

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 297/04 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310100292.8

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100404571C

[22] 申请日 2003.10.10

[21] 申请号 200310100292.8

[30] 优先权

[32] 2002.10.11 [33] EP [31] 02292511.9

[73] 专利权人 道达尔石化费卢依研究公司

地址 比利时瑟内夫-弗吕

[72] 发明人 T·库潘 J·P·阿莱

[56] 参考文献

EP0718330A 1996.6.26

EP0314256A1 1989.5.3

EP0540109A1 1993.5.5

US5447995 A 1995.9.5

审查员 顾笑璐

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程伟

权利要求书 3 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

透明嵌段共聚物及其制备

[57] 摘要

本发明涉及一种新颖的透明嵌段共聚物和它的生产方法。所述的方法包括至少活性共聚物种 $R-S_1-B_1-M$ 在一种多官能钝化剂的作用下第一次部分失活, 其中 S_1 是单乙烯基取代芳族均聚物, B_1 是共轭二烯均聚物, M 是碱金属, R 是烷基 (RM 是引发剂), 和另外包括至少活性递变嵌段共聚物种 $R-S_1-B_1-B_2/S_2-M$ (通过向反应介质中加入物料 B_2/S_2 得到的) 在一种单官能钝化剂 (终止剂) 的作用下第二次全部失活。

1. 一种透明树脂共聚物的制备方法, 所述方法包括在反应介质中的如下连续步骤:

(a) 在极性化合物和引发剂 RM 的存在下, 使一种单乙烯基取代芳族单体 S_1 在溶剂中进行聚合直到在所形成的混合物 i 中没有单乙烯基取代芳族单体剩下为止, 从而至少形成物种 $R-S_1-M$;

(b) 向所述的混合物 i 中加入共轭二烯单体 B_1 并使聚合进行直到在所形成的混合物 ii 中没有共轭二烯单体剩下为止, 从而至少形成物种 $R-S_1-B_1-M$;

(c) 向所述的混合物 ii 中加入多官能钝化剂 X 以使存在于所形成的混合物 iii 中的活性链部分失活, 从而至少形成物种 $(S_1-B_1)X$, 所述的多官能钝化剂 X 的使用量选择为使其低于相对于真正用于引发聚合的引发剂 RM_a 的化学计量量;

(d) 向所述的混合物 iii 中加入单乙烯基取代芳族单体 S_2 和共轭二烯单体 B_2 的混合物并使共聚进行直到在所形成的混合物 iv 中没有单体剩下为止, 从而至少形成物种 $R-S_1-B_1-B_2/S_2-M$: 和

(e) 用终止剂回收所形成的物种即 $v \quad R-S_1-B_1-B_2/S_2-M$;

其中所述的第一种乙烯基芳族单体 S_1 /第一种共轭二烯单体 B_1 /第二种乙烯基芳族单体 S_2 /第二种共轭二烯单体 B_2 的重量比例是包括 5-30/2-20/50-80/5-25 在内, 以单体总数量的百分数计。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述的多官能钝化剂 X 和引发剂 RM_a 的活性部分之间的摩尔比率 $X:RM_a$ 按化学计量计是在 0.5-0.9 之间。

3. 根据权利要求 2 所述的方法, 其中所述摩尔比率 $X:RM_a$ 按化学计量计是在 0.6-0.8 之间。

4. 根据权利要求3所述的方法, 其中所述的第一种乙烯基芳族单体 S_1 /第一种共轭二烯单体 B_1 /第二种乙烯基芳族单体 S_2 /第二种共轭二烯单体 B_2 的重量比例是包含 10-25/5-15/55-70/7-20 在内, 以单体总数的百分数计。

5. 一种透明树脂共轭二烯/乙烯基芳族嵌段共聚物, 其包括:

(i) 通过多官能钝化剂 X 对活性物种 $R-S_1-B_1-M$ 的部分去活化而得到第一种共轭二烯/单乙烯基取代芳族嵌段共聚物, 其中 S_1 是单乙烯基取代芳族嵌段, B_1 是共轭二烯嵌段, RM 是引发剂, 其中活性物种 $R-S_1-B_1-M$ 的分子量在 10,000-50,000 道尔顿之间, 并且乙烯基芳族的含量在 40-90wt%之间; 和

(ii) 在剩余的活性物种 $R-S_1-B_1-M$ 的存在下, 共轭二烯单体 B_2 /单乙烯基取代芳族 S_2 的单体混合物进行共聚而生成的第二种共轭二烯/单乙烯基取代芳族嵌段共聚物 $R-S_1-B_1-B_2/S_2-M$, 其中 B_2/S_2 是递变嵌段, 其中所述物种 $R-S_1-B_1-B_2/S_2-M$ 的分子量在 90,000 道尔顿和 300,000 道尔顿之间, 并且乙烯基芳族的含量在 60wt%-85wt%之间;

其中所述透明树脂共聚物包括 5-40wt%的所述第一种共轭二烯/单乙烯基取代芳族嵌段共聚物。

6. 根据权利要求5所述的透明树脂共轭二烯/乙烯基芳族嵌段共聚物, 其中:

(i) 所述第一种共轭二烯/单乙烯基取代芳族嵌段共聚物具有径向结构; 和

(ii) 所述透明树脂共聚物中总的乙烯基芳族的含量在 70-85wt%之间。

7. 根据权利要求6所述的透明树脂共聚物, 其中所述的第一种共聚物的结构是 $(S_1-B_1)_X$ 类型, 其中 X 有 n 个官能团, n 是从 2 到 8。

8. 根据权利要求6所述的透明树脂共聚物, 其中所述乙烯基芳族的总含量在 75-82wt%之间。

9. 根据权利要求 6 所述的透明树脂共聚物，其中所述的第一种共轭二烯/单乙烯基取代芳族嵌段共聚物中乙烯基芳族的含量在 40-65wt%之间。

10. 根据权利要求 6 所述的透明树脂共聚物，其中所述第二种共轭二烯/单乙烯基取代芳族嵌段共聚物的分子量在 150,000-180,000 道尔顿之间。

11. 一种树脂掺混物，其包括至少一种权利要求 5 到 10 任一项所述的透明树脂共聚物。

12. 一种生产模塑制品的方法，其包括注塑权利要求 5 到 10 任一项所述的透明树脂共聚物或权利要求 11 所述的掺混物的步骤。

透明嵌段共聚物及其制备

技术领域

本发明涉及透明嵌段共聚物，尤其是从单乙烯基取代芳族单体和共轭二烯制备的透明嵌段共聚物。本发明也涉及到透明嵌段共聚物的制备方法，尤其是制备单乙烯基取代芳族单体和共轭二烯的透明嵌段共聚物。

背景技术

EP-A-0,270,515 和其相应的 US-A-4,939,208 公开了透明线型嵌段共聚物的制备，其以通式 $S_1-B_1-B/S-S_2$ 表示，其中含有分子量不同的两种单乙烯基取代芳族嵌段 S_1 和 S_2 。具体而言，所公布透明线型树脂共轭二烯/单乙烯基取代芳族嵌段共聚物具有改善了的抗冲击性能。然而，正如本领域所周知，线型结构有时是难以加工的，特别是在高度剪切模塑系统如注塑或吹塑薄膜挤出过程中。Moczygemba 等人的美国专利 5,705,569 描述了具有至少三支链和多形态结构的树脂嵌段共聚物。Moczygemba 等人所公开的方法——基于双引发——不容易获得良好的受控分子量，Ahmed 等在美国专利 6,127,487 中试图改善透明嵌段共聚物的性能平衡。然而 Ahmed 等所发展的制备方法实现工业化的可能性低，因为在从溶剂中回收共聚物之前它需要至少 12 个步骤。Trepka 等在美国专利 6,265,485 公开了一种具有低蓝色度和优良冲击强度的树脂递变嵌段共聚物。正如高抗冲击性能中常见的，Trepka 的共聚物的透明性明显地受到方法中所采用的递变顺序的影响。

因此，本领域中需要进一步改善的光学和机械性能的结合，尤其是与树脂高加工性能相结合的高度透明性和高抗冲击性，具体而言是高流动性，它能使材料的应用范围比迄今为止的更加广泛，并且可以用比迄今为止更加广泛的模塑技术进行工业化生产，尤其是压缩，板材或薄膜挤出和注塑。简单的说，就是需求一种改善的聚合物，要求它具有高旋流性（证明优良的加工性能），高弯曲模量（证明刚性），

高断裂伸长率（证明弹性），高抗冲击性（证明延展性），和低浊度（证明透明性）。

本发明的目的就是满足这种需求，正如以下章节中所明确表述的。

本领域中已知生产具有高抗冲击性的透明嵌段共聚物是通过形成高强度合成橡胶（例如聚丁二烯）和聚苯乙烯，和任选一种或多种嵌段共聚物例如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的掺混物而达到的，例如，其中含有 40wt% 的苯乙烯和任选一种高抗冲击聚苯乙烯，例如其含量为 0.25-2wt%。然而，这些掺混物所表现出来的性能低于所要求的水平；例如这些掺混物由于其低的苯乙烯含量而表现出低透明度。

本发明也致力于克服现有技术中存在的这些问题。

发明内容

本发明提供了一种新颖的由单乙烯基取代芳烃和共轭二烯形成的透明树脂嵌段共聚物，它在物品的转变过程中，表现出高加工性能、高抗冲击性、高弯曲模量和高透明性。

本发明的另一个目的是提供了由单乙烯基取代芳烃和共轭二烯所形成的一种新颖透明树脂嵌段共聚物，该共聚物适合与苯乙烯的聚合物用于掺混物，所述的掺混物在物品的转变过程中表现出高抗冲击性、高弯曲模量、高透明性和高加工性能。

本发明也提供了本发明所述的透明树脂共聚物的制备方法。

具体讲，本发明提供了一种透明树脂共聚物的制备方法，其包括在反应介质中的如下连续步骤：

(a) 在引发剂的存在下，加入第一种单乙烯基取代芳族单体，并使其接触直到所有的单体都发生聚合；

(b) 加入共轭二烯并使聚合发生；

(c) 加入多官能钝化剂，使部分步骤 (b) 中产生的活性聚合物种失活；

(d) 加入第二种单乙烯基取代芳族单体和第二种共轭二烯单体的混合物，并使聚合在无规分布剂的存在下进行直到所有的单体都消耗完毕；和

(e) 用终止剂回收聚合物。

根据本发明所述的方法,可步骤(a)在极性化合物存在下进行的。

本发明还提供一种透明树脂共聚物的制备方法,包括在反应介质中的进行如下连续步骤:

(a)在极性化合物和引发剂(RM)的存在下,使一种单乙烯基取代芳族单体(S_1)在溶剂中进行聚合直到在所形成的混合物(i)中基本上没有未反应的单乙烯基取代芳族单体剩下为止,从而至少形成物种 $R-S_1-M$;

(b)向所述的混合物(i)中加入共轭二烯单体(B_1)并使聚合进行直到在所形成的混合物(ii)中基本上没有共轭二烯单体剩下为止,从而至少形成物种 $R-S_1-B_1-M$;

(c)向所述的混合物(ii)中加入多官能钝化剂(X)以使存在于所形成的混合物(iii)中的活性链部分失活,从而至少形成物种 $(S_1-B_1)X$;

(d)向所述的混合物(iii)中加入单乙烯基取代芳族单体(S_2)和共轭二烯单体(B_2)的混合物并使共聚进行直到在所形成的混合物(iv)中基本上没有未反应的单体剩下为止,从而至少形成物种 $R-S_1-B_1-B_2/S_2-M$: 和

(e)用终止剂回收所形成的物种 $R-S_1-B_1-B_2/S_2-M$ (v)。

在此方法中,其中比率 $X:RMa$ 按化学计量计是在 0.5-0.9 之间,优选在 0.6-0.8 之间。

在上述所有的方法,其中以单体总数量的百分数计,所述的第一种乙烯基芳族单体/第一种共轭二烯单体/第二种乙烯基芳族单体/第二种共轭二烯单体的重量比例是在 5-30/2-20/50-80/5-25 优选为 10-25/5-15/55-70/7-20。

本发明也提供了通过本发明的方法所制备的聚合物。

本发明还提供了一种透明树脂共轭二烯/乙烯基芳族嵌段共聚物,其包括:

(i)通过多官能钝化剂对活性物种 $R-S_1-B_1-M$ 的部分去活化而得到第一种共轭二烯/单乙烯基取代芳族嵌段共聚物,其中 S_1 是单乙烯基取代芳族嵌段, B_1 是共轭二烯嵌段, RM 是引发剂,其中活性物种 $R-S_1-B_1-M$ 的分子量在 10,000-50,000 道尔顿之间,并且乙烯基芳族的

含量在 40-90wt%之间；和

(ii) 在剩余的活性物种 $R-S_1-B_1-M$ 的存在下，共轭二烯单体 B_2 /单乙烯基取代芳族 S_2 的单体混合物进行共聚而生成的第二种共轭二烯/单乙烯基取代芳族嵌段共聚物 $R-S_1-B_1-B_2/S_2-M$ ，其中 B_2/S_2 是递变嵌段，其中所述物种 $R-S_1-B_1-B_2/S_2-M$ 的分子量在 90,000 道尔顿和 300,000 道尔顿之间，并且乙烯基芳族的含量在 60wt%-85wt%之间。

该透明树脂共聚物中，所述树脂共聚物包括 5-40wt%的所述第一种共轭二烯/乙烯基芳族嵌段共聚物。

另外，本发明还提供一种透明树脂共轭二烯/乙烯基芳族嵌段共聚物，其包括：

(i) 第一种共轭二烯/乙烯基芳族嵌段共聚物，其具有分子量为 10,000-50,000 道尔顿的链的径向结构，并且乙烯基芳族的含量在 40-90wt%之间；和

(ii) 第二种共轭二烯/乙烯基芳族嵌段共聚物，其具有分子量为 90,000-300,000 道尔顿的链的递变结构，并且乙烯基芳族嵌段的含量在 75-90wt%之间；

所述树脂共聚物包括 5-40wt%的所述第一种嵌段；并且树脂共聚物中总的乙烯基芳族的含量在 70-85wt%之间。

在该透明树脂共聚物中，所述的第一种共聚物的结构是 $(S_1-B_1)X$ 类型，其中 X 有 n 个官能团， n 是从 2 到 8。

根据本发明所述的透明树脂共聚物，其中所述乙烯基芳族的总含量在 75-82wt%之间。所述的第一种共轭二烯/单乙烯基取代芳族嵌段中乙烯基芳族的含量在 40-65wt%之间。

根据本发明所述的透明树脂共聚物，其中所述第二种共聚物链的分子量在 150,000-180,000 道尔顿之间。

本发明也提供了一种树脂掺混物，其包括至少一种本发明所述的透明树脂共聚物。本发明最后提供了一种生产模塑物品方法，其包括注塑透明树脂共聚物或本发明的掺混物的步骤。

具体实施方式

共聚物

本发明是依据发明人对透明树脂共轭二烯/单乙烯基取代芳族嵌段共聚物的制备的发现,该方法的应用非常有利,其包括至少活性共聚物种 $R-S_1-B_1-M$ 在多官能钝化剂的作用下第一次部分失活,其中 S_1 是单乙烯基取代芳族均聚物, B_1 是共轭二烯均聚物, M 是碱金属, R 是烷基 (RM 是一种引发剂),以及其中所述制备包括至少活性递变嵌段共聚物种 $R-S_1-B_1-B_2/S_2-M$ (通过向反应介质中加入 B_2/S_2 得到的) 在单官能钝化剂 (终止剂) 的作用下第二次全部失活,至少两种原位产生的聚合物物种的存在导致了光学和机械性能的优良结合并改善了流动性性能。

乙烯基芳族的含量,两种主要物种的分子量和它们的相对比例是要进行控制的,以便获得最终的机械性能和改善了的加工性能。两种主要物种的相对比例是与多官能钝化剂和活性引发剂按化学计量计的摩尔比成比例的。正如上面所说,本发明的方法因此很大程度上基于对此比例的控制,对其进行选择,给出单体的相对含量,从而获得树脂共聚物的最终性能。

因此,如果第一种聚合物种 (S_1-B_1) X 例如是具有高苯乙烯含量的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物,例如其含量超过 50wt%,并且第二种嵌段共聚物种也具有高苯乙烯含量,例如超过 80wt%,那么便能赋予嵌段共聚物以与高抗冲击性能相结合的高透明性。这种原位产生第一种和第二种聚合物种的能力提供了高加工性能的聚合物级别,它易于在挤出生产线,注塑机,吹塑薄膜生产线或吹塑机中流动。应该注意到在多重反应器中实施此方法是可以实现的,然后把得到的聚合物溶液混合在一起。

本发明也依据于发明人以下的发现,通过在具有不同的嵌段或链段的多嵌段透明共轭二烯/单乙烯基取代芳族嵌段共聚物的制备过程中采用连续或逐步聚合,并且控制不同嵌段的各自比例,就能够对最终嵌段共聚物的性能产生意想不到的和令人惊奇的影响。

最特别的是已经发现随着抗冲击性能的改善,聚合物的浊度因为橡胶相在高含量苯乙烯基体中更好的分散而有下降的趋势,从而提高了聚合物的透明性能。因此,根据本发明,在这种公知的嵌段共聚物

中，由于抗冲击性能和浊度经常处于相互竞争态势而采取的折中情形不复存在了。因此，根据本发明制备的透明嵌段共聚物能够满足新应用中对高度透明性和高抗冲击性能的要求，而目前对这些性能要求是由其它的聚合物例如聚丙烯和聚对苯二甲酸乙二酯来满足的。

而且，根据本发明制备的嵌段共聚物具有高流动性，例如通过聚合物的旋流指数对其测量，它能使聚合物易于进行压缩，挤出或注塑加工。

优选地，存在于本发明嵌段共聚物种里的共轭二烯和单乙烯基取代芳族单体的重量比（或比例）在大约 15:85-30:70 之间，更优选地，在大约 15:85-35:75 之间。当使用超过 85 份的单乙烯基取代芳族单体时，就能观察到冲击强度和伸长率的降低，而当使用少于 70 份的单乙烯基取代芳族单体时，聚合物就有了橡胶状的结构，并且可以观察到所要求性能的损失。最优选地，嵌段共聚物中苯乙烯和二烯的比率为 75:25-82:18，最典型的是大约 80:20。

本发明嵌段共聚物中苯乙烯的总含量对嵌段共聚物的抗冲击性能有着显著的影响。当苯乙烯含量持续增加时，聚合物的光学性能倾向于相应的大致的持续改善，但抗冲击性并不是这样，当苯乙烯含量处于一个特定值时，其抗冲击性能出现显著下降。

本发明另外依据发明人以下的发现，透明嵌段共聚物的抗冲击性能受到单乙烯基取代芳族单体（例如苯乙烯）含量的影响，也受到单乙烯基取代芳族单体在第一种和第二种聚合物种中分布方式的影响。单乙烯基取代芳族单体（例如苯乙烯）在共轭二烯链中的分布导致了递变嵌段的形成，也就是指-B₂/S₂-链段。在一个递变嵌段中，单体的分布顺序可以描述为起初的嵌段部分，其中主要是二烯，接着是一个中间嵌段部分，其中随着组成的渐变，其组成从开始以二烯为主逐渐变到以单乙烯基取代芳族单体为主，和最后的单乙烯基取代芳族单体嵌段。H. L. Hsieh 和 R. P. Quirk 在《阴离子聚合》Marcel Dekker Inc. (1996) 一书中给出了对此更加详细的描述。应该关注单乙烯基取代芳族单体在共轭二烯/单乙烯基取代芳族共聚物中的分布混乱度问题。单乙烯基取代芳族单体的混乱度或无规性优选地要达到 10%的最小阈值。单乙烯基取代芳族单体或无规苯乙烯的“无规度”或“无规化”定义为所

结合的单乙烯基取代芳烃的总含量减去嵌段中的单乙烯基取代芳烃的总含量所得到的差值,是用树脂总量的 wt%来表示的。嵌段中和单乙烯基取代芳烃的总含量是通过 NMR 技术测定的。例如,无规度是在 15-20%之间。

本发明的一个特别之处是,根据本发明制备的组合物包括以下的聚合物种:

(i) $R-(S_1-B_1)X$

(ii) $R-S_1-B_1-B_2/S_2-M$

其中,物种 (i) 和 (ii),主要的物种,在反应介质中是以高浓度存在的,并且作为短链的物种 (i) 比作为长链或线型结构的物种 (ii) 具有更低的分子量。

活性物种 (ii) 用一种终止剂处理以回收失活的聚合物。(由于溶剂中杂质和/或作为 K 终止剂的清除剂的存在,加入的单体和钝化剂,很少量的活性聚合物种 $R-S_1-M$ 和/或活性聚合物种 $R-S_1-B_1-M$ 能够失活而各自形成聚合物种 (iii) $R-S_1-K-M$ 和聚合物种 (iv) $R-S_1-B_1-K-M$ 。这些物种对于本发明的目的可以忽略不计。)

这种似偶联的共聚物,也就是第一种共聚物种 (i),可以是各种各样的类型;也可以是无规特性。用普通命名法,它可以称为 $(S_1-B_1)_n$, $(S_1-S_2-B_1)_n$, $(S_1-S_2/B_1)_n$ 等。

线型无规共聚物种 (ii) 也可以是各种各样的类型,例如,它可以是 $S_1-B_1-S_2/B_2$, $S_1-B_1-S_2/B_2-S_3$, 等等。在先前引用的 EP-A-0,270,515, US-P-5,705,569, US-P-6,127,487 和 US-P-6265485 中给出了这种结构的实例。

依照本发明的特别方面, S_1 和 S_2 是单乙烯基取代芳族均聚物嵌段,其中 S_1 的分子量在大约 5,000 道尔顿-20,000 道尔顿的范围内, S_2 的分子量在大约 50,000 道尔顿-150,000 道尔顿的范围内。 B_1 是一种共轭二烯均聚物嵌段,它的分子量在大约 3,000 道尔顿-10,000 道尔顿的范围内。 B_2/S_2 是一种共轭二烯/单乙烯基取代芳族无规共聚物嵌段(递变嵌段),它的分子量在大约 10,000 道尔顿-100,000 道尔顿的范围内。 S_2 的分子量显著大于 S_1 的分子量,例如系数是从 5 到 30。

根据本发明方法得到的共聚物种 (ii) 的分子量一般地是在大约

100,000 道尔顿-大约 300,000 道尔顿的范围内, 优选在大约 140,000 道尔顿-200,000 道尔顿的范围内。尤其是从大约 150,000 道尔顿-180,000 道尔顿的范围内。

优选共聚物种 (i) 包括大约 40-60wt% 的共轭二烯单元和大约 60-40wt% 的单乙烯基取代芳族单元。

优选透明嵌段共聚物种 (ii) 含有大约 15-40wt% 共轭二烯单元和大约 60-85wt% 的单乙烯基取代芳族单元。

溶剂蒸发后回收的最终透明嵌段共聚物在甲苯中具有 2-10cst 的粘度 (用 5.23wt% 的聚合物的甲苯溶液在 25°C 下测定的) 和 1-40g/10min 的熔体流动指数 (MI 5/200°C), 优选是 5-25g/10min, 熔体指数 MI 是在 200°C 下用 5kg 物料按照 ASTM 流程测定的。溶剂蒸发后回收的最终透明嵌段共聚物含有 5-40wt% 的共聚物种 (i)。

在本发明中可以采用的共轭二烯的例子包括 1,3-丁二烯, 异戊二烯, 1,3-戊二烯, 2,3-二甲基-1,3-丁二烯, 3-丁基-1,3-辛二烯, 2-苯基-1,3-丁二烯和它们的混合物。

在本发明的嵌段共聚物中可以采用的单乙烯基取代芳族单体包括例如苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 乙烯基甲苯, 4-正丙基苯乙烯, 4-环己基苯乙烯, 4-癸基苯乙烯, 2-乙基-4-苄基-苯乙烯, 4-对甲苯甲酰基苯乙烯, 4-(4-苯基-m-丁基)苯乙烯, 乙烯基萘, 和其它的环取代苯乙烯。苯乙烯, 异戊二烯和 1,3-丁二烯由于它们的可用性和始终如一的优良结果而成为优选的单体。

共轭二烯和单乙烯基取代芳族单体, 正如文献中所普遍认同的, 优选是没有杂质的, 杂质在反应介质中可以起到清除剂的作用。

方法

透明嵌段共聚物可以在引发剂的存在下在溶剂介质中通过阴离子嵌段聚合来制备。下面的描述是本发明方法的一个优选实施方案, 但对于技术人员应该很清楚, 它是可以改变的并适用于任何方法。

聚合是在一种溶剂优选在无氧和水并且在一种惰性气体如氮气下进行。聚合是在一种引发剂的存在下进行的。可以用于本发明的适宜引发剂的例子在 Lanza 等的美国专利 4,939,208 中可以找到。引发剂通

常是一种通式为 RM 有机碱金属化合物，其中 R 是含有例如 4-8 个碳原子的烷基、环烷基或芳基，M 是碱金属。优选的引发剂是有机锂化合物，例如乙基锂，丙基锂、丁基锂、amilelithium、己基锂、环己基锂，苯基锂、甲苯基锂、萘基锂、和它们的异构体，特别是仲丁基锂、正丁基锂、和叔丁基锂。

本发明的聚合方法中引发剂的使用量取决于所要求的分子量。引发剂的使用量越少，活性位点就越少，如此在加入单体时，单体就会跟更少量的活性位点反应从而导致更高的分子量。

可用于本发明的适宜溶剂的例子可以在 Lanza 等的美国专利 4,939,208 中找到。溶剂可以是一种脂肪族、脂环族或芳烃（并且引发剂一般是一种有机锂化合物）。本发明聚合方法中可以采用的适宜溶剂的例子包括芳烃，例如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、和萘；和脂肪族和脂环族烃，例如异丁烷、正戊烷、环戊烷、己烷、环己烷、甲基环己烷、和它们的混合物。环己烷，更优选环己烷和己烷的混合物由于它们的可用性和在使用富苯乙烯聚合系统时对苯乙烯的可溶性而成为优选使用的。

在反应介质中溶剂与总单体数量的重量比取决于介质的粘度和反应器中热交换的数量，但优选是在大约 2:1-10:1 之间，最优选地，是在大约 3:1-6:1 之间。

根据本领域中公知的技术，介质中像水、醇、硫醇等的能破坏引发剂/或活性链的杂质要优先除去。

根据本发明，优选聚合是在 -20°C - 150°C 的温度范围内和足以保持单体和溶剂处于液相的压力下进行的。更优选聚合是在大约 20°C - 120°C 的温度范围内和压力在大气压和 10 巴的范围内进行的。

依照本发明的一个方面，在均聚和共聚的过程中，不同的步骤控制为不同的温度；通过如本领域中描述的任何一种公知的冷却系统都可以达到这种控制。（例如使用一种回流冷却器、一种带有循环泵的外置式换热器等等）。

依照本发明的一个方面，本发明的工艺包括加入反应器中的四种单体物料，分别是 S_1 、 B_1 、 B_2 、 S_2 ，其加入量分别记为 Q_{S1} 、 Q_{B1} 、 Q_{B2} 、 Q_{S2} 。该方法中各单体物料数量 Q_{S1} 、 Q_{B1} 、 Q_{B2} 、 Q_{S2} 的总和记为 Q_m 。

依照本发明的具体实施方案，所述的方法主要包括四步。

步骤（1）是向反应器中加入溶剂（优选极性化合物，见下面）和单乙烯基取代芳族单体 S_1 ，在足够的有机碱金属引发剂 RM 的存在下引发聚合从而形成第一个嵌段物种 $R-S_1-M$ ，并且达到所要求的分子量。分子量是通过在线或实验室凝胶渗透色谱（GPC）进行控制的。

S_1 占总加入单体的重量的比例在 5%-30% 之间，最优选在 10%-25%（包含）之间。

本步骤开始时，在溶剂和有机锂引发剂的存在下单乙烯基取代芳族单体的温度，即公知的引发温度（ T_{init} ），优选低于 $60^{\circ}C$ ，更优选低于 $55^{\circ}C$ 。

步骤（1）的接触时间足以使聚合能够进行并一直到基本上所有的单体都消耗完毕。通过温度曲线图跟踪聚合反应的完成，直到其出现一个温度峰值，或通过在线光谱跟踪检测。

为了提高引发和增长速率，特别是当使用如正丁基锂的烷基锂时，在加入引发剂之前可以向反应介质中加入少量的极性化合物，其最终存在于溶剂混合物中。在混合物中的单体与共轭二烯共聚的过程中，通过改变介质的极性，可以影响单乙烯基取代芳族单体的无规性（见下面）。

步骤（2）是向步骤（1）得到的活性胶泥中加入共轭二烯单体 B_1 。 B_1 占总加入单体的重量的比例优选在 2%-20% 之间，最优选在 5%-15% 之间。步骤（2）的接触时间足以使聚合能够进行并一直到基本上所有的单体都消耗完毕。

步骤（3）是在步骤（2）完成后加入多官能钝化剂 X 。钝化剂在本领域中是作为偶联剂为大家所熟知的，但在这儿它有着不同的用途，它能起到部分去活化或完全去活化的作用。在下面，它将称为钝化剂或偶联剂（没有任何区别）。所述的多官能钝化剂的使用量 r 是有选择的以使其低于相对于真正用于引发聚合的引发剂 RM_a 的化学计量量。

本发明关键方面之一是对引发剂和钝化剂各自数量的控制。

数量 r 是根据活性引发剂 RM_a 的摩尔量进行调整的，以使仅有部分活性聚合物链失活。例如，多官能钝化剂仅使活性聚合物链数量的大约 60% 失活。多官能钝化剂 X 典型地具有 n 个官能团，其中 n 从 2

到 8, 优选大于 2, 其中所述的 n 个官能团能够使 n 个活性聚合物种失活, 其加入到反应介质中的数量是根据活性引发剂的数量计算的, 这是本发明的关键方面之一。

本发明中, 比率钝化剂 X:引发剂 (例如 RM_a) 按化学计量计是在 0.5-0.9 之间, 优选在 0.6-0.8 之间。

此比率与加入的多官能钝化剂和活性引发剂的摩尔量一起可以控制短链与长链的比率以及它们各自的分子量。

合适的钝化剂中是那些在 US-P-5,545,690 栏 3 和 4 中所列出的偶联剂。例子包括二-或多乙烯基芳族化合物, 二-或多环氧化物、二-或多酮、二-或多卤化物、尤其是卤化硅和卤硅烷, 单醇与多元羧酸形成的酯等等以及两种或多种化合物的混合物。优选的种类是环氧化植物油, 例如环氧化豆油、环氧化亚麻子油等及其混合物, 例如 DOW 公司的 Flexol 增塑剂 Loe, 或 Henkel 公司的 Edenol B316 或 DOW 公司的 Vikoflex®。

步骤 (4) 是加入共轭二烯 B_2 和单乙烯基取代芳族 S_2 的混合物。反应一般会在一种无规化 (randomizer) 剂或一种无规分布剂 (random distribution agent) 的存在下进行。

通过向反应介质的溶剂中引入一种无规分布剂以确保单体在 B_2/S_2 链段的无规分布。无规分布剂是一种极性化合物, 其选自: 路易斯碱, 例如叔胺, 和包括醚的极性试剂包括环醚、脂族单醚、脂族聚醚。其它的试剂包括, 例如三乙胺、三丙胺、三丁胺、N,N-二甲替苯胺、四甲基乙二胺、吡啶、喹啉和作为叔胺的三甲基乙二胺。这些试剂中醚的例子包括四氢呋喃、 C_2 和 C_3 的二烷基醚、二甘醇二甲基醚、二甘醇二乙基醚、苯甲醚、二氧杂环己烷、1,2-二甲氧基乙烷和四氢吡喃。无规分布剂的使用量, 特别是极性试剂, 是 0.01-5 份, 以每 100 重量份的树脂计 (phr)。

通过对极性化合物或无规化剂的适当选择, 就有可能调整单乙烯基取代芳族单体在共轭二烯相中的无规分布比例。由于这些极性化合物也能影响共轭二烯单体的 1,2 加成和结果得到的乙烯基的特征, 因此调整共聚物中 B_1-B_2/S_2 部分的分子结构也是可能的。

在本发明的一个具体实施方案中, 为了增加单乙烯基取代芳族单

体的无规分散部分和/或加快共轭二烯的 1,2 加成, 加入额外量的无规化剂或极性化合物或它们的混合物是可行的。

S₂ 占总单体数量的重量比例是在 50%-80%之间, 最优选在 55%-70%之间。B₂ 占总单体数量的重量比例是在 5%-25%之间, 最优选在 7%-20%之间。

所述步骤(4)开始时, 反应介质的温度, 即共聚温度 T_{copo}, 优选低于 50°C, 更优选低于 45°C。

步骤(4)的接触时间要足以使聚合能够发生并一直到基本上所有的单体都消耗完毕。通过记录温度曲线图跟踪聚合反应的完成, 直到出现温度峰值, 或通过在线光谱跟踪检测。所述步骤(4)的温度峰值优选低于 120°C, 更优选低于 110°C。

聚合反应完成后, 向反应器中加入单官能钝化剂或终止剂以破坏所有剩下的活性聚合链。终止剂可以选自本领域中那些大家所熟知的试剂如水、有机酸、醇等。

终止反应完成后, 典型地闪蒸排出反应器中的气体以浓缩反应溶液, 并且用质子给体化合物处理形成的胶泥, 正如本领域中所公知的, 以除去结合在聚合物种上的残余碱金属, 若有的话, 并中和最后存在于反应介质中的任何强碱。本发明可以选用的合适质子给体分子包括无机或有机酸, 在 Lanza 等的美国专利 4,877,863 中可以找到其实例。

在最后的脱挥发分之后或之前, 根据本领域中已知的技术, 加入抗氧化剂、防结块剂和/或其它的技术上的添加剂。

共聚物的应用

根据本发明得到的嵌段共聚物是完全透明的, 并且可以与其它的聚合物混合并具有不同的应用。这些聚合物包括, 例如, 树脂比如结晶聚苯乙烯, 聚烯烃比如聚乙烯或聚丙烯, 苯乙烯共聚物比如苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物 (SMMA)、苯乙烯-马来酸酐共聚物 (SMA)、苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN), 它们用于许多不同产品的制备中, 对它们可以进行挤出、热成型、注塑、吹塑或制成薄膜或片材。

具有更强抗冲击性的透明嵌段共聚物的制备提供了这样的优点, 对于一个给定的抗冲击性能, (具有相似或改善的透明性), 材料所需

要的厚度降低了，从而导致更低的材料成本并加快了制备速度。另一方面，对于相同的材料厚度，其透明性和抗冲击性与公知树脂相比增加了。

本发明优选的实施方案由下面的非限制性实施例进一步阐述。

分子量

聚合物的分子量是通过尺寸排阻色谱法（SEC）测定的。聚合物首先溶解于四氢呋喃（THF）中，并注射到 PL- gel 《mix B》的两根串联的柱子里（10 μ /30cm）。THF 用作流动相，流速为 1ml/min。用 TOSOH（日本）生产的聚乙烯标样 TSK PS 对 SEC 进行校准。分子量是在分布图的峰值处测定的并以组成的函数计算。

实施例

测试流程

组成和无规指数

组成（苯乙烯和丁二烯中的含量）和无规指数的测定是通过记录共聚物溶于 CDCl₃ 的溶液的 ¹H NMR 光谱测定的（Brucker DPX 300MHz 能谱仪），三甲基硅烷（TMS）作为标样（ $\delta=0$ ppm）。

溶液粘度

溶液的粘度是按照 ASTM D-445 通过测量聚合物的甲苯溶液（3.8g 溶于 80ml）在 25℃ 下流过校准毛细管（坎农-芬斯克型）所需要的时间来测定的，然后换算为 cst。

熔体流动

熔体流动指数是按照 ASTM D-1238（200℃，5kg）测定的，并用 g/10min 表示。

旋流

树脂的注塑能力是通过测量所谓的旋流来测定的。它是基于树脂在受控制的压力和温度条件下沿着恒定截面为 4ACC（直径：46mm，

长度：120mm，厚度：2.5mm）的螺旋流道所流过的距离。旋流用 cm 表示。

条件

压力：100bar

温度：220℃

保留时间：5s

保留压力：100bar

模具温度：30℃

冷却时间：20s

注塑：180cm³/s

抗冲击性

抗冲击性（断裂时的能量）是按照 ISO 6603-2 在模制圆盘（直径：60mm，厚度：2mm）上测定的。

模量和伸长率

模量是按照 ISO 178 测定的。伸长率是按照 ISO 527-2 测定的。

光学性能

光学性能是按照 ASTM D-1003 在模制圆盘上测定的（直径：60mm，厚度：2mm）。

实施例 1

将以下数量的物料加入到一个搅拌压力反应器中。首先，加入 45631g 由 85%的环己烷和 15%的己烷组成的溶剂混合物。接着加入 9.12g 四氢呋喃（THF）和 1541g 苯乙烯单体（苯乙烯 1）。将混合物的温度升高到 45℃并向反应器中快速注入 0.253mol 正丁基锂（在正己烷中稀释至 20%）。由此聚合形成分子量为 8600 道尔顿的嵌段 S₁，此第一阶段结束时，温度是 54℃。

在注入 1260g 1,3-丁二烯（丁二烯 1）后，聚合反应接着进行。当

此第二嵌段的聚合剩下 30min 时,加入 9g FLEXOL LOE 从而生成结构 (i) $R-(S_1-B_1)X$ 。 $R-(S_1-B_1)X$ 的分子量是 59,600 道尔顿。此第一阶段结束时,温度是 51°C。

在同时注入 1260g 1,3-丁二烯(丁二烯 2)和 7939g 苯乙烯(苯乙烯 2)后,聚合反应继续进行形成最终分子量为 156,600 道尔顿的嵌段共聚物 $R-S_1-B_1-B_2/S_2-M$ 。在此阶段中,反应介质的温度从 44°C 上升到 95°C。

由此形成的最终活性聚合物用水去活化,然后加入有机酸中和碱性残渣。最后,加入由 Irganox 1076 (24.0g)、Irganox 3052 (12.0g)和 TNPP (84.0g)组成的抗氧化剂体系。除去溶剂回收共聚物并将其造粒。

实施例 1 中的共聚物特征

苯乙烯的含量: 79.6%

1,3-丁二烯的含量: 20.4%

无规苯乙烯: 17.1%

熔体流动指数: 14g/10min

溶液粘度: 5.0cst

实施例 1 中的共聚物评定

旋流: 66cm

弯曲模量: 1373MPa

断裂拉伸: 192%

浊度: 1.3%

断裂能量: 29J

延性行为

实施例 1 中的共聚物也可以注塑以获得如录音磁带或 600 μ 的杯子等日用品中。这些日用品质量高填模性能优良。

实施例 2

所有条件常量不变重复实施例 1, 不同之处如下:

苯乙烯 1: 1560g

丁二烯 1: 1200g

苯乙烯 2: 7440g

丁二烯 2: 1800g

实施例 2 中的共聚物特征:

苯乙烯的含量: 74.9%

1,3-丁二烯的含量: 25.1%

R-(S₁-B₁)X 的分子量: 71,000g/mol

R-S₁-B₁-B₂/S₂-M 的分子量: 159,000g/mol

无规苯乙烯: 17.0%

熔体流动指数: 15g/10min

实施例 2 中的共聚物评定

旋流: 67cm

弯曲模量: 1230MPa

断裂延伸: 208%

浊度: 2.5%

断裂能量: 27J

延性行为

对比实施例 3

将以下数量的物料加入到一个搅拌压力反应器中。首先, 加入 44,193g 由 85%的环己烷和 15%的己烷组成的溶剂混合物。接着加入 9.63g 四氢呋喃 (THF) 和 2000g 苯乙烯单体 (苯乙烯 1)。将混合物的温度上升到 45℃并向反应器中快速注入 0.170mol 正丁基锂 (在正己烷中稀释至 20%)。由此聚合形成嵌段 S₁, 其分子量为 16,800 道尔顿。此第一阶段结束时, 温度是 54℃。

然后在同时注入 3240g 1,3-丁二烯 (丁二烯 1) 和 6760g 苯乙烯 (苯乙烯 2) 后, 聚合反应继续进行形成最终分子量为 108,600 道尔顿的嵌段共聚物 R-S₁-B₁/S₂-M。在此阶段的过程中, 反应介质温度从 45℃上

升到 95℃。

由此形成的最终活性聚合物通过加水去活化，然后加入丙酸以中和碱性残渣。最后，加入由 Irganox 1076 (24.0g)、Irganox 3052 (12.0g) 和 TNPP (84.0g) 组成的抗氧化剂体系。除去溶剂回收共聚物并将其造粒。

对比实施例 3 中的共聚物特征：

苯乙烯的含量：75.7%

1,3-丁二烯的含量：24.3%

无规苯乙烯：17.1%

熔体流动指数：15g/10min

溶液粘度：4.9cst

对比实施例 3 中的共聚物评定

旋流：45cm

弯曲模量：900MPa

断裂延伸：475%

浊度：2.6%

断裂能量：31J

延性行为

尽管实施例 2 和 3 中的共聚物具有相同的苯乙烯含量，相同的无规苯乙烯含量和相似的熔体流动，但实施例 3 共聚物的注塑能力较差。这表明在共聚物的制备中中间体的去活化步骤明显地改善了聚合物的性能。

下面的表格总结了所描述的共聚物性能与其它树脂的比较。

	实施例 1	实施例 2	实施例 3 (对比)
苯乙烯 (%)	79.6	74.9	75.7
无规苯乙烯 (%)	17.1	17.0	17.1
熔体流动 (g/10min)	14	15	15
旋流 (cm)	66	67	45
弯曲模量 (MPa)	1373	1230	900
断裂延伸 (%)	195	208	475
断裂能量 (J)	29	27	31
浊度 (%)	1.3	2.5	2.6