

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F220/12

C08F265/04



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 99813550. X

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1211406C

[22] 申请日 1999. 11. 12 [21] 申请号 99813550. X

[30] 优先权

[32] 1998. 11. 23 [33] US [31] 09/197788

[86] 国际申请 PCT/US1999/026974 1999. 11. 12

[87] 国际公布 WO2000/031158 英 2000. 6. 2

[85] 进入国家阶段日期 2001. 5. 21

[71] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 D·H·克雷格

审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 乳液聚合聚丙烯酸酯橡胶、由此获得的冲击性改善剂和掺合物及制法

[57] 摘要

提供的耐候的热塑性组合物诸如苯乙烯和丙烯腈的共聚物(SAN)具有改进的冲击强度。热塑性组合物性能的改进是加入了乳液聚合交联聚丙烯酸酯橡胶的接枝物的结果。乳液聚合交联聚丙烯酸酯橡胶是在有效量的 α -烷基苯乙烯单体诸如 α -甲基苯乙烯二聚体的存在下合成的,乳液聚合交联聚丙烯酸酯橡胶可为单峰型或双峰型。

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

1.一种控制具有平均粒径在 50 纳米到 2 微米范围内的乳液聚合交联聚丙烯酸酯橡胶的溶胀指数和凝胶含量的方法，其方法包括在
5 温度为 5℃至 95℃和在以可聚合的丙烯酸酯混合物重量为基准计的 0.01 至 5%重量的 α -甲基苯乙烯或其衍生物存在下，将一种可聚合的丙烯酸酯混合物进行乳液聚合作用，以产生交联聚丙烯酸酯橡胶，其中所述的丙烯酸酯混合物包含了具有 6 个或 6 个以上碳原子的丙烯酸烷基酯或丙烯酸烷氧基烷基酯以及多官能交联单体，所述的多官能交
10 联单体选自多官能丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类、二乙烯基苯、烯丙基酯类、烯丙基胺类和烯丙基醚类。

2.按照权利要求 1 的方法，其中交联的聚丙烯酸酯橡胶具有双峰型粒径分布。

3.按照权利要求 1 的方法，其中可聚合丙烯酸酯混合物包括选自
15 甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷氧基烷基酯及其混合物的共聚单体。

4.按照权利要求 1 的方法，其中多官能交联单体选自甲基丙烯酸二环戊烯基氧乙酯、丙烯酸三环癸烯酯和氰脲酸三烯丙酯的化合物。

5.按照权利要求 1 的方法，其中 α -甲基苯乙烯化合物的衍生物为
20 α -甲基苯乙烯二聚体。

6.一种制备交联聚丙烯酸酯橡胶接枝共聚物的方法，该方法包括将 70%到 30%重量的由权利要求 1 的方法制备的至少一种交联聚丙烯酸酯橡胶与 30%到 70%重量的具有重量比为 90: 10 到 50: 50 的苯乙烯与丙烯腈的单体混合物进行反应。

25 7.按照权利要求 6 的方法，其中所述的交联聚丙烯酸酯橡胶是在 α -甲基苯乙烯二聚体的存在下制备的。

8.一种热塑性组合物，该组合物包含一种掺合物，该掺合物由一种热塑性聚合物和基于该热塑性组合物重量计 5%到 75%重量的由权

利要求 6 的方法制成的交联的聚丙烯酸酯橡胶接枝共聚物。

- 9.按照权利要求 8 的热塑性组合物，其中热塑性聚合物为以下物质中的至少一种：聚酯、聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚酰胺、聚醚酰亚胺、聚亚苯醚、聚苯乙烯，或者苯乙烯与丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的共聚物。
- 5

10.按照权利要求 9 的热塑性组合物，其中热塑性聚合物为苯乙烯与丙烯腈的共聚物。

11.由权利要求 9 的组合物生产的制品。

- 12.按照权利要求 11 的制品，包括电接口设备或通讯接口设备的外壳。
- 10

乳液聚合聚丙烯酸酯橡胶、由此获得的
冲击性改善剂和掺合物及制法

5

技术领域

本发明涉及制备乳液聚合交联聚丙烯酸酯橡胶的方法，其是在
 α -烷基苯乙烯单体诸如 α -甲基苯乙烯二聚体(AMSD)的存在下合成
的。更尤其是，本发明涉及该交联聚丙烯酸酯橡胶的接枝物，并涉
10 及在各种热塑性树脂中的该冲击性改善剂的掺合物。

背景技术

丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈(ASA)树脂通常被认为是耐候的高抗冲
热塑性塑料。人们已经发现接枝丙烯酸酯衍生橡胶至苯乙烯-丙烯腈
母体可改进该树脂的冲击强度。人们已经发现丙烯酸酯衍生橡胶的
15 饱和性阻止了热塑性塑料随时间的脆变。该冲击性改善的树脂用于
许多需要良好耐候性的应用(包括汽车、建筑和建筑应用)中，并用于
制品诸如园用器具、船、标牌、电接口设备或通讯接口设备的外壳
等。

交联丙烯酸酯衍生橡胶的合成可以丙烯酸烷基酯(诸如丙烯酸丁
20 酯和甲基丙烯酸二环戊烯基氧乙酯)的乳液聚合期间产生丙烯酸烷基
酯粒子来进行。在双峰(bimodal)交联丙烯酸酯衍生橡胶中，清晰的丙
烯酸烷基酯粒径的范围为约 50 纳米到 150 纳米，甚至高达约 200 纳
米到约 2000 纳米。这些交联丙烯酸酯衍生橡胶可分别用丙烯腈-苯乙
烯共聚物接枝。接枝交联丙烯酸烷基酯结构作为冲击性改善剂易于
25 与硬组分(诸如苯乙烯和/或甲基苯乙烯与丙烯腈的共聚物)混合。

一般认为乳液聚合交联聚丙烯酸酯橡胶的凝胶含量或溶胀指数
与该交联聚丙烯酸酯橡胶的接枝物(在热塑性物质中作为冲击性改善
剂)的性能之间有直接关系。人们也认为残余橡胶的不饱和度与接枝

效率之间有直接关系。

在交联聚丙烯酸酯橡胶体系中改进接枝效率的各种试验一直基于美国专利第 3,830,878 号和第 4,341,883 号中所示的具有优选多层结构的橡胶组合物的开发。其它方法(如美国专利第 4,753,988 号所述)描述了双态粒径分布的不同粒径的交联单体浓度的优选变化。

因此有利于获得一种单独控制交联聚丙烯酸酯橡胶的溶胀指数、凝胶含量和接枝的方法,而无需借助于多层结构这一技术获得这种控制。也希望获得的这种控制用于单独影响单聚合步骤中的交联聚丙烯酸酯橡胶的溶胀指数、凝胶含量和接枝。更有利于改进含有这种交联聚丙烯酸酯橡胶的接枝物形式的冲击性改善剂的热塑性组合物。

发明内容

本发明基于以下发现:在 α -烷基苯乙烯化合物(诸如 α -甲基苯乙烯二聚体(AMSD))的存在下的交联聚丙烯酸酯橡胶的合成导致了对最终的交联聚丙烯酸酯橡胶的溶胀指数(用于测量交联密度)的显著控制,不会改变橡胶的凝胶含量。交联聚丙烯酸酯橡胶可为单峰型或双峰型, α -烷基苯乙烯化合物以两种形式之一或两种形式存在。

本发明提供了一种控制平均粒径在约 50 纳米到约 2 微米范围内的乳液聚合交联聚丙烯酸酯橡胶的溶胀指数和凝胶含量的方法,其方法包括在含有丙烯酸酯的可聚合丙烯酸酯混合物(a)和足以产生交联聚丙烯酸酯橡胶的多官能交联单体的乳液聚合条件下进行反应,其中(a)的聚合是在有效量的 α -烷基苯乙烯化合物的存在下完成的。

本发明另一方面提供了一种包括(b)和(c)之间进行反应的制备交联聚丙烯酸酯橡胶接枝共聚物的方法,其中(b)为约 30%到约 70%(重量)的具有重量比率为约 90:10 到 50:50 的苯乙烯和丙烯腈的单体混合物,(c)为约 70%到约 30%(重量)的交联聚丙烯酸酯橡胶(其在约 0.01%

到约 5.0%(基于丙烯酸橡胶单体重量)的 α -烷基苯乙烯化合物的存在下乳液聚合而成)。

5 本发明另一方面提供了一种具有改进耐候性的热塑性组合物，其包括热塑性聚合物和 5%到 75%(热塑性组合物重量)的以交联聚丙烯酸酯橡胶的接枝物形式的冲击性改善剂的掺合物，其中交联聚丙烯酸酯橡胶在有效量的 α -烷基苯乙烯化合物的存在下乳液聚合而成。

10 本发明再又一方面提供了一种由热塑性组合物制备的制品，该热塑性组合物包括热塑性聚合物和 5%到 75%(热塑性组合物重量)的以交联聚丙烯酸酯橡胶的接枝物形式的冲击性改善剂的掺合物，其中交联聚丙烯酸酯橡胶在有效量的 α -烷基苯乙烯化合物的存在下乳液聚合而成。

15 在本发明方法的实施中，最初在乳液聚合条件下形成的交联聚丙烯酸酯胶乳可在 α -烷基苯乙烯化合物的存在下以间歇式、半间歇式或半连续式进行。可采用的温度范围为 5°C到 95°C。Mittnacht 等在美国专利第 3,691,260 号和 Swoboda 等在美国专利第 4,224,419 号描述了典型的乳液聚合条件和乳化剂，结合上述专利作为本文的参考。

20 实用的交联聚丙烯酸酯橡胶可按照本发明通过含有六个或更多碳原子的丙烯酸烷基酯或丙烯酸烷氧基烷基酯的乳液聚合来制备。例如，可以应用丙烯酸正丁酯和丙烯酸乙己酯。不仅共聚单体诸如含有少于六个碳原子的丙烯酸烷基酯或丙烯酸烷氧基烷基酯，而且单体诸如苯乙烯、苯乙烯衍生物、丙烯腈、甲基丙烯腈也可以使用只要丙烯酸酯橡胶保持其弹性性能。这些丙烯酸烷基酯可与交联或
25 接枝单体结合使用以制备交联聚丙烯酸酯橡胶。

本发明方法使用的可聚合丙烯酸酯混合物包括选自甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷氧基烷基酯及其混合物的共聚单体。

在可以使用的交联单体中，这里包括多官能(甲基)丙烯酸酯，例如二环戊烯基(甲基)丙烯酸酯或二环戊烯基氧乙基(甲基)丙烯酸酯，

另外二乙烯苯, 烯丙基酯例如氰脲酸三烯丙酯、烯丙基胺或烯丙基醚也可以使用。也可以应用另外的交联丙烯酸酯橡胶组合物(诸如包含如美国专利第 4,994,522 号和美国专利第 5,132,359 号所述的硅氧烷-丙烯酸酯杂化橡胶的组合物)来实施本发明。

5 优选使用的多官能交联单体选自甲基丙烯酸二环戊烯基氧乙酯、丙烯酸三环癸烯酯和氰脲酸三烯丙酯的化合物。

在丙烯酸烷基酯或丙烯酸烷氧基烷基酯的乳液聚合期间与交联或接枝单体结合使用形成交联聚丙烯酸酯橡胶的 α -烷基苯乙烯化合物包括 α -甲基苯乙烯和衍生物诸如 α -甲基苯乙烯二聚体和更高级的低聚物。也可以引用被日本 Tekchem Corp of Tokyo 称之为“甲基苯乙烯低聚物”的 Techlon M 21。Techlon M 21 的主要活性成分被认为是 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯。例如, 可提供特别高效的聚合加工性以及溶胀指数控制的 α -甲基苯乙烯二聚体的有效量为约 0.01%到约 5.0%(重量)(基于丙烯酸橡胶单体重量), 优选约 0.05%到约 1.0%之间。

10 有利于接枝到本发明交联聚丙烯酸酯橡胶上的优选热塑性塑料是由苯乙烯和苯乙烯衍生物、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸及其共聚物制备的热塑性塑料。这些接枝物不仅可以与热塑性塑料诸如聚酯、聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚酰胺、聚醚酰亚胺和聚亚苯醚混合, 而且可以与由苯乙烯和苯乙烯衍生物、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及其共聚物制备的热塑性塑料掺合。

20 为了让本领域中的那些技术人员更好地实施本发明, 为了加以说明而不是为了加以限制提供以下实施例。所有份量按重量计除非另外说明。

25 重量百分率(固体)利用 CEM Labwave 9000 重量微波干燥器在 50%的全微波输出下干燥到恒重确定。粒径分布利用 Nicomp 370 亚微粒径仪(应用高斯分析拟定单峰分布和 Nicomp 分析拟定多峰分布)确定。所有粒径值按体积平均值进行记录。

溶胀指数的测量是按照 Nicomp 370 仪器上 $>250<350$ 的强度读数将少量水乳液稀释到丙酮中, 在室温下搅拌过夜以确保平衡溶胀,

然后用类似于水中测量粒径的立方直径比率测量粒径来完成的。凝胶含量是通过将约 0.5 克特定的橡胶胶乳稀释于已知量的丙酮(约 50 克)中，在室温下搅拌 24 小时，然后在 Sorvall Superspeed RC2-B 自动冷却离心机中在 15,000 转/分钟下将稀分散液离心 2 小时而确定的。将已测量的等分上层清液脱除和蒸发至干燥，通过可溶性部分的重量测定来确定凝胶含量。

具体实施方式

在以下实施例 1 中，乳液聚合交联聚丙烯酸丁酯橡胶根据粒径、溶胀指数和凝胶含量来表征。

10

实施例 1

将 2464 克蒸馏水、4.4 克碳酸钠、1.54 克十二烷基硫酸钠和 7 克过硫酸钠的混合物在反应器中搅拌并加热至 80℃。在搅拌混合物的同时，在 2.5 小时内将 616 克蒸馏水、10.8 克十二烷基硫酸钠、2156 克丙烯酸丁酯、42.5 克甲基丙烯酸二环戊烯基氧乙酯和 5 克 α-甲基苯乙烯二聚体的预乳化混合物泵入反应器。然后将整个反应混合物在 85℃下再加热 2 小时，冷却到室温并表征。基于制备方法，形成的乳液聚合聚丙烯酸丁酯橡胶的平均粒径 Dv(纳米)为 128。

重复上述步骤几次，只是 α-甲基苯乙烯二聚体的水平为 0、10 和 15 克不等。

获得的下述结果说明了 AMSD 浓度、粒径、溶胀指数和凝胶含量。

表 1

AMSD 浓度 (%(基于橡胶重量))	粒径 Dv(纳米)	溶胀指数	凝胶含量 (%(重量))
0	121	7.4	88.5
0.25	128	11	85.4
0.5	124	15.6	83.4
0.75	122	22.4	83.0

实施例 2

将 2464 克蒸馏水、4.4 克碳酸钠和 5 克过硫酸钠的混合物在反应器中搅拌并加热至 80℃。在搅拌混合物的同时，在 2.5 小时内将 616 克蒸馏水、3 克十二烷基硫酸钠、2156 克丙烯酸丁酯、42.5 克甲基丙烯酸二环戊烯基氧乙酯和 5 克 α-甲基苯乙烯二聚体的预乳化混合物泵入反应器。然后将整个反应混合物在 85℃下再加热 2 小时，冷却到室温并表征。基于制备方法，形成的乳液聚合聚丙烯酸丁酯橡胶的平均粒径 Dv 为 651。

重复上述步骤几次，只是 α-甲基苯乙烯二聚体的水平为 0、10 和 15 克不等。

获得下述结果：

表 2

AMSD 浓度 (%(基于橡胶重量))	粒径 Dv(纳米)	溶胀指数	凝胶含量 (%(重量))
0	719	6.5	86.2
0.25	651	15.3	84.5
0.5	652	31.2	84.7

表 1 和表 2 中的所示结果说明 AMSD 对最终交联聚丙烯酸丁酯的溶胀指数有显著影响而凝胶含量没有异常损失。

交联聚丙烯酸丁酯橡胶的双峰掺合物是通过混合来自实施例 1 和 2 的各种交联聚丙烯酸丁酯橡胶掺合物制备的，其已经与 0 到 0.5%(基于橡胶重量)的 ASMD 反应，然后其分别用苯乙烯-丙烯腈共聚物接枝。各种接枝物适用于加入苯乙烯-丙烯腈热塑性塑料中作为冲击性改善剂。下文说明的是在制备各种交联聚丙烯酸丁酯橡胶的接枝物中使用的方法。

实施例 3

不含 ASMD 的交联聚丙烯酸丁酯橡胶的双峰掺合物的苯乙烯-丙

烯腈共聚接枝物是通过将预乳化接枝混合物在两小时内泵入反应器制备的。该接枝混合物含有 378 克蒸馏水、5.5 克十二烷基硫酸钠、720 克苯乙烯和 360 克丙烯腈。

5 将接枝混合物导入反应器之前，反应器含在 80℃下搅拌的混合物，其含有 1100 克蒸馏水、1294 克实施例 1 的交联聚丙烯酸丁酯橡胶混合物(粒径 D_v (纳米)为 121 且不含 AMSD)和 1291 克实施例 2 的交联聚丙烯酸丁酯橡胶混合物(粒径 D_v (纳米)为 719 且不含 AMSD)。然后将最终的整个反应混合物在 85℃下再加热 2 小时，冷却到室温并表征。

10 再重复上述步骤几次，只是在 80℃下将接枝混合物导入反应器提供双峰交联聚丙烯酸丁酯橡胶(其在 0.25%到 0.5%(基于橡胶重量)AMSD 的存在下由丙烯酸酯单体形成)的接枝共聚物。用来制备接枝共聚物(使用在小粒子和大粒子上的 0.25% AMSD 橡胶)的搅拌反应器混合物是由 1306 克粒径为 651 纳米的橡胶混合物和 1304 克粒径为 128 纳米的橡胶混合物的搅拌反应器混合物制备的。使用 15 0.5%AMSD，1298 克实施例 2 的粒径为 652 的混合物和 1299 克实施例 1 的粒径为 124 的混合物的搅拌反应器混合物用于制备双峰接枝物。其它接枝物按照相同步骤制备，依此使用经混合的小粒子和大粒子的混合物(在 0%或 0.5%AMSD 的存在下形成)。

20 来自上述接枝组合物的最终胶乳在维持在 85℃的 1.5%氯化钙溶液(通过将部分胶乳缓慢添加到部分氯化钙溶液中)中凝固。将最终的聚合物固体过滤，在室温下用蒸馏水洗涤，并在 50℃的真空烘箱中干燥 48 小时获得细粉。

25 54 份已干燥的接枝共聚物、46 份苯乙烯和丙烯腈(75:25(重量))的共聚物(SAN)和 1 份 Irganox 1076 的干掺合物使用 Welding Engineers 20 毫米双螺杆挤出机在 232.2℃(450°F)固化温度、400 转/分钟和 6.8-7.7kg/小时(15-17 磅/小时)的挤出量下经挤出形成粒料。该粒料使用 Engel 30 吨注射模型成形机(配有 232.2℃(450°F)滚筒固化温度

和 62.72℃(145°F)模压温度)经注射成型成为测试样品。缺口伊佐德冲击值取五个样品(样品宽度 3.15cm(0.125), 0.28 米·千克(2 英尺·磅). 的摆锤容量)的平均值, 它们是使用 Testing Machines 公司型号为#43-02 的监视器/冲击仪在室温下获得的。

5 表 3 说明了来自 27%橡胶冲击改性的 ASA 热塑性物质的冲击强度数据(基于从上述注射成型测试样品获得的数据)。这些测试样品是从上述交联聚丙烯酸丁酯橡胶获得的, 在这里应用 50/50(重量)的双峰聚丙烯酸丁酯粒径分布。

10

表 3

AMSD 浓度比率 (%基于橡胶重量 的小/大粒径)	粒径比率		室温伊佐德冲击值 米-千克/厘米 (英尺-磅/英寸)
	Dv-小 Dv-大 (纳米)	小/大 PBA 的 溶胀指数比率	
0/0	121/719	7.4/6.5	0.14(2.6)
0.25/0.25	128/651	11/15.3	0.32(5.9)
0.5/0.5	124/652	15.6/31.2	0.17(3.2)
0/0.5	121/652	7.4/31.2	0.22(4.0)
0.5/0	124/719	15.6/6.5	0.35(6.4)

冲击强度结果表明在交联聚丙烯酸丁酯橡胶的合成过程中添加 AMSD 显著改进冲击强度是可能的。