



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103649140 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 15

(21) 申请号 201380002195. 7

(22) 申请日 2013. 02. 01

(30) 优先权数据

10-2012-0011513 2012. 02. 03 KR

10-2012-0093568 2012. 08. 27 KR

10-2013-0012050 2013. 02. 01 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 01. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2013/000853 2013. 02. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/115610 KO 2013. 08. 08

(73) 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 金玟静 黄龙渊 朴春浩 韩惠敬

李尚妮

(74) 专利代理机构 北京金信知识产权代理有限公司

公司 11225

代理人 朱梅 李海明

(51) Int. Cl.

C08F 279/06(2006. 01)

C08F 265/04(2006. 01)

C08L 51/06(2006. 01)

C08J 5/00(2006. 01)

C08L 69/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4912162 A, 1990. 03. 27, 实施例 1-10.

CN 1452639 A, 2003. 10. 29, 权利要求 1-12.

CN 101006134 A, 2007. 07. 25, 说明书第 2 页
最后 1 段至第 12 页最后 1 段.

审查员 郑凯

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

基于 ASA 的接枝共聚物组合物

(57) 摘要

本发明提供一种基于 ASA 的接枝共聚物和含有该共聚物的基于 ASA 的接枝共聚物组合物,所述基于 ASA 的接枝共聚物包含:种子,其含有选自芳族乙烯基化合物、乙烯基氰基化合物和(甲基)丙烯酸烷基酯化合物中的一种或多种化合物;核,其含有丙烯酸烷基酯并围绕所述种子;以及壳,其含有芳族乙烯基化合物、乙烯基氰基化合物和可交联的化合物并围绕所述核,其中各层的厚度和折射率被适当控制。

1. 一种基于 ASA 的接枝共聚物组合物, 该基于 ASA 的接枝共聚物组合物包含:
含有种子、核和壳的基于 ASA 的接枝共聚物; 和
基体聚合物,

其中, 所述基于 ASA 的接枝共聚物的凝胶含量大于 85%, 溶胀指数小于 8, 所述基于 ASA 的接枝共聚物的种子与基体聚合物之间的折射率差异 (μD^{25}) 小于 0.06, 以及所述基于 ASA 的接枝共聚物的核与基体聚合物之间的折射率差异 (μD^{25}) 大于 0.05, 以及
其中, 所述壳含有交联剂。

2. 根据权利要求 1 所述的基于 ASA 的接枝共聚物组合物, 其中, 所述壳与基体聚合物之间的折射率的差异 (μD^{25}) 为 0.05 以下。

3. 根据权利要求 1 所述的基于 ASA 的接枝共聚物组合物, 其中, 所述核的厚度为 20-50nm。

4. 根据权利要求 1 所述的基于 ASA 的接枝共聚物组合物, 其中, 所述核的尺寸为 150-350nm。

5. 根据权利要求 1 所述的基于 ASA 的接枝共聚物组合物, 其中, 所述 ASA 接枝共聚物的壳含有芳族乙烯基化合物、乙烯基氰基化合物和交联剂。

6. 根据权利要求 1 所述的基于 ASA 的接枝共聚物组合物, 其中, 所述种子、核和壳的重量比为 5-40:20-60:20-60。

7. 根据权利要求 1 所述的基于 ASA 的接枝共聚物组合物, 其中, 所述交联剂选自二乙烯基苯、二丙烯酸 3-丁二醇酯、二甲基丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸 1,4-丁二醇酯、丙烯酸芳基酯、甲基丙烯酸芳基酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二丙烯酸四乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二甲基丙烯酸 2,2-二甲基丙二醇酯、异氰脲酸三烯丙酯、三芳基胺及二烯丙胺。

8. 根据权利要求 1 所述的基于 ASA 的接枝共聚物组合物, 其中, 基于 100 重量份的基于 ASA 的接枝共聚物的单体总重量, 所述交联剂的存在量为 0.1-10 重量份。

9. 根据权利要求 1 所述的基于 ASA 的接枝共聚物组合物, 其中, 所述基体聚合物为选自聚碳酸酯树脂、丙烯腈-苯乙烯共聚物、聚酯树脂和氯乙烯树脂中的至少一种。

10. 根据权利要求 1 所述的基于 ASA 的接枝共聚物组合物, 其中, 所述基于 ASA 的接枝共聚物与基体聚合物的重量比为 0.1:99.9-99.9:0.1。

11. 根据权利要求 10 所述的基于 ASA 的接枝共聚物组合物, 所述共聚物还包含: 选自阻燃剂、润滑剂、抗微生物剂、脱模剂、成核剂、增塑剂、热稳定剂、抗氧化剂、光稳定剂、增容剂、色素、染料以及无机添加剂中的至少一种添加剂。

12. 一种由根据权利要求 1-11 中任一项所述的基于 ASA 的接枝共聚物组合物制备的模制品。

13. 根据权利要求 12 所述的模制品, 其中, 所述模制品为汽车部件、电部件或电气部件或者结构材料。

基于 ASA 的接枝共聚物组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种基于 ASA 的接枝共聚物组合物。更具体地,本发明涉及一种具有优异热稳定性的基于 ASA 的接枝共聚物组合物,其包含具有包含至少三层结构的接枝共聚物以及因此通过控制折射率和凝胶含量而显示出优良的室温及低温冲击强度及优异的外观。

背景技术

[0002] 已知聚碳酸酯树脂显示出优良的抗冲击性、透明度、强度、阻燃性、电性质和耐热性,并广泛地应用于包括汽车在内的电制品和电气制品,因此其需求增加。然而,聚碳酸酯树脂具有如下缺点:固有的高熔融粘度、差的成型性和极大的依赖厚度的抗冲击性及差的耐化学性。相应地,为了解决聚碳酸酯高熔融粘度的问题,可以使用含有丙烯腈-丁二烯-苯乙烯或丙烯腈-丙烯酸酯-苯乙烯的聚碳酸酯的合金产品。为了增强聚碳酸酯的耐化学性,可以将聚碳酸酯与例如聚对苯二甲酸丁二酯的树脂结合使用。

[0003] 具有核层-壳层结构的抗冲击性增强剂已经用于增强热塑性树脂的抗冲击性、耐化学性、可加工性和耐候性。尽管其用途目前仅限于增强聚氯乙烯抗冲击性,但是具有核层-壳层结构的抗冲击性增强剂逐渐延伸到聚碳酸酯树脂,聚碳酸酯与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯或丙烯腈-丙烯酸-苯乙烯的合金,以及工程塑料树脂,例如聚碳酸酯-聚对苯二甲酸丁二酯树脂。

[0004] 欧洲专利第 465,792 号公开了一种通过将一种聚合物与聚碳酸酯混合制备成的树脂组合物,该聚合物含有改善聚碳酸酯抗冲击性并在与色素结合时呈现均匀着色的橡胶丙烯酸单体作为主要组分。

[0005] 韩国专利公开第 2004-0057069 号公开了用于增强工程塑料的抗冲击性和色彩性能的具有多层结构的丙烯酸抗冲击性增强剂的应用,该多层结构包括由芳族乙烯基单体和亲水性单体制备成的种子、基于丙烯酸烷基酯的橡胶的核层以及基于甲基丙烯酸烷基酯的壳层。

[0006] 然而,当包含丙烯酸橡胶组分的抗冲击性增强剂作为核层物质被用于具有高折射率的树脂(例如聚碳酸酯)时,目标基体树脂与抗冲击性增强剂之间的折射率具有极大差异,并且由于具有数百纳米(nm)的大尺寸,当注入到处理过的产物时,使处理过的产物变得浑浊或者不透明,色彩性能的增强效应不足而色彩性能的提高受到限制。

发明内容

[0007] 【技术问题】

[0008] 因此,本发明的一个目的是提供一种具有优良的室温及低温冲击强度、优异的外观及优良热稳定性的基于 ASA 的接枝共聚物组合物,该组合物包含具有三层结构的并且具有考虑到目标基体聚合物的折射率而控制的折射率和凝胶含量的接枝共聚物。

[0009] 【技术方案】

[0010] 根据本发明的一个方面,上述目的和其他的目的可以通过提供一种基于 ASA 的接枝共聚物组合物来实现,该组合物包含:含有种子、核和壳的基于 ASA 的接枝共聚物;以及基体聚合物,其中所述基于 ASA 的接枝共聚物具有大于 85% 的凝胶含量和小于 8 的溶胀指数,基于 ASA 的接枝共聚物种子与基体聚合物之间的折射率差异 (μD^{25}) 小于 0.06,并且基于 ASA 的接枝共聚物的核与基体聚合物之间的折射率差异 (μD^{25}) 大于 0.05。

[0011] 此外,所述基于 ASA 的接枝共聚物的壳与基体聚合物之间的折射率差异 (μD^{25}) 为 0.05 以下。

[0012] 此外,所述基于 ASA 的接枝共聚物的核的厚度为 20-50nm。

[0013] 此外,所述基于 ASA 的接枝共聚物的核的尺寸为 150-350nm。

[0014] 在一个实施方式中,所述基于 ASA 的接枝共聚物的壳含有交联剂。

[0015] 在另一实施方式中,所述基于 ASA 的接枝共聚物的壳含有芳族乙烯基化合物、乙烯基氰基化合物和交联剂。

[0016] 在另一实施方式中,所述基于 ASA 的接枝共聚物包含:种子,该种子含有芳族乙烯基化合物、乙烯基氰基化合物和(甲基)丙烯酸烷基酯化合物中的至少一种化合物,并且具有目标基体聚合物与所述种子之间的 0.05 以下的折射率差异 (μD^{25});围绕所述种子的核,所述核含有丙烯酸烷基酯,具有 20-50nm 的厚度且其中心到核的厚度为 75-175nm,且具有目标基体聚合物与所述核之间的 0.07 以上的折射率差异 (μD^{25});以及围绕所述核的壳,其含有芳族乙烯基化合物、乙烯基氰基化合物和交联剂,并且具有与目标基体聚合物之间的 0.05 以上的折射率差异 (μD^{25}),其中,该基于 ASA 的接枝共聚物具有 92%-98% 的凝胶含量和 2-7 的溶胀指数。

[0017] 此外,在一个实施方式中,基体聚合物为选自聚碳酸酯树脂、丙烯腈-苯乙烯共聚物、聚酯树脂和氯乙烯树脂中的至少一种。

[0018] 在另一实施方式中,基体聚合物为选自聚碳酸酯、聚碳酸酯/丙烯腈-苯乙烯合金、聚碳酸酯/聚对苯二甲酸丁二酯合金和氯乙烯树脂中的至少一种。

[0019] 所述基于 ASA 的接枝共聚物与基体聚合物的重量比为 0.1:99.9-99.9:0.1、1:99-40:60, 1:99-30:70 或 2:98-20:80。

[0020] 所述的基于 ASA 的接枝共聚物指的是丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈接枝共聚物,其是含有丙烯酸酯单体、苯乙烯单体(芳族乙烯基化合物)和丙烯腈单体的接枝共聚物类型。

[0021] 在下文中,将对本发明做详细说明。

[0022] 本发明提供一种基于 ASA 的接枝共聚物,该共聚物保持常规抗冲击性,由于种子的折射率与目标基体聚合物相近其色彩性能不会劣化,通过对在基体与核之间的折射率具有极大差异的核的橡胶形态的控制而显示出改善的色彩性能和由此产生较好的外观,并且通过对种子、核和壳的折射率以及凝胶含量和溶胀指数的控制而具有热稳定性。

[0023] 根据本发明的基于 ASA 的接枝共聚物包含:含有芳族乙烯基化合物、乙烯基氰基化合物和(甲基)丙烯酸烷基酯化合物中的至少一种化合物的种子;围绕所述种子的含有丙烯酸烷基酯的橡胶核;以及围绕所述核且含有芳族乙烯基化合物、乙烯基氰基化合物和交联剂的壳。

[0024] 考虑到适当的抗冲击性的保持和色彩性能的提高,组成丙烯酸接枝共聚物的种子、核和壳的重量比特别优选为 (5-40):(20-60):(20-60)。当种子含量低时外观差,而当种

子含量过多时,抗冲击性降低。

[0025] 此外,当丙烯酸接枝共聚物含有核的量小于上述限定的范围时,橡胶含量低且减弱了接枝共聚物的抗冲击性的增强;当丙烯酸接枝共聚物具有超过上述限定范围的橡胶含量且小于上述范围的壳含量时,橡胶粒子可能会在聚集过程中结块,减弱抗冲击性的增强效应,并且因其与树脂之间极低的相容性而不能得到预期水平的折射率。

[0026] 核中含有的丙烯酸烷基酯可以是丙烯酸甲酯、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、丙烯酸 2-乙基己酯等。特别地,丙烯酸烷基酯可以是丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯等。

[0027] 核可以是丙烯酸橡胶,例如通过丙烯酸烷基酯与交联剂聚合制备的橡胶。

[0028] 当组成核的丙烯酸烷基酯的含量低时,橡胶含量低且抗冲击性降低,而当其含量过高时,壳含量低,橡胶结块,并且由于与树脂之间的相容性下降,减弱抗冲击性的增强效应,折射率因此减小。

[0029] 优选地,因赋予抗冲击性增强剂透明度,考虑到色彩性能,壳和种子各自与基体聚合物之间的折射率差异(μD^{25})为 0.05 以下。

[0030] 同时,鉴于在抗冲击性与色彩性能之间平衡保持,该接枝共聚物优选具有 20-50nm 的核厚度(从种子外表面到核外表面的最短距离)和 75-175nm 的从中心到核的厚度(包含种子和核的粒子的尺寸为 150-350nm)。从以下给出的实施例中可以看到,当符合上述限定的种子、核和壳的厚度时,与基体部分的厚度有极大差异的核的厚度减小,折射率降低,核的尺寸受到适当控制,提供了透明度,并且色彩性能因而显著地提升。

[0031] 进一步地,用于种子和壳的芳族乙烯基化合物包含选自苯乙烯、 α -苯乙烯、p-苯乙烯及乙烯基甲苯的苯乙烯单体衍生物中的至少一种。

[0032] 此外,可用于种子和壳的乙烯基氰基化合物可以为丙烯腈、甲基丙烯腈或其混合物。

[0033] 在一个实施方式中,可用于种子的(甲基)丙烯酸烷基酯化合物包括选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、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 2-乙基己酯、乙基丙烯酸甲酯及乙基丙烯酸乙酯中的至少一种。

[0034] 在另一实施方式中,(甲基)丙烯酸烷基酯化合物包括选自(甲基)丙烯酸甲基酯、(甲基)丙烯酸乙基酯、(甲基)丙烯酸丙基酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸癸基酯及(甲基)丙烯酸十二烷基酯中的至少一种。

[0035] 特别地,根据本发明所述的壳含有至少一种交联剂。作为参考,所述交联剂可以包含在上述的种子和/或核中。

[0036] 交联剂包括选自二乙烯苯、二丙烯酸 3-丁二醇酯、二甲基丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸 1,4-丁二醇酯、丙烯酸芳基酯、甲基丙烯酸芳基酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二丙烯酸四乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二甲基丙烯酸 2,2-二甲基丙二醇酯、三芳基异氰尿酸酯、三芳基胺及二芳基胺中的至少一种。

[0037] 例如,交联剂可以是交联乙烯基化合物。

[0038] 例如,基于 100 重量份的用于制备基于 ASA 的接枝共聚物的单体的总重量,交联剂

的使用量为 0.1-10 重量份、0.1-7 重量份、0.5-6 重量份或 1-4 重量份。

[0039] 此外,例如,基于 100 重量份的组成基于 ASA 的接枝共聚物的单体的总重量,壳的存在量为 20-60 重量份、30-50 重量份或 30-40 重量份。当壳的含量低时,接枝效率下降,橡胶结块,与树脂的相容性降低,并且抗冲击性的增强效应会减弱;而当壳的含量过高时,由于橡胶的相对含量的减少,抗冲击性功效会不利地减弱。

[0040] 或者,为了将聚合活性和折射率控制到预期水平,所述的壳可以进一步含有选自甲基丙烯酸烷基酯和 α -甲基苯乙烯中的至少一种。

[0041] 例如,基于 ASA 的接枝共聚物的凝胶含量为大于 85%、86%-98%、92%-98% 或 94%-97%,其溶胀指数为小于 8,或 2-7。当凝胶含量在上述限定的范围之外时,抗冲击性降低,当溶胀指数在上述限定的范围内时,聚集性、冲击强度及热稳定性优异。

[0042] 进一步地,例如,在种子和壳各自与基体聚合物之间的折射率差异 (μD^{25}) 为 0.05 以下,核与基体聚合物之间的折射率差异 (μD^{25}) 为 0.05-0.15 或 0.07-0.14。例如,可以用于本发明的基体树脂包括选自聚碳酸酯、聚碳酸酯/丙烯腈-苯乙烯合金、聚碳酸酯/聚对苯二甲酸丁二酯合金和氯乙烯树脂中的至少一种。例如,由于根据本发明的具有三层结构的基于 ASA 的接枝共聚物具有高折射率,基体树脂特别优选为聚碳酸酯树脂(PC),由此减小了其与目标基体聚合物之间的折射率的差异。

[0043] 因赋予接枝共聚物透明度,考虑到色彩性能,壳和种子各自与基体聚合物之间的折射率差异 (μD^{25}) 优选为小于 0.06 或者为 0.05 以下。当壳和种子各自与基体聚合物之间的折射率差异 (μD^{25}) 为大于 0.05 或者 0.07 以上时,色彩性能的改善效应显著。

[0044] 例如,本发明的基于 ASA 的接枝共聚物可以是基体共聚物的抗冲击性增强剂。

[0045] 例如,相对于 80-99.5 重量份的选自聚碳酸酯、聚碳酸酯/丙烯腈-苯乙烯合金、聚碳酸酯/聚对苯二甲酸丁二酯合金和氯乙烯树脂中的至少一种基体聚合物,本发明的基于 ASA 的接枝共聚物的用量可以是 0.5-20 重量份。

[0046] 例如,本发明的基于 ASA 的接枝共聚物可以通过如下三个步骤制备而成。基于 ASA 的接枝共聚物的含量是基于 100 重量份的用于制备丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物的单体的总重量。

[0047] 首先,在第一步中,通过使含有 4-30 重量份的选自芳族乙烯基化合物、乙烯基氰基化合物及(甲基)丙烯酸烷基酯化合物中的至少一种的单体混合物聚合来制备种子。例如,所述的单体混合物可以进一步含有 0.001-1 重量份的电解质、0.01-3 重量份的交联剂、0.01-3 重量份的聚合引发剂以及 0.01-5 重量份的乳化剂。

[0048] 然后,在第二步中,例如,在种子的存在下通过使含有 20-80 重量份的丙烯酸烷基酯单体和 0.01-3 重量份的交联剂的单体混合物聚合来制备核。此外,在第二步中,例如,相对于 100 重量份的用于制备丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈共聚物的单体的总重量,所述的单体混合物可以进一步包含 0.01-3 重量份的聚合引发剂和 0.01-5 重量份的乳化剂。

[0049] 接下来,在第三步中,在橡胶核的存在下通过使含有 0.1-5 重量份的交联剂和 10-70 重量份的选自芳族乙烯基化合物、乙烯基氰基化合物及(甲基)丙烯酸烷基酯化合物中的至少一种的单体混合物聚合可以制备壳。进一步地,例如,在第三步中,所述的单体混合物可以进一步包含 0.01-3 重量份的聚合引发剂、0-3 重量份的分子量调节剂以及 0.01-5 重量份的乳化剂。

[0050] 基于 100 重量份的基于 ASA 的接枝共聚物和基体聚合物的总重量,本发明的基于 ASA 的接枝共聚物组合物可以进一步包含 0.1-10 重量份的选自阻燃剂、润滑剂、抗微生物剂、脱模剂、成核剂、增塑剂、热稳定剂、抗氧化剂、光稳定剂、增容剂、色素、染料以及无机添加剂中的至少一种添加剂。

[0051] 由所述基于 ASA 的接枝共聚物组合物制备的模制品显示出了改进的抗冲击性、低温抗冲击性和色彩性能及由此改善的外观和优良的热稳定性,因而适于应用在包括汽车部件、电部件或电气部件或结构材料的应用。

[0052] 【有益效果】

[0053] 有益地,本发明提供了一种通过控制折射率和种子、核及壳而获得的基于 ASA 的接枝共聚物组合物,其保持常规抗冲击性,由于种子的折射率与目标基体的折射率相近,因而不会降低其色彩性能,并且通过适当控制凝胶含量和溶胀指数显示出优良的外观和热稳定性。

具体实施方式

[0054] < 实施例 >

[0055] 现在,将参照以下的实施例对本发明作更加详细的说明。提供的实施例仅用于对本发明进行举例说明,而不能理解为限制本发明的范围和实质。

[0056] 实施例 1

[0057] 通过将 3 重量份的丙烯酸接枝共聚物、97 重量份的聚碳酸酯树脂、0.2 重量份的润滑剂、0.5 重量份的抗氧化剂、0.1 重量份的紫外线稳定剂和 0.1 重量份的色素混合制备基于 ASA 的接枝共聚物组合物,其中,所述的丙烯酸接枝共聚物含有 20 重量份的苯乙烯作为种子、45 重量份的丙烯酸丁酯作为核、35 重量份的苯乙烯-丙烯腈(26 重量份的 SM 和 9 重量份的 AN)和 3 重量份的二乙烯基苯作为壳,并且具有 230nm 核尺寸(包含种子的核的粒子直径)和 40nm 核厚度(从种子外表面到核外表面的最短距离)。作为参考,SM 指苯乙烯单体,AN 指丙烯腈单体,MMA 指甲基丙烯酸甲酯,BA 指丙烯酸丁酯,2-EHA 指丙烯酸 2-乙基己酯。

[0058] 丙烯酸接枝共聚物的种子和壳各自与聚碳酸酯树脂之间的折射率差异小于 0.02,核与基体之间的折射率差异为 0.13,以及丙烯酸接枝共聚物具有 96% 的凝胶含量和 5 的溶胀指数。

[0059] 实施例 2

[0060] 以与实施例 1 相同的方式制备基于 ASA 的接枝共聚物组合物,除了种子含有苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯(15 重量份的 SM,3 重量份的 AN 以及 2 重量份的 MMA),且丙烯酸接枝共聚物的种子与基体之间的折射率差异小于 0.05。丙烯酸接枝共聚物具有 95% 的凝胶含量和 6 的溶胀指数。

[0061] 实施例 3

[0062] 以与实施例 1 相同的方式制备基于 ASA 的接枝共聚物组合物,除了种子含有苯乙烯-丙烯酸丁酯(17 重量份的 SM 和 3 重量份的 BA),且丙烯酸接枝共聚物的种子与基体之间的折射率的差异小于 0.05。丙烯酸接枝共聚物具有 96% 的凝胶含量和 6 的溶胀指数。

[0063] 实施例 4

[0064] 以与实施例 1 相同的方式制备基于 ASA 的接枝共聚物组合物,除了种子含有苯乙

烯-丙烯腈(15重量份的SM和15重量份的AN),且丙烯酸接枝共聚物的种子与基体之间的折射率差异小于0.05。丙烯酸接枝共聚物具有97%的凝胶含量和5的溶胀指数。

[0065] 实施例 5

[0066] 以与实施例1相同的方式制备基于ASA的接枝共聚物组合物,除了种子含有苯乙烯-丙烯腈-丙烯酸丁酯(15重量份的SM,4重量份的AN以及1重量份的BA),且丙烯酸接枝共聚物的种子与基体之间的折射率的差异小于0.05。丙烯酸接枝共聚物具有98%的凝胶含量和4的溶胀指数。

[0067] 实施例 6

[0068] 以与实施例1相同的方式制备基于ASA的接枝共聚物组合物,除了核含有丙烯酸丁酯-丙烯酸2-乙基己酯(15重量份的BA和5重量份的2-EHA),且丙烯酸接枝共聚物的核与基体之间的折射率的差异小于0.135。丙烯酸接枝共聚物具有92%的凝胶含量和7的溶胀指数。

[0069] 实施例 7

[0070] 除了将15重量份的丙烯酸接枝共聚物、70重量份的聚碳酸酯树脂(折射率=1.59)以及15重量份的丙烯腈-苯乙烯(折射率=1.57)与0.5重量份的润滑剂、0.5重量份的抗氧化剂、0.5重量份的紫外线稳定剂和0.1重量份的色素混合之外,以与实施例1相同的方式制备基于ASA的接枝共聚物组合物。

[0071] 实施例 8

[0072] 除了将7重量份的丙烯酸接枝共聚物和93重量份的聚碳酸酯/聚对苯二甲酸丁二酯合金(聚对苯二甲酸丁二酯的折射率=1.58)与0.2重量份的润滑剂、0.2重量份的抗氧化剂、0.2重量份的紫外线稳定剂和0.1重量份的色素混合之外,以与实施例1相同的方式制备基于ASA的接枝共聚物组合物。

[0073] 实施例 9

[0074] 除了将含有95重量份的聚氯乙烯树脂(折射率=1.54)、2.0重量份的润滑剂、5重量份的碳酸钙、4重量份的热稳定剂、1重量份的加工助剂和4重量份的二氧化钛的母料,与5重量份的丙烯酸接枝共聚物混合之外,以与实施例1相同的方式制备基于ASA的接枝共聚物组合物。

[0075] 实施例 10

[0076] 除了丙烯酸接枝共聚物具有300nm的核尺寸和30nm的核厚度之外,以与实施例1相同的方式制备基于ASA的接枝共聚物组合物。制备的丙烯酸接枝共聚物具有95%的凝胶含量和5的溶胀指数。

[0077] 实施例 11

[0078] 除了丙烯酸接枝共聚物具有260nm的核尺寸和40nm的核厚度之外,以与实施例1相同的方式制备基于ASA的接枝共聚物组合物。制备的丙烯酸接枝共聚物具有95%的凝胶含量和5的溶胀指数。

[0079] 比较例 1

[0080] 除了最终的丙烯酸接枝共聚物含有4重量份的苯乙烯作为种子,55重量份的丙烯酸丁酯作为核以及41重量份的苯乙烯-丙烯腈(31重量份的SM和10重量份的AN)和5重量份的二乙烯基苯作为壳,并且具有270nm的核尺寸和70nm的核厚度以及97%的凝胶含量

和 4 的溶胀指数之外,以与实施例 1 相同的方式制备基于 ASA 的接枝共聚物组合物。

[0081] 比较例 2

[0082] 除了最终的丙烯酸接枝共聚物含有 30 重量份的苯乙烯作为种子,40 重量份的丙烯酸丁酯作为核,以及 30 重量份的苯乙烯-丙烯腈(23 重量份的 SM 和 7 重量份的 AN)和 3 重量份的二乙烯基苯作为壳,并且具有 130nm 的核尺寸和 20nm 的核厚度以及 94% 的凝胶含量和 6 的溶胀指数之外,以与实施例 1 相同的方式制备基于 ASA 的接枝共聚物组合物。

[0083] 比较例 3

[0084] 除了最终的丙烯酸接枝共聚物含有 10 重量份的苯乙烯作为种子,50 重量份的丙烯酸丁酯作为核以及 40 重量份的苯乙烯-丙烯腈(30 重量份的 SM 和 10 重量份的 AN)和 4 重量份的二乙烯基苯作为壳,具有 230nm 的核尺寸和 0nm (层与层之间界限不清晰)的核厚度,以及 96% 的凝胶含量和 4 的溶胀指数之外,以与实施例 1 相同的方式制备基于 ASA 的接枝共聚物组合物。

[0085] 比较例 4

[0086] 除了种子含有苯乙烯-丙烯酸丁酯(10 重量份的 SM 和 10 重量份的 BA),且丙烯酸接枝共聚物的种子与基体之间的折射率差异小于 0.06 (其他的物理学性能值与实施例 1 相同且同样适用于下文中)之外,以与实施例 1 相同的方式制备基于 ASA 的接枝共聚物组合物。

[0087] 比较例 5

[0088] 除了核含有丙烯酸丁酯-苯乙烯(12 重量份的 SM 和 8 重量份的 BA),且丙烯酸接枝共聚物的种子与基体之间的折射率差异小于 0.05 之外,以与实施例 1 相同的方式制备基于 ASA 的接枝共聚物组合物。

[0089] 比较例 6

[0090] 除了二乙烯基苯不参与壳的形成过程,且丙烯酸接枝共聚物具有 85% 的凝胶含量和 8 的溶胀指数之外,以与实施例 1 相同的方式制备基于 ASA 的接枝共聚物组合物。

[0091] 比较例 7

[0092] 除了最终的丙烯酸接枝共聚物含有 4 重量份的苯乙烯作为种子,55 重量份的丙烯酸丁酯作为核以及 41 重量份的苯乙烯-丙烯腈(31 重量份的 SM 和 10 重量份的 AN,不包含二乙烯基苯)作为壳,并且具有 270nm 的核尺寸和 40nm 的核厚度,以及 87% 的凝胶含量和 8 的溶胀指数之外,以与实施例 1 相同的方式制备基于 ASA 的接枝共聚物组合物。

[0093] 比较例 8

[0094] 除了最终的丙烯酸接枝共聚物含有 4 重量份的苯乙烯作为种子,55 重量份的丙烯酸丁酯作为核以及 41 重量份的苯乙烯-丙烯腈(31 重量份的 SM 和 10 重量份的 AN,不包含二乙烯基苯)和 5 重量份的二乙烯基苯作为壳,并且具有 270nm 的核尺寸和 40nm 的核厚度,以及 87% 的凝胶含量和 8 的溶胀指数之外,以与实施例 8 相同的方式制备基于 ASA 的接枝共聚物组合物。

[0095] 比较例 9

[0096] 除了最终的丙烯酸接枝共聚物含有 4 重量份的苯乙烯作为种子,55 重量份的丙烯酸丁酯作为核以及 41 重量份的苯乙烯-丙烯腈(31 重量份的 SM 和 10 重量份的 AN,不包含二乙烯基苯),并且具有 270nm 的核尺寸和 40nm 的核厚度以及 87% 的凝胶含量和 8 的溶胀

指数之外,以与实施例 9 相同的方式制备基于 ASA 的接枝共聚物组合物。

[0097] 基于 ASA 的接枝共聚物组合物的性质通过以下方法进行测量。

[0098] (1) 折射率:将粉末压缩,使用折射计 (MetriCon2010) 测量其折射率。

[0099] (2) 种子 / 核 / 壳的平均粒子直径:使用 NICOMP380 粒度分析器,通过动态激光散射法测量胶乳的平均粒子直径。在高斯测量模式下测量强度。

[0100] (3) 悬臂梁式冲击强度 (1/8" 槽口, 23°C, kgf • cm/cm): 根据 ASTM D-256 法测量。

[0101] (4) 树脂色彩性能:在加工树脂期间,加入 0.1wt% 的炭黑,使用色差仪测量用于测量色彩性能的样品的 L 值。当 L 值降低,黑色加深,意味着色素着色性更好。

[0102] (5) 热稳定性:为了评价在大于加工温度 40°C 的温度下保持 20 分钟的变化,使用色差仪对颜色的变化 (ΔE) 进行测量。 ΔE 表示耐候性测试之前和之后的 CIE 实验值的算术平均值。当 ΔE 趋近于零(0)时,热稳定性更佳。

[0103] (6) 凝胶含量和溶胀指数:将丙酮加入到 1g 的基于 ASA 的接枝共聚物粉末中,然后在室温下搅拌 24hr 并离心分离。仅收集不溶于丙酮的组分,并在干燥前后对其称重,通过以下的公式得到凝胶含量和溶胀指数:

[0104] *凝胶含量(%) = 离心分离并干燥后的样品重量 / 样品重量 *100

[0105] *溶胀指数 = 离心分离后干燥前的样品重量 / 离心分离并干燥后的样品重量

[0106] 表 1

[0107]

	冲击强度 (23°C)	冲击强度 (-30°C)	色彩性能	热稳定性
实施例 1	90	25	26.1	2.7
实施例 2	89	23	26.5	2.7
实施例 3	92	28	26.8	2.5
实施例 4	91	26	26.4	2.8
实施例 5	90	27	26.9	2.4
实施例 6	93	32	26.9	2.5
实施例 7	78	35	27.0	3.1
实施例 8	68	40	26.5	2.4
实施例 9	140	74	-	3.5
实施例 10	93	27	26.3	2.8
实施例 11	95	29	26.2	2.7
比较例 1	95	28	28.8	2.9
比较例 2	65	11	26.3	3.3

[0108]

比较例 3	92	28	29.6	2.6
比较例 4	89	27	28.5	2.7
比较例 5	52	7	26.3	2.6
比较例 6	76	16	27.6	5.2
比较例 7	65	28	30.3	5.9
比较例 8	62	36	28.9	4.7
比较例 9	129	61	-	6.6

[0109] 从表 1 可以看到,当把实施例 1-11 与比较例的例如室温和低温冲击强度等有关物理性质进行对比,同时考虑到使用的基体聚合物的物理性质时,实施例 1-11 显示出类似的或者优良的室温和低温冲击强度,优异的色彩性能和优良的热稳定性。

[0110] 同时,从表 1 中可以看到,当种子与基体的折射率不适当时,比较例 3 和 4 显示出色彩性能的劣化;当具有高折射率的苯乙烯用于作为核时,比较例 5 显示出冲击强度的减弱。

[0111] 另外,可以看出,由于交联剂未用于壳聚合作用,当凝胶含量不适当时(比较例 6-9)冲击强度和热稳定性减弱。