

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98810633.7

C08L 67/02
C08G 63/00 C08F283/02
C08L 75/04 C08L 69/00
C09D167/00 C09D169/00
C09D175/04

[43]公开日 2000年12月27日

[11]公开号 CN 1278286A

[22]申请日 1998.8.28 [21]申请号 98810633.7

[30]优先权

[32]1997.8.28 [33]US [31]60/057,714

[32]1997.8.28 [33]US [31]60/058,008

[32]1998.8.27 [33]US [31]09/141,051

[86]国际申请 PCT/US98/17899 1998.8.28

[87]国际公布 WO99/10398 英 1999.3.4

[85]进入国家阶段日期 2000.4.27

[71]申请人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72]发明人 D·L·默累 A·S·琼斯

S·S·维尔斯 小D·W·卡里科

W·R·达尼尔 D·C·维布斯特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 温宏艳

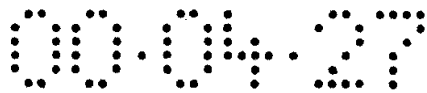
权利要求书9页 说明书46页 附图页数0页

[54]发明名称 改性缩聚物

[57]摘要

本发明涉及一种制备缩聚物/第1聚合物基质的方法,包括下列步骤:(a)制备聚合物胶体体系,它包含分散在连续液相中的第1聚合物;以及(b)将聚合物胶体体系引入到缩合反应介质中,可在缩合反应之前或期间实施,其中缩合反应介质包含(1)二酸、二异氰酸酯、碳酸二烷基酯、碳酸二芳基酯、二卤碳酸酯或上述的混合物,其中连续液相、缩合反应介质或二者包含二醇组分,于是便形成缩聚物/第1聚合物基质。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种制备缩聚物/第 1 聚合物基质的方法，包括下列步骤：
 - (a) 制备聚合物胶体体系，它包含分散在连续液相中的第 1 聚合物；以及
 - 5 (b) 将聚合物胶体体系引入到缩合反应介质中，可在缩合反应之前或期间实施，其中缩合反应介质包含 (1) 二酸、二异氰酸酯、碳酸二烷基酯、碳酸二芳基酯、二卤碳酸酯或上述的混合物，
其中连续液相、缩合反应介质或二者包含二醇组分，于是便形成缩聚物/第 1 聚合物基质。
- 10 2. 权利要求 1 的方法，其中连续液相包含二醇组分。
3. 权利要求 2 的方法，其中连续液相是 25 ~ 100 wt% 的二醇组分。
4. 权利要求 2 的方法，其中连续液相是 50 ~ 100 wt% 的二醇组分。
5. 权利要求 2 的方法，其中连续液相是 75 ~ 100 wt% 的二醇组分。
6. 权利要求 2 的方法，其中连续液相是 90 ~ 100 wt% 的二醇组分。
- 15 7. 权利要求 2 的方法，其中连续液相基本由二醇组分构成。
8. 权利要求 1 的方法，其中二醇组分包含 2 ~ 10 个碳原子的脂族或环脂族二醇或其混合物。
9. 权利要求 1 的方法，其中二醇组分包含乙二醇、1,3-三亚甲基二醇、1,3-丙二醇、三丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、新戊二醇、顺-或反-环己烷二甲醇、顺-或反-2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、二甘醇或其混合物。
- 20 10. 权利要求 1 的方法，其中二醇组分包含乙二醇、丙二醇、三丙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇、新戊二醇、顺-或反-环己烷二甲醇或其混合物。
- 25 11. 权利要求 1 的方法，其中二醇组分包括新戊二醇、乙二醇、顺-或反-环己烷二甲醇、1,4-丁二醇或其混合物。
12. 权利要求 1 的方法，其中二醇组分存在于连续液相中，且连续液相基本由二醇组分构成。
13. 权利要求 1 的方法，其中缩合反应介质包含二醇组分。
- 30 14. 权利要求 1 的方法，其中第 1 聚合物包含烯键不饱和单体的残基。
15. 权利要求 1 的方法，其中第 1 聚合物包含非酸乙烯基单体、酸



乙烯基单体或其混合物。

16. 权利要求 1 的方法，其中第 1 聚合物包含下列非酸乙烯基单体的残基：乙酰乙酸的甲基丙烯酸酯、乙酰乙酸的丙烯酸酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、
5 丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸乙基己基酯、甲基丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、异戊二烯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸辛酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酰碳化二亚胺、巴豆酸 $C_1 \sim C_{18}$ 烷基酯、
10 马来酸二正丁酯、 α -或 β -乙烯基萘、马来酸二辛酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、马来酸二烯丙基酯、丙二酸二烯丙基酯、甲基丙烯酸甲氧基丁烯基酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸羟丁烯基酯、(甲基)丙烯酸羟乙基酯、(甲基)丙烯酸羟丙基酯、丙烯腈、氯乙烯、偏二氯乙烯、醋酸乙烯、乙烯基 1,2-亚乙基碳酸酯、环氧丁烯、3,4-二羟基丁
15 烯、(甲基)丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、N-丁基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、丁二烯、(甲基)丙烯酸乙烯基酯、(甲基)丙烯酸异丙烯酯、(甲基)丙烯酸环脂族环氧酯、乙基甲酰胺、4-乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮、2,2-二甲基-4-乙烯基-1,3-二氧戊环
(dioxolane) 及 3,4-二乙氧基-1-丁烯或其混合物。

17. 权利要求 1 的方法，其中第 1 聚合物包含下列酸乙烯基单体的残基：丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸或其混合物。

18. 权利要求 1 的方法，其中第 1 聚合物包含 50~100% 丙烯酸丁酯。

19. 权利要求 1 的方法，其中第 1 聚合物包含 50~100% 异戊二烯。

20. 权利要求 1 的方法，其中第 1 聚合物包含 50~100% 丁二烯。

21. 权利要求 1 的方法，其中第 1 聚合物包含 50~100% 丙烯腈。

22. 权利要求 1 的方法，其中第 1 聚合物包含 50~100% 苯乙烯。

23. 权利要求 1 的方法，其中第 1 聚合物包含 50~100% 丙烯酸 2-乙基己基酯。

24. 权利要求 1 的方法，其中第 1 聚合物包含 80~100% 丙烯酸丁酯。

25. 权利要求 1 的方法，其中第 1 聚合物包含 80~100% 异戊二烯。



26. 权利要求 1 的方法, 其中第 1 聚合物包含 80~100% 丁二烯。
27. 权利要求 1 的方法, 其中第 1 聚合物包含 80~100% 丙烯腈。
28. 权利要求 1 的方法, 其中第 1 聚合物包含 80~100% 苯乙烯。
29. 权利要求 1 的方法, 其中第 1 聚合物包含 80~100% 丙烯酸 2-

5 乙基己基酯。

30. 权利要求 1 的方法, 其中第 1 聚合物包含下列单体的残基: 丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、丙烯腈、醋酸乙烯、丁二烯、异戊二烯或其混合物。

10 31. 权利要求 1 的方法, 其中第 1 聚合物包含丙烯酸 2-乙基己基酯的残基。

32. 权利要求 1 的方法, 其中第 1 聚合物包含能与二酸、二异氰酸酯、碳酸二芳基酯、碳酸二烷基酯、二卤碳酸酯或二醇组分起反应的官能团。

15 33. 权利要求 31 的方法, 其中官能团包含环氧、酸、羟基、异氰酸酯、胺、酰胺、碳酸酯基团或其混合物。

34. 权利要求 1 的方法, 其中聚合物胶体体系是交联的。

35. 权利要求 1 的方法, 其中第 1 聚合物是芯-壳聚合物。

36. 权利要求 1 的方法, 其中第 1 聚合物是非芯-壳聚合物。

20 37. 权利要求 1 的方法, 其中聚合物胶体体系连续相及缩合反应介质均包含二醇组分。

38. 权利要求 1 的方法, 其中组分 (b) (1) 包含二酸, 从而生成作为缩聚物的聚酯。

39. 权利要求 38 的方法, 其中聚酯包含酸残基及二醇残基。

40. 权利要求 39 的方法, 其中聚酯还包含改性残基。

25 41. 权利要求 38 的方法, 其中聚合物胶体体系是采用乳液聚合制备的胶乳。

42. 权利要求 41 的方法, 其中第 1 聚合物包含芯-壳聚合物。

43. 权利要求 41 的方法, 其中第 1 聚合物包含非芯-壳聚合物。

44. 权利要求 41 的方法, 其中连续相基本由水组成。

30 45. 权利要求 41 的方法, 其中连续相基本由二醇组成。

46. 权利要求 41 的方法, 其中胶乳包含能与二酸、二异氰酸酯、碳酸二芳基酯、碳酸二烷基酯、二卤碳酸酯或二醇组分起反应的官能



团。

47. 权利要求 46 的方法，其中官能团包含环氧、酸、羟基、胺、酰胺、碳酸酯基团或其混合物。

5 48. 权利要求 1 的方法，其中缩聚物具有低于 40°C 的 Tg 且结晶度基本为零。

49. 权利要求 1 的方法，其中缩聚物具有高于 40°C 的 Tg。

50. 权利要求 1 的方法，其中缩聚物是热固性聚合物。

51. 权利要求 1 的方法，其中聚合物胶体体系是采用乳液聚合制备的胶乳。

10 52. 权利要求 51 的方法，其中连续相基本由水构成。

53. 权利要求 51 的方法，其中连续相基本由二醇构成。

54. 权利要求 1 的方法，其中聚合物胶体体系是采用分散聚合制备的。

55. 权利要求 54 的方法，其中连续相基本由水构成。

15 56. 权利要求 54 的方法，其中连续相基本由二醇构成。

57. 权利要求 1 的方法，其中聚合物胶体体系是采用悬浮聚合制备的。

58. 权利要求 57 的方法，其中连续相基本由水构成。

59. 权利要求 57 的方法，其中连续相基本由二醇构成。

20 60. 权利要求 1 的方法，其中聚合物胶体体系是采用机械乳化制备的。

61. 权利要求 60 的方法，其中连续相基本由水构成。

62. 权利要求 60 的方法，其中连续相基本由二醇构成。

25 63. 权利要求 1 的方法，其中聚合物胶体体系是在缩合反应引发之前引入的。

64. 权利要求 1 的方法，其中聚合物胶体体系是在酯交换阶段引入的。

65. 权利要求 1 的方法，其中聚合物胶体体系是在缩聚阶段引入的。

30 66. 一种制备缩聚物/胶乳基质的方法，包括下列步骤：

(1) 制备胶体二醇组合物，该组合物包含

(a) 含烯键不饱和单体的残基的胶乳聚合物颗粒，其中胶乳聚合



物颗粒的粒度低于 1000 nm;

(b) 表面活性剂; 以及

(c) 包含二醇组分的连续液相, 其中二醇组分占胶乳二醇组合物的 60~100 wt%; 以及

5 (2) 将该二醇胶乳组合物引入到缩合反应介质中, 该缩合反应介质包含二酸、二异氰酸酯、碳酸二烷基酯、碳酸二芳基酯、二卤碳酸酯或上述的混合物。

67. 权利要求 66 的方法, 其中二醇胶乳组合物不包含聚合稳定剂。

10 68. 权利要求 66 的方法, 其中表面活性剂包含阴离子、阳离子、非离子表面活性剂或其混合物。

69. 权利要求 66 的方法, 其中表面活性剂包含可聚合或非可聚合烷基乙氧基化硫酸盐 (sulfate)、烷基酚乙氧基化硫酸盐 (sulfate)、烷基乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物或其混合物。

15 70. 权利要求 66 的方法, 其中胶乳颗粒包含能与二酸、二异氰酸酯、碳酸二芳基酯、碳酸二烷基酯、二卤碳酸酯或二醇组分起反应的官能团。

71. 权利要求 70 的方法, 其中官能团包含环氧基团、乙酰乙酰胺基团、碳酸酯基团、羟基基团、胺基团、异氰酸酯基团、酰胺基团或其混合物。

20 72. 权利要求 66 的方法, 其中胶乳聚合物颗粒是交联的。

73. 权利要求 66 的方法, 其中胶乳聚合物是芯-壳聚合物。

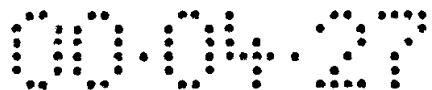
74. 权利要求 66 的方法, 其中胶乳聚合物是非芯-壳聚合物。

75. 权利要求 66 的方法, 其中胶乳聚合物颗粒包含烯键不饱和单体的残基。

25 76. 权利要求 66 的方法, 其中胶乳聚合物颗粒包含非酸乙烯基单体、酸乙烯基单体或其混合物的残基。

77. 权利要求 66 的方法, 其中胶乳聚合物颗粒包含下列非酸乙烯基单体的残基: 乙酰乙酰胺基乙基的甲基丙烯酸酯、乙酰乙酰胺基乙基的丙烯酸酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸乙基己基酯、甲基丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、异戊二烯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸辛酯、丙烯酸异辛酯、

30



甲基丙烯酸异辛酯、三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸酐碳化二亚胺、巴豆酸 $C_{11} \sim C_{18}$ 烷基酯、马来酸二正丁酯、 α -或 β -乙烯基萘、马来酸二辛酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、马来酸二烯丙基酯、丙二酸二烯丙基酯、甲基丙烯酸甲氧基丁烯基酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸羟丁烯基酯、(甲基)丙烯酸羟乙基酯、(甲基)丙烯酸羟丙基酯、丙烯腈、氯乙烯、偏二氯乙烯、醋酸乙烯、乙烯基 1,2-亚乙基碳酸酯、环氧丁烯、3,4-二羟基丁烯、(甲基)丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸酐、丙烯酰胺、N-丁基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、丁二烯、(甲基)丙烯酸乙基酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸环脂族环氧酯、乙基甲酰胺、4-乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮、2,2-二甲基-4-乙烯基-1,3-二氧戊环 (dioxolane) 及 3,4-二乙酰基-1-丁烯或其混合物。

78. 权利要求 66 的方法，其中胶乳聚合物颗粒包含丙烯酸 2-乙基己基酯残基。

15 79. 权利要求 66 的方法，其中胶乳聚合物包含下列酸乙烯基单体的残基：丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸或其混合物。

80. 权利要求 66 的方法，其中胶乳聚合物颗粒包含下列单体的残基：丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、丙烯腈、醋酸乙烯、丁二烯、异戊二烯或其混合物。

20 81. 权利要求 66 的方法，其中二醇组分包含 2~10 个碳原子的脂族或环脂族二醇或其混合物。

82. 权利要求 66 的方法，其中二醇组分包含乙二醇、1,3-三亚甲基二醇、丙二醇、三丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、新戊二醇、顺-或反-环己烷二甲醇、顺-或反-2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、二甘醇或其混合物。

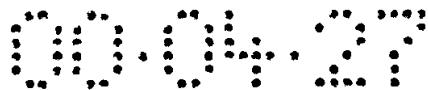
83. 权利要求 66 的方法，其中二醇组分包含乙二醇、丙二醇、三丙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇、新戊二醇、环己烷二甲醇或其混合物。

84. 权利要求 66 的方法，其中二醇组分包含新戊二醇、乙二醇、1,4-丁二醇以及顺-或反-环己烷二甲醇。

30 85. 权利要求 66 的方法，其中二醇组分是连续相的 65~100 wt%。

86. 权利要求 66 的方法，其中二醇组分是连续相的 75~100 wt%。

87. 权利要求 66 的方法，其中二醇组分是连续相的 90~100 wt%。



88. 权利要求 66 的方法, 其中连续相基本由二醇组分构成。

89. 权利要求 66 的方法, 其中连续相还包含共溶剂, 后者的含量小于或等于连续相的 40 wt %。

5 90. 权利要求 66 的方法, 其中共溶剂包含水、甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇或其混合物。

91. 权利要求 66 的方法, 其中胶乳聚合物颗粒的重均分子量, 按凝胶渗透色谱法测定, 为 1,000 ~ 1,000,000。

92. 权利要求 66 的方法, 其中连续相还包含多元醇。

93. 由权利要求 1 的方法制备的产物。

10 94. 由权利要求 66 的方法制备的产物。

95. 一种包含第 1 聚合物及缩聚物的聚合物共混物, 其中第 1 聚合物是由聚合物胶体体系衍生的非芯-壳聚合物。

96. 权利要求 95 的聚合物共混物, 其中第 1 聚合物包含 70 ~ 100 % 丙烯酸 2-乙基己基酯。

15 97. 权利要求 95 的聚合物共混物, 其中第 1 聚合物包含 70 ~ 100 % 丙烯酸丁酯。

98. 权利要求 95 的聚合物共混物, 其中第 1 聚合物包含 70 ~ 100 % 异戊二烯。

20 99. 权利要求 95 的聚合物共混物, 其中第 1 聚合物包含 70 ~ 100 % 丁二烯。

100. 权利要求 95 的聚合物共混物, 其中第 1 聚合物包含 70 ~ 100 % 丙烯腈。

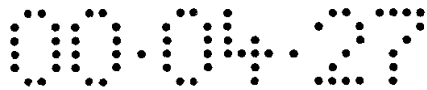
101. 权利要求 95 的聚合物共混物, 其中第 1 聚合物包含 70 ~ 100 % 苯乙烯。

25 102. 权利要求 95 的聚合物共混物, 其中第 1 聚合物包含 70 ~ 100 % 苯乙烯。

103. 权利要求 95 的聚合物共混物, 其中第 1 聚合物包含 50 ~ 100 % 丙烯酸 2-乙基己基酯。

30 104. 权利要求 95 的聚合物共混物, 其中第 1 聚合物包含 50 ~ 100 % 丙烯酸丁酯。

105. 权利要求 95 的聚合物共混物, 其中第 1 聚合物包含 50 ~ 100 % 异戊二烯。



106. 权利要求 95 的聚合物共混物, 其中第 1 聚合物包含 50~100% 丁二烯。

107. 权利要求 95 的聚合物共混物, 其中第 1 聚合物包含 50~100% 丙烯腈。

5 108. 权利要求 95 的聚合物共混物, 其中第 1 聚合物包含 50~100% 苯乙烯。

109. 权利要求 95 的聚合物共混物, 其中缩聚物是聚酯。

110. 权利要求 95 的聚合物共混物, 其中缩聚物的 T_g 大于 40°C 。

10 111. 权利要求 110 的聚合物共混物, 其中第 1 聚合物包含下列单体的残基: 丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸丁酯、异戊二烯、丁二烯、丙烯酸月桂酯、丙烯腈、偏二氯乙烯或其混合物。

112. 权利要求 95 的聚合物共混物, 其中缩聚物的 T_g 小于 40°C 。

15 113. 权利要求 112 的聚合物共混物, 其中第 1 聚合物包含下列单体的残基: 氯乙烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、乙烯基萘、甲基丙烯酸异冰片酯或其混合物。

114. 权利要求 112 的聚合物共混物, 其中聚合物共混物是弹性体。

115. 包含权利要求 95 的聚合物共混物的粉末涂料。

116. 一种制备缩聚物/第 1 聚合物基质的方法, 包括下列步骤:

20 将聚合物胶体体系引入到缩合反应介质中, 可在缩合反应之前或期间实施, 其中缩合反应介质包含 (1) 二酸、二异氰酸酯、碳酸二烷基酯、碳酸二芳基酯、二卤碳酸酯或上述的混合物, 其中聚合物胶体体系包含分散在连续液相中的第 1 聚合物,

其中聚合物胶体体系连续相、缩合反应介质或二者包含二醇组分, 于是生成缩聚物/第 1 聚合物基质。

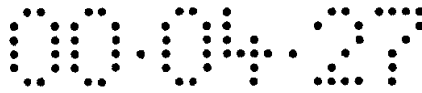
25 117. 一种制备缩聚物/第 1 聚合物基质的方法, 包括下列步骤:

在缩合反应之前或期间, 将该二醇胶乳体系引入到缩合反应中, 其中该缩合反应介质包含

(1) 二酸、二异氰酸酯、碳酸二烷基酯、碳酸二芳基酯、二卤碳酸酯或上述的混合物, 其中胶乳二醇体系包含:

30 (a) 含烯键不饱和单体的残基的胶乳聚合物颗粒, 其中胶乳聚合物颗粒的粒度低于 1000 nm ;

(b) 表面活性剂; 以及

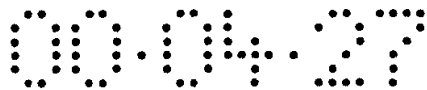


(c) 包含二醇组分的连续液相，其中二醇组分占胶乳二醇组合物的 60~100 wt%；从而形成缩聚物/胶乳基质。

118. 包含权利要求 95 的聚合物共混物的冲击改性聚酯。

119. 包含权利要求 95 的聚合物共混物的羟基官能聚酯涂料树脂。

5 120. 权利要求 66 的方法，其中缩合反应介质还包含二醇组分。



说明书

改性缩聚物

5

相关申请

本发明要求 1997-08-28 提交的美国临时申请序列号 60/057,714 和 1997-08-28 提交的美国临时申请序列号 60/058,008 的优先权, 在此将 60/057,714 和 60/058,008 这 2 篇申请的全部内容并入本文作为参考。

发明领域

10

本发明涉及二醇胶乳组合物及制备此种二醇胶乳组合物的方法。该二醇胶乳组合物优选以二醇作为连续相的主要成分来制备。

本发明还涉及缩聚物以及制备该缩聚物的方法。该缩聚物是采用优选包含二醇组分的聚合物胶体体系制备的。在优选的实施方案中, 聚合物胶体体系是该二醇胶乳组合物。按照本发明方法制备的缩聚物

15

是多相物料。

发明背景

20

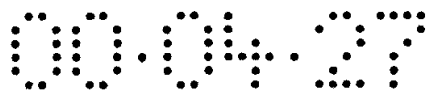
谈到本发明的第 1 主要实施方案, 胶乳聚合物, 因其给料系统具有的独特特征, 而被应用于各种各样的产品中。胶乳聚合物, 因其本性所决定, 具有低于其溶液对应物的粘度。这种较低的粘度使其在使用中能够以较高的聚合物浓度给料, 而不会遇到与高粘度流体相联系的这样或那样的问题。胶乳聚合物的独特粘度行为来源于该体系的多相性。胶乳聚合物是分散在而不是溶解在低粘度连续介质中这一事实, 减弱了胶乳聚合物对介质粘度的影响。因此, 胶乳的连续相或溶剂是影响体系粘度的主要组分。

25

就典型而言, 大多数商用胶乳的连续相是水。这样做的好处是, 水具有的毒性小而且不可燃。当以连续相作为聚合物的给料体系时, 水是一种好的选择。然而, 在某些场合, 水可能对基材有害, 或者必然会改变胶乳的干燥特性。

30

在连续相中可以使用除水以外的溶剂。例如, 已知可加入少量二醇溶剂。JP 04335002 公开了加入醇作为防冻剂来生产低温乙烯基酯乳液。所公开的二醇溶剂的用量低于 50 wt%。JP 63186703 公开了加入固体组分的最高 10 wt% 的成膜剂和增塑剂, 来影响成品乳液的成膜性



质。JP 06184217 公开了在氯乙烯悬浮聚合中加入多元醇及水溶性无机盐，生产具有优良粉末流动性的氯乙烯聚合物。EP 255137 公开了使用 100/0 ~ 50/50 水/醇含量比的水溶性醇，以生产高聚合度聚乙烯酯。

5 US 3,779,969 描述了占乳液的 10 ~ 50 wt% 的丙二醇或二甘醇的应用。加入乙二醇的目的在于改善乳液的润湿性。

US 4,458,050 描述了在二醇增链剂中制造聚合物分散体的方法。该专利涉及制备聚氨酯用的低粘度聚合物的生产。该 '050 专利未公开使得胶乳在二醇溶剂中达到稳定的组成。该专利还公开了采用大量聚合物稳定剂制备该分散聚合物。

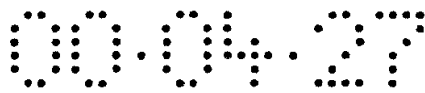
10 JP 60040182 和 JP 64001786 公开了防水-防油织物处理用的组合物。该组合物旨在在二醇溶剂混合物中制备含氟聚合物乳液。此种含氟聚合物不是本发明的目的。

US 4,810,763 公开在有机介质中进行悬浮聚合以制备压敏粘合剂。该 '763 专利中所描述的组合物具体的目的在于生产大颗粒分散体。该 15 专利未公开能生成粒度低于 1000 nm 的粒度胶乳的组合物。该专利也未公开乳液聚合。

US 4,885,350 及 US 5,061,766 公开乙烯基单体在亲水有机液体中的分散聚合。为生产分散聚合物，建议使用大量聚合物分散稳定剂。

20 截止本发明之前，尚不知有人在胶乳聚合物的连续相中使用过占连续相的 40%，更优选 60 wt% 或更高的二醇。如此水平的二醇用量可赋予胶乳组合物某些优点，例如与特定基材之间相容性的改善，胶乳干燥特性的改善，或者可用于本发明第 2 主要实施方案中（缩聚物/第 1 聚合物基质的制备）。

25 关于本发明第 2 主要实施方案，已知可通过缩聚物与另一种聚合物在挤出机中进行共混来达到该缩聚物改性的目的。例如，为改善聚酯的冲击性能，通常在双螺杆挤出机中将低玻璃化转变温度 (T_g) 的弹性体加入到聚酯中。日本 Kokai JP 02155944 描述了一种模塑件的混配料，包含饱和聚酯与苯乙烯聚合物的物理共混物，该苯乙烯聚合物含有 1 ~ 100 phr（每百份树脂的份数）甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝的烯 30 炔聚合物的缩水甘油基酰氨基接枝烯炔聚合物。日本 Kokai JP 02016145、JP 02024346、JP 01123854、JP 01153249 及 JP 01163254 全都公开的是，芳族聚酯与通过接枝乳液共聚制备的树脂之间的共混。



分散相的尺寸是获得优良性质的关键。这是一种能量密集型过程，有时会导致聚合物物理性能的下降，特别是分子量，而且它还要求共混步骤，而这将需要使用较多的资源和较多的时间。

5 美国专利 5,652,306、4,180,494 及 5,409,967 公开了用于改善芳族聚酯耐冲击性的组合物，涉及丙烯酸或聚丁二烯/丙烯酸橡胶粉末与聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 的共混。丙烯酸橡胶颗粒是通过典型的芯/壳乳液聚合，然后对胶乳实施喷雾干燥予以回收而制成的。回收该胶乳的程序概述于美国专利 3,895,703 中。

10 弹性体与塑料的挤出共混，劳动强度大而且费时。一般以聚丁二烯或聚(丙烯酸丁酯)作为低玻璃化转变温度聚合物，来实现对聚酯的耐冲击改性。这类低 Tg 弹性体难以操作，故要求使用第 2 单体，典型的是以聚(甲基丙烯酸甲酯)作为“壳”将低 Tg 聚合物的“芯”包裹起来以便使低 Tg 聚合物能够操作。芯-壳聚合物经过分离、干燥，然后在挤出机中加入到聚酯中。

15 目前需要一种以较为经济的方式生产聚合物共混物的方法。倘若能够在同一种方法中既可使用芯-壳与非芯-壳类聚合物二者又可使用二者之一来生产聚合物共混物，那也将是合意的。此种需要已由本发明解决，本发明可采用聚合反应器获得此种共混物，其中缩聚物的物理性能得以保持或改善。

20 发明概述

本发明第 1 主要方面涉及一种二醇胶乳组合物，包含：

(a) 含烯键不饱和单体的残基的胶乳聚合物颗粒，其中胶乳聚合物颗粒的粒度低于 1000 nm；

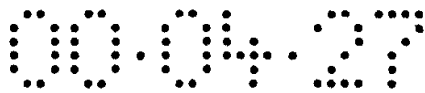
(b) 表面活性剂；以及

25 (c) 包含二醇组分的连续液相，其中二醇组分占连续相的 60~100 wt%。

本发明第 2 主要方面涉及一种制备缩聚物/第 1 聚合物基质的方法，包括下列步骤：

30 (a) 制备聚合物胶体体系，它包含分散在连续液相中的第 1 聚合物；以及

(b) 将聚合物胶体体系引入到缩合反应介质中，可在缩合反应之前或期间实施，其中缩合反应介质包含 (1) 二酸、二异氰酸酯、碳酸



二烷基酯、碳酸二芳基酯、二卤碳酸酯 (dihalo carbonate) 或上述的混合物;

其中连续液相、缩合反应介质或二者包含二醇组分, 于是便形成“缩聚物/第 1 聚合物基质”。

5

发明详述

本发明通过参考下面的本发明优选实施方案详述以及其中包括的实施例, 将变得更容易理解。

在公开和描述本发明的物质组合物及方法之前要指出的是, 本发明不限于这些具体合成方法或具体配方, 因为这些自然都可以变化。
10 还应指出, 本文中所使用的术语仅用于具体实施方案描述的目的, 不拟起限定作用。

在本文及随后的权利要求中将用到许多术语, 限定它们将具有下述的含义:

单数形式“a”及“an”和“the”涵盖讨论对象的复数, 除非上下文中另外明确指出。
15

“任选的”或“任选地”是指, 后面所描述的事件或情况可以或可以不发生, 并指, 所描述的内容包括所述事件或情况发生的事例, 及其不发生的事例。

“胶乳”在本文中规定为一种聚合物颗粒在连续相中的分散体, 该聚合物颗粒优选的粒度在 10~1000 nm 的范围。聚合物颗粒是通过乳液聚合制备的。“胶乳颗粒”在本文中被规定为分散在连续相中的此种聚合物颗粒。
20

“二醇”是二元醇或二羟基醇的同义语。“多元醇”是含 3 个或更多个羟基基团的多羟基醇。

在本申请的通篇中, 凡是提到出版物时, 该出版物的全部公开内容均并入本文作为参考, 以便更全面地说明与本发明相关的当前最新技术。
25

本发明第 1 主要方面涉及一种二醇胶乳组合物, 包含:

(a) 含烯键不饱和单体的残基的胶乳聚合物颗粒, 其中胶乳聚合物颗粒的粒度低于 1000 nm;
30

(b) 表面活性剂; 以及

(c) 包含二醇组分的连续液相, 其中二醇组分占连续相的 60~100



wt%。

本发明第 2 主要方面涉及一种制备缩聚物/第 1 聚合物基质的方法，包括下列步骤：

5 (a) 制备聚合物胶体体系，它包含分散在连续液相中的第 1 聚合物；以及

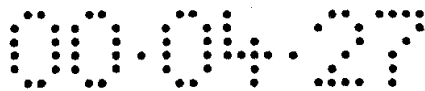
(b) 将聚合物胶体体系引入到缩合反应介质中，可在缩合反应之前或期间实施，其中缩合反应介质包含 (1) 二酸、二异氰酸酯、碳酸二烷基酯、碳酸二芳基酯、二卤碳酸酯或上述的混合物；

10 其中连续液相、缩合反应介质或二者包含二醇组分，于是便形成缩聚物/第 1 聚合物基质。

本发明第 1 主要方面涉及一种二醇胶乳组合物以及制备此种二醇胶乳组合物的方法，其中该二醇胶乳组合物包含由烯键不饱和单体在自由基引发剂、合适表面活性剂及不溶解该聚合物的二醇连续相的存在下
15 进行聚合而衍生的胶乳聚合物。该二醇胶乳组合物是通过乳液聚合制备的，其中乳液的连续相包含二醇组分或者 1 种或多种二醇与其他 (共) 溶剂的组合。

本发明第 2 主要方面涉及在缩聚反应中引入聚合物胶体体系，该体系优选包含二醇组分作为共反应物。该二醇组分可作为缩聚反应中的共反应物，以制备聚酯、聚碳酸酯、聚氨酯，或者用于任何其他使用
20 二醇的缩聚反应。

更具体地说，本发明第 2 主要方面包括，通过在含二醇的缩聚反应中引入聚合物胶体体系，在该缩聚反应期间俘获聚合物颗粒的方法及组合物。在本发明的一种实施方案中，聚合物胶体体系是本发明第 1 方面的二醇胶乳组合物，其中含有二醇组分的连续相是缩聚反应的二
25 醇源。在另一实施方案中，聚合物胶体体系包含以水为基础连续相。以水为基础连续相可以或可以不含二醇组分。在另一实施方案中，聚合物胶体体系包含主要为二醇的连续相。如果使该聚合物胶体体系恰当地稳定化，则该聚合物胶体体系将保持其完整性并维持在所获缩聚物基质中的分散相。视聚合物颗粒的性质而定，缩聚物的物理特性
30 可得到改善。本发明包括用于生产聚合物的组合物及方法，其中在第 2 聚合物，即缩聚物，的聚合期间，引入第 1 聚合物，即构成聚合物胶体体系的聚合物。



于是，所获得的缩聚物包含构成聚合物胶体体系的聚合物颗粒，其中该聚合物颗粒又优选分散在该固态缩聚物连续相中。这就提供了一种物理性能改善的聚合物共混物。例如，倘若二醇胶乳聚合物是低 Tg 橡胶，而缩聚物是聚酯如聚（对苯二甲酸乙二醇酯）（PET），所获得的缩聚物共混物便可具有改善的耐冲击。而且，这样做就避免了对如同先有技术那样为获得低 Tg 橡胶而使用芯-壳体系的需要。

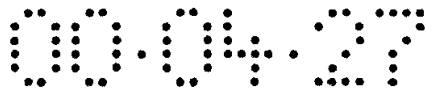
I. 二醇胶乳组合物

上面已经提到，本发明第 1 主要方面涉及通过乳液聚合制备二醇胶乳组合物，其中连续相包含二醇组分。该二醇胶乳组合物可用于各种各样的目的，包括但不限于，油墨组合物、颜料母料、涂料，以及作为缩聚反应中的反应物。二醇胶乳组合物包含胶乳聚合物及连续相，该连续相包含二醇组分。

可用于二醇胶乳组合物的连续相的二醇组分包括但不限于，任何含约 2~约 10 个碳原子的脂族或环脂族二醇及其混合物。优选的二醇包括乙二醇、1,3-三亚甲基二醇、1,2-丙二醇、三丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、新戊二醇、顺-或反-环己烷二甲醇、顺-或反-2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、二甘醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-戊二醇或其混合物；更优选的二醇包括乙二醇、1,2-丙二醇、三丙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇、新戊二醇、顺-及反-环己烷二甲醇及其混合物；进一步优选的二醇包括新戊二醇、乙二醇、顺-或反-环己烷二甲醇、1,4-丁二醇或其混合物。

除了二醇组分之外，连续相还可包含 1 种或多种多元醇组分。可用于连续相的典型多元醇组分包括但不限于，甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、1,2,6-己三醇、山梨糖醇、1,1,4,4-四（羟甲基）环己烷、三（2-羟乙基）异氰脲酸酯、二季戊四醇及其混合物。除了低分子量多元醇之外，还可使用较高分子量的多元醇（MW 400~3000），优选由含 2~3 个碳原子的烯化氧如环氧乙烷或环氧丙烷与含 3~6 个碳原子的多元醇引发剂如甘油之类的缩合衍生的三醇。

连续相还可包含共溶剂。这类共溶剂包括但不限于，水、甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇及其混合物。共溶剂的用量，以连续相总重量为基准计，小于 60 wt%，更优选小于 40 wt%。



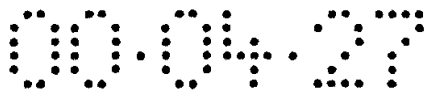
本文通篇使用的“连续相总重量”包括二醇组分、多元醇组分及共溶剂的重量。任何表面活性剂的重量均不包括在连续相总重量之内。

在一种实施方案中，二醇组分存在的量，以连续相总重量为基准计，在 60~100 wt%，优选为连续相总重量的 65~100 wt%，更优选连续相总重量的 75~100 总量%，还更优选连续相总重量的 90~100 wt%，进一步优选连续相总重量的 100 wt%。在另一种实施方案中，含二醇相基本由二醇组分构成。

在一种替代的实施方案中，二醇组分存在的量，以连续相总重量为基准计，在 40~100 wt%，优选为连续相总重量的 50~100 wt%，更优选连续相总重量的 65~100 wt%，进一步优选连续相总重量的 90~100 wt%。在另一种实施方案中，连续相基本由二醇组分构成。该连续相总重量包括二醇组分、多元醇组分及共溶剂的重量。任何表面活性剂的重量均不包括在连续相总重量之内。在该实施方案中，二醇组分基本由三丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、环己烷二甲醇或其混合物组成。

本发明的二醇胶乳组合物是通过乳液聚合制备的。反应中的固体含量优选在 5~60 wt%，但更优选在 20~50 wt%。二醇胶乳组合物的胶乳聚合物颗粒的粒度优选低于 1000 nm；更优选在 20~700 nm，进一步优选 60~250 nm 的范围。反应温度优选在 0~190℃，更优选 60~90℃ 的范围。

优选在二醇胶乳组合物的制备中使用表面活性剂。用于乳液聚合中的表面活性剂的种类和用量取决于单体的组合及聚合反应条件。在乳液聚合中使用的典型表面活性剂是阴离子、阳离子或非离子表面活性剂。可用于本发明中的阴离子表面活性剂包括诸如烷基、芳基或烷基芳基磺酸的、硫酸的或磷酸的碱金属或铵盐之类的表面活性剂及其混合物。合适的非离子表面活性剂包括但不限于，烷基及烷基芳基聚二醇醚，如月桂醇、油醇及十八烷醇的乙氧基化产物；烷基酚二醇醚，包括但不限于辛基或壬基酚的乙氧基化产物。合适的表面活性剂可见诸于 McCutcheon 的卷 I: 《乳化剂及洗涤剂》1996，北美版，MC 出版公司，Glen Rock, NJ, 1996。表面活性剂在聚合中可以或者可以不具有反应性。在一种实施方案中，有用的表面活性剂是壬基酚及链烷醇乙氧基化物的硫酸盐/磺酸盐。优选的表面活性剂包括但不限于，可聚合或



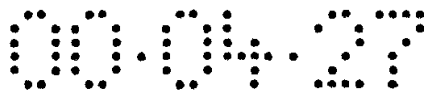
不可聚合的烷基乙氧基化硫酸盐、烷基酚乙氧基化硫酸盐、烷基乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物或其混合物。

5 二醇胶乳组合物的胶乳聚合物可采用任何技术上已知的传统方法制备。可用来制备胶乳聚合物的单体可概括地表征为烯键不饱和单体。它们包括但不限于，非酸乙烯基单体、酸类乙烯基单体和/或其混合物。本发明的胶乳聚合物可以是非酸乙烯基单体与酸单体的共聚物、其混合物或其衍生物。本发明的胶乳聚合物还可为烯键不饱和单体的均聚物。

10 适合用于制备胶乳聚合物的非酸乙烯基单体包括但不限于，乙酰乙氧基乙基的甲基丙烯酸酯、乙酰乙氧基乙基的丙烯酸酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸乙基己基酯、甲基丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、异戊二烯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸辛酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、
15 三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酰碳化二亚胺、 $C_1 \sim C_{18}$ 烷基的巴豆酸酯、马来酸二正丁酯、 α -或 β -乙烯基萘、马来酸二辛酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、马来酸二烯丙基酯、丙二酸二烯丙基酯、甲基丙烯酸甲氧基丁烯基酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸羟丁烯基酯、(甲基)丙烯酸羟乙基酯、(甲基)丙烯酸羟丙基酯、丙烯腈、氯乙烯、偏二氯乙烯、醋酸乙烯、乙烯基 1,2-亚乙基的碳酸酯、环氧丁烯、3,4-二羟基丁烯、(甲基)丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、丁基丙烯酰胺、乙基丙烯酰胺、丁二烯、乙烯基酯单体、(甲基)丙烯酸乙烯基酯、(甲基)丙烯酸异丙烯酯、(甲基)丙烯酸环脂族环氧化物、乙基甲酰胺、4-
25 乙氧基-1,3-二氧戊环-2-酮、2,2-二甲基-4-乙氧基-1,3-二氧戊环及 3,4-二乙氧基-1-丁烯或其混合物。合适的单体描述在“*The Brandon Associates*”第 2 版，1992 Merrimack, 新罕布什尔，以及《*聚合物与单体*》1996~1997 目录，Polyscience 公司，沃灵顿，宾夕法尼亚，美国。

30 可用于制备胶乳聚合物的酸乙烯基单体包括但不限于，丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸及己二酸单乙烯基酯。

优选用于制备胶乳聚合物/(共)聚合物的单体是烯键不饱和单体，



包括但不限于，丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基酯、苯乙烯、苯乙烯衍生物、氯乙烯、偏二氯乙烯、丙烯腈、异戊二烯及丁二烯。在更优选的实施方案中，胶乳聚合物包括下列单体的（共）聚合物：丙烯酸 2-乙基己基酯、苯乙烯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯及异戊二烯。

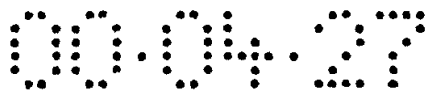
在优选的实施方案中，胶乳聚合物的分子量，按凝胶渗透色谱法（GPC）测定的重均分子量（Mw），为 1,000 ~ 1,000,000，更优选该重均分子量在 5000 ~ 250,000。在一种实施方案中，胶乳聚合物的玻璃化转变温度（Tg）等于约 170°C。

10 本发明的二醇胶乳组合物可表征为在含二醇组分连续相中稳定化的胶乳。稳定的胶乳，就本发明的目的而言其定义是，所含颗粒为胶态稳定的胶乳，即，胶乳颗粒在经过长时间，例如 24 h，优选 48 h，更优选 1 周之后，仍旧保持分散在连续相中。

15 胶乳聚合物颗粒一般为球形。胶乳聚合物可以是芯壳聚合物或非芯壳聚合物。可通过分阶段添加单体来制备芯/壳式聚合物。例如，在整个反应期间聚合单体进料的组成可按照突然的方式改变，从而生成截然不同的芯与壳的聚合物部分。芯/壳聚合物颗粒也可制成多叶形、花生壳、橡子形、复盆子形。在此种颗粒中，芯部分可占到所述颗粒总重量的约 20 ~ 约 80 wt%，而壳部分可占到颗粒总重量的约 80 ~ 约 20 wt%。

20 在一种实施方案中，在乳液聚合中使用链转移剂。典型的链转移剂是技术上已知的那些。可用于制备二醇胶乳组合物的乳液聚合反应中的链转移剂包括但不限于，丁硫醇、十二烷硫醇、巯基丙酸、3-巯基丙酸 2-乙基己基酯、3-巯基丙酸正丁酯、辛硫醇、异癸硫醇、十八烷硫醇、巯基乙酸酯、巯基丙酸烯丙基酯、巯基乙酸烯丙基酯、巯基丙酸巴豆酯、巯基乙酸巴豆酯，以及公开和描述在美国专利 5,247,040 中的那些反应链转移剂，在此将其并入本文作为参考。优选的是，链转移剂选自硫醇及各种卤代烷，包括但不限于，四氯化碳；更优选的链转移剂是 3-巯基丙酸 2-乙基己基酯。链转移剂的加入量为 0 ~ 2 份每百份单体（phm），更优选 0 ~ 0.5 phm。

30 本发明胶乳聚合物可以是未交联或交联的。当交联时，合适的交联剂包括多官能不饱和化合物，包括但不限于，二乙烯基苯、甲基丙



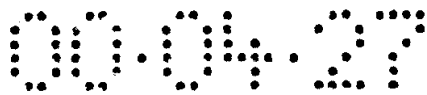
烯酸烯丙基酯、丙烯酸烯丙基酯、多官能丙烯酸酯及其混合物。合适的多官能丙烯酸酯包括但不限于，乙二醇的二甲基丙烯酸酯、乙二醇的二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷的三甲基丙烯酸酯、季戊四醇的四丙烯酸酯，及其混合物。可控制交联单体在乳液聚合中的用量，以便在 20~100% 的范围改变胶乳的凝胶分数。“凝胶分数”是不溶于良溶剂中的数量。

5 胶乳颗粒可通过结合进带有侧链官能团的单体而转变为官能的。可结合到胶乳颗粒中的官能团包括但不限于，环氧基团、乙酰乙酸基基团、碳酸酯基团、羟基基团、胺基团、异氰酸酯基团、酰胺基团及其混合物。这些官能团可由各种不同单体衍生，这些单体包括但不限于，10 甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙酰乙酸基乙基的甲基丙烯酸酯、乙烯基亚乙基碳酸酯、甲基丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸叔丁氧乙基酯、甲基丙烯酰二甲基胺、间异丙烯基- α,α -二甲基苄基异氰酸酯、丙烯酰胺及 N-羟甲基丙烯酰胺。官能团的添加使得该聚合物能够在胶乳合成15 之后进一步起反应。该官能性可用于提供潜在的交联能力或者利用它与缩聚物进行反应，正如下面节 II 中将讨论的。

在乳液聚合中可使用引发剂以便生成二醇胶乳组合物，引发剂包括但不限于，过硫酸盐、水或二醇可溶的有机过氧化物以及偶氮型引发剂。优选的引发剂包括但不限于，过氧化氢、过二硫酸钾或铵、过20 氧化二苯甲酰、过氧化月桂酰 (lauryl)、过氧二叔丁基、2,2'-偶氮二异丁腈、叔丁基过氧化氢、过氧苯甲酰及其混合物。氧化还原引发体系如叔丁基过氧化氢与异抗坏血酸的铁催化反应也是有用的。优选的是，不使用能产生强酸副产物的引发剂。这样可避免溶剂的二醇组分与该酸之间可能发生的副反应。引发剂的加入量可在 0.1~2 phm，更25 优选 0.3~0.8 phm。

还原剂也可用于该乳液聚合中。合适的还原剂是那些能加速聚合反应的，例如包括连二亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、甲醛合次硫酸氢钠、抗坏血酸、异抗坏血酸及其混合物。如果在乳液聚合中引入还原剂的话，其优选的加入量为 0.1~2 phm，更优选 0.3~0.8 phm。优选将还原30 剂在一段时间内加入到反应器中。

缓冲剂也可在含二醇的乳液聚合中使用，以控制反应的 pH。合适的缓冲剂包括但不限于，碳酸-及碳酸氢铵或钠盐。优选在采用包括但



不限于过硫酸盐的产生酸的引发剂的情况下加入缓冲剂。

聚合催化剂也可在乳液聚合中使用。聚合催化剂是那些能加速聚合反应并能与上述还原剂配合，促进聚合引发剂在反应条件下分解的化合物。合适的催化剂包括但不限于，过渡金属化合物，例如硫酸亚铁七水合物、氯化亚铁、硫酸铜、氯化铜、乙酸钴、硫酸钴及其混合物。

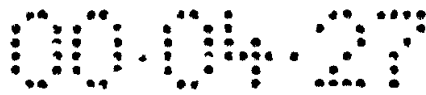
二醇胶乳组合物的制备包括，首先配制包含单体、引发剂、表面活性剂及连续相的乳液或溶液。在一种实施方案中，连续相包含 60~100 wt% 的二醇组分。随后，加热该混合物，从而使单体聚合并生成胶乳聚合物。在典型情况下，单体在一段时间内加入到反应器中，和也将单独的引发剂进料在一段时间内加入到反应器中。

二醇胶乳组合物可包含稳定剂，但不要求必须存在稳定剂。适合用于二醇胶乳组合物的稳定剂包括但不限于，阴离子稳定剂、非离子悬浮稳定剂、两性悬浮稳定剂或其混合物。悬浮稳定剂必须能溶解在连续相中但基本上不溶于单体。如果存在的话，悬浮稳定剂的含量为单体重量的 3~15 wt%；优选为单体重量的 7~8 wt%。

随着二醇在连续相中的浓度接近 100%，二醇胶乳组合物对疏水表面的润湿性将逐渐改善，且此时二醇胶乳组合物的挥发性变小。二醇胶乳组合物挥发性的降低，如下面节 II 中所公开的那样，当二醇胶乳组合物用于缩合反应时尤其有利。

本发明制备的聚合物可用于热塑性工程树脂、弹性体、薄膜、片材及容器塑料。本发明二醇胶乳组合物可用于各种各样的涂料组合物，例如建筑涂料、维修涂料、工业涂料、汽车涂料、纺织涂料、油墨、粘合剂及用于纸、木材及塑料的涂料。因此，本发明还涉及含本发明二醇胶乳组合物的此类涂料组合物。本发明的二醇胶乳组合物，可按照与已知聚合物胶乳一样的方式，混合到这些涂料组合物中，并可与此类组合物的传统成分和/或添加剂配合使用。这些涂料可以是透明或颜料着色的。

一经配制，含本发明二醇胶乳组合物的涂料组合物随后可涂布到各种各样表面、基材或制品上，例如纸、塑料、钢、铝、木材、石膏板或镀锌板（打底或不打底）。待涂布表面、基材或制品的类型通常决定了应使用的涂料组合物类型。该涂料组合物可采用技术上已知的



方式施涂。例如，涂料组合物可采用喷涂或采用一般涂布方法施涂到基材上。通常，涂层可通过加热实现干燥，但优选令其风干。

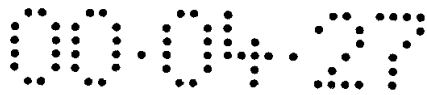
该涂料组合物包含本发明的二醇胶乳组合物，且还可包含水、溶剂、颜料（有机或无机）和/或其他技术上已知的添加剂或填料。这类
5 添加剂或填料包括但不限于，流平、流变及流动控制剂，例如硅氧烷、碳氟化合物、氨基或纤维素、增量剂、活性聚结助剂如美国专利 5,349,026 中所描述的那些、消光剂、颜料润湿剂及分散剂，乃至表面活性剂、紫外吸收剂、紫外线稳定剂、着色颜料、增量剂、消泡剂及抑泡剂、
10 抗沉降剂、防流挂及增稠剂、防结皮剂、防浮色及防发花剂、杀菌剂及防霉剂、缓蚀剂、增稠剂、增塑剂、活性增塑剂、固化剂或聚结剂。此类添加剂的具体例子可见诸于《原料索引》，全国油漆及涂料协会出版，1500 Rhode Island Avenue, NW, 华盛顿特区，DC 20005，美国。

本发明的二醇胶乳组合物可单独使用，或者与其他传统聚合物配合使用。此类聚合物包括但不限于，聚酯如以对苯二甲酸酯为基础的
15 聚合物、聚酯酰胺、纤维素酯、醇酸树脂、聚氨酯、聚碳酸酯、环氧树脂、聚酰胺、丙烯酸类、乙烯基聚合物、苯乙烯-丁二烯聚合物、醋酸乙烯-乙烯共聚物及其混合物。

本发明的二醇胶乳组合物还可用作缩聚反应中的反应物。作为缩聚反应中的反应物，本发明的二醇胶乳组合物可用来，通过该胶乳二
20 醇与二酸、二异氰酸酯及二烷基-、二芳基-或二卤-碳酸酯起反应，对热塑性缩聚物实施改性。下面节 II 中，作为其实例之一，描述了该二醇胶乳组合物作为缩聚反应中的反应物的此种应用。另外，本发明还可作为一种方便的给料方法，将胶乳聚合物加入到热塑性缩聚物中。

II. 改性缩聚物基质

本发明第 2 主要方面涉及将一种聚合物胶体体系引入到制备缩聚物的反应中，从而生成包括被截留在缩聚物基质中的聚合物颗粒的产物。引入到该聚合反应中的聚合物胶体体系在本文中被定义为分散在连续相中的聚合物颗粒，该颗粒的粒度优选在 $0.020 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ 的范围。连续相可包含少量未反应单体、表面活性剂之类的成分。适合
25 用于此种聚合物胶体体系中的聚合物颗粒，在本文中被称为第 1 聚合物，包含由上述节 I 中联系到二醇胶乳组合物所描述的相同烯键不饱和单体构成的相同聚合物，并且能按照与用于节 I 的胶乳聚合物所公开的
30



相同方式进行官能化或交联。倘若实施官能化，优选的是，官能团包括能与二酸、二异氰酸酯、碳酸二芳基酯、碳酸二烷基酯、二卤碳酸酯或二醇组分起反应的基团。这些官能团包括但不限于环氧、酸、羟基、异氰酸酯、胺、酰胺及碳酸酯基团或其混合物。另外，第 1 聚合物可以是芯-壳或非芯-壳聚合物。

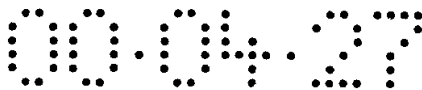
该聚合物胶体体系可采用各种各样的方法制备，包括但不限于，乳液、悬浮或分散聚合以及机械乳化。一般地，分散及悬浮聚合生成较大的粒度，典型的在 1~500 μm 范围；而乳液聚合则生成较小粒度的颗粒，典型的在 10~1000 nm。

在优选的实施方案中，第 1 聚合物是非芯-壳聚合物，且该聚合物胶体体系的第 1 聚合物包含 50~100%，优选 70~100%，更优选 80~100% 下列单体之一的残基：丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸丁酯、异戊二烯、苯乙烯、丁二烯或丙烯腈。

乳液、悬浮、分散及机械乳化聚合是制备聚合物胶体体系的已知技术。如果选用分散聚合来制备引入到缩聚反应中的聚合物胶体体系，则可采用类似于美国专利 4,885,350 及美国专利 5,061,766 中所描述的那些方法来制备粒度在 1 μm ~100 μm 范围的聚合物胶体体系。如果采用机械乳化，则可采用类似于美国专利 4,177,177、美国专利 5,358,981 及美国专利 5,612,407 中所描述的那些方法。

作为准备引入到缩合反应中去的前体而制备的不论乳液、悬浮、分散抑或机械乳化聚合的聚合物胶体体系，溶剂或连续相均可以是以水或二醇为基础的。然而优选的是，连续相以二醇为基础，这样，聚合物胶体体系的连续相中的二醇便可参与到缩聚反应中。在特别优选的实施方案中，聚合物胶体体系是在上面节 I 中所描述的二醇胶乳组合物。而且，每一种聚合物胶体体系的连续相均可基本由或者由水或二醇构成；或者包含任意比例的这二者。

在包含以二醇为基础连续相的聚合物胶体体系中，连续相中的二醇能与构成形成缩聚物的反应介质的二酸、二异氰酸酯、二烷基-或二芳基-或二卤-碳酸酯或其混合物发生“共反应”。在该实施方案中，二醇组分优选占到连续相的 25~100 wt%；优选占连续相的 50~100 wt%；更优选占连续相的 70~100 wt%；进一步优选占连续相的 90~100 wt%。在优选的实施方案中，连续相基本由二醇组分构成。适合用于聚



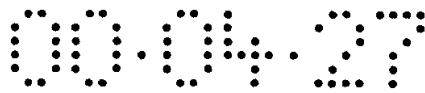
合物胶体体系的以乙二醇为基础的连续相的二醇组分，包括但不限于节I中所描述的二醇组分。

二醇组分可存在于连续相中、缩合反应介质中或二者中。存在于原来反应介质中的二醇浓度的调节，应连同聚合物胶体体系中的二醇浓度一并考虑。聚合物胶体体系可在聚合反应的各种不同阶段引入到缩聚反应中。例如在聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)聚合中，将对苯二甲酸二甲酯(DMT)、乙二醇(EG)及催化剂金属加入到烧瓶中并进行聚合。胶乳的加入时间可以是 1)“预先”，即，一开始就随同其他材料一起加入，2)在其他原料已经熔融并形成均相溶液之后，3)在 DMT 与 EG 已发生了第 1 阶段的反应并放出甲醇之后，4)在马上就要关掉氮气并施加真空时，5)有时在最终“缩聚阶段”或者居间的任何时刻，即酯交换期间。最终共混物受胶乳加入缩聚物中的时间的影
10 响。虽不希望囿于任何机理，但笔者认为，缩聚物基质中的乳液聚合物的粒度和形状能受到该加入时间的影响。同样，乳液聚合物与缩
15 聚物之间的特定化学相互作用也受到加入时间的影响，而且它们因而也影响到最终共混物性质。

本发明方法不要求分离出聚合物胶体体系中的聚合物。因此，本发明避免了制备芯-壳聚合物的需要或从乳液中分离出聚合物的需要。再有，鉴于共混发生在缩聚物制备期间，故不需要聚合物/聚合物
20 后共混这样一个能量密集、高成本且常常导致缩聚物分子量降低的步骤。

在优选的实施方案中，引入了本发明聚合物胶体体系的反应介质生成聚酯。术语“聚酯”在本文中是指任何属于该共混物的聚酯部分范围中的聚酯单元类型，包括但不限于，均聚聚酯及共聚聚酯(2种或
25 更多种单体单元酸和/或二醇的残基)。本发明的聚酯包含酸残基和二醇残基。本发明聚酯的酸残基总共为 100 mol%，且本发明聚酯的二醇残基总共为 100 mol%。要知道，这些酸对应的衍生物，特别是酸酐、酯及酰氯的使用，一律涵盖在本申请通篇提到的术语“酸残基”中。除了酸残基和二醇残基之外，该聚酯还可包含其他改性残基。这些改
30 性残基包括但不限于二胺，这时将生成聚酯/酰胺。

该聚酯优选包含二羧酸或酯的残基，包括但不限于，芳族二羧酸或酯残基，优选具有 8-14 个碳原子；脂族二羧酸或酯残基，优选具



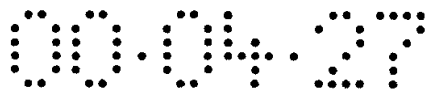
有 4~12 个碳原子；或者环脂族二羧酸或酯残基，优选具有 8~12 个碳原子。构成聚酯的酸部分的酸或酯残基包括下列物质的残基：邻苯二甲酸；对苯二甲酸；萘二羧酸；间苯二甲酸；环己烷二乙酸；二苯基-4,4'-二羧酸；琥珀酸；戊二酸；己二酸；富马酸；壬二酸；间苯二酚二乙酸 (resorcinoldiacetic acid)；didiolic acid (二羟基酸)；4,4'-氧联双(苯甲酸)；二苯基二羧酸；1,12-十二烷二羧酸；4,4'-磺酰二苯甲酸；4,4'-甲基二苯甲酸；反 4,4'-均二苯代乙烯二羧酸；1,2-、1,3-及 1,4-环己烷二羧酸；及其混合物。该聚酯可由上述二羧酸中的 1 种或多种制备。

10 用于制备该聚酯的优选二羧酸或其衍生物的实例是对苯二甲酸或其酯及 2,6-萘二羧酸或其酯、琥珀酸、间苯二甲酸、戊二酸、己二酸或者它们的酯。其他萘二羧酸或其酯也可使用。这包括 1,2-、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-、1,8-、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、2,7-以及 2,8-萘二羧酸及其混合物。更为优选的是以 2,6-萘二羧酸作为改性酸。

15 聚酯的二醇组分包含优选自下列二醇的残基：环脂族二醇，优选具有 6~20 个碳原子；或脂族二醇，优选具有 2~20 个碳原子。此类二醇的例子包括乙二醇、二甘醇、三甘醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,3-丙二醇、1,10-癸二醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、3-甲基-2,4-戊二醇、2-甲基-1,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、1,3-己二醇、1,4-双(羟乙氧基)苯、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基环丁烷、2,2-双(3-羟乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟丙氧基苯基)丙烷及其混合物。二醇组分更优选选自乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、环己烷二甲醇、二甘醇及其混合物。这些二醇可用最高约 50 mol %，更优选最高约 20 mol % 本文所公开的任何其他二醇，进行改性。

25 优选的是，本发明聚酯基本为线型的。该聚酯可采用少量 1 种或多种支化剂进行改性。支化剂在本文中被定义为至少有 3 个能参与聚酯生成反应的官能团的分子，例如羟基、羧酸、羧酸酯、以磷为基础的酯(潜在的三官能)以及酸酐(二官能)。

30 可用于本发明聚酯制备的支化剂包括但不限于，甘油、季戊四醇、偏苯三酸酐、1,2,4,5-苯四酸二酐、酒石酸及其混合物。如果在缩合反应中使用支化剂，支化剂的优选用量范围，以聚酯总重量为基准计，



是 0.1 ~ 2.0 wt%，更优选约 0.2 ~ 1.0 wt%。

少量支化剂的加入不会显著损害聚酯的物理性能，然而却可提供附加的熔体强度，这对于薄膜挤出操作是非常有用的。在共聚聚酯中加入过多的支化剂将使得生成的共聚物物理性能恶化，例如降低其伸
5 长。

可加入包含 1 种或多种含离子单体的化学剂，以提高聚酯的熔融粘度。可用于本发明的含离子单体包括但不限于，硫间苯二甲酸 (sulfisophthalic acid) 的碱土金属盐或其衍生物。含离子单体的优选重量百分数为约 0.3 ~ 5.0 mol%，优选约 0.3 ~ 3.0 mol%。含离子单体
10 还可提高聚酯的熔融粘度但不显著降低薄膜的伸长。

本发明的均聚-或共聚聚酯优选通过二醇与二酸（或二酯或酐）在约 150°C ~ 约 300°C 的温度在缩聚催化剂存在下的反应来制备，催化剂包括但不限于，四氯化钛、四异丙醇钛、二乙酸锰、氧化锑、三乙酸锑、二乙酸二丁基锡、氯化锌或其混合物。催化剂的典型用量为反应
15 物总重量的 10 ~ 1000 ppm 之间。反应的最终阶段通常在高真空 (<10 mmHg) 条件下进行，以便生成高分子量聚酯。

本发明还涉及，如本文所述，通过包括下列步骤的方法制备的高分子量均聚或共聚聚酯的改性。

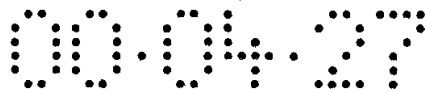
(I) 将本文所描述的二醇与二酸与催化剂体系混合，

20 (II) 在第 1 阶段中，在 190°C ~ 220°C，在或者略高于大气压压力下加热所述反应混合物，以及

(III) 在第 2 阶段中，加入以磷为基础的添加剂，在 220°C ~ 290°C 的温度、0.05 ~ 2.00 mmHg 的减压下加热反应混合物。

这些聚酯最好采用上述催化剂体系之一在以磷为基础的添加剂存在下制备。反应中催化剂的优选浓度为约 5 ~ 约 220 ppm，最优选的浓度为约 20 ~ 约 200 ppm。该反应最好按上面所描述的，分 2 个阶段实
25 施。

在本发明另一种实施方案中，聚碳酸酯可通过将聚合物胶体体系引入到反应介质中以实现改性。可改性的聚碳酸酯包括但不限于，通过二羟基酚与碳酸酯前体之间的反应制备的均聚物、共聚物及其混
30 合物。可用于生产碳酸酯的二羟基酚包括但不限于双酚 A、(2,2-双(4-羟基苯基)丙烷)、双(4-羟基苯基)甲烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯



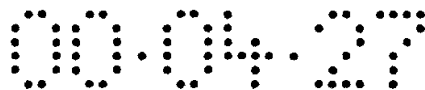
基)丙烷、4,4-双(4-羟苯基)庚烷、2,2-(3,5,3',5'-四氯-4,4'-二羟基二苯基)丙烷、2,2-(3,5,3',5'-四溴-4,4'-二羟基二苯基)丙烷、(3,3'-二氯-4,4'-二羟基二苯基)甲烷,及其混合物。可用于制备本发明聚碳酸酯的支化剂包括但不限于,甘油、季戊四醇、偏苯三酸酐、1,2,4,5-苯四酸二酐、酒石酸,及其混合物。如果在缩合反应中使用支化剂,支化剂的优选用量范围,以聚酯总重量为基准计,为0.1~2.0 wt%,更优选约0.2~1.0 wt%。

在本发明另一种实施方案中,通过引入聚合物胶体体系进行改性的热塑性缩聚物,可以包括聚氨酯。可改性的聚氨酯包含1种或多种二醇残基和一种或多种二异氰酸酯(di-isocyanate or di-isocyanates)的残基。聚氨酯的二醇残基是由包括但不限于下列的二醇衍生而来的:1,3-环丁二醇、1,3-环戊二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、2-环己烷-1,4-二醇、2-甲基-1,4-环己二醇、2-乙基-1,4-环己二醇、1,3-环庚二醇、1,4-环庚二醇、2-甲基-1,4-环庚二醇、4-甲基-1,3-环庚二醇、1,3-环辛二醇、1,4-环辛二醇、1,5-环辛二醇、5-甲基-1,4-环辛二醇、5-乙基-1,4-环辛二醇、5-丙基-1,4-环辛二醇、5-丁基-1,4-环辛二醇、5-己基-1,4-环辛二醇、5-庚基-1,4-环辛二醇、5-辛基-1,4-环辛二醇、4,4'-亚甲基双(环己醇)、4,4'-亚甲基双(2-甲基环己醇)、3,3'-亚甲基双(环己醇)、4,4'-亚乙基双(环己醇)、4,4'-亚丙基双(环己醇)、4,4'-亚丁基双(环己醇)、4,4'-异亚丙基双(环己醇)、4,4'-异亚丁基双(环己醇)、4,4'-二羟基二环己基、4,4'-羰基双(环己醇)、3,3'-羰基双(环己醇)、4,4'-磺酰双(环己醇)、4,4'-氧联双(环己醇),及其混合物。

本发明的聚氨酯可采用任何已知方法在溶剂存在或不存在下将多异氰酸酯、增链剂及任选地高分子量多元醇合在一起来制备。这包括手动或机械混合措施,包括流延、反应挤出、反应注塑及相关的方法。可用于本发明的典型制备方法公开在美国专利4,376,834及4,567,236中,在此并入本文作为参考,其公开内容涉及生成聚氨酯塑料的各种成分及制备程序。

反应物的混合可在室温,即20°C~25°C的温度实施。获得的混合物优选被加热到40°C~130°C的温度,更优选50°C~100°C;优选的是,反应物中的1种或多种在掺混之前先加热到上述温度范围。

催化剂可任选地被包括在用于制备聚氨酯的反应混合物中。任何

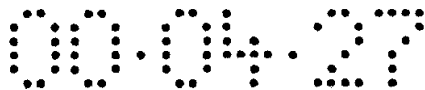


技术上传统地用来催化异氰酸酯与含活性氢化合物之间反应的催化剂均可用于此目的。合适的催化剂公开在美国专利 4,202,957, 栏 5, 行 45~67 中, 在此并入本文作为参考。催化剂的用量优选为反应物总重量的约 0.02~2.0 wt%。在一步法的特定实施方案中, 反应按连续方式采用
5 例如公开在美国专利 3,642,964 中的设备及程序进行。

本发明的聚氨酯既包括热塑性可注塑的, 也包括热固性的树脂。热塑性树脂的制备采用基本为双官能的多异氰酸酯与双官能的增链剂, 以及官能度优选不超过 4 的多元醇, 尽管在使用的重量比例位于低范围时可使用更高官能度的多元醇。本领域技术人员懂得, 该范围
10 将随着多元醇的性质、多元醇的分子量及多元醇的用量而有所变化。一般地, 多元醇分子量越高, 在不损失聚氨酯产物热塑性的前提下允许使用的官能度越高。

该二异氰酸酯残基可由包括但不限于源于下列的二异氰酸酯衍生的基团: 亚甲基双(苯基异氰酸酯), 包括 4,4'-异构体、2,4'-异构体
15 及其混合物, 间-及对-亚苯基二异氰酸酯、氯亚苯基二异氰酸酯、 α,α -二甲苯二异氰酸酯、2,4-及 2,6-甲苯二异氰酸酯及后 2 种异构体的混合物, 联甲苯胺二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯及诸如此类的, 环脂族二异氰酸酯, 如亚甲基双
20 (环己基异氰酸酯), 包括 4,4'-异构体、2,4'-异构体及其混合物以及它们的全部几何异构体, 包括反/反、顺/反、顺/顺及其混合物, 亚环己基二异氰酸酯(1,2-、1,3-或 1,4-)、1-甲基-2,5-亚环己基二异氰酸酯、1-甲基-2,4-亚环己基二异氰酸酯、1-甲基-2,6-环己基二异氰酸酯、4,4'-
25 异亚丙基双(环己基异氰酸酯)、4,4'-二异氰酸根合二环己基及其全部几何异构体及混合物。还包括亚甲基双(苯基异氰酸酯)的各种改性形式。后者是指那些经过处理从而使之在室温下保持为稳定液体的各种亚甲基双(苯基异氰酸酯)改性形式。此类产物包括经过与少量(最高约 0.2 当量每当量多异氰酸酯)脂族二醇或脂族二醇混合物起反应的那些, 例如描述于美国专利 3,394,164、3,644,457、3,883,571、4,031,026、
30 4,115,429、4,118,411 及 4,299,347 中的改性亚甲基双(苯基异氰酸酯)。

改性亚甲基双(苯基异氰酸酯)还包括下列的那些: 经过处理从而将少量比例的该二异氰酸酯转化为对应的碳化亚胺, 后者随后再与另外的二异氰酸酯相互作用生成充气-亚胺基团从而使产物成为在室



温下稳定的液体，例如描述在美国专利 3,384,653 中。任何上述多异氰酸酯的混合物，希望的话，也可使用。再有，在制备热固性的本发明聚氨酯的情况下，可在反应中使用的多异氰酸酯组分中引入少量（最高 30 wt%）多亚甲基多苯基多异氰酸酯。后者是包含约 20~90 wt% 亚甲基双（苯基异氰酸酯）的混合物，而混合物的其余部分则是官能度大于 2.0 的多亚甲基多苯基多异氰酸酯。此类多异氰酸酯及其制备方法在技术上是熟知的；例如参见美国专利 2,683,730、2,950,263、3,012,008 及 3,097,191。可用于制备本发明聚氨酯的支化剂包括但不限于，甘油、季戊四醇、偏苯三酸酐、1,2,4,5-苯四酸二酐、酒石酸及其混合物。如果在缩合反应中使用支化剂，优选支化剂的用量范围在聚酯总重量的 0.1~2.0 wt%，更优选约 0.2~1.0 wt%。

其他成分也可任选地加入到本发明组合物中以提高该缩聚物/胶乳聚合物基质的性能。例如，表面润滑剂、防套叠剂、稳定剂、抗氧剂、紫外线吸收剂、脱模剂、金属钝化剂、着色剂如黑色氧化铁及碳黑、成核剂、磷酸酯稳定剂、沸石、填料及其混合物之类，均可包括在其中。所有这些添加剂及其应用在技术上是熟知的。任何这些化合物只要不损害本发明达到其目的均可使用。

按本发明制备的缩聚物组合物的最终用途包括冲击性改善聚合物、弹性体，高阻隔薄膜及涂料、阻隔性改善的聚合物以及机械性能改善的聚合物，如拉伸强度的改善、断裂伸长的改善、耐天候老化的改善以及挠曲强度的改善。其他最终用途包括工程树脂、涂料、阻隔用容器及模塑塑料。另外，粉末涂料也可由按本发明生产的改性缩聚物来制备。按本发明生产的聚合物可用于热塑性工程树脂、弹性体、薄膜、片材及容器塑料。

在优选的实施方案中，制备了冲击性改善的聚酯，它包含由聚合物胶体体系得到的非芯-壳第 1 聚合物。在另一优选实施方案中，制备了羟官能化的聚酯涂料，它包含由聚合物胶体体系得到的非芯-壳第 1 聚合物。

在本发明的一种实施方案中，改性缩聚物包括但不限于冲击性改善的塑料，它是由包含非芯-壳聚合物第 1 聚合物的聚合物胶体体系及缩聚物制备的。该实施方案中的聚合物胶体具有小于 40°C 的 T_g，而缩聚物具有大于 40°C 的 T_g。该冲击性改善的塑料优选由这样的聚合物胶



体体系制备，它包含的第 1 聚合物包含下列化合物的残基：丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸丁酯、异戊二烯、丁二烯、丙烯酸月桂酯、丙烯腈、偏二氯乙烯或其混合物。

5 在本发明另一种实施方案中，改性缩聚物包括但不限于热塑性弹性体，由包含非芯-壳聚合物第 1 聚合物的聚合物胶体体系制备。该实施方案中的聚合物胶体具有大于 40°C 的 T_g；而缩聚物具有小于 40°C 的 T_g，且优选为基本非结晶的。该热塑性弹性体优选由这样的聚合物胶体体系制备，它包含的第 1 聚合物包含下列化合物的残基：氯乙烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、乙烯基萘、甲基丙烯酸异冰片酯或其混合物。

10 弹性体正在获得日益广泛的应用，特别是下述的热塑性弹性体(TPE 类)，它在使用温度下为弹性体，但可当作塑料在适当的温度下加工（例如，注塑、挤塑）。弹性体可按本发明方法制备。例如，无定形和低 T_g 的缩聚物可以是粘稠的流体，不能用作塑料或弹性体。该低 T_g 粘稠聚合物却可用来制造弹性体，其方法包括，加入一种聚合物胶体体系形式的第 2 聚合物，它起着物理交联剂的作用并作为粘稠聚合物链的结合点。于是将生成一种具有弹性体性能的相分离的聚合物共混物。

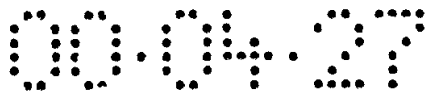
实施例

20 下面所给出的实施例旨在为本领域技术人员提供如何制备并评估本申请所要求的物质组合物及方法的全面披露和说明，不拟限制本发明人认定的其发明范围。关于各种数字（如数量、温度等）已力求精确，但某些错误及偏差仍在所难免。除非另行指出，份数按重量计，温度以°C为单位，否则在室温；压力则处于或接近大气压。

25 本文给出的结果所采用的材料及测试程序如下：

特性粘度 (Ih.V.) 是在 25°C 采用 0.50 g 样品在 100 mL 60/40 (重量) 苯酚/四氯乙烷中的溶液测定的。

30 分子量分布采用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定。溶液是通过将 4 mg 聚合物溶解在含有 10 体积% 甲苯作为流动速率标记的 30/70 (重量) 六氟异丙醇/二氯甲烷中配成的。体系采用一系列窄分子量分布聚苯乙烯标准物进行标定。分子量以绝对分子量数值给出，它是利用一组 PET 对聚苯乙烯关联的 Mark-Houwink 常数确定的。



热转变是采用差示扫描量热法 (DSC) 在杜邦仪器 2200 DSC 上测定的。结晶度百分数也是采用 DSC 测定的。DSC 采用 20°C/min 的扫描速率, 在样品加热到高于其熔融温度并迅速骤冷到其玻璃化转变温度以下之后进行的。

- 5 薄膜是由干燥的聚合物经压塑制备的。干燥是在 120°C 真空烘箱中 (20 mmHg) 过夜完成的。干燥聚合物的压塑过程如下: 在 Pasadena 液压公司的压机上, 在 2 个带有 15 密耳垫层的金属板之间和 $T_m + 30 \sim 50^\circ\text{C}$ 下压塑成 6 英寸 X 6 英寸的薄膜。逐渐加压, 在 2 min 内升至最终压力 15,000 柱塞力磅并保持 1 min。压塑后, 将薄膜迅速浸没在冰浴中
- 10 骤冷。采用仪器进行的薄膜冲击性试验是根据 ASTM 方法 D3763 “采用载荷及位移传感器测定塑料高速穿刺性能”进行的。测试在 23°C、Ceast Fractovic 试验机上进行。薄膜厚度范围在 0.33 ~ 0.38 mm。薄膜被置于内径 76 mm 的孔上, 同时, 薄膜受到直径 0.5 英寸、以 11.1 ft/s 的速度运动的重物的冲击。如果薄膜破碎或破裂为碎片, 则将其定为脆性
- 15 破坏; 而倘若在薄膜中产生一个孔, 则记录为韧性破坏。

透射电子显微镜术 (TEM)。在操作于 -105°C 的 Cryo-Ultramicrotome 上制备断面薄切片。薄切片被置于操作在 80 kV 的 Philips CM12 TEM 下观察。对比样为中性、未施加应变的。

20 光学显微镜法。在 -60°C 制备断面薄切片, 并采用 Zeiss 光学显微镜观察。

实例 1

- 向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入 300 g 乙二醇及 2.33 g Hitenol A-10, 这是一种可聚合、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸铵, DKS 国际公司制造。反应器内物料加热到 80°C 。在单独的 500
- 25 mL 烧瓶中, 制备由 118.75 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、6.25 g 三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯及 3.60 g Hitenol A-10 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 12.85 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后, 向反应器中加入 3.0 g 过硫酸钠在 15 g 水中的溶液。数分钟后, 观察到反应器由透明变为泛蓝的白色调, 表明有小颗粒生
- 30 成。在 39 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与单体加入反应器的同时, 向反应器中加入 1.50 g 过硫酸钠在 50 g 水中的溶液。全部单体加毕后, 反应在 80°C 再保持 1 h, 此刻, 使反应器冷却至室温。



获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。干燥后，在筛网上收集到 0.815 g 碎渣。采用 CEM 微波干燥器测定胶乳的固体含量，结果为含 28.1% 固体。用动态光散射法测定的有效直径为 181 nm。

5 实例 2

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入，300 g 乙二醇及 2.3 g Hitenol A-10。反应器内物料加热到 70℃。在单独的 500 mL 烧瓶中，制备由 118.75 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、6.25 g 三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯及 3.60 g Hitenol A-10 组成的单体/表面活性剂混合物。

10 向加热的反应器中加入 12.85 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后，向反应器中加入 3.0 g 偶氮二异戊酸在 15 g 乙二醇中的悬浮体。数分钟后，观察到反应器由透明变为泛蓝的白色调，表明有小颗粒生成。在 58 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。全部单体加毕后，反应在 70℃ 再保持 1.5 h，此刻，使反应器冷却至室

15 温。

获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。干燥后，在筛网上收集到 0.741 g 碎渣。采用 CEM 微波干燥器测定胶乳的固体含量，结果为含 27.6% 固体。用动态光散射法测定的有效直径为 122 nm。

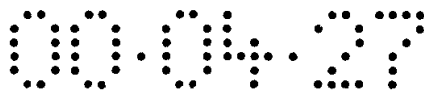
20 实例 3

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入，272 g 乙二醇、0.839 g 甲醛合次硫酸氢钠及 5.04 g Hitenol A-10。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中，制备由 132.81 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、6.99 g 三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯、35.66 g 乙二醇及 2.88

25 g Hitenol A-10 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 17.8 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后，向反应器中加入 0.777 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢在 15 g 乙二醇中的溶液。数分钟后，观察到反应器由透明变为泛蓝的白色调，表明有小颗粒生成。在 58 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。全部单体加毕

30 后，反应在 65℃ 再保持 0.5 h，此刻，使反应器冷却至室温。

获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。干燥后，在筛网上收集到 0.837 g 碎渣。采用 CEM 微波干燥器测定胶乳的固体含量，结果为含 25.2% 固



体。用动态光散射法测定的有效直径为 126 nm。

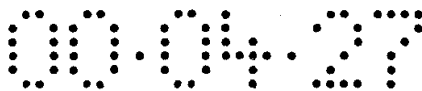
实例 4

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入, 379.25 g 乙二醇及 24.65 g Disponil FES 77, 这是一种烷基乙氧基化硫酸钠, (30% 活性的水溶液), 由汉高公司制造。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中, 制备由 191.55 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、22.54 g 苯乙烯、11.27 g 甲基丙烯酸烯丙基酯、47.89 g 乙二醇及 14.09 g Disponil FES77 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 28.7 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后, 向反应器中加入 0.751 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 11 g 乙二醇中的溶液, 随后加入 0.255 g 甲醛合次硫酸氢钠 (SFS) 在 11 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后, 观察到反应器由透明变为泛蓝的白色调, 表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时, 在反应器中加入 0.901 g SFS 在 28 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 0.501 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢在 56 g 乙二醇中的溶液。全部单体加毕后, 反应在 65℃ 再保持 0.5 h, 此刻, 使反应器冷却至室温。

获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。该乳液含有 27.5% 固体, 用动态光散射法测定的粒度为 184 nm。

实例 5

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入, 396.01 g 乙二醇及 7/89 g Hitenol HS-20 可聚合的聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸铵, 由 DKS 国际公司制造。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中, 制备由 112.68 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、112.68 g 醋酸乙烯、57.46 g 乙二醇及 4.51 g Hitenol HS-20 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 28.7 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后, 向反应器中加入 0.751 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 11 g 乙二醇中的溶液, 随后加入 0.255 g 甲醛合次硫酸氢钠 (SFS) 在 11 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后, 观察到反应器由透明变为泛蓝的白色调, 表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时, 在反应器中加入 0.901 g SFS 在 28 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 0.501 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢在 56



g 乙二醇中的溶液。全部单体加毕后，反应在 65℃再保持 0.5 h，此刻，使反应器冷却至室温。

获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。该乳液含有 23.18% 固体，用动态光散射法测定的粒度为 114 nm。

5

实例 6

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入，396.01 g 乙二醇及 7.89 g Hitenol HS-20。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中，制备由 169.01 g 丙烯酸正丁酯、4.507 g Hitenol HS-20 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 28.7 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后，向反应器中加入 0.751 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 11 g 乙二醇中的溶液，随后加入 0.255 g 甲醛合次硫酸氢钠 (SFS) 在 11 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后，观察到反应器由透明变为泛蓝的白色调，表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时，在反应器中加入 0.901 g SFS 在 28 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 0.501 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢在 56 g 乙二醇中的溶液。全部单体加毕后，反应在 65℃再保持 0.5 h，此刻，使反应器冷却至室温。

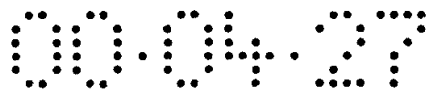
获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。该乳液含有 27.5% 固体，用动态光散射法测定的粒度为 102 nm。

20

实例 7

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入，396.01 g 乙二醇及 7.89 g Hitenol HS-20。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中，制备由 169.01 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、45.07 g 甲基丙烯酸甲酯、11.27 g 甲基丙烯酸烯丙基酯、57.46 g 乙二醇及 4.51 g Hitenol HS-20 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 28.7 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后，向反应器中加入 0.71 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 11 g 乙二醇中的溶液，随后加入 0.255 g 甲醛合次硫酸氢钠 (SFS) 在 11 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后，观察到反应器由透明变为泛蓝的白色调，表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与

30



此同时，在反应器中加入 0.901 g SFS 在 28 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 0.501 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢在 56 g 乙二醇中的溶液。全部单体加毕后，反应在 65℃ 再保持 0.5 h，此刻，使反应器冷却至室温。

- 5 获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。该乳液含有 27.0% 固体，用动态光散射法测定的粒度为 140 nm。

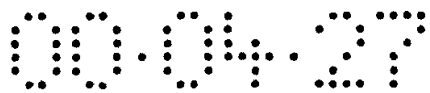
实例 8

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入，267.5 g 乙二醇及 1.74 g Hitenol HS-20。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中，制备由 295.65 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、34.78 g 苯乙烯、17.39 g 甲基丙烯酸烯丙基酯、88.70 g 乙二醇及 6.96 g Hitenol HS-20 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 44.3 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后，向反应器
15 中加入 1.16 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 9 g 乙二醇中的溶液，随后加入 0.348 g 甲醛合次硫酸氢钠 (SFS) 在 9 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后，观察到反应器由透明变为泛蓝的白色调，表明有小颗粒生成。在 220 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时，在反应器中加入 1.391 g SFS 在 22 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入
20 0.773 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢在 44 g 乙二醇中的溶液。全部单体加毕后，反应在 65℃ 再保持 0.5 h，此刻，使反应器冷却至室温。

获得的乳液含有 41.78% 固体，用动态光散射法测定的粒度为 337 nm。

25 实例 9

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入，267.5 g 乙二醇及 7.85 g Hitenol HS-20、0.0898 g 1 wt% 硫酸铁铵水溶液及 0.449 g 1% 乙二胺四乙酸水溶液。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中，制备由 190.82 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、22.45 g 苯乙烯、11.2 g
30 甲基丙烯酸烯丙基酯、57.25 g 乙二醇及 4.49 g Hitenol HS-20 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 28.8 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后，向反应器中加入 1.25 g 90 wt



%叔丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 11 g 乙二醇中的溶液, 随后加入 0.449 g d-异抗坏血酸在 11 g 乙二醇中的溶液。数分钟后, 观察到反应器由透明变为泛蓝的白色调, 表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时, 在反应器中加入 1.247 g d-异抗坏血酸在 22 g 乙二醇中的溶液。再向反应器中加入 0.773 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢在 44 g 乙二醇中的溶液。全部单体加毕后, 反应在 65℃ 再保持 0.5 h, 此刻, 使反应器冷却至室温。

获得的乳液含有 27% 固体, 用动态光散射法测定的粒度为 127 nm。

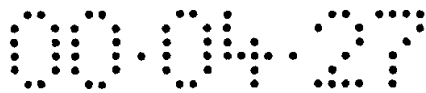
10 实例 10

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入, 424.7 g 75 wt% 丙二醇水溶液及 7.78 g Hitenol HS-20。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中, 制备由 188.9 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、22.22 g 苯乙烯、11.11 g 甲基丙烯酸烯丙基酯、56.67 g 75 wt% 丙二醇水溶液及 4.44 g Hitenol HS-20 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 28.3 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后, 向反应器中加入 1.73 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 11 g 乙二醇中的溶液, 随后加入 0.23 g 甲醛合次硫酸氢钠 (SFS) 在 11 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后, 观察到反应器由透明变为泛蓝的白色调, 表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时, 在反应器中加入 0.95 g SFS 在 22 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 0.741 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢在 44 g 乙二醇中的溶液。全部单体加毕后, 反应在 65℃ 再保持 0.5 h, 此刻, 使反应器冷却至室温。

获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。该乳液含有 27.1% 固体, 用动态光散射法测定的粒度为 196 nm。

实例 11

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入, 424.7 g 50: 50 (重量比) 丙二醇: 乙二醇混合物及 7.78 g Hitenol HS-20。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中, 制备由 188.9 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、22.22 g 苯乙烯、11.11 g 甲基丙烯酸烯丙基酯、56.67



g 50: 50 (重量比) 丙二醇: 乙二醇混合物及 4.44 g Hitenol HS-20 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 28.3 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后, 向反应器中加入 1.73 g 叔丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 11 g 乙二醇中的溶液, 随后加入 0.23 g 5 甲醛合次硫酸氢钠 (SFS) 在 11 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后, 观察到反应器由透明变为泛蓝的白色调, 表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时, 在反应器中加入 0.95 g SFS 在 22 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 0.741 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢在 44 g 乙二醇中的溶液。全部单体加毕后, 反应在 65℃ 再 10 保持 0.5 h, 此刻, 使反应器冷却至室温。

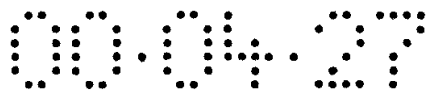
获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。该乳液含有 27.6% 固体, 用动态光散射法测定的粒度为 332 nm。

实例 12

15 向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入, 394.05 g 75 wt% 二甘醇水溶液及 1.15 g Hitenol HS-20。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中, 制备由 195.22 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、22.97 g 苯乙烯、11.48 g 甲基丙烯酸烯丙基酯、58.56 g 75 wt% 二甘醇水溶液及 4.59 g Hitenol HS-20 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的 20 反应器中加入 29.3 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后, 向反应器中加入 0.984 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 11 g 75 wt% 二甘醇水溶液中的溶液, 随后加入 0.689 g 甲醛合次硫酸氢钠 (SFS) 在 11 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后, 观察到反应器由透明变为泛蓝的白色调, 表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体 25 混合物喂入到反应器中。与此同时, 在反应器中加入 1.605 g SFS 在 28 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 2.297 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢在 56 g 75 wt% 二甘醇水溶液中的溶液。全部单体加毕后, 反应在 65℃ 再保持 0.5 h, 此刻, 使反应器冷却至室温。

获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。该乳液含有 25.6% 固体, 用动态光散射法测定的粒度为 302 nm。 30

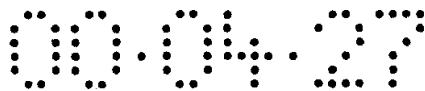
实例 13



- 向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入, 394.05 g 50: 50 重量比二甘醇: 乙二醇混合物及 1.15 g Hitenol HS-20。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中, 制备由 195.22 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、22.97 g 苯乙烯、11.48 g 甲基丙烯酸烯丙基酯、58.56 g 50: 50 重量比二甘醇: 乙二醇混合物及 4.59 g Hitenol HS-20 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 29.3 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后, 向反应器中加入 0.984 g 70 wt% 叔丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 11 g 乙二醇中的溶液, 随后加入 0.689 g 甲醛合次硫酸氢钠 (SFS) 在 11 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后, 观察到反应器由透明变为泛蓝的白色调, 表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时, 在反应器中加入 1.608 g SFS 在 28 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 2.297 g 70 wt% 叔丁基过氧化氢在 56 g 乙二醇中的溶液。全部单体加毕后, 反应在 65℃ 再保持 0.5 h, 此刻, 使反应器冷却至室温。
- 获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。用动态光散射法测定的胶乳粒度为 497 nm。

实例 14

- 向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入, 75.70 g 50 wt% 三丙二醇水溶液及 4.49 g Hitenol HS-20。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中, 制备由 190.65 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、22.43 g 苯乙烯、11.21 g 甲基丙烯酸烯丙基酯、376.94 g 50 wt% 三丙二醇水溶液及 6.73 g Hitenol HS-20 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 29.3 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后, 向反应器中加入 0.984 g 叔丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 11 g 50 wt% 三丙二醇水溶液中的溶液, 随后加入 0.689 g 甲醛合次硫酸氢钠 (SFS) 在 11 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后, 观察到反应器由透明变为泛蓝白色调的白色, 表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时, 在反应器中加入 1.608 g SFS 在 28 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 2.297 g 70 wt% 叔丁基过氧化氢在 56 g 50 wt% 三丙二醇水溶液中的溶液。全部单体加毕后, 反应在 65℃ 再保持 0.5 h, 此刻, 使反应器冷却至室温。



获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。用动态光散射法测定的胶乳粒度为 144 nm。

实例 15

5 向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入, 322.13 g 75 wt% 乙二醇水溶液及 26.71 g Disponil FES 77 表面活性剂。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中, 制备由 307.69 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、34.19 g 苯乙烯组成的单体混合物。向加热的反应器中加入 34.19 g 该单体混合物。让反应器的物料重新平衡之后, 向反应

10 器中加入 0.76 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 8.8 g 75% 乙二醇/水混合物中的溶液, 随后加入 0.34 g 甲醛合次硫酸氢钠 (SFS) 在 11 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后, 观察到反应器由透明变为泛蓝白色调的白色, 表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时, 在反应器中加入 1.03 g SFS 及 22.79 g Disponil FES

15 77 表面活性剂在 22 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 0.76 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢在 44 g 75% 乙二醇/水溶液中的溶液。全部单体加毕后, 反应在 65℃ 再保持 0.5 h, 此刻, 使反应器冷却至室温。

获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。该乳液含有 45% 固体, 用动态光散射法测定的粒度为 63 nm。

20

实例 16

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入, 395.38 g 50 wt% 环己烷二甲醇 (CHDM) 水溶液及 5.70 g Hitenol HS-20。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中, 制备由 193.73 g

25 丙烯酸 2-乙基己基酯、34.19 g 苯乙烯、58.12 g 50 wt% CHDM 水溶液及 4.56 g Hitenol HS-20 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 29.1 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后, 向反应器中加入 0.51 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 11 g 50 wt% CHDM 水溶液中的溶液, 随后加入 0.023 g 甲醛合次硫酸氢钠

30 (SFS) 在 11.2 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后, 观察到反应器由透明变为泛蓝白色调的白色, 表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时, 在反应器中加入 0.68 g SFS 在 28 g



蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 0.50 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢在 56 g 50 wt% CHDM 水溶液中的溶液。全部单体加毕后，反应在 65℃ 再保持 0.5 h，此刻，使反应器冷却至室温。

获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。用动态光散射法测定的胶乳粒度为 225 nm。

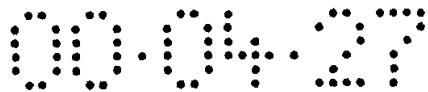
实例 17

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入，395.38 g 25 wt% 环己烷二甲醇 (CHDM) 在乙二醇中的溶液及 5.70 g Hitenol HS-20。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中，制备由 193.73 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、34.19 g 苯乙烯、58.12 g 25 wt% CHDM 的 EG 溶液及 4.56 g Hitenol HS-20 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 29.1 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后，向反应器中加入 0.51 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 11 g 25 % CHDM 的 EG 溶液中的溶液，随后加入 0.023 g 甲醛合次硫酸氢钠 (SFS) 在 11.2 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后，观察到反应器由透明变为泛蓝白色调的白色，表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时，在反应器中加入 0.68 g SFS 在 28 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 0.51 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢在 56 g 25 % CHDM 的 EG 溶液中的溶液。全部单体加毕后，反应在 65℃ 再保持 0.5 h，此刻，使反应器冷却至室温。

获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。该乳液含有 28% 固体，用动态光散射法测定的粒度为 310 nm。

实例 18

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入，395.38 g 60 wt% 新戊二醇 (NPG) 水溶液及 5.70 g Hitenol HS-20。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中，制备由 186.89 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、27.35 g 苯乙烯、6.84 g 甲基丙烯酸烯丙基酯、6.84 g 甲基丙烯酸、58.12 g 60 wt% NPG 水溶液及 4.56 g Hitenol HS-20 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 29.1 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后，向反应器中加入 0.51 g 叔丁



基过氧化氢 (t-BHP) 在 11 g 50 wt% NPG 水溶液中的溶液, 随后加入 0.023 g 甲醛合次硫酸氢钠 (SFS) 在 11.2 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后, 观察到反应器由透明变为泛蓝白色调的白色, 表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时, 在反应器中加入 0.68 g SFS 在 28 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 0.51 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢在 56 g 60 wt% NPG 水溶液中的溶液。全部单体加毕后, 反应在 65℃ 再保持 0.5 h, 此刻, 使反应器冷却至室温。

获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。用动态光散射法测定的胶乳粒度为 691 nm。

10

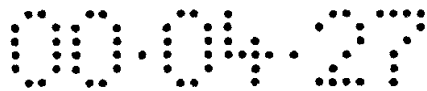
实例 19

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入, 392.54 g 75 wt% 乙二醇水溶液及 11.29 g Tergitol 15-S-40, 这是一种仲醇的乙氧基化物 (70 wt% 水溶液), 由联合碳化物公司制造。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中, 制备由 203.20 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、22.58 g 苯乙烯、58.64 g 75 wt% EG 水溶液及 6.45 g Tergitol 15-S-40 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 28.79 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后, 向反应器中加入 0.50 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 11 g 75 wt% 乙二醇水溶液中的溶液, 随后加入 0.23 g 甲醛合次硫酸氢钠 (SFS) 在 11.2 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后, 观察到反应器由透明变为泛蓝白色调的白色, 表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时, 在反应器中加入 0.68 g SFS 在 28 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 0.50 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢在 56 g 75 wt% 乙二醇水溶液中的溶液。全部单体加毕后, 反应在 65℃ 再保持 0.5 h, 此刻, 使反应器冷却至室温。

获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。用动态光散射法测定的胶乳粒度为 118 nm。

实例 20

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入, 229.91 g 乙二醇及 3.62 g Hitenol HS-20, 然后加入 0.72 g 1% 硫酸亚铁铵水溶



液。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中，制备由 65.02 g 异戊二烯、62.48 g 苯乙烯及 2.60 g 甲基丙烯酸组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 14.17 g 苯乙烯及 0.29 g 甲基丙烯酸。让反应器的物料重新平衡之后，向反应器中加入 0.21 g 70 wt% 叔丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 11 g 乙二醇中的溶液，随后加入 0.14 g 甲醛合次硫酸氢钠 (SFS) 在 11.2 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后，观察到反应器由透明变为泛蓝白色调的白色，表明有小颗粒生成。在等待苯乙烯/甲基丙烯酸反应 30 min 之后，在 150 min 内将单体混合物喂入到反应器中。与此同时，在反应器中加入 0.72 g SFS 在 52.50 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 1.02 g 70 wt% 叔丁基过氧化氢在 52.5 g 乙二醇中的溶液。全部单体加毕后，反应在 65℃再保持 0.5 h，此刻，使反应器冷却至室温。

获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。该乳液含有 18% 固体，用动态光散射法测定的粒度为 109 nm。

实例 21

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入，338.66 g 1,4-丁二醇 (1,4-BD) 和 127.56 g 水溶液及 7.90 g Hitenol HS-20。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中，制备由 191.91 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、22.58 g 苯乙烯、11.29 g 甲基丙烯酸烯丙基酯及 4.52 g Hitenol HS-20 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 23.03 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后，向反应器中加入 0.65 g 叔丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 9.03 g 1,4-BD 中的溶液，随后加入 0.23 g 甲醛合次硫酸氢钠 (SFS) 在 11.2 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后，观察到反应器由透明变为泛蓝白色调的白色，表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时，在反应器中加入 0.68 g SFS 在 28 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 0.65 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢在 45.16 g 1,4-BD 中的溶液。全部单体加毕后，反应在 65℃再保持 0.5 h，此刻，使反应器冷却至室温。

获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。该乳液含有 28% 固体，用动态光散射法测定的粒度为 174.9 nm。

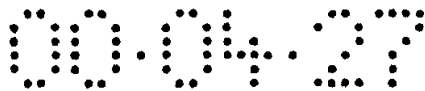


表 I

实例	连续相	单体	表面活性剂	引发剂	还原剂
1	EG	2-EHA, TMPTA	Hitenol A-10	NaPS	-
2	EG	2-EHA, TMPTA	Hitenol A-10	ABVA	-
3	EG	2-EHA, TMPTA	Hitenol A-10	t-BHP	SFS
4	EG	2-EHA, 苯乙烯, ALMA	FES 77	t-BHP	SFS
5	EG	2-EHA, Vac	Hitenol HS-20	t-BHP	SFS
6	EG	苯乙烯, BA, ALMA	Hitenol HS-20	t-BHP	SFS
7	EG	MAA, 2-EHA, ALMA	Hitenol HS-20	t-BHP	SFS
8	EG	2-EHA, 苯乙烯, ALMA	Hitenol HS-20	t-BHP	SFS
9	EG	2-EHA, 苯乙烯, ALMA	Hitenol HS-20	t-BHP	IAA
10	PG/H ₂ O	2-EHA, 苯乙烯, ALMA	Hitenol HS-20	t-BHP	SFS
11	PG/EG	2-EHA, 苯乙烯, ALMA	Hitenol HS-20	t-BHP	SFS
12	DEG/H ₂ O	2-EHA, 苯乙烯, ALMA	Hitenol HS-20	t-BHP	SFS
13	DEG/EG	2-EHA, 苯乙烯, ALMA	Hitenol HS-20	t-BHP	SFS
14	TPG/H ₂ O	2-EHA, 苯乙烯, ALMA	Hitenol HS-20	t-BHP	SFS
15	EG/H ₂ O	2-EHA, 苯乙烯	FES 77	t-BHP	SFS
16	CHDM/H ₂ O	2-EHA, 苯乙烯	Hitenol HS-20	t-BHP	SFS
17	CHDM/EG	2-EHA, 苯乙烯	Hitenol HS-20	t-BHP	SFS
18	NPG/H ₂ O	2-EHA, 苯乙烯, MAA	Hitenol HS-20	t-BHP	SFS
19	EG/H ₂ O	2-EHA, 苯乙烯	Tergitol 15-S-40	t-BHP	SFS
20	EG	苯乙烯, 异戊二烯, MAA	Hitenol HS-20	t-BHP	SFS
21	1,4BD/H ₂ O	2-EHA, 苯乙烯, MAA	Hitenol HS-20	t-BHP	SFS

改性缩聚物实施例

实例 22 (对比例)

- 5 按下列程序制备 PET 均聚物。对苯二甲酸二甲酯 (0.5 mol, 97 g)、乙二醇 (1.0 mol, 62 g) 及催化剂金属, 被置于 1 大气压氮气氛下的 0.5 L 聚合反应器中。混合物在 200℃ 搅拌加热 1 h, 然后在 210℃ 下 3 h。温度提高到 280℃, 停止氮气流, 然后抽真空。聚合物在真空 (0.2~0.3 托) 下搅拌 1 h。聚合物冷却并研磨。研磨后, 取部分聚合物熔融压塑



为可用于物理性能测定的聚合物薄膜。特性数据载于表 2 中。

实例 23

按下列程序制备共混物。对苯二甲酸二甲酯 (0.5 mol, 97 g)、乙
5 二醇 (10 mol, 62 g) 及催化剂金属, 被置于氮气氛下的 0.5 L 聚合反
应器中。混合物在 200℃ 搅拌加热 1 h, 然后在 210℃ 下 3 h。温度提高
到 275℃ 并保温 30 min。停止氮气流, 然后抽真空 (5 托) 5 min。此后,
聚合温度降低到 240℃, 压力升高到 300 托。1 mL 实例 1 的乳液由针
筒注入到聚合烧瓶中, 它随后分散到该聚合物熔体中。温度升高到 275
10 ℃, 同时减压至 10 托。5 min 后, 压力升高到 300 托, 并另外加入 2 mL
实例 1 乳液。在 45 min 内真空升高至 0.2~0.3 托, 搅拌速度从 200 降
低到 50 rpm。熔体看上去似乎为均相但带有一定程度的不透明。撤去
加热和搅拌, 共混物在 15 min 内结晶为白色不透明固体。让聚合物冷
却并研磨。研磨后, 取部分聚合物熔融压塑为可用于物理性能试验的
15 聚合物薄膜。特性数据载于表 1 中。熔体压塑薄膜的透射电子显微镜
观察表明, 橡胶颗粒分散到了聚酯基质中。粒度在 50~300 nm 范围。

实例 24

按下列程序制备共混物。对苯二甲酸二甲酯 (0.5 mol, 97 g)、乙
20 二醇 (1.0 mol, 52 g) 及催化剂金属, 被置于氮气氛下的 0.5 L 聚合反
应器中。混合物在 200℃ 搅拌加热 1 h, 然后在 210℃ 下 3 h。温度提高
到 280℃ 并保温 20 min。停止氮气流, 然后抽真空 (5 托) 5 min。压力
升高到 300 托。10 毫升实例 1 的乳液由针筒注入到聚合烧瓶中, 它随
后分散到该聚合物熔体中。在 60 min 内真空升高至 0.2~0.3 托, 搅拌
25 速度从 200 降低到 50 rpm。熔体看上去似乎为均相但带有一定程度的
不透明。撤去加热和搅拌, 共混物在 30 min 内结晶为白色不透明固体。
让聚合物冷却并研磨。研磨后, 取部分聚合物熔融压塑为可用于测试
的聚合物薄膜。特性数据载于表 2 中。熔体压塑薄膜的透射电子显微
镜观察表明, 橡胶颗粒分散到了聚酯基质中。粒度在 100~400 nm 范
30 围。

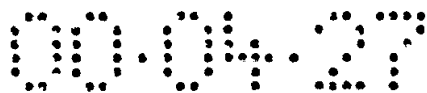


表 2: 采用丙烯酸酯在 EG 中的乳液进行冲击性改善的 PET 性能

性质	PET		1% 丙烯酸酯		3.5% 丙烯酸酯	
	聚合物	薄膜	聚合物	薄膜	聚合物	薄膜
Ih V.(dl/g)	0.61	0.58	0.64	0.60	0.73	0.67
Tch ₁	无	142	无	1334	无	135
Tm ₁	254 (H _f =12.82)	257 (H _f =10.79)	250 (H _f =11.56)	251 (H _f =9.08)	239 (H _f =8.40)	238 (H _f =7.31)
T _g	81	78	78	77	73	72
Tch ₂	152	137	161	149	162	150
Tm ₂	257 (H _f =9.89)	257 (H _f =12.70)	252 (H _f =10.20)	251 (H _f =10.92)	240 (H _f =7.97)	240 (H _f =9.61)
Tcc	161	193	158	178	无	154
薄膜% Xtal	NT	7.84	NT	5.6	NT	2.68
M _n	12300	11600	12800	11800	13600	13000
M _w	39900	35900	40300	37500	49200	46400
M _z	67000	59800	64500	60600	81000	76400
薄膜耐冲击(ft-lbs)	NT	2.36	NT	2.60	NT	2.74
破坏模式	-	脆性	-	韧性	-	韧性

NT: 未测试

实例 25

- 5 向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入, 394.63 g 水及 2.31 g Hitenol HS-20. 反应器内物料加热到 65°C. 在单独的 500 mL 烧瓶中, 制备由 196.15 g 丙烯酸丁酯、23.08 g 苯乙烯、11.54 g 甲基丙烯酸烯丙基酯、58.85 g 水及 4.62 g Hitenol HS-20 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 29.4 g 该单体/表面活性剂混合物。
- 10 让反应器的物料重新平衡之后, 向反应器中加入 0.77 g 叔丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 11.2 克蒸馏水中的溶液, 随后加入 0.23 g 甲醛合次硫酸氢钠 (SFS) 在 11.2 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后, 观察到反应器由透明变为泛蓝白色调的白色, 表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的

单体混合物喂入到反应器中。与此同时，在反应器中加入 0.92 g SFS 在 28 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 0.51 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢在 56 g 水中的溶液。全部单体加毕后，反应在 65℃ 再保持 0.5 h，此刻，使反应器冷却至室温。

- 5 获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。该乳液含有 28.5% 固体，用动态光散射法测定的粒度为 63 nm。

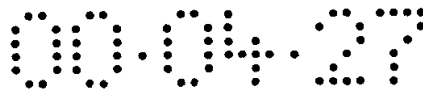
实例 26

- 按下列程序制备共混物。对苯二甲酸二甲酯 (0.5 mol, 97.0 g)、
 10 乙二醇 (1.0 mol, 62.0 g)、15.0 g 实例 25 的乳液及催化剂金属，被置于 1 大气压氮气氛下的 0.5 L 聚合反应器中。混合物在 200℃、缓慢氮气流保护下搅拌加热 1 h，然后在 210℃ 下 2 h。温度提高到 275℃。停止氮气流，然后抽真空。聚合物在真空下 (0.1~0.3 托) 搅拌 60 min，然后停止搅拌并撤去加热。让聚合物冷却并研磨。特性粘度为 0.50 dl/g；
 15 Mw 为 32,200 g/mol；Tg 为 86.0℃。

实例 27

- 向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入，395.93 g 乙二醇 (EG) 及 7.90 g Hitenol HS-20。反应器内物料加热到 65℃。
 20 在单独的 500 mL 烧瓶中，制备由 182.88 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、31.61 g 苯乙烯、11.29 g 甲基丙烯酸烯丙基酯、57.57 g EG 及 4.52 g Hitenol HS-20 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 28.79 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后，向反应器中加入 0.50 g 90% 叔丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 11.2 g EG 中的溶液，
 25 随后加入 0.23 g 甲醛合次硫酸氢钠 (SFS) 在 11.2 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后，观察到反应器由透明变为泛蓝白色调的白色，表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时，在反应器中加入 0.68 g SFS 在 28 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 0.50 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢在 56 g EG 中的溶液。全部单体加毕
 30 后，反应在 65℃ 再保持 0.5 h，此刻，使反应器冷却至室温。

获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。该乳液含有 28.4% 固体，用动态光散射法测定的粒度为 120 nm。



实例 28

按下列程序制备共混物。碳酸二苯酯 (0.30 mol, 64.20 g)、双酚 A (0.30 mol, 68.40 g) 及催化剂金属, 被置于 1 大气压氮气氛下的 0.5 L 聚合反应器中。混合物在 200℃、缓慢氮气流保护下搅拌加热 0.5 h, 然后在 220℃ 下 20 min, 24℃ 下 30 min。260℃ 下 30 min。温度提高到 280℃。此刻, 13.4 g 实例 27 的乳液通过 125 mL 压力均衡漏斗在 2 min 内缓慢加入, 并在氮气氛、280℃ 下继续加热。开始抽真空, 在 15 min 内, 烧瓶内压力从 1 大气压降低到 0.35 托。温度在 30 min 内升高到 290℃, 再经 1.5 h 到 300℃, 再 20 min, 到 320℃。自粘稠熔体撤去加热及搅拌, 让聚合物冷却。T_g 为 135℃; 特性粘度为 0.29 dl/g。粒度最大 30 μm 的颗粒分散在聚碳酸酯基质中 (光学显微镜观察)。

实例 29

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入, 395.33 g 乙二醇 (EG) 及 5.50 g Hitenol HS-20。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中, 制备由 194.84 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、22.92 g 苯乙烯、11.46 g 甲基丙烯酸烯丙基酯、47.89 g EG 及 3.44 g Hitenol HS-20 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 29.1 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后, 向反应器中加入 0.51 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 11.2 g EG 中的溶液, 随后加入 0.23 g 甲醛合次硫酸氢钠 (SFS) 在 11.2 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后, 观察到反应器由透明变为泛蓝的白色调, 表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时, 在反应器中加入 0.68 g SFS 在 28 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 0.51 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢在 56 g EG 中的溶液。全部单体加毕后, 反应在 65℃ 再保持 0.5 h, 此刻, 使反应器冷却至室温。

获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。该乳液含有 27.5% 固体, 用动态光散射法测定的粒度为 164 nm。

实例 30

按下列程序制备共混物。对苯二甲酸二甲酯 (0.5 mol, 97.0 g)、1,4-环己烷二甲醇 (0.75 mol, 108 g) 及催化剂金属, 被置于 1 大气压



氮气氛下的 0.5 L 聚合反应器中。混合物在 310℃、缓慢氮气流保护下搅拌加热 10 min，于是，溶液成为均相。在 15 min 内，加入 30 g 实例 29 的乳液及 1.5 mL 消泡剂 DC-7 (Dow Corning)，反应在氮气氛下再加热 45 min。此刻，开始抽真空，于是压力降低到 200 托，然后 (1 min 内) 压力降低到 0.3~0.5 托，继而搅拌 1 h，从而获得粘稠聚合物溶液。撤去加热并让聚合物冷却，然后研磨。特性粘度为 0.65 dl/g; T_g 为 91.4℃ (第 2 循环); T_m 是 274.4℃ (第 2 循环)。

实例 31

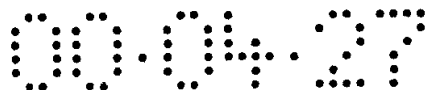
10 按下列程序制备聚合物。对苯二甲酸二甲酯 (0.5 mol, 97.0 g)、1,4-丁二醇 (0.75 mol, 67.5 g) 及催化剂金属，被置于 1 大气压氮气氛下的 0.5 L 聚合反应器中。混合物在 200℃、缓慢氮气流保护下搅拌加热 1 h，在 2 h，然后温度升高到 255℃，并保温 15 min。此刻，开始抽真空，于是压力降低到 200 托，然后 (1 min 内) 压力降低到 0.3~0.5 托，继而搅拌 1 h，从而获得粘稠聚合物溶液。撤去加热并让聚合物冷却，然后研磨。特性粘度为 0.94 dl/g; T_g 为 45.6℃ (第 2 循环); T_m 是 224.0℃ (第 2 循环)。M_n 是 13,000; M_w 是 35,400。

实例 32

20 按下列程序制备共混物。对苯二甲酸二甲酯 (0.5 mol, 97.0 g)、1,4-丁二醇 (0.75 mol, 67.5 g) 及催化剂金属，被置于 1 大气压氮气氛下的 0.5 L 聚合反应器中。混合物在 200℃、缓慢氮气流保护下搅拌加热约 15 min，然后在 2 min 内向反应容器中加入 30 mL 实例 29 的乳液。反应混合物在 200℃再加热 45 min，随后在 210℃再加热 2 h。温度升高到 255℃，保温 15 min，然后抽真空 (200 托)，然后 (1 min 内) 压力降低到 0.3~0.5 托，继而搅拌 1 h，从而获得粘稠聚合物熔体。撤去加热并让聚合物冷却，然后研磨。特性粘度为 0.58 dl/g; T_g 为 42.3℃ (第 2 循环); T_m 是 178.8℃ (第 2 循环)。

30 实例 33

按下列程序制备共混物。对苯二甲酸二甲酯 (0.5 mol, 97.0 g)、乙二醇 (1.0 mol, 62.0 g) 及催化剂金属，被置于 1 大气压氮气氛下的



0.5 L 聚合反应器中。混合物在 200℃、缓慢氮气流保护下搅拌加热约 10 min 直至混合物均匀。然后利用 125 mL 压力均衡漏斗在 20 min 内加入 56.5 g 实例 27 的乳液。反应混合物在 200℃ 再加热 45 min，随后在 210℃ 再加热 2 h。然后温度升高到 280℃。此刻开始抽真空，使压力在 35 min 内从 1 大气压降低到 0.3~0.5 托，继而在 0.3~0.5 托维持 45 min，同时对粘稠熔体进行搅拌。撤去加热并让聚合物冷却，然后研磨。在 200℃ 熔融压塑 15 s，从而获得坚韧的（褐色）半透明薄膜。特性粘度为 0.59 dl/g；T_g 为 28℃（第 2 循环）。粒度最大 30 μm 的颗粒分散在聚酯基质中（光学显微镜观察）。

10

实例 34

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入，406.17 g 乙二醇（EG）水溶液及 4.58 g Hitenol HS-20。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中，制备由 206.11 g 苯乙烯、22.90 g 二烯基苯、68.70 g EG 及 4.58 g Hitenol HS-20 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 30.23 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后，向反应器中加入 0.51 g 90% 叔丁基过氧化氢（t-BHP）在 11.45 g 乙二醇中的溶液，随后加入 0.23 g 甲醛合次硫酸氢钠（SFS）在 11.2 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后，观察到反应器由透明变为泛蓝白色调的白色，表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时，在反应器中加入 0.69 g SFS 在 28 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 0.51 g 90% 叔丁基过氧化氢在 34.35 g 乙二醇中的溶液。全部单体加毕后，反应在 65℃ 再保持 0.5 h，此刻，使反应器冷却至室温。

25 获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。该乳液含有 28.0% 固体，用动态光散射法测定的粒度为 174 nm。

实例 35

按下列程序制备共混物。对苯二甲酸二甲酯（0.5 mol，97.0 g）、乙二醇（1.0 mol，62.0 g）及催化剂金属，被置于 1 大气压氮气氛下的 0.5 L 聚合反应器中。混合物在 200℃、缓慢氮气流保护下搅拌加热 1 h，然后在 210℃ 下，2 h。然后利用 125 mL 压力均衡漏斗在 17 min 内加



入 56.5 g 实例 34 的乳液，然后反应混合物升温至 280℃。此刻开始抽真空，使压力在 11 min 内从 1 大气压降低到 0.3~0.5 托。压力继而在 0.3~0.5 托维持 1 小时，同时对粘稠熔体进行搅拌。撤去加热并让聚合物冷却，然后研磨。在 280℃ 熔融压塑 15 s，从而获得坚韧的薄膜。特性粘度为 0.54 dl/g；T_g 为 57℃（第 2 循环）；T_m 为 200℃（第 2 循环）。光学显微镜观察表明，颗粒发生一定程度的附聚，粒度最大约 30 μm。

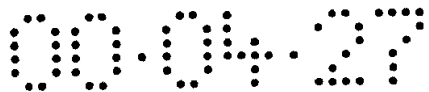
实例 36

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入，406.17 g 乙二醇（EG）水溶液及 4.58 g Hitenol HS-20。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中，制备由 183.21 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、18.32 g 苯乙烯、27.48 g 三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯、68.70 g EG 及 4.58 g Hitenol HS-20 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 30.23 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后，向反应器中加入 0.51 g 90% 叔丁基过氧化氢（t-BHP）在 11.45 g 乙二醇中的溶液，随后加入 0.23 g 甲醛合次硫酸氢钠（SFS）在 11.2 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后，观察到反应器由透明变为泛蓝白色调的白色，表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时，在反应器中加入 0.69 g SFS 在 28 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 0.51 g 90 wt% 叔丁基过氧化氢在 34.35 g 乙二醇中的溶液。全部单体加毕后，反应在 65℃ 再保持 0.5 h，此刻，使反应器冷却至室温。

获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。

实例 37

按下列程序制备共混物。对苯二甲酸二甲酯（0.5 mol，97.0 g）、乙二醇（1.0 mol，62.0 g）及催化剂金属，被置于 1 大气压氮气氛下的 0.5 L 聚合反应器中。混合物在 200℃、缓慢氮气流保护下搅拌加热 1 h，随后在 210℃ 下 2 h。然后利用 125 mL 压力均衡漏斗在 21 min 内加入 56.5 g 实例 36 的乳液，然后反应混合物升温至 280℃。此刻开始抽真空，使压力在 11 min 内从 1 大气压降低到 0.3~0.5 托，压力继而在 0.3~0.5 托维持 1 h，同时对粘稠熔体进行搅拌。撤去加热并让聚合物冷却，



然后研磨。在 280℃ 熔融压塑 15 s，从而获得坚韧的薄膜。特性粘度为 0.66 dl/g； T_g 为 51℃（第 2 循环）； T_m 为 200℃（第 2 循环）。光学显微镜观察表明，颗粒发生一定程度的附聚，粒度最大约 30 μm 。

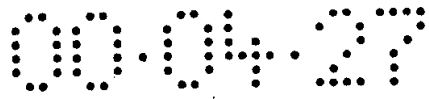
5 实例 38

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入，338.86 g 1,4-丁二醇（1,4-BD）、127.56 g 蒸馏水及 7.90 g Hitenol HS-20。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中，制备由 191.91 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、22.58 g 苯乙烯、11.29 g 甲基丙烯酸烯丙基酯及 4.52 g Hitenol HS-20 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 23.03 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后，向反应器中加入 0.65g 70% 叔丁基过氧化氢(t-BHP)在 9.03 g 1,4-BD 中的溶液，随后加入 0.23 g 甲醛合次硫酸氢钠（SFS）在 11.2 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后，观察到反应器由透明变为泛蓝白色调的白色，表明有小颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时，在反应器中加入 0.68 g SFS 在 28 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 0.65 g 70 wt% 叔丁基过氧化氢在 45.16 g 1,4-BD 中的溶液。全部单体加毕后，反应在 65℃ 再保持 0.5 h，此刻，使反应器冷却至室温。

获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。用动态光散射法测定所获胶乳的粒度为 175 nm。

实例 39

按下列程序制备共混物。对苯二甲酸二甲酯（0.40 mol，77.6 g）、1,4-丁二醇（0.60 mol，54.0 g）及催化剂金属，被置于 1 大气压氮气氛下的 0.5 L 聚合反应器中。混合物在 200℃、缓慢氮气流保护下搅拌加热 1 h，随后在 210℃ 下 1 h。然后利用 125 mL 压力均衡漏斗在 36 min 内加入 51.8 g 实例 38 的乳液，然后反应混合物升温至 255℃。此刻开始抽真空，使压力在 10 min 内从 1 大气压降低到 0.3~0.5 托，压力继而在 0.3~0.5 托维持 1 h，同时对粘稠熔体进行搅拌。撤去加热并让聚合物冷却，然后研磨。在 260℃ 熔融压塑 15 s，从而获得非常坚韧的薄膜。特性粘度为 0.58 dl/g； T_g 为 25℃（第 2 循环）； T_m 为 220℃（第



2 循环)。光学显微镜观察表明，颗粒发生一定程度的附聚，粒度最大
约 30 μm 。

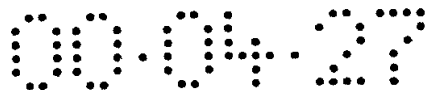
实例 40

- 5 向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入，395.38
g 60 wt% 新戊二醇 (NPG) 水溶液及 5.70 g Hitenol HS-20。反应器内
物料加热到 65 $^{\circ}\text{C}$ 。在单独的 500 mL 烧瓶中，制备由 186.89 g 丙烯酸 2-
乙基己基酯、27.35 g 苯乙烯、6.84 g 甲基丙烯酸烯丙基酯、6.84 g 甲基
10 丙烯酸、58.12 g 60 wt% NPG 水溶液及 4.56 g Hitenol HS-20 组成的单
体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 29.1 g 该单体/表面活
性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后，向反应器中加入 0.51 g 叔
丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 11 g 60% NPG 水溶液中的溶液，随后加入
0.023 g 甲醛合次硫酸氢钠 (SFS) 在 11.2 g 蒸馏水中的溶液。数分钟
后，观察到反应器由透明变为泛蓝白色调的白色，表明有小颗粒生成。
15 在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时，在反应
器中加入 0.68 g SFS 在 28 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 0.51 g
90 wt% 叔丁基过氧化氢在 56 g 60% NPG 水溶液中的溶液。全部单体加
毕后，反应在 65 $^{\circ}\text{C}$ 再保持 0.5 h，此刻，使反应器冷却至室温。

20 获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。用动态光散射法测定所获胶乳
的粒度为分别在 691 nm 和 211 nm 的双峰分布。

实例 41

- 在备有蒸汽夹套的冷凝器、水冷却冷凝器及 Dean-Stark 疏水器的 2 L
反应釜中加入，496 g 新戊二醇 (NPG)、86 g 三羟甲基丙烷 (TMP)
25 及 460 g 间苯二甲酸 (IPA)。向其中加入 250 g 含 NPG 的实例 40 胶
乳。反应加热到 150 $^{\circ}\text{C}$ 。到达 150 $^{\circ}\text{C}$ 后，加入 1.5 g Fastcat 4100 (锡催化
剂)。1 h 后，温度升高到 220 $^{\circ}\text{C}$ ，在此温度下维持 3 h。在馏出液中收
集到总共 140 mL 水。随后，反应器冷却到 120 $^{\circ}\text{C}$ ，加入 477 g 1,4-环己
烷二羧酸 (1,4-CHDA)，温度再升高到 230 $^{\circ}\text{C}$ 。反应在 230 $^{\circ}\text{C}$ 维持 2.5 h，
30 然后冷却。整个反应期间收集到总共 241 mL 水 (理论量的 88%)。
随后在树脂中加入 325 g 二甲苯。树脂维持其胶乳的浑浊性质。未观察
到丙烯酸橡胶凝结的任何迹象。



由含胶乳的聚酯树脂及 Resimene 745 (六甲氧基甲基蜜胺) 制备了磁漆。树脂/交联剂重量比为 70/30。以 0.3% pTSA 作为催化剂; 0.4% FC430 作为助流剂。用绕线棒刮涂器在 Bonderite 1000 板上制备刮涂膜。板子在 160°C 烘烤 30 min。该涂层的甲乙酮 (MEK) 往复擦次数超过 500, 5 表明固化良好。

实例 42 (预测例子)

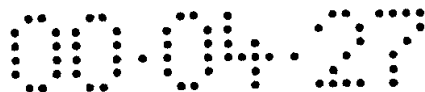
按下列程序制备共混物。戊二酸二甲酯 (1 mol)、乙二醇 (1.5 mol)、二甘醇 (0.5 mol) 及四异丙醇钛 (100 ppm, 按最终聚合物重量计), 10 被置于 1 大气压氮气氛下的 0.5 L 聚合反应器中。混合物在 200°C、缓慢氮气流保护下搅拌加热约 10 min, 直至混合物变得均匀。在 20 min 内, 向反应中加入 100 g 以乙二醇为基础的聚 (苯乙烯 (95 mol%) - 共聚 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯 (5 mol%)) 乳液, 在 200°C 下再加热 45 min, 210°C 下 2 h, 然后温度升高到 250°C。此刻开始抽真空, 使压力 15 在 35 min 内从 1 大气压降低到 0.3 ~ 0.5 托, 压力继而在 0.3 ~ 0.5 托维持 45 min, 同时对粘稠熔体进行搅拌。撤去加热并让聚合物冷却。分离出弹性体聚合物。

上面, 已就本发明具体优选实施方案对本发明做了详细说明, 然而要知道, 在本发明精神和范围内尚可做出各种各样的变化及修改。

20

实例 43

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入, 341.88 g 乙二醇及 37.99g 15wt% Rhodafac RE-610 (磷酸酯表面活性剂, 罗纳. 普朗克提供)。反应器内物料加热到 65°C。在单独的 500 mL 烧瓶中, 25 制备由 182.34 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、27.35 g 苯乙烯、18.23 g 甲基丙烯酸缩水甘油酯、30.39 g Rhodafac RE-610 及 45.58 g 乙二醇组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 30.39 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后, 向反应器中加入 0.51 g 叔丁基过氧化氢 (t-BHP) 在 11 g 乙二醇中的溶液, 随后加入 0.23 g 甲 30 醛合次硫酸氢钠 (SFS) 在 11.2 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后, 观察到反应器由浅灰白色变为微带有泛蓝色调的白色, 表明有颗粒生成。在 215 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时, 在反应器中加



入 0.68 g SFS 在 28 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 0.65 g 70 wt % 叔丁基过氧化氢在 45.6 g 乙二醇中的溶液。全部单体加毕后，反应在 65℃ 再保持 0.5 h，此刻，使反应器冷却至室温。获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。

5

实例 44

按下列程序制备了氨基甲酸乙酯/丙烯酸复合材料。向 50 mL 烧瓶中加入 14.61 g 亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)及 5.75 g 实例 43 的胶乳。在混合物中加入催化剂二乙酸二丁基锡(0.1 g)。在 1 h 内，反应放热并生成含胶乳的硬聚合物泡沫塑料。

10

实例 45

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 1 L 夹套反应釜中加入，395.93 g 乙二醇及 7.90 g Hitenol HS-20。反应器内物料加热到 65℃。在单独的 500 mL 烧瓶中，制备由 180.62 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、22.58 g 苯乙烯、11.29 g 甲基丙烯酸烯丙基酯、11.29 g 甲基丙烯酸、4.52 g Hitenol HS-20 及 57.57 g 乙二醇组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 28.79 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后，向反应器中加入 0.50 g 90 wt % 叔丁基过氧化氢(t-BHP)在 11.2 g 乙二醇中的溶液，随后加入 0.23 g 甲醛合次硫酸氢钠(SFS)在 11.2 g 蒸馏水中的溶液。数分钟后，观察到反应器由浅灰白变为带有微泛蓝色调的白色，表明有颗粒生成。在 195 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。与此同时，在反应器中加入 0.65 g SFS 在 28 g 蒸馏水中的溶液。再向反应器中加入 0.50 g 90 wt % 叔丁基过氧化氢在 56 g 乙二醇中的溶液。全部单体加毕后，反应在 65℃ 再保持 0.5 h，此刻，使反应器冷却至室温。

15

20

25

获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。用动态光散射法测定所获胶乳的粒度为 100 nm。

实例 46

按下列程序制备共混物。对苯二甲酸二甲酯(0.32 mol, 61.9 g)、56.5 g 实例 45 的胶乳及催化剂金属，被置于 1 大气压氮气氛下的 0.5 L

30



聚合反应器中。混合物在 200℃、缓慢氮气流保护下搅拌加热 1 h，随后在 210℃下 2 h。此刻，反应混合物升温至 280℃，然后开始抽真空，使压力在 11 min 内从 1 大气压降低到 0.2~0.5 托，压力继而在 0.3~0.5 托维持 1 h，同时对粘稠熔体进行搅拌。撤去加热并让聚合物冷却，然后研磨。聚合物特性粘度为 0.35 dl/g。

实例 47

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 2 L 夹套反应釜中加入，515.76 g 乙二醇、164.80 g 水及 12.28 g 70 wt% Tergitol 15-S-40（联合碳化物公司制造的非离子表面活性剂）溶液。反应器内物料加热到 85℃。在单独的 1500 mL 烧瓶中，制备由 325.65 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、17.19 g 三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯、7.37 g 70% Tergitol 15-S-40 及 103.2 g 乙二醇组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 45.44 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后，向反应器中加入 0.69 g 过硫酸钠在 17 g 水中的溶液。数分钟后，观察到反应器由透明变为泛蓝白色调，表明有小颗粒生成。在 90 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。在向反应器中加入单体的同时，在反应器中加入 1.72 g 过硫酸钠在 34 g 水中的溶液。全部单体加毕后，反应在 85℃再保持 1 h，此刻，使反应器冷却至室温。

获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。用动态光散射法测定的有效直径为 194 nm。

实例 48

按下列程序制备共混物。对苯二甲酸二甲酯（0.5 mol，97.0 g）、乙二醇（1 mol，62.0 g）及催化剂金属，被置于 1 大气压氮气氛下的 0.5 L 聚合反应器中。混合物在 200℃、缓慢氮气流保护下搅拌加热 1 h，随后在 210℃下 2 h。反应温度升至 280℃，然后关闭氮气并开始抽真空。抽真空 10 min 后（达到 0.35 托），停止抽真空，并吹入氮气以使压力升高到大气压压力，然后借助 125 mL 压力均衡漏斗在 20 min 内加入 56.5 g 实例 47 的胶乳。再次关闭氮气并抽真空。压力在 0.3~0.5 托维持 1 h，同时对粘稠熔体进行搅拌。撤去加热并让聚合物冷却，然后研磨。在 240℃熔融压塑 15 s，从而获得坚韧、不透明、白色薄膜。



特性粘度为 0.80 dl/g; T_g 为 61.3°C (第 2 循环); T_m 为 212.3°C (第 2 循环)。TEM (透射电子显微镜) 显示, 橡胶颗粒以 0.2~0.9 μm 的粒度分散在聚酯基质中。

5 实例 49

向备有冷凝器、氮气吹扫及搅拌器的 2 L 夹套反应釜中加入, 656.7 g 乙二醇及 26.86 g Disponil FES 77 (阴离子表面活性剂, 汉高出品)。反应器内物料加热到 85°C。在单独的 1500 mL 烧瓶中, 制备由 326.7 g 丙烯酸 2-乙基己基酯、17.19 g 三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯、103.2 g 乙二醇及 16.12 g Disponil FES 77 组成的单体/表面活性剂混合物。向加热的反应器中加入 46.3 g 该单体/表面活性剂混合物。让反应器的物料重新平衡之后, 向反应器中加入 0.69 g 过硫酸钠在 16.8 g 水中的溶液。数分钟后, 观察到反应器由透明变为泛蓝白色调, 表明有小颗粒生成。在 90 min 内将其余的单体混合物喂入到反应器中。向反应器中加入单体的同时, 在反应器中加入 1.72 g 过硫酸钠在 33.6 g 水中的溶液。全部单体加毕后, 反应在 85°C 再保持 1 h, 此刻, 使反应器冷却至室温。

获得的胶乳通过 100 目筛网过滤。用动态光散射法测定的有效直径为 155 nm。

20 实例 50

按下列程序制备共混物。对苯二甲酸二甲酯 (0.5 mol, 97.0 g)、乙二醇 (1 mol, 62.0 g) 及催化剂金属, 被置于 1 大气压氮气氛下的 0.5 L 聚合反应器中。混合物在 200°C、缓慢氮气流保护下搅拌加热 1 h, 随后在 210°C 下 2 h。反应温度升至 280°C, 然后关闭氮气并开始抽真空。抽真空 10 min 后 (达到 0.35 托), 停止抽真空, 并吹入氮气以使压力升高到大气压压力, 然后借助 125 mL 压力均衡漏斗在 10 min 内加入 56.6 g 实例 49 的胶乳。再次关闭氮气并抽真空。压力在 0.3~0.5 托维持 1 h, 同时对粘稠熔体进行搅拌。撤去加热并让聚合物冷却, 然后研磨。在 240°C 熔融压塑 15 s, 从而获得坚韧、不透明、白色薄膜。特性粘度为 0.82 dl/g; T_g 为 60.1°C (第 2 循环); T_m 为 212.2°C (第 2 循环)。TEM 显示, 橡胶颗粒以 0.2~0.9 μm 的粒度分散在聚酯基质中。