

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 51/04

C08K 5/098

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01801621.9

[43]公开日 2002 年 12 月 4 日

[11]公开号 CN 1383443A

[22]申请日 2001.6.12 [21]申请号 01801621.9
[30]优先权
[32]2000.6.15 [33]JP [31]180042/00
[86]国际申请 PCT/JP01/04963 2001.6.12
[87]国际公布 WO01/96468 日 2001.12.20
[85]进入国家阶段日期 2002.2.6
[71]申请人 钟渊化学工业株式会社
地址 日本大阪
[72]发明人 武田义规 吉见智之
和地俊 松叶邦美

[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 9 页 附图 0 页

[54]发明名称 粉末特性得到改善的树脂组合物及其制
备方法

[57]摘要

一种粉末树脂组合物,以重量计,其由 100 重量份以
橡胶为主链、用高级脂肪酸盐通过乳液聚合而制备的接
枝共聚物、0.1~10 重量份由 30~60 重量%的甲基丙烯
酸甲酯、65~35 重量%的芳香族乙烯基单体、0.1~25 重
量%的交联性单体以及 0~30 重量%的其它共聚单体组
成的交联聚合物以及 0.1~10 重量份的润滑剂组成,该
粉末树脂组合物具有优异的常温和低温下的粉末特性特
别是耐结块性。与用作热塑性树脂耐冲击改性剂的以往
含有大量橡胶成分的接枝共聚物相比,本发明的树脂组
合物能大幅度地改善低温储存时的粉末特性。

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

1. 一种粉末树脂组合物,该粉末树脂组合物由 100 重量份以橡胶为主链聚合物、用高级脂肪酸盐通过乳液聚合而制备的接枝共聚物和, 0.1~10 重量份由 30~60 重量%的甲基丙烯酸甲酯、65~35 重量%的芳香族乙烯基单体、0.1~25 重量%的交联性单体以及 0~30 重量%的其它共聚单体组成的交联聚合物和 0.1~10 重量份润滑剂组成。
2. 根据权利要求 1 记载的粉末树脂组合物,其中,润滑剂为从甘油单二十二烷酸酯、甘油单 12-羟基硬脂酸酯、季戊四醇四硬脂酸酯、硬化蓖麻油、12-羟基硬脂酸、亚乙基双酰胺、油酸酰胺、甘油单硬脂酸酯以及甘油单月桂酸酯中选取的至少一种物质。
3. 一种粉末树脂组合物的制备方法,其包括:在橡胶存在下,用高级脂肪酸盐通过乳液聚合使乙烯基单体聚合,将所制备的接枝共聚物胶乳凝固而成为浆料,在 100 重量份(固体成分)该浆料中添加 0.1~10 重量份由 30~60 重量%的甲基丙烯酸甲酯、65~35 重量%的芳香族乙烯基单体、0.1~25 重量%的交联性单体以及 0~30 重量%的其它共聚单体组成的交联聚合物和 0.1~10 重量份润滑剂,从制得的混合物中回收粉末。
4. 根据权利要求 3 记载的粉末树脂组合物的制备方法,其中,润滑剂以乳化分散液状态添加。

粉末特性得到改善的树脂组合物及其制备方法

技术领域

本发明涉及在低温储存中粉末特性得到改善的粉体树脂组合物及其制备方法。具体说，本发明涉及用作氯乙烯系树脂等热塑性树脂耐冲击改性剂的具有优异的耐结块性的树脂组合物及其制备方法。

背景技术

以往，含有橡胶的各种接枝共聚物被用作热塑性树脂的耐冲击改性剂。这些接枝共聚物，特别是橡胶含量大的接枝共聚物，具有在储存和输送过程中容易产生结块的问题。

人们对改善合成树脂粉末的粉末特性，对其中含有橡胶成分的合成树脂粉末的堆积比重和耐结块性的改善方法进行了各种研究。例如，特开昭 57-59929 号公报中公开了通过对接枝共聚物胶乳进行气相凝固改善其耐结块性的方法，根据该方法，其耐结块性在相当程度上得到了改善。

此外，最近伴随粉末的自动计量和输送线路的大型化，对耐结块性等粉末特性的改善要求进一步提高，由于需求在世界上的扩大，粉末在制备后、输送和储存期间要经历从高温到低温的宽温度范围的受热过程，因此对粉末特性进一步改善的方法在不断地研究。例如，特开平 1-26644 号公报中公开了向大量含有橡胶的以往接枝共聚物浆料中添加润滑剂的方法。

此外，特开平 4-300947 号公报公开了向大量含有橡胶的以往接枝共聚物中添加以甲基丙烯酸甲酯为必须成分的硬质多段聚合物，特开平 7-3106 号公报公开了向大量含有橡胶的以往接枝共聚物中添加由 30~60 重量%的甲基丙烯酸甲酯、65~35 重量%的芳香族乙烯基单体、0.1~25 重量%的交联性单体以及 0~30 重量%的其它共聚单体组成的交联聚合物、从而对粉末特性进行改善的方法。

在这些方法中，交联聚合物添加法最能发挥其在常温储存中对粉末特性的改善效果。但是，即使是交联聚合物添加法，其对低温储存中的粉末特性的改善效果也不充分。此外，在这些方法的粉末特性的评价中，没有考虑储存时温度下降的影响，因此出现了合成树脂粉末与寒冷地区储存时的粉末特性不相符的问题。

本发明的目的在于，改善大量含有橡胶的以往接枝共聚物在低温储存中的粉末特性，特别是耐结块性。

本发明的另一目的在于，提供一种对于在常温和低温下具有优异的耐结块性、对于氯乙烯系树脂等热塑性树脂有用的耐冲击改性剂。

本发明的另一目的在于，提供一种对含有橡胶的以往接枝共聚物在常温 and 低温下的粉末特性，特别是耐结块性进行改善的方法。

发明的公开

本发明人发现，通过以高级脂肪酸盐为乳化剂进行乳液聚合制备含有橡胶的接枝共聚物，并向其配合特定的交联聚合物及润滑剂，不仅能够大幅度地改善常温储存中的粉末特性，而且能够大幅度地改善低温储存中的粉末特性。

这样，本发明提供了一种粉末树脂组合物，其通过向 100 重量份以橡胶为主链聚合物、用高级脂肪酸盐使乙烯基单体乳液聚合而制备的接枝共聚物中添加 0.1~10 重量份由 30~60 重量%的甲基丙烯酸甲酯、65~35 重量%的芳香族乙烯基单体、0.1~25 重量%的交联性单体以及 0~30 重量%的其它共聚单体聚合得到的交联聚合物以及 0.1~10 重量份的润滑剂而制备。

进而，本发明提供了一种粉末树脂组合物的制备方法，其包括：将在橡胶存在下，用高级脂肪酸盐进行乳液聚合，使乙烯基单体聚合得到的接枝共聚物胶乳凝固，使其成为浆料，再向 100 重量份该浆料（固体成分）中添加 0.1~10 重量份由 30~60 重量%的甲基丙烯酸甲酯、65~35 重量%的芳香族乙烯基单体、0.1~25 重量%的交联性单体以及 0~30 重量%的其它共聚单体组成的交联聚合物以及 0.1~10 重量份的润滑剂，从所

得到的混合物中回收粉末。润滑剂最好在乳化分散液的状态下添加。

实施本发明的最佳形态

本发明中的接枝共聚物以橡胶为主链聚合物，在其存在下，通过聚合乙烯基单体而制备。用作热塑性树脂耐冲击改性剂的接枝共聚物等以往已知的含有橡胶的接枝共聚物均适用于本发明。例如，作为以配合到氯乙烯系树脂中为目的的接枝共聚物，已知的有ABS树脂（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物）、MBS树脂（甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物）、MABS树脂（甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物）、AAS树脂（丙烯酸烷基酯-丙烯腈-苯乙烯共聚物）等。

在本发明中，这些接枝共聚物用通常的乳液聚合法制备，以高级脂肪酸盐为乳化剂。首先以高级脂肪酸盐为乳化剂，用乳液聚合法制备作为主链聚合物的橡胶，然后在所制备的橡胶胶乳中使接枝单体成分进行接枝共聚。

用于上述接枝共聚的高级脂肪酸盐，举出月桂酸盐、肉豆蔻酸盐、棕榈酸盐、硬脂酸盐、油酸盐等。优选使用碳数为14~22的脂肪酸盐。这些高级脂肪酸盐可以象从牛脂脂肪酸得到的牛脂皂那样，可以为不同脂肪酸盐的混合物，也可以将含有上述高级脂肪酸盐作为成分之一的混合物用于本发明。此外，高级脂肪酸盐的羧酸盐型乳化剂的阳离子为碱金属离子、铵离子等，作为碱金属离子，其包括钾离子、钠离子、锂离子等。这些高级脂肪酸盐可以单独使用，也可以2种以上组合使用。此外，高级脂肪酸盐可以和比其用量少的其它表面活性剂并用。

用于形成上述主链聚合物橡胶的单体，包括例如丁二烯、异戊二烯等二烯系单体，丙烯酸丁酯、丙烯酸辛酯等丙烯酸烷基酯系单体等。这些单体进一步可以与比这些单体量少、具体为相对于主链聚合物为小于35重量%、进一步为0~5重量%的其它共聚单体、交联剂进行共聚。

作为上述共聚单体，包括例如甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸烷基酯、丙烯腈等乙烯基腈化合物、苯乙烯等芳香族乙烯基化合物等。这些共聚单体可以单独使用，也可以2种以上组合使用。

另外，作为上述交联剂，包括例如二乙烯基苯等二乙烯基化合物、乙

二醇二丙烯酸酯或聚乙二醇二甲基丙烯酸酯等二（甲基）丙烯酸酯化合物、以及作为交联剂或交联性单体已知的其它多官能性单体。这些交联剂可以单独使用或2种以上组合使用。

作为橡胶的代表例，例如聚丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶（SBR）或丙烯腈-丁二烯橡胶（NBR）等由丁二烯和与其能够进行共聚的单体制备的丁二烯系共聚物橡胶，聚异戊二烯橡胶，以丙烯酸烷基酯为主要成分的丙烯酸酯橡胶等。可以通过使用上述交联剂使这些橡胶交联。

在橡胶存在下，作为接枝共聚单体，例如甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸烷基酯、尤其是含有1~12个碳的烷基的甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸丁酯等丙烯酸烷基酯、尤其是含有1~12个碳的烷基的丙烯酸烷基酯、丙烯腈、甲基丙烯腈等乙烯基腈化合物、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯等芳香族乙烯基单体等。这些单体可以单独使用或2种以上组合使用。

在通过上述接枝共聚而制备的聚合物中，主链聚合物和接枝部分的比例，以在凝固过程中不产生块状物，同时使最终的热塑性树脂成型物耐冲击性得以充分提高为出发点，接枝共聚物中的主链橡胶聚合物的含量优选40~85重量%，更优选为60~80重量%，接枝部分的内容量优选60~15重量%，更优选为40~20重量%。

通过上述接枝共聚而制备的接枝共聚物胶乳通过添加凝固剂使接枝共聚物凝固，得到凝固浆料。作为凝固剂，使用硫酸、盐酸、磷酸、硝酸等无机酸或氯化钠、氯化钙等这些酸的无机盐类、乙酸等有机酸类等。这些凝固剂可以单独使用，也可以2种以上并用。浆料的固体成分的浓度，通常为约5~40重量%。

在本发明中，在接枝共聚物的浆料中，对于100重量份接枝共聚物，以胶乳（通常固体部分含量0.5~10重量%左右）或凝固浆料（通常固体部分含量约0.5~10重量%）状态混合0.1~10重量份、优选0.5~4重量份交联聚合物。交联聚合物以胶乳态添加时，随后将所制备的混合物凝固。由于接枝共聚物浆料已经含有交联聚合物凝固所需量的凝固剂，因此为了使交联聚合物凝固，不必再添加凝固剂。

交联聚合物通过使由 30~60 重量%的甲基丙烯酸甲酯、65~35 重量%的芳香族乙烯基单体、0.1~25 重量%的交联性单体以及 0~30 重量%的其它共聚单体组成的单体成分进行聚合而制备。优选地,使由 35~55 重量%的甲基丙烯酸甲酯、50~40 重量%的芳香族乙烯基单体、0.1~10 重量%的交联性单体,进一步优选 3~7 重量%的交联性单体以及 0~10 重量%的其它共聚单体组成的单体成分进行聚合而制备。交联聚合物的胶乳,通过用通常的方法对这些单体进行乳液聚合而制备。

作为用于制备交联聚合物的芳香族乙烯基单体,包括例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯以及其它苯乙烯衍生物。作为其它共聚单体,实例包括丙烯腈等乙烯基腈化合物、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸的烷基酯、甲基丙烯酸的烷基酯或接枝交叉剂等。

作为用于交联聚合物制备的交联性单体,为 1 分子中含有 2 个以上聚合性官能团的化合物,例如二乙烯基苯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇(甲基)丙烯酸酯、顺丁烯二酸二烯丙酯、衣康酸二烯丙酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、均苯三甲酸三烯丙酯、以及其它二乙烯基化合物、二烯丙基化合物、二(甲基)丙烯酸酯化合物等。

上述交联聚合物中甲基丙烯酸甲酯的比例如果不在 30~60 重量%的范围内,或者,上述交联聚合物中芳香族乙烯基单体的比例如果不在 35~65 重量%的范围内,则所制备的交联聚合物的折光率从氯乙烯系树脂的折光率向增大的方向移动了 0.1,因此氯乙烯系树脂成型物的透明性下降。

另外,上述交联聚合物中交联性单体的比例如果不足 0.1 重量%时,则接枝共聚物树脂粉末的耐结块性不能得到充分地改善,另一方面,如果超过 25 重量%,则产生许多鱼眼。

对于 100 重量份上述接枝共聚物,交联聚合物的混合量为 0.1~10 重量份时,合成树脂粉末的耐结块性的改善效果提高,而且不产生最终成型物的透明性下降、冲击强度下降、鱼眼增多等问题。

在本发明中，对于 100 重量份上述接枝共聚物，添加 0.01~10 重量份的 1 种以上的润滑剂，优选 0.2~3 重量份的 1 种以上的润滑剂。润滑剂的添加量不足 0.01 重量份时，粉末特性的改善效果小，超过 10 重量份时，与本发明粉末树脂组合物配合的热塑性树脂原有的物性降低。

作为上述润滑剂，硬脂酸、12-羟基硬脂酸、二十二烷酸等脂肪酸；硬脂酸锌、硬脂酸钙等脂肪酸金属盐；油酸酰胺、亚乙基双酰胺、芥酸酰胺等脂肪酸酰胺；硬脂酸丁酯、硬脂酸硬脂醇酯、脱水山梨醇单硬脂酸酯等脱水山梨醇硬脂酸酯、季戊四醇四硬脂酸酯等季戊四醇硬脂酸酯、甘油单二十二烷酸酯、甘油单 12-羟基硬脂酸酯、甘油单硬脂酸酯、甘油单月桂酸酯等甘油脂肪酸酯；硬化蓖麻油等脂肪酸酯；硬脂醇等高级醇等。其中，由于其耐结块性改善效果明显，因此优选甘油单二十二烷酸酯、甘油单 12-羟基硬脂酸酯、季戊四醇四硬脂酸酯、硬化蓖麻油、12-羟基硬脂酸、亚乙基双酰胺、油酸酰胺、甘油单硬脂酸酯以及甘油单月桂酸酯。润滑剂可以单独使用或两种以上组合使用。

上述润滑剂直接以润滑剂的乳化分散液或溶液状态，在接枝共聚物胶乳凝固后、热处理后、脱水后或干燥后的任一时候添加，但由于向凝固后的浆料中添加润滑剂最具效果，因此优选。

用于上述润滑剂乳化分散的乳化剂，优选月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、树脂酸、牛脂脂肪酸等高级脂肪酸的碱金属盐、铵盐等上述高级脂肪酸盐。

通过用通常的方法对含有接枝共聚物以及交联聚合物的混合浆料进行处理，例如蒸汽或电热器等，通过在例如 50~100℃ 的温度下，进行 10 分钟到 1 小时的热处理后，脱水，干燥，制备本发明的低温存储中粉末特性得到改善的合成树脂粉末。

通过以下实施例对本发明进行详细的说明，本发明不限于这些实施例。此外，在以下的说明中，“份”和“%”指“重量份”和“重量%”。

实施例 1

将 200 重量份去离子水、2 份牛脂钠皂、0.002 份硫酸亚铁、0.005 份乙二胺四乙酸二钠、0.2 份磷酸三钾、0.2 份甲醛化次硫酸钠、100 重量

份由 80%的丁二烯和 20%的苯乙烯构成的单体成分、0.1 份二异丙苯氢过氧化物装入带有搅拌器的耐压聚合容器中，在 40℃下，聚合 15 小时，制得橡胶胶乳 (R-1)。聚合转化率为 99%。

将 250 重量份橡胶胶乳 (R-1) (75 份固体成分)、25 份水、0.2 份牛脂钠皂、0.002 份硫酸亚铁、0.004 份乙二胺四乙酸二钠、0.1 份甲醛化次硫酸钠、12.5 份甲基丙烯酸甲酯、12.5 份苯乙烯装入带有搅拌器的聚合容器中，在 60℃下，聚合 4 小时，制得接枝共聚物胶乳 (G-1)。聚合转化率为 99%。

将 200 重量份去离子水、0.5 份油酸钠、0.002 份硫酸亚铁、0.005 份乙二胺四乙酸二钠、0.2 份甲醛化次硫酸钠装入带有搅拌器的聚合容器中，在升温到 60℃后，用 7 小时连续添加 100 重量份由 55%的甲基丙烯酸甲酯、40%的苯乙烯以及 5%的 1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯组成的单体成分、和 0.3 份异丙苯氢过氧化物的混合液。在此期间，在第 2 小时、第 4 小时和第 6 小时，分别追加 0.5 份油酸钠。在单体混合液追加结束后 2 小时，进行 2 小时的后聚合，制得交联聚合物胶乳 (L-1)。聚合转化率为 99%。

在 300 重量份接枝共聚物胶乳 (G-1) (固体成分 100 重量份) 中加入 40 重量份浓度为 10%的盐酸进行凝固，一边对制得的凝固浆料进行搅拌，一边加入 4.5 份交联聚合物胶乳 (L-1) (固体成分 1.5 份)、30 重量份 1%的甘油单二十二烷酸酯的乳化分散液 (0.3 份甘油单二十二烷酸酯、0.1 份树脂酸钾)，随后添加 25%的氢氧化钠水溶液，将浆料的 pH 调整到 4.0 后，在 95℃下进行 15 分钟热处理。随后，对浆料进行脱水、干燥处理，制得合成树脂粉末。

所制备的合成树脂粉末的耐结块性用以下方法测定。即，将 30g 合成树脂粉末装入直径为 5cm 的筒状容器中，在 30℃下施加 0.3kg/cm² 的负荷，随后，在施加负荷的情况下，在 30℃或 2℃的恒温室中保持 20 小时，制成块状物。将破坏所制得的块状物所需的载荷作为块状物的附着力进行评价 (耐结块性的评价)。结果示于表 1。

实施例 2

除了将实施例1中1%的甘油单二十二烷酸酯的乳化分散液的添加量变为60重量份(0.6份甘油单二十二烷酸酯,0.2份树脂酸钾)外,其它与实施例1相同进行评价。结果示于表1。

实施例3

除了代替实施例1中1%的甘油单二十二烷酸酯而添加30重量份1%的甘油单12-羟基硬脂酸酯的乳化分散液(0.3份甘油单12-羟基硬脂酸酯、0.1份树脂酸钾)外,其它与实施例1相同进行评价。结果示于表1。

实施例4

除了将实施例3中1%的甘油单12-羟基硬脂酸酯的乳化分散液的添加量变为60重量份(0.6份甘油单12-羟基硬脂酸酯、0.2份树脂酸钾)外,其它与实施例3相同进行评价。结果示于表1。

实施例5

除了代替实施例1中1%的甘油单二十二烷酸酯而添加30重量份1%的季戊四醇四硬脂酸酯的乳化分散液(0.3份季戊四醇四硬脂酸酯、0.1份树脂酸钾)外,其它与实施例1相同进行评价。结果示于表1。

实施例6

除了代替实施例1中1%的甘油单二十二烷酸酯而添加30重量份1%的硬化蓖麻油的乳化分散液(0.3份硬化蓖麻油、0.1份树脂酸钾)外,其它与实施例1相同进行评价。结果示于表1。

实施例7

除了代替实施例1中1%的甘油单二十二烷酸酯而添加30重量份1%的12-羟基硬脂酸的乳化分散液(0.3份12-羟基硬脂酸、0.1份树脂酸钾)外,其它与实施例1相同进行评价。结果示于表1。

实施例8

除了代替实施例1中1%的甘油单二十二烷酸酯而添加30重量份1%的油酸酰胺的乳化分散液(0.3份油酸酰胺、0.1份树脂酸钾)外,其它与实施例1相同进行评价。结果示于表1。

比较例1

除了不添加实施例1中的润滑剂外,其它同实施例1一样进行评价。

结果示于表 1。

比较例 2

除了不添加实施例 2 中的交联聚合物胶乳 (L-1) 外, 其它同实施例 1 一样进行评价, 结果示于表 1。

比较例 3

除了不添加实施例 4 中的交联聚合物胶乳 (L-1) 外, 其它同实施例 4 一样进行评价, 结果示于表 1。

从表 1 可以明显看出, 与单独添加交联聚合物或润滑剂的比较例相比, 同时使用交联聚合物和润滑剂的实施例, 其附着力均较低。

表 1

	交联聚合 物份数	润滑剂		附着力	
		润滑剂种类	份数	30℃储存 (Pa)	2℃储存 (Pa)
实施例 1	1.5	甘油单二十二烷酸酯	0.3	420	1080
2	1.5	甘油单二十二烷酸酯	0.6	330	590
3	1.5	甘油单 12-羟基硬脂酸酯	0.3	580	1190
4	1.5	甘油单 12-羟基硬脂酸酯	0.6	720	940
5	1.5	季戊四醇四硬脂酸酯	0.3	660	1590
6	1.5	硬化蓖麻油	0.3	480	1540
7	1.5	12-羟基硬脂酸	0.3	400	1560
8	1.5	油酸酰胺	0.3	800	1510
比较例 1	1.5	(无)	0	990	2120
2	0	甘油单二十二烷酸酯	0.6	11500	7680
3	0	甘油单 12-羟基硬脂酸酯	0.6	10000	7370

工业上利用的可能性

根据本发明, 用作氯乙烯系树脂等的耐冲击改性剂的接枝共聚物, 其低温粉末特性, 特别是耐结块性能够大幅度改善, 并且即使在宽广的温度范围内储存, 其也能保持良好的粉末特性。