

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F287/00

C08L 25/02

//(C08L25/02,51:00)



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94193637.6

[43] 授权公告日 2003 年 5 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1109699C

[22] 申请日 1994.8.4 [21] 申请号 94193637.6

[30] 优先权

[32] 1993.9.2 [33] US [31] 116163

[86] 国际申请 PCT/US94/08854 1994.8.4

[87] 国际公布 WO95/06686 英 1995.3.9

[85] 进入国家阶段日期 1996.4.2

[71] 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密执安州

[72] 发明人 D·施拉德 M·E·索德奎斯特

M·D·海勒斯

[56] 参考文献

US4524180 1985.06.18 C08L25/06

US4839418 1989.06.13 C08F279/02

审查员 徐 健

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 3 页 说明书 21 页

[54] 发明名称 改进的橡胶改性聚苯乙烯组合物及其制备方法

[57] 摘要

提供具有意想不到的韧性和光泽特性的优良组合的高冲击强度的聚苯乙烯树脂。该树脂含有小(即,0.1—0.4微米)的胶囊形态的橡胶微粒以及相对小(即,0.25—1微米)的缠结形态的橡胶微粒。已经发现该树脂能提供2.5—3.5英尺—磅/英寸(133.4—186.7焦耳/米)范围内的悬臂梁式冲击强度值以及在总的体积平均橡胶尺寸小于0.4微米时超过90%的较高的光泽值。

ISSN 1008-4274

1. 制备橡胶改性的单亚乙烯芳族聚合物组合物的方法，以组合物的总重量为基础该组合物含有 90 - 55% 的刚性单亚乙烯芳族聚合物基体和分散在该基体内的 10 - 45% 的基于接枝和包藏的 1,3 - 链二烯的橡胶微粒，基于上述橡胶微粒的重量，这些橡胶微粒由 25 - 80% 的具有胶囊微粒形态并且体积平均微粒尺寸为 0.1 - 0.4 微米的橡胶微粒以及 75 - 20% 的具有缠结微粒形态并且体积平均微粒尺寸为 0.25 - 1 微米的橡胶微粒组成；其中所述缠结形态橡胶微粒以缠结形态微粒重量为基础计含有小于 10% 的微粒直径大于 1 微米的微粒，基于 1,3 - 链二烯重量，所述组合物的总橡胶含量为 10 - 25%，以及胶囊和缠结形态微粒总的体积平均微粒尺寸小于 0.5 微米，该方法包括：

a. 将 5 - 30 重量份的 1,3 - 链二烯/单亚乙烯芳族嵌段共聚物橡胶溶于 95 - 70 重量份的单亚乙烯芳族单体中，上述嵌段共聚物橡胶是其中含有 15 - 40% 重量的单亚乙烯芳族共聚单体的共聚物，

b. 在 50 - 210℃ 温度下，在按重量计 0 - 1000ppm 的聚合引发剂和按重量计 0 - 2000ppm 的链转移剂的存在下，它们用量不同时为 0，并且在足以在上述尺寸范围内形成胶囊形态和缠结形态的橡胶微粒的搅拌条件下，聚合制得的橡胶/单体溶液，以及

c. 然后回收制得的橡胶改性的单亚乙烯芳族聚合物产品。

2. 权利要求 1 的方法，其中的单亚乙烯芳族单体是苯乙烯。

3. 权利要求 2 的方法，其中的嵌段共聚物是 1,3 - 丁二烯和苯乙烯的嵌段共聚物。

4. 权利要求 2 的方法，其中的 1,3 - 丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物含有 20 - 30% 重量的共聚的苯乙烯。

5. 权利要求 1 的方法，其中的聚合引发剂选自烷基过氧化物。

6. 权利要求 1 的方法，其中的链转移剂选自烷基硫醇。

7. 权利要求 1 的方法，其中在聚合过程中的初始单体/橡胶溶液已转相形成具有胶囊和缠结的橡胶微粒形态的分散的接枝和包藏的橡胶微粒之后的时候，将含有溶于单亚乙烯芳族单体的 5-30% 重量的 1, 3-链二烯均聚物或共聚物的 2-15 重量份溶液作为独立地加入的第二原料流，加入到聚合过程中。

8. 橡胶改性的单亚乙烯芳族聚合物组合物，以组合物的总重量为基础，该组合物含有 90-55% 的刚性的单亚乙烯芳族聚合物基体和分散在该基体内的 10-45% 的基于接枝和包藏的 1, 3-链二烯的橡胶微粒，以橡胶微粒的重量为基础，这些橡胶微粒由以下成分组成：

a. 25-80 的具有胶囊形态并且体积平均微粒尺寸为 0.1-0.4 微米的橡胶微料，

b. 75-20% 的具有缠结形态并且体积平均微料尺寸为 0.25-1 微米的橡胶微粒，其中所述缠结形态橡胶微粒以缠结形态微粒重量为基础计含有小于 10% 的微粒直径大于 1 微米的微粒，基于 1, 3-链二烯重量，所述组合物的总橡胶含量为 10-25%，以及胶囊和缠结形态微粒总的体积平均微粒尺寸小于 0.5 微米，

c. 1-25% 的具有蜂窝状橡胶微粒形态并且体积平均微粒尺寸为 0.6-1.2 微米的橡胶微粒。

9. 权利要求 8 的聚合物组合物，其中基体聚合物的重均分子量 (Mw) 在 130000-250000 范围内，数均分子量 (Mn) 在 40000-100000 范围内，Mw:Mn 的比值为 2-5。

10. 权利要求 8 的聚合物组合物，其中的基体聚合物构成该组合物重量的 70-55%，其中的接枝和包藏的橡胶微粒构成该组合物重量的 30-45%。

11. 权利要求 8 的聚合物组合物，其中仅以 1, 3-链二烯的重量为基础，该组合物的橡胶含量为该组合物总重量的 8.5-20%。

12. 权利要求 8 的聚合物组合物，其中的胶囊形态橡胶微粒构成

接枝和包藏的橡胶微粒总重量的 25—50%，其中的缠结形态的橡胶微粒构成接枝和包藏的橡胶微粒的 50—75%。

13. 权利要求 12 的聚合物组合物，其中的胶囊形态的微粒的体积平均微粒尺寸为 0.2—0.35 微米，其中的缠结形态的微粒的体积平均微粒尺寸为 0.35—0.8 微米。

14. 权利要求 8 的聚合物组合物，其中该组合物的压塑的悬臂梁式冲击强度至少为 213.4 焦耳/米，60°Gardner 光泽至少为 80%。

15. 权利要求 8 的聚合物组合物，其中该组合物表现出至少为 90% 的 60°Gardner 光泽值和至少为 133.4 焦耳/米的压塑的悬臂梁式冲击强度。

16. 权利要求 8 的聚合物组合物，其中以该组合物总重量为基础，还含有 1—5% 的矿物油。

17. 权利要求 8 的聚合物组合物，其中以接枝/包藏的橡胶微粒的总重量为基础，还含有 2—15% 的具有蜂窝状橡胶微粒形态并且体积平均微粒尺寸为 0.6—1.2 微米的基于分散的接枝和包藏的 1,3-链二烯的均聚物或共聚物橡胶微粒。

改进的橡胶改性聚苯乙烯组合物及其制备方法

本发明一般涉及耐冲击的苯乙烯类树脂组合物及其制备方法。更具体地说,本发明特别涉及橡胶改性的苯乙烯类聚合物,该聚合物中分散的、接枝的橡胶状聚合物微粒显示出至少两种不同的橡胶微粒形态,并且这些聚合物微粒满足对各类橡胶微粒的每一种的严格的尺寸和含量的要求。

橡胶改性的聚苯乙烯树脂构成了通常已知的一类材料,这类材料广泛实用于注射模塑和挤塑的各种用途中。近期以来,很多的注意已朝向借助于改进和控制接枝的橡胶微粒的平均尺寸、尺寸分布和形态来改进这样的树脂材料的综合操作性能和特性,这些接枝的橡胶微粒分散遍布在这样的树脂组合物的连续的聚苯乙烯基体中。

例如,在 Dupre 的 US 专利 4146589(1979 年 3 月 27 日颁发的)中公开了制备双峰值微粒尺寸的高冲击强度聚苯乙烯(HIPS)组合物的连续本体聚合方法,在该方法中,将第一种二烯橡胶/苯乙烯单体溶液部分地聚合,形成 0.5—1 微米大小的分散的橡胶微粒;将第二种二烯橡胶/苯乙烯单体溶液部分地聚合,形成 2—3 微米大小的分散的橡胶微粒;然后将形成的这两种部分聚合的混合物合并,并将它们进一步聚合至想要的最终的苯乙烯单体向聚合物的转化程度。根据这份特定的参考文献,当 0.5—1 微米的微粒构成橡胶微粒的 70—95%,剩下的 5—30%由 2—3 微米的微粒构成时,制成的树脂出现优良的光泽/韧性平衡。

Echte 等人的 US 专利 4493922(1985 年 1 月 15 日颁发)也涉及双峰值橡胶微粒尺寸的 HIPS 组合物。特别是其中涉及的那些组合物由以下两种微粒组成:占主要量(即,基于丁二烯重量的 60—95%)的 0.2—0.6 微米的橡胶微粒,具有通常所说的“胶囊”形态(在该领域还称为“单包藏”或“核/壳”形态),以及占重量 5—40%(基于丁二烯的重量)的 2—8 微米的微粒,具有蜂窝状或“线团”状微粒形态。

Kasahara 等人的 US 专利 5039714 涉及双峰值 HIPS 组合物,该组合物含有具有单包藏(或“胶囊”)形态的较小(即,0.1—0.6 微米)的微粒尺寸的分散的橡胶组分以及具有蜂窝状形态(Kasahara 等人还称为“salami”形态)的较大的分散的橡胶组分,就这一点来说,该专利与上述 Echte 等人的专利是完全相同的。Kasahara 等人与 Echte 等人的不同在于,要求其蜂窝状微粒组分的体积平均微粒尺寸为 0.7—1.9 微米。

在制备橡胶改性的聚苯乙烯树脂中可以在正常的接枝聚合条件下获得的其它已知的一些类型的分散的橡胶微粒形态包括,通常所说的缠结(或“迷宫”)形态(即,其中包含在橡胶微粒内的聚苯乙烯作为被较薄的拉伸的橡胶层分隔开的聚苯乙烯的不规则弯曲、伸长的区域出现),以及通常所说的同心的壳或“洋葱皮”形态,这种形态的特征在于通常是球形或椭圆形聚苯乙烯层和橡胶层相交替。

在 EP—A—0048390(1982 年 3 月 31 日公开)中相当详细地描述了具有后面这些类型的橡胶微粒形态的 HIPS 树脂,并指出这些树脂与聚亚苯基醚树脂掺混使用是特别有效的。根据这份参考文献,总的分散的橡胶微粒的平均微粒尺寸应该在 0.5—3 微米范围内。

更近期以来(即,EP-A-0460541的公开日1991年12月11日以来),已经认识到缠结的橡胶微粒形态可以等效地代替某些三峰值微粒尺寸的HIPS组合物中的蜂窝状橡胶微粒形态。根据这后一篇参考文献,借助于HIPS组合物提供光泽和冲击强度之间的改进的性能平衡,这种HIPS组合物含有40—98%重量的100—600nm(0.1—0.6微米)的胶囊形态的橡胶微粒与2—60%重量的蜂窝状和/或缠结形态的橡胶微粒的混合物,1—60%重量的该组合物具有200—1200nm(0.2—1.2微米)的尺寸,并且该组合物的40—99%重量具有1200—8000nm(1.2—8微米)的尺寸。

与上述内容有关,为了获得本体、溶液或本体/悬浮聚合的高冲击强度聚苯乙烯(HIPS)树脂组合物的优良的韧性(例如悬臂梁式冲击强度)性能,在该组合物中至少以最小的比例存在一些尺寸为1—2微米或大于这一尺寸的分散的橡胶微粒,这是必需的,到现在为止人们已普遍承认这是一般的知识。

然而,意想不到的,现在已经发现在总的体积平均橡胶微粒尺寸小于1微米的情况下(并且甚至是在总的体积平均尺寸小于0.5或0.6微米的情况)并且甚至在其中基本上没有尺寸为1微米或大于这一尺寸的橡胶微粒存在的情况(即,微粒尺寸分布)下,含有具有缠结(或“迷宫”)或同心的壳(或“洋葱皮”)形态的分散的橡胶微粒的HIPS树脂材料表现出很优良的悬臂梁式冲击强度特性。

这一发现的一个很关键的意义或好处在于,从实用的立场出发这意味着可以用上述HIPS树脂实现光泽/冲击强度的平衡。因此,例如基于缠结形态的这种HIPS树脂在丁二烯橡胶含量为8.5—9%(基于聚丁二烯的重量)的情况下,能提供80+%60°Gardner光泽值

(注塑试样)与用压塑试样测得的 2 英尺磅/英寸(106.7J/m)悬臂梁式冲击强度的组合。比较起来,可比较的(即,含有 8.5%重量的聚丁二烯)基于普通单峰值蜂窝状微粒的 HIPS 树脂一般将提供只有一英尺磅/英寸(53.35J/m)的悬臂梁式冲击强度,或者在小于所需平均微粒尺寸(即 0.5 微米)的情况下获得 80%的光泽值。所讨论的这种基于缠结形态的树脂的另一个显著的特征是,在橡胶含量(还是基于聚丁二烯重量)达到 15%或更高的情况下,能通过常规的工业规模的连续的本体或溶液聚合生产这种树脂。这样生产时,处于后面将更充分讨论的较小微粒尺寸的这样的树脂能提供 90+%的光泽值(注塑)与 4.5 英尺磅/英寸(240J/m)或更高的悬臂梁式冲击强度(压塑)的组合。

根据上述内容,在一个方面可以将本发明看作是改进橡胶改性的单亚乙烯芳族聚合物组合物,该组合物具有很特殊的和很有利的冲击强度和光泽特性的组合。一般来说,基于组合物总重量计,这种组合物含有 90—55%的刚性的单亚乙烯芳族聚合物基体和分散在该基体内的 10—45%的基于接枝和包藏的 1,3-链二烯的橡胶微粒,基于上述橡胶微粒的重量,这些橡胶微粒由以下成分组成:

- a. 25—80%的具有胶囊形态并且体积平均微粒尺寸为 0.1—0.4 微米的橡胶微粒,和
- b. 75—20%的具有缠结形态并且体积平均微粒尺寸为 0.25—1 微米的橡胶微粒。

在另一方面,本发明还采取制备基于上述缠结的橡胶微粒形态的橡胶改性聚合物组合物的方法的形式。在后面的这一方面,本发明的特征在于是制备上述橡胶改性的单亚乙烯基芳族聚合物组合物的

方法,该方法包括:

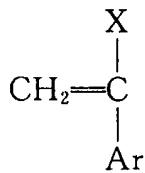
- a. 将5—30重量份的1,3-链二烯/单亚乙烯芳族嵌段共聚物橡胶溶于95—70重量份的单亚乙烯芳族单体中,上述嵌段共聚物橡胶是其中含有15—40%重量,优选20—30%的单亚乙烯芳族共聚单体的共聚物。
- b. 在50—210℃温度,在按重量计0—1000ppm的聚合引发剂和按重量计0—2000ppm的链转移剂的存在下,并且在足以在上述尺寸范围内形成胶囊形态和缠结形态的橡胶微粒的搅拌条件下,聚合制得的橡胶/单体溶液,和
- c. 然后回收制得的橡胶改性的单亚乙烯芳族聚合物产品。

作为本文件以下部分各处使用的术语,将使用术语“缠结形态”意指或者它的意思就是各种已知的非蜂窝状HIPS橡胶微粒形态,在该技术中通常将这些形态称为“缠结”、“迷宫”、“线团”、“洋葱皮”或者“同心圆”形态。

同样,将在本文件以下部分各处使用的术语“胶囊”形态的意思是那些已知的很小的橡胶微粒,这些微粒具有该技术中还称作“单包藏”或“核/壳”的形态。

本文中的橡胶改性的单亚乙烯芳族聚合物含有按重量计占主要量(例如55—90%)的刚性的连续基体相和分散在该连续基体相内的占少量(例如10—45%)的不连续的橡胶状聚合物微粒。上述基体相由一种或多种单亚乙烯芳族单体以聚合的形式组成。上述聚合物微粒由弹性聚合物材料或“基质”组成并且满足以上所列出的微粒尺寸和形态的标准。上述弹性聚合物材料或弹性聚合物“基质”含有化学地接枝到它们上面和物理地包藏在它们中间的部分单亚乙烯芳族聚合物。

在这里适用的单亚乙烯芳族单体包括以下通式表示的那些化合物



其中 X 是 H 或 C₁₋₃ 烷基, Ar 是苯基, 烷基苯基、卤代苯基或烷基卤代苯基。因此这样单体的例子包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -乙基苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基乙烯基甲苯、邻和对乙基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、邻溴代苯乙烯、对氯代苯乙烯、2,4-二氯代苯乙烯等。由于苯乙烯的价格和易于获得, 因此苯乙烯是特别优选的。

适用于制备这些橡胶改性的聚合物组合物的弹性聚合物材料包括橡胶状的 1,3-链二烯聚合物, 该聚合物的第二级转变温度为 0°C 或低于 0°C (优选 -20°C 或低于 -20°C)。因此上述弹性聚合物材料包括 1,3-链二烯的均聚物和共聚物, 这些均聚物和共聚物以聚合的形式并且基于弹性聚合物的重量含有 60—100% 的 1,3-链二烯单体 (例如丁二烯、异戊二烯等) 和 0—40% 的一种或多种单烯属不饱和共聚单体, 例如苯乙烯、丙烯腈、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等。

在这里使用的特别优选的弹性聚合物基质是 1,3-链二烯/单亚乙烯芳族 (例如 1,3-丁二烯/苯乙烯) 嵌段共聚物橡胶, 这种橡胶含有嵌段共聚的 60—85% 重量的 1,3-链二烯单体以及 15—40% 重量的一种或多种单亚乙烯芳族单体。由于可以以工业规模的本体或溶液接枝聚合方法和设备并以工业上可行的引发剂和链转移剂用量, 比较容易地使上述材料具有想要的胶囊和缠结的微粒形态, 因此

这样的材料是优选的。

用以下方法可以方便地制备上述的橡胶改性的单亚乙烯芳族聚合物,将5—30重量份上述弹性聚合物材料溶于95—70重量份单亚乙烯芳族单体中,在升高的温度下,在0—1000ppm聚合引发剂和0—2000ppm链转移剂的存在下,并在足以形成两种不同类型的接枝/包藏的橡胶微粒的搅拌条件下,聚合形成的弹性体/单体溶液。上述两种不同类型的接枝/包藏的橡胶微粒中的一种具有胶囊形态,另一种具有缠结形态,它们的体积平均微粒尺寸分别在以上指定的各尺寸范围内。

如果需要,聚合反应混合物还可以含有1—30(优选5—20)重量份(基于反应混合物总重量)的惰性溶剂或稀释剂,例如乙苯等。

一般在50—210℃,优选90—190℃,更优选105—185℃温度下,进行指出的聚合方法。

这里用的适合的聚合引发剂包括已知的能分解形成自由基的油溶引发剂的任何一种,例如各种已知的过氧化物引发剂,例如过氧化苯甲酰、过氧化二枯基、过氧化二叔丁基等,偶氮化合物例如偶氮丁腈等。如以上所述,这样的引发剂的用量范围一般为0—1000ppm,优选0—500ppm,更优选0—200ppm。

这里用的适合的链转移剂包括用于制备苯乙烯类聚合物的已经众所周知的那些链转移剂。这些已知的链转移剂的例子是有机硫醇和二硫醇,例如丁硫醇、正或叔十二烷硫醇、十二烷硫醇、十八烷硫醇、苯硫醇、环己硫醇,1,6-己二硫醇等;卤代烃,例如四氯化碳、四溴化碳、一溴三氯甲烷等。上述链转移剂的用量范围一般为0—2000ppm,优选0—1500ppm,特别优选0—1000ppm。

虽然这里选用的链转移剂和引发剂的用量每一种分别可以为0,但是,应该注意到它们中的一种或另一种一般是以相当少的非0的量使用的。

关于上述内容,还可以注意到,对于将橡胶微粒尺寸和形态控制在由以上主题的接枝聚合方法获得的橡胶改性苯乙烯类树脂的范围内,配合的引发剂和链转移剂的用量起关键作用。在该方法的范围内,当使用含有较低含量苯乙烯的苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物橡胶时,增加引发剂的用量一般会增加对橡胶微粒的接枝程度并且易于获得想要的缠结和胶囊橡胶形态。增加链转移剂的用量一般会在制成的HIPS树脂范围内产生较大的总的平均接枝橡胶微粒尺寸。在该方法范围内还可以注意到,微粒大小的机理似乎主要是化学的尺寸现象,其中在确定和/或控制制成的接枝橡胶微粒的尺寸中,在转相点的搅拌速度只起较小的作用。

所用的链转移剂和聚合引发剂的量还起控制指出的接枝聚合方法中形成的单亚乙烯芳族聚合物(如聚苯乙烯)的分子量的作用。在上述聚合过程中形成的游离(即,未接枝的)单亚乙烯芳族聚合物基体的重均分子量(MW)一般将为130000—250000(优选150000—220000),数均分子量(Mn)一般为40000—100000(优选45000—75000),Mw:Mn的比值一般为2—5(优选2.2—3.5)。

另外的非常令人意想不到的是,以上讨论的橡胶改性的单亚乙烯芳族聚合物组合物的特点是,甚至在较低的基体相分子量(例如Mw的范围=130000—150000,Mn的范围=35000—50000)的情况下该组合物表现出特别优良的韧性特性(例如悬臂梁式强度值,优选至少为133.4焦耳/米,甚至至少为213.4焦耳/米的压塑的悬臂梁式冲击强度),而在同样的情况下常规的基于蜂窝状橡胶形态的HIPS树脂往往表现

出很小的韧性或没有韧性。

仅以1,3-链二烯的重量为基础,本文中的橡胶改性的单亚乙烯芳族聚合物组合物的总橡胶含量一般为该组合物总重量的5—30%(优选8或10至20或25),如为8.5-20%。

对于每一个重量份的起始点的未接枝橡胶,分散的,接枝的和包藏的橡胶微粒本身一般含有接枝到这些微粒上并包藏在它们之中的0.5至4或5(优选1或1.5至3或4)重量份的单亚乙烯芳族聚合物。因此,总的或合并的接枝和包藏的橡胶微粒(即,包括其中聚合、接枝和包藏的单亚乙烯芳族聚合物部分)的重量,一般占橡胶改性的聚合物组合物总重量的10—45%(优选15或20至35、40或45%),该组合物的剩余部分(即,占该组合物总重量的55—90%,优选55、60或65至75或80%的部分)是游离的(即,未接枝的和未包藏的)基体材料。

以上所述的接枝和包藏的橡胶微粒的总重量(即,包括其中接枝和包藏的单亚乙烯芳族聚合物的重量部分)一般相当于通常称为“凝胶含量”的这个参数;该参数一般是用以下实验方法测定的:将已知量的所关心的橡胶改性树脂溶于(更具体地说部分该树脂会溶解)适合于单亚乙烯芳族聚合物基体树脂的溶剂(典型的是甲苯)中,从聚合物/溶剂的溶液中分离其中的不溶解部分,干燥不溶解的剩余物并称它的重量。由此测定的“凝胶含量”(作为最初的干试样重量的一部分或该重量的百分率)相当于不溶解的、交联的橡胶成分以及那部分接枝和包藏的单亚乙烯芳族聚合物材料的合并的含量,其中的那部分聚合物材料是化学接枝的或是充分地物理包藏的,结果属于不溶的橡胶材料。

如以上已经指出的那样,所讨论的主题聚合物组合物的分散的接枝和包藏的橡胶微粒会以至少两种不同的微粒形态出现,即,一组微粒具有所谓的胶囊(或单包藏)形态,它们的体积平均尺寸范围为0.1—0.4微米,第二组微粒具有缠结(或洋葱皮)形态,其体积平均微粒的尺寸范围为0.25—1微米。

组成第一组(即,胶囊形态组)的各微粒的尺寸范围一般为小到0.05微米至大到1微米,代表该组所有微粒的总的体积平均尺寸范围为上述的0.1—0.4微米。指出的该胶囊形态组的体积平均尺寸优选为0.2—0.35微米。

一般来说,胶囊形态的橡胶微粒将构成包含在主题组合物内的接枝/包藏的橡胶微粒重量的25—80%。但是,这种胶囊形态的微粒比较优选地将构成上述组合物中包含的接枝和包藏的橡胶微粒的合并重量的较小部分(如占此重量的25至45或50%,特别是占此重量的25—40%)。

根据它们的各微粒尺寸,缠结(或洋葱皮)形态的橡胶微粒的直径一般为0.2—3微米,作为一组,它们的体积平均尺寸范围一般为0.25—1微米。这些缠结形态微粒的体积平均尺寸范围优选为0.3或0.35至0.8微米。一般还优选该缠结形态微粒组基本上没有(例如以缠结形态微粒的重量为基础小于10%,优选小于5%,最优选小于0.5%)直径大于1微米的微粒。

虽然上述缠结形态的橡胶微粒一般可以构成包含在主题树脂组合物内的接枝/包藏的橡胶微粒总重量的20—75%,但是通常优选这种缠结形态的微粒构成包含在上述组合物内的缠结和胶囊形态微粒的合并重量的主要部分(例如,占50或55至75%,特别是60—

75%)。

与主题聚合物组合物的特别优选的范围有关的另一个优选标准是,总的体积平均微粒尺寸(即,代表了上述胶囊和缠结形态微粒两者的尺寸)是小于0.6微米,优选0.5微米或小于0.5微米,特别优选小于0.5微米。满足这种特定的标准便于取得非常好的光泽性能同时还获得优良的冲击强度特性。

在本文中的一个特别优选的实施方案中,基于上述二元橡胶微粒(即,混合的胶囊形态/缠结形态的微粒)的树脂组合物进一步含有较小量(例如占接枝/包藏的橡胶微粒总重量的1—25%,优选2—15%)的惯用的蜂窝状形态的接枝/包藏的基于1,3-链二烯的橡胶微粒。

在这里必要时可使用的上述蜂窝状形态的橡胶微粒的特征一般在于,总的尺寸分布范围是从小端的0.3(优选0.6)微米至大端的5(优选4)微米,并且上述橡胶微粒的总的体积平均微粒尺寸(即,只代表那些具有蜂窝状形态的微粒)为0.6—1.2(优选0.8—1.0)微米。

如果需要,可以在上述基于二元胶囊/缠结形态的组合物的全部范围内采用上述三元(即,胶囊+缠结+蜂窝状)形态的实施方案。但是,在其中胶囊形态微粒的体积平均直径靠近它们一般适用的尺寸范围(即,因此是0.1—0.2或0.25微米平均尺寸范围)的低端的那些混合的胶囊/缠结形态组合物的情况下,特别是上述较小尺寸的胶囊形态微粒构成接枝/包藏的缠结和胶囊形态微粒的合并重量的主要部分(例如占50—80%)时,采用这种实施方案是最有利的。

在其中缠结的橡胶微粒的体积平均微粒尺寸是在其一般适用的

平均尺寸范围(即,因此是 0.25 至 0.35 或 0.4 微米的平均尺寸范围)的较低的范围内的那些情况中,进一步含有上述蜂窝状形态的橡胶微粒通常也是有利的和优选的。

在制备上述基于胶囊/缠结/蜂窝状的三元橡胶形态的树脂组合物中,可以借助于简单的挤出,将上述蜂窝状形态的接枝/包藏的橡胶微粒组分以所需的量(基于接枝/包藏的橡胶微粒的重量)掺入到混合的上述基于胶囊/缠结的二元形态的组合物中,上述蜂窝状形态的接枝/包藏的橡胶微粒组分是另外制备的普通的 1,3-链二烯均聚物或共聚物橡胶改性的苯乙烯类树脂,该树脂具有单峰值微粒尺寸分布和蜂窝状橡胶微粒形态,并具有在上述尺寸范围内的想要的体积平均橡胶微粒尺寸。

另一方面,还可以作为单一的总接枝共聚方法的一部分就地制备上述蜂窝状形态的橡胶微粒组分。在这种情况下,在主要的聚合混合物转相后并且优选刚转相后不久的时候,可以以未聚合或部分接枝聚合(转相或未转相)的形式,将少量(例如 2—20%重量)1,3-链二烯(特别是 1,3-丁二烯)均聚物或共聚物橡胶的单亚乙烯芳族单体溶液简单地加入到上述基于胶囊/缠结二元形态的树脂的接枝聚合过程中,此后,在足以使转相后加入的橡胶/单体原料流溶液产生的蜂窝状形态的微粒处于想要的平均尺寸范围内的搅拌条件下,完成聚合过程。

适用于就地形成蜂窝状形态的接枝/包藏的橡胶聚合物微粒的橡胶状 1,3-链二烯聚合物包括二级转变温度为 0°C 或低于 0°C(特别是 -20°C 或低于 -20°C)的那些聚合物,并且包括含有 60—100%重量的 1,3-链二烯单体(特别 1,3-丁二烯)和 0—40%重量的一

种或多种单烯属不饱和单体（例如苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯等）的 1, 3- 链二烯的均聚物和共聚物。

用于就地形成蜂窝状橡胶微粒的转相后的单体/橡胶状聚合物原料流溶液的橡胶状聚合物含量范围，以转相后的原料流重量为基础一般是 5-30%（特别是 8 或 10 至 20 或 25%），并且可以在主原料流从单亚乙烯芳族单体向聚合物的转化率已达到 10-60%（特别是 25-45%）的时候，将上述单体/橡胶状聚合物原料流溶液加入到主要的胶囊/缠结二元形态树脂的聚合过程中。在一优选的实施方案中，是在聚合过程中的初始单体/橡胶溶液已转相形成具有胶囊和缠结的橡胶微粒形态的分散的接枝和包藏的橡胶微粒之后的时候，将含有溶于单亚乙烯芳族单体的 5-30% 重量的 1, 3- 链二烯均聚物或共聚物的 2-15 重量份溶液作为独立地加入的第二原料流，加入到聚合过程中。

通过上述聚合物材料薄片采用常规的透射式电子显微镜（TEM）技术和采用已知的四氧化钬着色技术，可以容易地进行主题聚合物组合物的橡胶微粒形态和微粒尺寸特性的实际测定。

当如此分析和表征（放大倍数一般为 9000-30000 倍）时，在得到的显微照片中能容易地观察和识别上述分离的微粒形态。然后还可以用这些照片确定（a）不同类橡胶微粒的各类的最外面尺寸范围的限制，（b）不同形态的组分别采用的体积平均尺寸，和（c）所有的橡胶微粒所共同采用的总体积平均尺寸。

在确定上述不同的体积平均尺寸中，对所注意的特定的组或群的显微照片的图象使用以下公式：

$$D_v = \frac{\sum N_i D_i^4}{\sum N_i D_i^3}$$

其中 D_v = 体积平均直径， N_i = 具有注意的特定形态和给定尺寸的直径 D_i 的微粒的数量。

本文中的聚合物组合物完全可以使用长期以来已用于上述类型的 HIPS 组合物的各种各样的常用添加剂（例如颜料、染料、增塑剂、润滑剂、稳定剂、脱模剂等）。但是，这些新组合物不仅适用于广泛的各种实用注塑和挤出用途，这些用途包括过去已使用常用的 HIPS 树脂的那些用途，而且这些新组合物还适用于许多更需要的用途，到目前为止这些用途中需要用更昂贵的树脂（例如 ABS 等）。该组合物还可含有按组合物总重量计为 1-5% 的矿物油。

参照以下实施例进一步说明和了解本发明，除另外明确指出外，这些实施例中的所有份数和百分数都是以重量为基础的。

在这些实施例中，测定的各种性能是按以下方法确定的：

熔体流动速度是在 200℃ 和 5.0 千克的情况下按 ASTM D-1238-86 确定的，

悬臂梁式冲击强度是用压塑试样按 ASTM D-256-84 确定的，

拉伸性能是按 ASTM D-638-87b 确定的，

60° Gardner 光泽是用注塑试样取得的。

操作实施例的通用方法：

在串联布置的三个装有搅拌器的管式反应器构成的聚合体系中，制备具有复合的胶囊/缠结橡胶形态的一系列 HIPS 树脂。使用苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物橡胶，将这种橡胶溶于苯乙烯中，然后将它们注入到反应器体系中。在进入反应器中以前，加入稀释剂乙苯。加入引发剂和链转移剂来控制接枝到橡胶上的聚苯乙烯的量和这种接枝材料的分子量。引发剂和链转移剂还控制未接枝的聚苯乙烯基体树脂的分子量。将引发剂直接加料，或者泵送注入到橡胶溶解器和反应器体系的最初的反应器之间的输送线中。链转移剂与引发剂一起加入，或者在第一反应器的初期步骤中加入。引发剂和链转移剂的配合在控制橡胶形态和橡胶微粒尺寸方面起主要因素的作用。

用。在转相过程中对聚合物料的搅拌对于橡胶形态和橡胶微粒尺寸的影响明显小于上述引发剂和链转移剂的作用。在部分聚合的反应混合物进行了转相(苯乙烯单体到聚合物的转化率一般为15—60%)并且调整了橡胶形态和橡胶微粒尺寸以后,可以加入另外的链转移剂来控制聚苯乙烯基体的分子量。通常是在聚合混合物的固含量在50—60%之间时进行这一操作。继续在第二和第三反应器中进行苯乙烯的聚合,直到固含量约为75—85%。整个反应体系的温度分布是从开始的110℃增至最终的大约180℃。第一反应器的温度范围约为110℃—138℃,第二反应器的温度范围为138—145℃,第三反应器的温度范围为145—180℃。然后将聚合物料直接送入脱挥发成分的装置中,除去释剂剂和残余的苯乙烯,并使橡胶交联。

实施例1

用21%重量的丁二烯/苯乙烯(70/30)嵌段共聚物橡胶、3.25%重量的矿物油以及余量的苯乙烯,制备含有14.6%重量丁二烯的HIPS试样。用线型的三个装有搅拌器的管式反应器体系制备这种树脂。每个反应器有三个温度控制区。主原料流混合物含有6.3%重量的乙苯、2.5%重量的矿物油、16.5%重量的丁二烯/苯乙烯(70/30)嵌段共聚物和余量的苯乙烯单体。将由98.4%重量的乙苯和1.6%重量的正十二烷硫醇(*n*-DDM)组成的*n*-DDM原料流加到第一个搅拌的管式反应器的第一温控区中。主原料流的加料速度为0.75磅/小时(340.2克/小时),*n*-DDM的加料速度为0.034磅/小时(15.42克/小时)。从第一温控区到第九温控区的温度分别为113、127、135、138、140、142、144、146和150℃。在以下表1中列出了制得HIPS树脂的性能。

实施例 2

用 19.1%重量的丁二烯/苯乙烯(70/30)嵌段共聚物、2.8%重量的矿物油和余量的苯乙烯制备丁二烯含量为 13.4%重量的 HIPS 试样。用线型的装有搅拌器的管式反应器体系制备这种树脂。每个反应器由三个温控区组成。主原料流混合物含有 7.5%重量的乙苯、2.4%重量的矿物油、15.6%重量的嵌段共聚物和余量的苯乙烯单体。主原料流的加料速度为 8614 克/小时。以 43 克/小时的加料速度,将由 1%重量的 1,1-二(过氧化叔丁基)环己烷、1%重量的矿物油以及余量的乙苯组成的原料流加入到第一温控区。以 94 克/小时的加料速度,将由 11.1%重量的十八烷基 3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯、3.2%重量的正十二烷硫醇以及余量的乙苯组成的原料流加入到第一温控区。以 451 克/小时的加料速度将由乙苯组成的原料流加入到第八温控区。第一至第九温控区的温度分别为 115、120、124、127、135、142、148、156 和 165℃。分两步使反应混合物脱挥发成分,第一步在 184℃和 850mmHg,第二步在 246℃和 21mmHg。在以下的表 1 中给出了制得的树脂材料的性能。

实施例 3-8

用以上实施例 1 和 2 所述的设备和方法,制备另外几种 HIPS 树脂试样。

这些实施例中胶囊形态微粒和缠结形态微粒的微粒尺寸、分布和相对比例都随其中使用的引发剂[1,1-二(过氧化叔丁基)环己烷]和链转移剂(正十二烷硫醇)用量的变化而变化。

表 1 中总结出了制得的树脂试样的性能。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
组合物								
PBD(%重量)	14.6	13.4	13.4	14.6	8.5	13.5	14.6	14.6
SBR(%重量)	21	19.1	19.1	21	12.1	19.3	21	21
矿物油(%重量)	3.25	2.8	2.9	3.25	3.0	2.9	3.25	3.25
性能								
Ty(mPa)	19.6	19.0	19.2	20.5	22.5	21.6	24.4	17.8
Tr(mPa)	15.2	15.0	15.4	16.0	17.4	16.7	18.8	13.4
Tm×10 ³ (mPa)	1.38	1.43	1.43	1.46	1.89	1.61	1.81	1.25
延伸率(%)	12	21	14	13	26	17	25	17
悬臂梁式冲击强度(焦耳/米)	246.5	128.0	176.1	149.9	69.4	37.3	28.8	131.8
熔体流动速度(克/10分钟)	4.27	3.1	3.0	3.30	3.1	2.9	2.00	8.74
维卡值(°C)	99.4	101.2	101.6	99.9	102.5	101.6	100.8	98.2

表 1(续)

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
Mw	170100	181100	183400	174100	203500	193300	222500	137200
Mn	68770	70420	68770	70420	85090	81720	81720	43690
Mz	313000	318100	313000	318100	354000	417000	417000	279300
光泽	84	93	ND *	ND *	99	97	ND *	ND *
胶囊尺寸 ¹ (微米)	0.27	0.26	0.25	0.26	0.23	0.20	0.18	0.36
胶囊微粒的%重量	37.9	33.2	33.5	44.7	68.3	53.9	77.9	27.3
缠结尺寸 ² (微米)	0.64	0.46	0.43	0.41	0.41	0.29	0.27	1.02
缠结微粒的%重量	62.1	66.8	66.5	55.3	31.7	46.1	22.1	72.7
总体积平均 微粒尺寸 ³ (微米)	0.57	0.42	0.40	0.36	0.34	0.25	0.21	0.95
引发剂** (ppm)	0	50	50	0	200	100	200	0
链转移剂*** (ppm)	700	350	350	200	200	400	450	1900

* ND=未测

** 1,1-二(过氧化叔丁基)环己烷

*** 正十二烷硫醇

1. 胶囊形态微粒的体积平均尺寸。

2. 缠结形态微粒的体积平均尺寸。

3. 组合物中所有橡胶微粒的体积平均尺寸。

就象从表 1 中的结果可以看出的那样,最好的悬臂梁式冲击强度看来似乎是实施例 1 的树脂在总体积平均微粒尺寸为 0.6 微米时获得的。但是,还可以看出,实施例 2 和 3 的树脂在总体积平均微粒尺寸为 0.4—0.5 微米时也获得了优异的冲击强度性能,同时给出了特别高的光泽值。

通过对比的方法可以看出,为了达到 133.4 焦耳/米(2.5 英尺磅/英寸)的悬臂梁式冲击强度,单峰值微粒尺寸分布的基于蜂窝状橡胶形态的普通 HIPS 树脂在丁二烯含量为 8.5%重量时一般必须具有 2.5—3 微米的体积平均微粒尺寸。在上述 2.5—3 微米平均橡胶微粒尺寸值的情况下这种普通的树脂一般表现出低于 50%的 60 度 Gardner 光泽值。

相反还可以观察到,通过将其体积平均微粒尺寸减小到 0.5 微米,可以在丁二烯含量为上述的 8.5%重量的情况下使具有单峰值微粒尺寸分布的基于蜂窝状橡胶微粒形态的普通的 HIPS 树脂达到 80—90 范围内的光泽值。但是,在这种小橡胶微粒尺寸范围的情况中,制得的普通 HIPS 树脂一般显示出仅为 53.35 焦耳/米(1 英尺磅/英寸)或低于这一数值的悬臂梁式冲击强度。

实施例 9

用 15%重量的丁二烯/苯乙烯(70/30)嵌段共聚物橡胶、3.25%重量的矿物油和余量的苯乙烯制备含有 10.5%重量丁二烯的 HIPS 试样。用线型的三个装有搅拌器的管式反应器体系制备这种树脂。每个反应器具有三个温度控制区。主原料流混合物含有 8.7%重量的乙苯、2.5%重量的矿物油,11.9%重量的 70/30 丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物,100ppm 的 1,1-二(过氧化叔丁基)环己烷以及余量的苯

乙烯单体。将由 99.77%重量的乙苯和 0.23%重量的正十二烷硫醇 (n-DDM)组成的 n-DDM 原料流加入到第一个装有搅拌器的管式反应器的第一温控区中。主原料流的加料速度为 0.75 磅/小时 (340.2 克/小时), n-DDM 的加料速度为 0.034 磅/小时 (15.42 克/小时)。第一温控区至第九温控区的温度分别为 110、117、128、138、142、144、147、150 和 155°C。以下表 2 中列出了制得的 HIPS 树脂的性能。

实施例 10

除了将第二橡胶/苯乙烯单体原料流溶液加到 3 个反应器体系的 9 个温控区的第五温控区中(即,聚合过程中最初存在于主原料流中的苯乙烯单体已有 43%转变为苯乙烯聚合物的时候加入)以外,基本上重复实施例 9。

以 50 克/小时的速度将与主原料流的组成相同的第二原料流加入到聚合过程中。

制得的 HIPS 树脂含有三种不同的橡胶微粒形态(即,胶囊、缠结和蜂窝),并具有以下表 2 中总结出的特性。

虽然已经参照特定的实施方案和实施例叙述和说明了本发明,但是,不能以任何方式将这些实施方案和实施例理解为是对本发明即将要求的权利要求范围的限制。

表 2

组合物	实施例 9	实施例 10
PBD(重量%)	10.5	10.5
SBR(重量%)	15	15
矿物油(重量%)	3.25	3.25
性能		
Ty(mPa)	23.1	21.9
Tr(mPa)	17.7	15.5
Tm $\times 10^3$ (mPa)	2.09	2.07
延伸率(%)	9	23
悬臂梁式冲击强度(焦耳/米)	25.8	90.2
熔体流动速度(克/10分钟)	4.6	4.3
维卡值(°C)	100.9	102.2
Mw	192600	189100
Mn	54400	65000
Mz	376800	362600
光泽	100	96
胶囊尺寸(微米) ¹	约 0.2	约 0.2
胶囊微粒重量%	约 55	约 48
缠结尺寸(微米) ²	约 0.3	约 0.3
缠结微粒的重量%	约 45	约 39
蜂窝状尺寸(微米) ⁴	无	约 0.9
蜂窝状微粒的重量%	无	13
总体积平均微粒尺寸(微米) ³	约 0.25	约 0.33
引发剂(ppm)**	100	100
链转移剂***	100	100

标注 1-3, ** 和 *** 见以上表 1 的注解。

4. 蜂窝状橡胶微粒的体积平均尺寸。