



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105377924 B

(45)授权公告日 2018.08.10

(21)申请号 201480038855.1

(22)申请日 2014.07.07

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105377924 A

(43)申请公布日 2016.03.02

(30)优先权数据
13175483.0 2013.07.08 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.01.07

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/064411 2014.07.07

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/004043 EN 2015.01.15

(73)专利权人 苯领集团股份有限公司
地址 德国法兰克福市厄伦大街2号

(72)发明人 诺伯特·尼斯内
克里斯托弗·马勒 康拉德·诺尔
汤姆斯·W·科克伦

(74)专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代
理事务所 12201

代理人 叶青

(51)Int.Cl.
C08F 257/02(2006.01)
C08F 279/04(2006.01)
C08L 53/02(2006.01)
C08F 297/04(2006.01)

审查员 谢思远

权利要求书1页 说明书14页

(54)发明名称

单乙烯基芳族共轭二烯嵌段共聚物及含其
和单乙烯基芳烃丙烯酸酯共聚物的聚合物组合
物

(57)摘要

本发明涉及新型嵌段共聚物,其包含至少一
种单乙烯基芳族单体(也称为单乙烯基芳烃)和
至少一种共轭二烯单体,特别涉及苯乙烯丁二烯
嵌段共聚物(SBC),其带有限定的嵌段结构。本发
明还涉及聚合物共混物,其包含至少一种嵌段共
聚物和至少一种单乙烯基芳烃丙烯酸酯共聚物,
特别是苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物。还提供
了相关制备方法及从所述聚合物共混物制备的
制品。

1. 嵌段共聚物,其包含至少一种单乙烯基芳族单体和至少一种共轭二烯单体,其中所述嵌段共聚物包含单乙烯基芳族单体的至少第一和第二均聚嵌段,和在这些乙烯基芳族嵌段中共轭二烯的至少一种均聚嵌段,和至少一种单乙烯基芳族单体和至少一种共轭二烯的至少一种无规嵌段,其中所述嵌段共聚物包含基于嵌段共聚物总体20-50%以质量计的共轭二烯单体,其中所述嵌段共聚物具有星型结构并且其中所述嵌段共聚物通过如下方法获得,所述方法包含通过顺序阴离子聚合形成以及将至少一个分支与嵌段序列S1-S2-B1-S3/B2-S4和/或S2-B1-S3/B2-S4偶联的步骤,其中S代表单乙烯基芳族单体的均聚嵌段,B代表共轭二烯的均聚嵌段,并且S/B代表构成为乙烯基芳族单体和共轭二烯的无规嵌段,在所述顺序阴离子聚合中在作为无规化剂的钾盐存在时至少进行所述无规嵌段S /B的聚合步骤。

2. 根据权利要求1的嵌段共聚物,其中所述至少一种单乙烯基芳族单体为苯乙烯并且至少一种共轭二烯为1,3-丁二烯。

3. 根据权利要求1或2的嵌段共聚物,其中所述共轭二烯单体的至少一种均聚嵌段的摩尔量在1,000-3,500g/mol的范围。

4. 根据权利要求1或2任一项的嵌段共聚物,其中所述单乙烯基芳族单体的第二嵌段的摩尔量在1,000-10,000g/mol的范围。

5. 聚合物组合物,其包含根据权利要求1的嵌段共聚物,所述嵌段共聚物包含至少一种单乙烯基芳族单体和至少一种共轭二烯单体和至少一种单乙烯基芳烃丙烯酸酯共聚物,其中所述聚合物组合物包含基于组合物总体6-31%以质量计的共轭二烯单元。

6. 根据权利要求5的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物包含基于组合物总体12-15%以质量计的共轭二烯单元。

7. 根据权利要求5或6的聚合物组合物,其中所述至少一种单乙烯基芳烃丙烯酸酯共聚物为苯乙烯甲基丙烯酸甲酯共聚物。

8. 制备如权利要求1或2任一项权利要求的嵌段共聚物的方法,其包含通过顺序阴离子聚合形成嵌段共聚物的步骤,在所述顺序阴离子聚合中在作为无规化剂的钾盐存在时至少进行至少一种无规嵌段的聚合步骤。

9. 根据权利要求8的制备嵌段共聚物的方法,其中在顺序阴离子聚合中阴离子聚合引发剂与钾盐的摩尔比为10:1-100:1。

10. 制备聚合物组合物的方法,其制得的聚合物组合物符合权利要求5的规定,并包含混合聚合物组分和可选的添加剂的步骤。

11. 模制品,其包含根据权利要求5或6任一项的聚合物组合物。

12. 根据权利要求5或6任一项的聚合物组合物用于制备家居用品,电子元器件用设备,园艺设备,医疗技术设备,机动车辆部件和车体零件的用途。

单乙烯基芳族共轭二烯嵌段共聚物及含其和单乙烯基芳烃丙烯酸酯共聚物的聚合物组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及新型嵌段共聚物,其包含至少一种单乙烯基芳族单体(也被称为单乙烯基芳烃)和至少一种共轭二烯单体,特别涉及苯乙烯丁二烯嵌段共聚物(SBC),其带有限定的嵌段结构。本发明还涉及聚合物共混物,其包含至少一种嵌段共聚物和至少一种单乙烯基芳烃丙烯酸酯共聚物,特别是苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(SMMA)。还提供了相关制备方法以及从所述聚合物共混物制备的制品。

背景技术

[0002] 单乙烯基芳烃共轭二烯共聚物,特别是苯乙烯丁二烯嵌段共聚物(SBC)是已知的,并且可用于多种用途。已知将聚苯乙烯与SBC共聚物组合以实现抗冲改性聚苯乙烯。苯乙烯和丁二烯的嵌段共聚物描述例如见WO 2000/58380、WO 1995/35335和US 4,939,208。

[0003] 在少量四氢呋喃作为无规化剂的存在下苯乙烯和丁二烯的聚合得到高比例的均聚丁二烯嵌段和向聚苯乙烯嵌段的渐变过渡(tapered transition)。如果四氢呋喃的量增加,这使丁二烯苯乙烯共聚物嵌段具有一定程度的无规(random)性质。然而,加入四氢呋喃也急剧增加1,2-键在聚二烯(1,2-乙烯基含量)中的相对比例。然而,高1,2-乙烯基含量损害了对应嵌段共聚物的热稳定性并增加其玻璃化转变温度。

[0004] 环己烷中苯乙烯和丁二烯在可溶性钾盐存在时的无规共聚化描述见S.D.Smith, Polymer Preprints 34(2),672(1993)和35(2),466(1994)。提到的合适的水溶性钾盐是如2,3-二甲基-3-戊醇钾(pentanolate)和3-乙基-3-戊醇钾。

[0005] WO 2000/58380描述了玻璃透明的冲击改性聚苯乙烯,其包含在钾盐存在下制备的并表现出低于20%以质量计的1,2-乙烯基含量的苯乙烯丁二烯共聚物(SBC)。

[0006] 还已知SBC嵌段共聚物可与其他聚合物,如单乙烯基芳烃丙烯酸酯共聚物,如苯乙烯甲基丙烯酸甲酯共聚物(SMMA)共混,以提高机械性能,特别是耐冲击性。由此SBC/SMMA聚合物共混物制成的模制品(molding)是表现出良好的澄清度(clarity)和韧性的澄清、高性能的产品。所述产品具有许多应用,如食品容器、陈列架、保鲜盒(crisper)托盘、和玩具组件。单乙烯基芳烃共轭二烯嵌段共聚物和单乙烯基芳烃丙烯酸酯共聚物的这种聚合物共混物的例子描述见US 4,356,190、US 5,777,030、US 7,776,965和WO 2006/052623。

[0007] 商品化的苯乙烯丁二烯共聚物(SBC)的例子已知为商标K-Resin®(德克萨斯州伍德兰市雪佛龙菲利普斯化工有限公司(Chevron Phillips Chemical Co.,The Woodlands, TX))。

[0008] 文件US 4,939,208描述了S1-B1-S/B-S2结构的直链、透明的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物。苯乙烯和丁二烯在路易斯碱(特别是四氢呋喃)作为无规化剂存在时的聚合得到了丁二烯和苯乙烯的渐变的共聚物嵌段。S/B段的长度取决于路易斯碱的量。

[0009] 文件US 5,777,030描述了聚合物共混物组合物,其具有改进的冲击性能,同时保持良好的机械性能。所述聚合物共混物组合物包含基于共混物组合物总重(A)量为约90-

25%以重量计的单乙烯基芳烃/共轭二烯嵌段共聚物以及(B)量为约10-75%以重量计的苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯的苯乙烯共聚物。优选地,组分(A)为苯乙烯-丁二烯共聚物,其具有基于组分(A)总重约95-71%以重量计的苯乙烯含量和约5-约29%以重量计的丁二烯含量。

[0010] 文件US 7,776,965描述了用三种渐变的S/B嵌段用四氢呋喃作为无规化剂来制备苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物。所述的SBC嵌段共聚物包含30-40%以质量计的二烯单体。

[0011] WO 2006/052623描述了具有低雾度、增加的模量和冲击强度的单乙烯基芳烃共轭二烯嵌段共聚物(SBC)和单乙烯基芳烃丙烯酸酯共聚物(SMMA)的聚合物共混物。特别地,所述SBC包含30-40%以质量计的丁二烯和至少一种渐变的嵌段S/B。

[0012] 还有需要开发具有增加的模量和冲击强度的较低雾度的单乙烯基芳烃共轭二烯嵌段共聚物和单乙烯基芳烃丙烯酸酯共聚物的聚合物共混物。

发明内容

[0013] 本发明一个目的是提供玻璃透明的冲击改性单乙烯基芳烃共轭二烯嵌段共聚物和单乙烯基芳烃丙烯酸酯共聚物(特别是SBC/SMMA组合物)的组合物,其具有平衡的韧性/刚性(stiffness)比,并且没有上述缺点。特别地,所述组合物应具有增加的光学性能,如高澄清度和透光度(transmittance)和低雾度。进一步的,本发明的单乙烯基芳烃共轭二烯嵌段共聚物应与对应的单乙烯基芳烃丙烯酸酯共聚物异折射(isorefractive)。

[0014] 令人惊讶地发现,带有限定的嵌段序列的SBC嵌段共聚物可用于提高光学性能,特别是澄清度和雾度,同时改善的机械性能,如冲击强度和拉伸性能,保持良好。已经发现,有利的是在已知的SBC嵌段共聚物的序列中包括至少一种丁二烯均聚物嵌段和至少一种无规的S/B嵌段。因此,已知商品化的SBC(BK[®]树脂)的渐变嵌段被替换为至少一种带有无规嵌段/B的序列BS/BS。

[0015] 本发明针对嵌段共聚物,其包含至少一种单乙烯基芳族单体和至少一种共轭二烯单体,其中所述嵌段共聚物包含单乙烯基芳族单体的至少第一和第二均聚嵌段(S),和在这些乙烯基芳族嵌段中共轭二烯的至少一种均聚嵌段(B),和至少一种单乙烯基芳族单体和至少一种共轭二烯的至少一种无规嵌段(S/B),其中所述嵌段共聚物包含基于嵌段共聚物总体20-60%以质量计的,优选20-50%以质量计的,也优选30-40%以质量计的,更优选35-38%以质量计的共轭二烯单体。

[0016] 本发明中,"单乙烯基芳族共轭二烯嵌段共聚物"指聚合物,其包含两或多个嵌段,其中每个嵌段包含单乙烯基芳族单体单元(单乙烯基芳烃单元)和/或共轭二烯单体单元。优选所述单乙烯基芳族共轭二烯嵌段共聚物为嵌段共聚物,其包含一或多个单乙烯基芳族(如苯乙烯)嵌段和一或多个共轭二烯(如丁二烯)嵌段。

[0017] 更优选所述乙烯基芳族共轭二烯嵌段共聚物为嵌段共聚物,其包含苯乙烯嵌段和丁二烯嵌段(也称为苯乙烯丁二烯共聚物,SBC)。

[0018] 特别地,如果嵌段仅包含一类单体单元,则称为"均聚嵌段"。特别地,如果嵌段包含至少95%以质量计的,优选至少99%以质量计的,更优选超过99.5%以质量计的一类单体单元,则称为"均聚嵌段"。嵌段基本仅由一类单体单元组成时为"均聚嵌段"。所述条件应在偶然预期的水平内对嵌段的几乎所有段都是合适的。这个条件不排除所述嵌段的段(过渡段)的可能性,特别是所述嵌段的起始和结束段,其也包含一定量的(如超过5%以质

量计的)一或多个不同单体单元。

[0019] 特别地,如果嵌段包含两种单体(单乙烯基芳族单体单元和共轭二烯单体单元)并且不是均聚嵌段,其可以为无规嵌段,渐变的嵌段,逐步的嵌段,或任何其它类型的嵌段。

[0020] 本发明的单乙烯基芳族共轭二烯嵌段共聚物包含至少一种无规嵌段(S/B),其包含至少一种单乙烯基芳族单体和至少一种共轭二烯。在本发明范围,当所述嵌段的段中的共轭二烯单元的摩尔分数基本等于完整嵌段中的共轭二烯单元的摩尔分数时,嵌段为“无规嵌段”。同样适用于单乙烯基芳族单体单元。这个条件不排除具有规则性(regularity)(即不表现出无规)的嵌段的段的可能性,但这些规则段通常以不超过偶然预期的水平存在(由带有不断发生的Li至K反离子的变化的聚合机制导致)。特别地,当这个条件对所述嵌段的几乎所有段都会适时嵌段为无规的。

[0021] 根据本发明的“单乙烯基芳族单体”(也称为单乙烯基芳烃)指含有碳-碳双键,至少一个芳族部分(moiety),和特别总共8-18个碳原子,优选8-12个碳原子的有机化合物。优选所述芳族段是单环段,更优选具有6元芳族环的单环段。特别地,所述单乙烯基芳族单体指具有8-12个碳原子的单乙烯基单环芳烃单体。

[0022] 合适的单乙烯基芳族单体为苯乙烯, α -甲基苯乙烯,2-甲基苯乙烯,3-甲基苯乙烯,4-甲基苯乙烯,2-乙基苯乙烯,3-乙基苯乙烯,4-乙基苯乙烯,4-正丙基-苯乙烯,4-叔丁基苯乙烯,2,4-二甲基苯乙烯,4-环己基苯乙烯,4-癸基苯乙烯,2-乙基-4-苄基苯乙烯,4-(4-苯基-正丁基)苯乙烯,1-乙烯基萘,2-乙烯基萘,及其混合物。在一个优选的实施方案中,所述单乙烯基芳族单体为苯乙烯。通常地,苯乙烯是优选的单乙烯基芳烃单体,因为它易于聚合。

[0023] 通常地,所述单乙烯基芳族单体(总计)在本发明嵌段共聚物中以基于嵌段共聚物重量40-80%以质量计的范围存在。优选地,所述单乙烯基芳族单体在嵌段共聚物中以基于嵌段共聚物重量60-70%以质量计的,更优选62-65%以质量计的范围,通常约64%以质量计存在。

[0024] 根据本发明的“共轭二烯”指含有至少两个,优选恰好两个共轭碳-碳双键,特别总共4-12个碳原子,优选4-8个碳原子的有机化合物。这些合适共轭二烯的例子包括1,3-丁二烯,2-甲基-1,3-丁二烯,2-乙基-1,3-丁二烯,2,3-二甲基-1,3-丁二烯,1,3-戊二烯,3-丁基-1,3-辛二烯,及其混合物。在一个实施方案中,所述共轭二烯为1,3-丁二烯或异戊二烯,更优选1,3-丁二烯。优选的二烯是1,3-丁二烯,因为它是很容易获得的。

[0025] 一般说来,选择共轭二烯单体(如丁二烯)在嵌段共聚物(如SBC)中的含量,以使所述共混的单乙烯基芳烃丙烯酸酯共聚物(如SMMA)和嵌段共聚物(如SBC)具有异折射。就模制品而言(res.),聚合物组合物常需要高透明度。所述共轭二烯通常在所述嵌段共聚物中以基于嵌段共聚物重量20-60%以质量计的,优选20-50%以质量计的范围的量存在。优选所述共轭二烯在嵌段共聚物中以基于嵌段共聚物重量30-40%以质量计的,更优选35-38%以质量计的范围的量存在。在优选的实施方案中,所述共轭二烯在嵌段共聚物中以基于嵌段共聚物总体不低于36%以质量计的,更优选36-40%以质量计的,通常为36-38%以质量计的,通常约36%以质量计的量存在。

[0026] 在优选的实施方案中,所述至少一种单乙烯基芳族单体为苯乙烯并且所述至少一种共轭二烯为1,3-丁二烯。

[0027] 优选地,本发明针对嵌段共聚物,其中包含共轭二烯的嵌段的1,2-乙烯基含量优选为10-20%,特别是12-16%。为了本发明目的,乙烯基含量是二烯单元的1,2-键相对于在包含共轭二烯的嵌段中的所有键(1,2;1,4-顺式和1,4-反式键)的相对比例。

[0028] 优选的实施方案针对嵌段共聚物,其包含(或构成为)

[0029] 基于嵌段共聚物重量40-80%以质量计的,优选50-80%以质量计的,优选60-70%以质量计的,更优选62-65%以质量计的,最优选约64%以质量计的苯乙烯,和

[0030] 基于嵌段共聚物重量20-60%以质量计的,优选20-50%以质量计的,优选30-40%以质量计的,更优选35-38%以质量计的,最优选约36%以质量计的丁二烯。

[0031] 在本发明优选的实施方案中,嵌段共聚物包含至少一种如下序列

[0032] S1-S2-B1-S3/B2-S4(序列1)和

[0033] S2-B1-S3/B2-S4(序列2),

[0034] 其中S代表单乙烯基芳族单体的均聚嵌段(如苯乙烯均聚嵌段),B代表共轭二烯的均聚嵌段(如丁二烯均聚嵌段),并且S/B代表构成为乙烯基芳族单体和共轭二烯的无规嵌段(如无规的苯乙烯丁二烯嵌段)。特别地,本发明嵌段共聚物包含上述的两个序列S1-S2-B1-S3/B2-S4(序列1)和S2-B1-S3/B2-S4(序列2)。

[0035] 优选所述单乙烯基芳族单体的至少两个嵌段(第一和第二嵌段)是由单乙烯基芳族单体,特别是苯乙烯制成(或构成)的两个均聚嵌段S2和S4。

[0036] 特别地,单乙烯基芳族单体的至少两个均聚嵌段(第一和第二嵌段)(优选均聚嵌段S2和S4,更优选苯乙烯均聚嵌段S2和S4)的摩尔量(molar mass)各在1,000-15,000g/mol,优选3,000-13,000g/mol的范围。在优选的实施方案中,本发明针对上述嵌段共聚物,其中第二嵌段单乙烯基芳族单体的摩尔量在1,000-10,000g/mol的范围,优选在1,000-8,000g/mol的范围,更优选在2,000-5,000g/mol的范围。在进一步的实施方案中,第一嵌段单乙烯基芳族单体(优选均聚嵌段2,更优选苯乙烯均聚嵌段2)的摩尔量在5,000-15,000g/mol,更优选10,000-13,000g/mol的范围,并且第二嵌段单乙烯基芳族单体(优选均聚嵌段4,更优选苯乙烯均聚嵌段4)的摩尔量在1,000-10,000g/mol的范围,优选在1,000-8,000g/mol的范围,更优选在2,000-5,000g/mol的范围。

[0037] 优选所述共轭二烯的至少一种均聚嵌段为由共轭二烯单体,特别是丁二烯制成(或构成)的均聚嵌段B1。

[0038] 特别地,共轭二烯单体的至少一种均聚嵌段(优选均聚嵌段B1,更优选丁二烯均聚嵌段B1)的摩尔量在1,000-5,000g/mol,优选1,000-3,500g/mol,更优选2,000-3,500g/mol的范围。

[0039] 优选所述至少一种单乙烯基芳族单体和至少一种共轭二烯的至少一种无规嵌段为无规嵌段(优选S3/B2),其由至少一种单乙烯基芳族单体,特别是苯乙烯,和至少一种共轭二烯,特别是丁二烯制成(或构成)。

[0040] 优选所述至少一种单乙烯基芳族单体和至少一种共轭二烯的至少一种无规嵌段(优选无规嵌段3/B2,更优选苯乙烯-丁二烯无规嵌段3/B2)的摩尔量在15,000-30,000g/mol,优选20,000-25,000g/mol的范围。在至少一种无规嵌段(S3/B2)中的单乙烯基芳族单体的摩尔量可以在5,000-8,000g/mol的范围。在至少一种无规嵌段(S3/B2)中的共轭二烯单体的摩尔量可以在10,000-20,000g/mol,更优选15,000-18,000g/mol的范围。

[0041] 特别地,所述单乙烯基芳族单体在至少一种无规嵌段(S3/B2)中以基于无规嵌段总体10-50%以质量计的,更优选20-40%以质量计的,最优选25-30%以质量计的,也优选25-28%以质量计的量存在。特别地,所述共轭二烯单体在至少一种无规嵌段(S3/B2)中以基于无规嵌段总体50-90%以质量计的,更优选60-80%以质量计的,最优选70-75%以质量计的,也优选72-75%以质量计的量存在。

[0042] 在优选的实施方案中,至少一种无规嵌段(S/B)包含(或构成为)

[0043] 基于无规嵌段总体60-80%以质量计的,更优选70-75%以质量计的,最优选72-75%以质量计的共轭二烯单体,优选1,3-丁二烯;和

[0044] 基于无规嵌段总体20-40%以质量计的,更优选25-30%以质量计的,最优选25-28%以质量计的单乙烯基芳族单体,优选苯乙烯。

[0045] 优选地,在至少一种无规嵌段(优选无规嵌段3/B2,更优选由苯乙烯和丁二烯制成(或构成)的无规嵌段3/B2)中单乙烯基芳族单体与共轭二烯单体的摩尔比在0.1-0.5,优选0.1-0.4,更优选0.1-0.3,最优选0.15-0.25的范围。

[0046] 所述至少一种无规嵌段(S3/B2)优选以基于嵌段共聚物总体20-50%以质量计的,优选40-50%以质量计的量存在。

[0047] 本发明优选的实施方案涉及上述嵌段共聚物(如SBC),其中所述嵌段共聚物具有星型结构。本发明范围内的星型结构是包含至少一种,优选至少两个分支,优选通过交联剂偶联的结构,其中每个分支可能有上述嵌段共聚物的结构。更优选地,本发明范围内的星型嵌段结构是包含1-8,优选2-8,优选2-5,更优选3-4个通过交联剂偶联有相同或不同序列的分支的结构,其中每个分支可有上述嵌段共聚物的结构。

[0048] 进一步地,本发明范围内的星型结构嵌段共聚物是通过顺序聚合来制成共聚物的分支,之后通过加入合适的偶联剂,如通过多官能(二-或多-官能)偶联剂将所述分支偶联,可获得(或获得)的嵌段共聚物。合适的偶联剂是本领域技术人员已知并且见后文所述。下面描述制备本发明嵌段共聚物的方法。本领域技术人员可能知道,一些活性聚合物链成为终止的而不是与偶联剂反应。

[0049] 本发明范围内的具有星型结构的嵌段共聚物也可以是包含星型结构聚合物和终止单链的产物混合物。

[0050] 优选地,所述嵌段共聚物(SBC)具有星型结构,其包含至少一种具有嵌段序列S1-S2-B1-S3/B2-S4(序列1)和/或S2-B1-S3/B2-S4(序列2)的分支,其中S代表单乙烯基芳族单体(如苯乙烯均聚嵌段)的均聚嵌段,B代表共轭二烯(如丁二烯均聚嵌段)的均聚嵌段,并且S/B代表构成为乙烯基芳族单体和共轭二烯的无规嵌段。

[0051] 在一个优选的实施方案中,本发明针对上述嵌段共聚物,其中所述嵌段共聚物具有星型结构,该结构具有至少一个带有(i)嵌段序列的星的分支

[0052] (i) S2-B1-S3/B2-S4

[0053] 和一个带有(ii)嵌段序列的星的分支

[0054] (ii) S1-S2-B1-S3/B2-S4,

[0055] 其中S代表单乙烯基芳族单体的均聚嵌段,B代表共轭二烯的均聚嵌段,并且S/B代表构成为乙烯基芳族单体和共轭二烯的无规嵌段。

[0056] 在另一个优选的实施方案中,本发明针对上述嵌段共聚物,其中所述嵌段共聚物

具有星型结构,该结构具有至少一个带有(i)嵌段序列的星的分支

[0057] (i) S2-B1-S3/B2-S4,

[0058] 和一个带有(ii)嵌段序列的星的分支

[0059] (ii) S1-S2-B1-S3/B2-S4,

[0060] 其中S,B和S/B如上所限,并且其中带有嵌段序列S2-B1-S3/B2-S4的分支与带有嵌段序列S1-S2-B1-S3/B2-S4的分支的摩尔比在4:1-2:1的范围,优选所述摩尔比为2.3:1。

[0061] 优选本发明嵌段共聚物为通过形成并偶联下述聚合物链结构制备的星型嵌段共聚物

[0062] 1 S1-S2-B1-S3/B2-S4 X

[0063] 2,3 S2-B1-S3/B2-S4 X

[0064] 其中S,B和S/B如上所限,并且X代表偶联剂。

[0065] 通常地,每个嵌段是通过将衍生出嵌段的理想单元的单体或单体的混合物(顺序阴离子聚合)聚合来形成的。后述的聚合过程通常适用于形成本发明嵌段共聚物内的所有类型的嵌段。

[0066] 进一步地,本发明针对上述嵌段共聚物,其中所述嵌段共聚物通过下述方法可获得(或获得),该方法包含通过顺序阴离子聚合形成嵌段共聚物的步骤,在所述顺序阴离子聚合中在作为无规化剂的钾盐存在时至少进行至少一种无规嵌段(S/B)的聚合步骤。

[0067] 进一步地,本发明针对上述嵌段共聚物,其中所述共聚物具有星型结构,并且其中所述嵌段共聚物通过下述方法可获得(或获得),该方法包含通过顺序阴离子聚合形成嵌段共聚物的步骤,在所述顺序阴离子聚合中在作为无规化剂的钾盐存在时至少进行至少一种无规嵌段(S/B)的聚合步骤,并且之后通过加入合适的偶联剂,特别是多官能(二-或多-官能)偶联剂将所述分支偶联。结合本发明形成嵌段共聚物的方法后述合适的偶联剂。

[0068] 优选本发明针对上述嵌段共聚物,其中所述共聚物具有星型结构,并且其中所述嵌段共聚物通过下述方法可获得(或获得),该方法包含通过顺序阴离子聚合来形成的步骤以及将至少一种分支与嵌段序列S1-S2-B1-S3/B2-S4(序列1)和/或S2-B1-S3/B2-S4(序列2)偶联,其中S代表单乙烯基芳族单体(如苯乙烯均聚嵌段)的均聚嵌段,B代表共轭二烯(如丁二烯均聚嵌段)的均聚嵌段,并且S/B代表构成为乙烯基芳族单体和共轭二烯的无规嵌段,在所述顺序阴离子聚合中在作为无规化剂的钾盐存在时至少进行所述无规嵌段/B的聚合步骤。

[0069] 聚合物组合物

[0070] 本发明也针对聚合物组合物,其包含嵌段共聚物,所述嵌段共聚物包含如上述的至少一种单乙烯基芳族单体和至少一种共轭二烯单体,和至少一种单乙烯基芳烃丙烯酸酯共聚物,其中所述聚合物组合物包含基于组合物总体6-31%以质量计的,优选10-20%以质量计的共轭二烯(单元)。优选的实施实施方案针对包含基于组合物总体12-15%以质量计的共轭二烯(单元)的聚合物组合物。

[0071] 结合嵌段共聚物描述的优选的实施实施方案也适用于本发明聚合物组合物,其包含所述嵌段共聚物。

[0072] 所述单乙烯基芳烃丙烯酸酯共聚物可以通过将至少一种上述单乙烯基芳族单体和至少一种取代的或未取代的丙烯酸烷基酯共聚制成,所述单乙烯基芳族单体优选苯乙

烯, α -甲基苯乙烯, 邻-、间-或对-乙基苯, 2,4-二甲基苯乙烯, 2,4-二乙基苯乙烯, 2-氯苯乙烯, 2-氯-5-甲基苯乙烯, 乙烯基萘或其混合物, 所述丙烯酸烷基酯优选选自丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸异丙酯, 丙烯酸丁酯, 甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸丁酯, 甲基丙烯酸己酯, 甲基丙烯酸环己酯, 乙基丙烯酸甲酯等, 或其混合物。

[0073] 在优选的实施方案中, 所述至少一种单乙基芳族丙烯酸酯共聚物为苯乙烯甲基丙烯酸甲酯共聚物 (SMMA)。特别地, 可用商品化的 SMMA 如 NAS[®] 型 (来自 Styrolution), 如 NAS[®] 30, NAS[®] 90 和 NAS[®] 21。

[0074] 本发明嵌段共聚物 (单乙基芳族共轭二烯嵌段共聚物) 通常在聚合物组合物中以基于聚合物组合物总体在 20-50% 以质量计的, 优选 30-40% 以质量计的, 更优选 35-38% 以质量计的范围, 最优选约 36% 以质量计的量存在。

[0075] 所述单乙基芳族丙烯酸酯共聚物通常以基于聚合物组合物总体在 50-80% 以质量计的, 优选 60-70% 以质量计的, 更优选 62-65% 以质量计的范围, 最优选约 64% 以质量计的量存在。

[0076] 乙基芳族共轭二烯嵌段共聚物与单乙基芳族丙烯酸酯共聚物的比例可以根据所需的机械特性进行选择。不足量的乙基芳族共轭二烯嵌段共聚物会使聚合物共混物组合物不能表现抗冲性, 不足量的单乙基芳族丙烯酸酯共聚物会使聚合物共混物组合物不能表现所需的刚性。

[0077] 所述聚合物组合物还能含有公知的添加剂如稳定剂; 抗氧化剂; 防粘连剂, 如芥酸酰胺, 硬脂酸酰胺; 脱模剂; 流动改进添加剂, 例如白油或矿物油; 增量剂 (extender); 染料; 颜料; 阻燃剂; 填料; 增强剂 (例如玻璃纤维)。通常地, 所述添加剂可以基于聚合物组合物总体 0-5% 以质量计的, 优选 0-2% 以质量计的, 更优选 0-1% 以质量计的, 通常 10-10,000ppm 的量存在。

[0078] 在优选的实施方案中, 上述聚合物组合物包含基于聚合物组合物总体 6-31% 以质量计的, 优选 10-20% 以质量计的, 最优选 12-15% 以质量计的至少一种共轭二烯 (如丁二烯)。优选所述聚合物组合物包含基于聚合物组合物总体不高于 20% 以质量计的共轭二烯单体。

[0079] 通常地, 上述聚合物组合物包含基于聚合物组合物总体 54-73% 以质量计的, 优选 62-70% 以质量计的, 最优选 66.5-68% 以质量计的至少一种单乙基芳族单体 (如苯乙烯)。通常上述聚合物组合物包含基于聚合物组合物总体 15-21% 以质量计的, 优选 18-20% 以质量计的, 最优选 18.5-20% 以质量计的至少一种丙烯酸酯单体 (如甲基丙烯酸甲酯)。

[0080] 在优选的实施方案中, 所述聚合物组合物包含 (或构成为) 如下单体单元:

[0081] 基于聚合物组合物总体 10-20% 以质量计的, 优选 12-15% 以质量计的, 最优选约 13.2% 以质量计的至少一种共轭二烯 (如丁二烯);

[0082] 基于聚合物组合物总体 62-70% 以质量计的, 最优选 66.5-68% 以质量计的, 最优选约 67.7% 以质量计的至少一种单乙基芳族单体 (如苯乙烯);

[0083] 基于聚合物组合物总体 18-20% 以质量计的, 最优选 18.5-20% 以质量计的, 最优选约 19.2% 以质量计的, 也优选约 19.1% 以质量计的至少一种丙烯酸酯单体 (如甲基丙烯酸甲酯)。

[0084] 所述聚合物组合物(分别由本发明聚合物组合物制成的制品如模制品)表现出超过90%,特别最多99%的澄清度。所述澄清度可以限定为相对于入射光束由聚合物样品分散小于 2.5° 的角度的部分光。选择或制备乙烷基芳族-共轭二烯嵌段共聚物,使其具有3.0-12g/10分钟,更优选约3.0-10g/10分钟的熔体流动速率。

[0085] 制备嵌段共聚物的方法

[0086] 进一步地,本发明针对制备上述嵌段共聚物(单乙烷基芳族共轭二烯嵌段共聚物)的方法,其包含通过顺序阴离子聚合形成嵌段共聚物的步骤,在所述顺序阴离子聚合中在作为无规化剂的钾盐存在时至少进行至少一种无规嵌段的聚合步骤;优选在选自具有至少7个碳原子的叔醇的醇钾(potassium alcoholate)的无规化剂存在时,例如选自2-甲基-丁醇钾(potassium-2-methyl-butanolate),2,3-二甲基-3-戊醇钾,3,7-二甲基-3-辛醇钾(octanolate),和3-乙基-3-戊醇钾,最优选2-甲基-丁醇钾(KTA)。优选所述至少一种无规嵌段可以通过添加两或更多份的,特别2-5份的单体混合物来制备。

[0087] 上述结合嵌段共聚物的优选的实施方案也适用于本发明制备嵌段共聚物的方法。

[0088] 通常地,每个嵌段是通过将衍生出嵌段的理想单元的单体或单体的混合物聚合来形成的。通常所述单体或单体的混合物在一个聚合步骤中可以一或多份(portion),特别是2-5份添加。特别聚合步骤的反应和加热制备可以通过以两或多份添加单体或单体的混合物来控制。聚合方法通常适用于形成本发明聚合物中的所有类型的嵌段。顺序阴离子聚合的一般步骤例如描述见WO 2000/58380。

[0089] 优选地,制备本发明上述嵌段共聚物(单乙烷基芳族共轭二烯嵌段共聚物)的方法包含顺序地在至少一种单乙烷基芳族单体的聚合条件,使有机单碱金属引发剂接触至少一种共轭二烯单体,其后可选地与多官能偶联剂偶联以形成星型嵌段共聚物。

[0090] 本发明嵌段共聚物可例如通过顺序阴离子聚合形成,其中在钾盐存在时至少进行嵌段(S/B)的聚合。通常地,本发明嵌段共聚物可通过顺序阴离子聚合形成,其中在作为无规化剂的钾盐存在并且在阴离子聚合引发剂如有机单碱金属引发剂存在时,至少聚合至少一种无规嵌段,特别是嵌段(S/B)。钾盐通常以基于阴离子聚合引发剂不足的摩尔量使用。优选阴离子聚合引发剂与钾盐的摩尔比为10:1-100:1,特别优选30:1-70:1。在优选的实施方案中,在顺序阴离子聚合中阴离子聚合引发剂与钾盐的摩尔比为10:1-100:1,特别优选30:1-70:1。优选在作为无规化剂的钾盐存在并且在阴离子聚合引发剂存在时,至少进行至少一种无规嵌段,特别是嵌段(S/B)的聚合,其中阴离子聚合引发剂与钾盐的摩尔比为10:1-100:1,特别优选30:1-70:1。

[0091] 所用的钾盐应通常可溶于反应介质中。合适的钾盐例子是醇钾,特别是具有至少7个碳原子的叔醇的醇钾。特别优选使用2-甲基丁醇钾,2,3-二甲基-3-戊醇钾,2-甲基己醇钾(hexanolate),3,7-二甲基-3-辛醇钾(四氢芳樟醇钾(potassium tetrahydrolinaloolate))或3-乙基-3-戊醇钾。所述醇钾是例如通过使元素钾、钾/钠合金或钾烷基化物在惰性溶剂中与合适的醇反应可获得的。

[0092] 可用的是,可在已添加阴离子聚合引发剂后才将钾盐添加到反应混合物中。以此方式,可避免钾盐由于痕量的非质子污染物而水解。特别优选在聚合无规嵌段/B紧前添加所述钾盐。

[0093] 可在引发剂,特别是阴离子聚合引发剂存在时进行聚合方法。可用的阴离子聚合

引发剂是通常的单-、二-或多官能碱金属烷基化合物,碱金属芳基化合物或碱金属芳烷基化合物。引发剂可以是已知引发剂的有机单碱金属化合物。所述引发剂可有式RM,其中R是含4-8个碳原子的烷基、环烷基或芳基基团(radical),如正丁基基团,并且M是碱金属,如锂。优选的引发剂是正丁基锂,仲丁基锂和叔丁基锂。有利的是使用有机锂化合物,如乙基-,丙基-,异丙基-,正丁基-,仲丁基-,叔丁基-,苯基-,二苯基己基-,六甲基二-,丁二烯基-,异丙基-或聚苯乙烯基锂(polystyryllithium),1,4-二锂丁烷1,4-二锂-2-丁烯或1,4-二锂苯。优选用正丁基锂(BuLi)作为阴离子聚合引发剂。

[0094] 所需的聚合引发剂的量取决于所需的摩尔量,如本领域已知的,并且是容易确定的,足以考虑到在进料流水线中的痕量的反应毒药。通常地,聚合引发剂以基于单体总量的0.001-5mol%的量使用。

[0095] 制备本发明乙烯基芳族-共轭二烯嵌段共聚物的聚合方法可以在溶剂,例如烃溶剂存在下,在任何在-100°C至150°C的范围,优选0°C至150°C的范围的合适温度,并在基本在液相中足以保持反应混合物的压力进行。合适的溶剂是那些具有4-12个碳原子并用于阴离子聚合的脂族、环脂族或芳族烃,如戊烷,己烷,庚烷,环己烷,甲基环己烷,异辛烷,苯,烷基苯,如甲苯,二甲苯或乙基苯,或萘烷或适当的混合物。优选环己烷和甲基环己烷。优选的溶剂包括直链和环烷烃(cycloparaffin),如戊烷,己烷,辛烷,环己烷,环戊烷,及其混合物。优选环己烷。可在基本上不存在氧气和水,如在惰性气体气氛进行聚合方法。

[0096] 也可在不存在减慢聚合速度的有机基金属化合物如烷基镁化合物、烷基铝化合物或烷基锌化合物时进行聚合。

[0097] 一旦聚合已结束,可用链终止剂给活性聚合物链加帽。合适的链终止剂为质子化物质或路易斯酸,例如水,醇,脂族或芳族羧酸,或还有无机酸,如碳酸或硼酸。

[0098] 不是一旦聚合已结束就添加链终止剂,活性聚合物链也可通过多官能偶联剂,如多官能醛、酮、酯、酸酐或环氧化物连接得到星型嵌段共聚物。优选所述多官能偶联剂在分子中具有平均2-6个,优选2-4个官能团。

[0099] 对称的或非对称的星型嵌段共聚物,其臂可具有可以在这里例如通过偶联相同或不同的嵌段而获得的上述嵌段结构。非对称的星嵌段共聚物可通过如下获得,例如,通过分别制备所述星的各个臂和/或通过引发超过一次,例如用以1:2-10:1的比例,优选以1:2.3的比例分配的引发剂引发两次。在聚合完成后可添加偶联剂。合适的偶联剂是本领域技术人员已知的。其包括二-或多-乙烯基芳烃化合物;烷氧锡(alkoxytin)化合物;二-或多-卤化物,如卤化硅和卤代硅烷;二-或多酯,如一元醇与多羧酸的酯;二酯,它们是一元酸与多元醇诸如甘油的酯;和两种或多种这类化合物的混合物。一个有用的多官能偶联剂包括环氧大豆油。

[0100] 在完成偶联反应后,可以用终止剂诸如水,二氧化碳,醇,酚,或直链饱和脂族单-或二-羧酸处理聚合反应混合物,以从嵌段共聚物除去碱金属或为了控制颜色。

[0101] 在终止后,所述聚合物组合物,尤其是初级聚合产物(如聚合溶剂中的聚合物)通常含有10-40%以重量计的固体。聚合物胶(cement),尤其是聚合物组合物可以被闪蒸(flash)以蒸发溶剂,从而使固体含量增加到50-99%以重量计,接着通过真空烘箱或脱挥发分挤压机干燥以除去剩余的溶剂并形成颗粒。

[0102] 在进一步的方面,本发明针对用上述方法可获得(或获得)的嵌段共聚物。

[0103] 制备聚合物共混物(聚合物组合物)

[0104] 在进一步的方面,本发明针对制备上述聚合物组合物(聚合物组合物,其包含单乙烯基芳族共轭二烯嵌段共聚物和乙烯基芳烃丙烯酸共聚物)的方法,其包含混合聚合物组分及可选的添加剂的步骤。

[0105] 优选地,可使用其他公知的添加剂,特别是选自如下的添加剂:稳定剂;抗氧化剂;防粘连剂;脱模剂,如芥酸酰胺,硬脂酸酰胺;流动改进添加剂,例如白油(矿物油);增量剂;染料;颜料;阻燃剂;填料;增强剂(例如玻璃纤维)。

[0106] 结合嵌段共聚物和聚合物组合物描述的优选实施方案也适用本发明制备聚合物组合物的方法。

[0107] 通常地,充分混合本发明聚合物组合物的聚合物组分可通过机械混合,优选使用单螺杆或双螺杆挤出机实现。为实现这一目的操作挤出机是本领域技术人员能力范围之内。例如,对于具有L:D比例为约30:1的一英寸半挤出机,优选在75-125rpm操作挤出机。在这样的操作中,挤出机的机筒温度特别在200-250°C,优选215-235°C的范围。

[0108] 所述聚合物组合物的组分可单独进料到挤出机。或者,它们可以被混合在一起,然后进料到挤出机,或混合在一起,然后挤出,再任选切成颗粒。然而,本发明聚合物组合物的组分也可干燥-共混,例如在滚筒式搅拌机中。所述干燥-共混的聚合物组合物可以直接用于制备制品的方法,如通过挤出、注塑或吹塑。进一步干燥-共混的聚合物组合物可以挤出并且挤出的聚合物组合物可用于制备制品的方法,如通过挤出、注塑或吹塑。

[0109] 本发明的聚合物组合物可用于制备制品,如模制品或箔(foil),可选通过添加公知的添加剂如稳定剂;抗氧化剂;防粘连剂,如芥酸酰胺,硬脂酸酰胺;脱模剂;流动改进添加剂,如白油(矿物油);增量剂;染料;颜料;阻燃剂;填料;增强剂(例如玻璃纤维)。通常地,所述制品可通过挤出、注塑或吹塑制造。

[0110] 在另一种方法中,所述聚合物可用精确控制组分的失重式进料器来直接进料到挤出机。对于双螺杆挤出常见的是,一些聚合物可以精确地计量入主进料区下游的挤出机。

[0111] 进一步地,本发明涉及模制品,其包含上述聚合物组合物或由上述聚合物组合物制成。所述模制品可以在透明、特别是高度透明的聚合物制品,如模制品的各种应用领域中使用,其可以是食品容器,陈列架,保鲜盒托盘,和玩具的组分。

[0112] 进一步地,本发明涉及上述聚合物组合物用于制备家居用品,电子元器件,家用设备,园艺设备,医疗技术设备,机动车辆部件和车体零件的用途。特别地,上述聚合物组合物可用于制备食品容器。特别地,上述聚合物组合物可用于制备高度透明物品(如模制品,箔)。

[0113] 用如下实施例和权利要求进一步说明本发明。

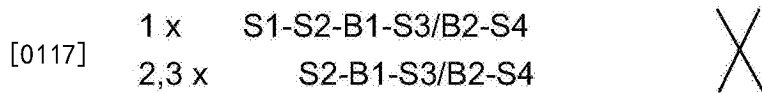
实施例

[0114] 实施例I:制备苯乙烯丁二烯嵌段共聚物(SBC)

[0115] 实施例1-5

[0116] 结构为1-S2-B1-(S3/B2)₁-(S3/B2)₂-(S3/B2)₃-S4(聚合物链1)和S2-B1-(S3/B2)₁-(S3/B2)₂-(S3/B2)₃-S4(聚合物链2)的直链的苯乙烯丁二烯嵌段共聚物(SBC)通过在60-90°C在作为溶剂的环己烷中顺序阴离子聚合苯乙烯和丁二烯而获得。聚合物链1的引发剂

BuLi (BuLi1) 与聚合物链2的引发剂BuLi (BuLi2) 的比例为1:2.3。聚合物链1和2用Dehysol D82偶联。因此,获得如下SBC嵌段共聚物:



[0118] 如下详细描述SBC嵌段共聚物的嵌段的顺序聚合(实施例5):

[0119] S1:最初将4786ml的环己烷和6.7ml (9.39mmol) 的1.4摩尔作为引发剂的仲丁基锂溶液(正己烷/环己烷中) (BuLi1) 装入搅拌反应器。在50°C已再用约1.6ml的1,4摩尔仲丁基锂溶液滴定所述混合物直到出现浅红色。计量加入制备嵌段1所需的321.28g (354ml) 的量的苯乙烯。最高温度为72.2°C。取样本1(固体含量7.92%)。

[0120] S2:在所有苯乙烯已溶于15.4ml (21.60mmol) 1.4摩尔仲丁基锂溶液(正己烷/环己烷) (BuLi2) 后,计量加入制备嵌段2所需的379.04g (418ml) 的量的苯乙烯。最高温度为74.9°C。取样本2(固体含量15.80%)。

[0121] B1:在所有苯乙烯已溶后,加入制备嵌段B1所需的80g (122ml) 的量的丁二烯。最高温度为74.9°C。取样本3(固体含量17.29%)。

[0122] S3/B2:在所有丁二烯已溶后,加入2.89ml作为无规化剂的叔戊醇钾(KTA, 2-甲基-丁醇钾) (KTA浓度5.76%的溶液/0,357摩尔),通过添加三次65.92g (72.7ml) 苯乙烯和168.5g (257ml) 丁二烯的混合物,连接三个嵌段S3/B2。在每次添加后,在79.3°C的最高温度进行聚合。引发剂/无规化剂(Li/K) 的摩尔比为30/1。取样本4(固体含量28.44%)。

[0123] S4:最后通过添加116.16g (128ml) 苯乙烯来聚合苯乙烯嵌段4。最高温度为71°C。取样本5(固体含量30%)。

[0124] 偶联:将共聚物分支S1-S2-B1-(S3/B2)₁-(S3/B2)₂-(S3/B2)₃-S4(聚合物分支1) 和S2-B1-(S3/B2)₁-(S3/B2)₂-(S3/B2)₃-S4(聚合物分支2) 通过添加Dehysol D82偶联。使混合物在缓慢搅动下反应10分钟。

[0125] 最后,将反应混合物用异丙醇终止,并用1%以质量计的CO₂和0.5%以质量计的水酸化。添加基于稳定化目的的聚合物组合物0.2%以质量计的量的Irganox 1010和Sumilizer GS。

[0126] 在所有实施例1-5中,BuLi1:BuLi2的比例为1:2.3,并且BuLi与无规化剂KTA的比例为30:1。

[0127] 用稍不同量的苯乙烯和丁二烯如上进行实施例1-5。表1汇总了不同嵌段的摩尔量M_n和%以重量计。

[0128] 表1-带有无规的S/B-嵌段的SBC嵌段共聚物

[0129]

	例 1		例 2		例 3		例 4		例 5	
	M [g/mol]	wt-%	M [g/mol]	wt-%	M [g/mol]	wt-%	M [g/mol]	wt-%	M [g/mol]	wt-%
S1	33,186	44.4	33,186	44.4	33,697	44.9	33697	44.9	34208	45.3
S2	11,504	15.3	11,504	15.4	11,865	15.8	11875	15.8	12237	16.2
B1	3,096	4.1	2,580	3.5	3,096	4.1	2580	3.4	2580	3.4
S3B2 的 S3	6,096	8.2	7,023	9.4	6,096	8.1	6714	8.9	6387	8.5
S3B2 的 B2	15,795	21.1	16,305	21.8	15,795	21.0	16305	21.7	16305	21.6
S4	5,058	6.8	41,29	5.5	4,545	6.1	3941	5.3	3750	5.0
分支 1	74,735		74,727		75,094		75112		75467	
分支 2	41,549		41,541		41,397		41,415		41,259	
嵌段共聚物	170,298		170,271		170,307		170,367		170,363	

[0130] 通过GPC和熔体流动指数对嵌段的分子量的计算值进行了验证。在每次聚合序列在聚苯乙烯凝胶柱(Polymer Labs,混合B型)上使用凝胶渗透色谱(GPC)与单分散聚苯乙烯标准品在室温使用四氢呋喃作为洗脱液后,对合成的SBC嵌段共聚物的分子量进行分析。

[0131] 表2汇总了有关纯SBC嵌段共聚物的数据。

[0132] 表2:纯SBC嵌段共聚物的物理数据

[0133]

	例1	例1a	例2	例3	例4	例5
熔体流动速率[g/10min]	11.58	7.24	35.46	15.78	8.8	7.88
Mw[kDalton]	115.3	175.9	124.5	142.4	171.3	178.5
折射指数	-	1.568	1.568	1.567	1.561	1.567
较低Tg[°C]	-67.6	-65.5	-64.4	-65.1	-64.2	-66.1
较高Tg[°C]	83.8	85.9	85.8	95.3	98.1	88.4

[0134] 实施例II:制备SMMA/SBC聚合物共混物

[0135] 使用双螺杆挤出机ZSK 25给根据实施例5所获得的SBC嵌段共聚物脱气。

[0136] 将36%以质量计的根据实施例5的SBC与64%以质量计的颗粒化的苯乙烯甲基丙烯酸甲酯(SMMA)产物(NAS[®]30, Styrolution制)混合。为了那个目的,SBC嵌段共聚物的颗粒和SMMA聚合物组分的颗粒首先在的滚筒式搅拌机中与1200ppm以质量计的加工稳定剂混合。然后将所得共混物进料到1.5英寸直径的并且L:D比例为30:1的单螺杆挤出机。滚筒温度在218-232°C的范围。聚合物通过线材模头离开挤出机,然后水浴冷却聚合物合金,最后才切割该冷却的线成圆柱形颗粒。

[0137] 用商品化的SBC产品BK19[®]和NAS[®]30的聚合物共混物作为对照样品。所述商品化的SBC为苯乙烯丁二烯共聚物,其包含30-40wt-%的丁二烯并包含至少一种渐变的嵌段。对所述SBC产品和SBC/SMMA共混物的描述例如见W02006/052623。配制剂汇总于表3。

[0138] 表3-SMMA/SBC共混聚合物组合物

[wt-%]	对照样品	实施例 P5
SMMA_NAS [®] 30	63.8	63.8
BK19 [®]	36.1	
SBC/Ex.5		36.1
Irganox 1076	0.09	0.09
Sumilizer GS	0.03	0.03

[0140] 实施例III: 聚合物共混物的物理数据

[0141] 如上测定熔体流动速率、机械性能和光学性能。在如下表4汇总实施例1-5和对照实施例的注塑标本的分析和机械数据。

[0142] 表4: SMMA/SBC共混聚合物的性能

[0143]

	对照样品	实施例P5
熔体流动速率[g/10min]	5.20	5.27
维卡(Vicat)软化点[°C]	99.0	98.5
用延伸仪的拉伸模量[MPa]	2.151	1.984
用延伸仪在收益的拉伸应力(Tensile stress)[MPa]	28.0	26.9
用延伸仪在收益的拉伸应变(Tensile strain)[%]	4.3	4.3
无延伸仪在断裂时的拉伸应力[MPa]	26.4	26.6
无延伸仪在断裂时的拉伸应变[%]	34.1	41.8
颗粒L*	84.4	79.1
颗粒a*	-0.80	-1.11
颗粒b*	1.29	5.33
澄清度[%]	98.4	99.1
雾度[%]	2.39	1.57
透光度[%]	91.13	91.5

[0144] 结果表明,本发明的注塑标本(实施例P5)比对照样品显示出较好的透光度和较低雾度,所述对照样品包含商品化的SBC产品BK19[®]。用本发明的SBC可实现,更充分的SBC/SMMA标本的机械性能,如拉伸模量和拉伸应变。

[0145] 实施例IV: 测试方法

[0146] 如下进行用于表征SBC嵌段共聚物和聚合物共混物的物理和光学测试:

[0147]

测试	鉴定
熔体流动速率	ASTM D-1238
维卡软化点	ASTM D-1525
拉伸性能	ASTM D-638
透光度;雾度	ASTM D-1003

[0148] 用haze-gard plus (BYK Gardner GmbH) (照明CIE-C)测定澄清度、雾度和透光度

性能。基于ASTM D-1044测定澄清度。