ltd. 的 97HC(苯乙烯/丙烯腈共聚物, 重均分子量: 170,000g/mol)</p>			

[0108] [表4]

类别	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
(A-1) 第一接枝共聚物(重量份)	10.5	10	14	17	20
(A-2) 第二接枝共聚物(重量份)	10.5	10	7	8	10
(B-1) 第一苯乙烯类共聚物(重量份)	12	15	0	15	15
(B-2) 第二苯乙烯类共聚物(重量份)	67	65	79	60	55
(C) 无机颜料(重量份)	0	0	0	0	0

[0109]

[0110]	第一接枝共聚物与第二接枝共聚物的重量比	10:10	10:10	10:5	约10:47	10:5
	熔体流动指数	12.1	12.2	11.5	11.2	10.2
	硬度	114.8	115.6	114.2	111.4	108.6
	冲击强度	6.9	6.7	7.4	8.4	9.7
	热变形温度	89.5	89.5	84.9	89.3	88.5
	膜外观	×	×	×	△	△
	耐候性(ΔE)	4.5	4.5	5.3	4.3	4.0
	<p>(A-1) 第一接枝共聚物: ASA接枝共聚物(丙烯酸丁酯橡胶聚合物的平均粒径: 400nm) (A-2)第二接枝共聚物: ASA接枝共聚物(丙烯酸丁酯橡胶聚合物的平均粒径: 101nm) (B-1)第一苯乙烯类共聚物: 可商购自LGChem Ltd.的 98UHM(α-甲基苯乙烯/苯乙烯/丙烯腈共聚物, 重均分子量: 100,000g/mol) (B-2)第二苯乙烯类共聚物: 可商购自 LGChem Ltd. 的 97HC(苯乙烯/丙烯腈共聚物, 重均分子量: 170,000g/mol)</p>					

[0111] [表5]

	类别	比较例6	比较例7	比较例8	比较例9	比较例10
[0112]	(A-1) 第一接枝共聚物(重量份)	22	3	3	10.5	14
	(A-2) 第二接枝共聚物(重量份)	11	35	35	10.5	7
	(B-1) 第一苯乙烯类共聚物(重量份)	15	62	0	12	0
	(B-2) 第二苯乙烯类共聚物(重量份)	52	0	62	67	79
	(C) 无机颜料(重量份)	0	0	0	3	3
	第一接枝共聚物与第二接枝共聚物的重量比	10:5	约1:11.7	约1:11.7	10:10	10:5

[0113]

熔体流动指数	9.6	11.1	11.3	12.4	11.9
硬度	106.5	101	101.7	115.2	114.6
冲击强度	10.6	5.6	4.8	6.4	7.0
热变形温度	88.3	93.2	85.8	89.7	85.3
膜外观	×	×	×	×	×
耐候性(ΔE)	3.7	3.3	4.7	3.1	3.9

(A-1) 第一接枝共聚物: ASA接枝共聚物(丙烯酸丁酯橡胶聚合物的平均粒径: 400nm)
(A-2)第二接枝共聚物: ASA接枝共聚物(丙烯酸丁酯橡胶聚合物的平均粒径: 101nm)
(B-1)第一苯乙烯类共聚物: 可商购自LGChem Ltd.的
98UHM(α -甲基苯乙烯/苯乙烯/丙烯腈共聚物, 重均分子量: 100,000g/mol)
(B-2)第二苯乙烯类共聚物: 可商购自 LGChem Ltd. 的
97HC(苯乙烯/丙烯腈共聚物, 重均分子量: 170,000g/mol)

[0114] 参照表1至表5,与包含相同量的第一接枝共聚物和第二接枝共聚物的比较例1和比较例2的热塑性树脂组合物相比,包含比第二接枝共聚物的含量更大量的第一接枝共聚物的实施例1至实施例6的热塑性树脂组合物表现出优异的冲击强度,并且实现适当水平的硬度和热变形温度。因此,在实施例1至实施例6的热塑性树脂组合物的情况下,均衡地实现了硬度、抗冲击性和耐热性,由此表现出优异的膜外观。然而,比较例1和比较例2的热塑性树脂组合物的硬度和热变形温度优异,但是表现出小于 $7\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$ 的冲击强度,由此,没有均衡地实现硬度、抗冲击性和耐热性,导致膜外观显著劣化。

[0115] 与仅包含第一苯乙烯类共聚物作为非接枝共聚物的实施例8的热塑性树脂组合物相比,包含第一苯乙烯类共聚物和第二苯乙烯类共聚物两者作为非接枝共聚物的实施例7的热塑性树脂组合物表现出优异的硬度,但是其冲击强度、热变形温度和耐候性稍微降低。然而,硬度、冲击强度和热变形温度均保持在适当水平并由此均衡地实现,导致膜外观优异。

[0116] 同时,与仅包含第二苯乙烯类共聚物作为非接枝共聚物的比较例3的热塑性树脂组合物相比,仅包含第一苯乙烯类共聚物作为非接枝共聚物的实施例8的热塑性树脂组合物表现出稍微降低的硬度,但是硬度、冲击强度和热变形温度均保持在适当水平。因此,在实施例8的热塑性树脂组合物的情况下,硬度、抗冲击性和耐热性均衡地实现,导致膜外观优异。然而,比较例3的热塑性树脂组合物的硬度和冲击强度优异,但是表现出显著降低的热变形温度如 84.9°C ,因此,硬度、抗冲击性和耐热性没有均衡地实现,导致膜外观显著劣化。

[0117] 第一接枝共聚物和第二接枝共聚物的总和为22重量份的实施例9和实施例10的热塑性树脂组合物保持适当水平的硬度、冲击强度和热变形温度。因此,在实施例9和实施例10的热塑性树脂组合物的情况下,硬度、抗冲击性和耐热性均衡地实现,导致膜外观优异。

[0118] 第一接枝共聚物和第二接枝共聚物的总和分别为25重量份、30重量份和33重量份的比较例4至比较例6的热塑性树脂组合物的冲击强度和热变形温度优异,但是表现出降低的硬度。因此,硬度、抗冲击性和耐热性没有均衡地实现,导致膜外观劣化。

[0119] 另外,包含比第二接枝共聚物的含量更少量的第一接枝共聚物的比较例7的热塑

性树脂组合物尽管包含第一苯乙烯类共聚物作为非接枝共聚物,但是表现出显著降低的硬度和冲击强度。因此,硬度、抗冲击性和耐热性没有均衡地实现,导致膜外观显著劣化。

[0120] 另外,与比较例7的热塑性树脂组合物相比,包含比第二接枝共聚物的含量更少量的第一接枝共聚物的比较例8的热塑性树脂组合物由于没有包含第一苯乙烯类共聚物作为非接枝共聚物,因此,表现出显著降低的热变形温度。此外,与比较例7的热塑性树脂组合物一样,在比较例8的热塑性树脂组合物的情况下,硬度、抗冲击性和耐热性没有均衡地实现,导致膜外观显著劣化。

[0121] 同时,与实施例4的热塑性树脂组合物相比,还包含 TiO_2 的实施例11和实施例12的热塑性树脂组合物与实施例4的热塑性树脂组合物相比表现出显著改善的耐候性,但是其硬度、热变形温度和冲击强度没有受到很大影响,因此,膜外观仍然优异。包含比实施例11的热塑性树脂组合物中的量更大量的 TiO_2 的实施例12的热塑性树脂组合物表现出稍微降低的冲击强度,但是其耐候性得到改善。

[0122] 同时,与实施例8的热塑性树脂组合物相比还包含 TiO_2 的实施例13的热塑性树脂组合物比实施例8的热塑性树脂组合物表现出显著改善的耐候性,但是其硬度、热变形温度和冲击强度没有受到很大影响,因此,膜外观仍然优异。与比较例1的热塑性树脂组合物相比还包含 TiO_2 的比较例9的热塑性树脂组合物比较例1的热塑性树脂组合物表现出显著改善的耐候性,但是其硬度、热变形温度和冲击强度没有受到很大影响,因此,膜外观特性仍然差。此外,与比较例3的热塑性树脂组合物相比还包含 TiO_2 的比较例10的热塑性树脂组合物比较例3的热塑性树脂组合物表现出显著改善的耐候性,但是其硬度、热变形温度和冲击强度没有受到很大影响,因此,膜外观特性仍然差。