



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101735403 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 200910225620. 4

C08L 67/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 11. 20

C08L 55/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/199, 971 2008. 11. 21 US

(56) 对比文件

CN 1288478 A, 2001. 03. 21, 说明书第 2 页第 11 行至第 11 页第 11 行, 以及实施例 1.

(73) 专利权人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

CN 101133088 A, 2008. 02. 27, 说明书第 2 页第 5 段至第 12 页第 3 段.

(72) 发明人 W·D·罗赫巴切

CN 101238179 A, 2008. 08. 06, 说明书第 1 页第 1 段至第 16 页第 4 段.

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
31100

CN 1694922 A, 2005. 11. 09, 说明书第 2 页第 7 段至第 14 页第 5 段.

代理人 白益华

CN 1653133 A, 2005. 08. 10, 说明书第 2 页第 17 行至第 14 页第 25 行.

(51) Int. Cl.

C08F 279/02 (2006. 01)

C08F 285/00 (2006. 01)

C08F 6/22 (2006. 01)

C08L 51/00 (2006. 01)

C08L 69/00 (2006. 01)

审查员 胡清慧

权利要求书 1 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

包含含磷酸盐的聚合物组合物

(57) 摘要

在本发明的第一个方面, 提供一种聚合物组合物, 其包含:(i) 一种或多种多段聚合物, 其包含 (a) 第一段聚合物, 其 T_g 等于或低于 0°C, (b) 一种后续段聚合物, 其 T_g 等于或高于 20°C, (ii) 一种或多种多价阳离子的含磷酸盐, (iii) 一种或多种碱金属含磷酸盐, 以所述多段聚合物的干重为基准, 按磷的重量测得的碱金属含磷酸盐的量等于或大于 100ppm。在本发明的第二方面, 提供了一种混合物, 其包含上面第一个方面所述的聚合物组合物, 以及一种或多种基质树脂。在本发明的第三个方面, 提供了一种用来制备聚合物组合物方法, 该方法包括以下步骤: 提供多段聚合物胶乳, 使所述多段聚合物胶乳凝结, 将所述多段聚合物与碱金属含磷酸盐的水溶液混合, 将所述多段聚合物干燥至, 以所述多段聚合物的干重为基准, 水含量小于 1 重量%, 以所述多段聚合物的干重为基准, 所述干燥的多段聚合物包含等于或大于 100ppm 的为碱金属含磷酸盐形式的磷。

1. 一种聚合物组合物,其包含:

(i) 一种或多种多段聚合物,其包含

(a) 第一段聚合物,其 T_g 等于或低于 0°C ,

(b) 一种后续段聚合物,其 T_g 等于或高于 20°C ,

(ii) 一种或多种多价阳离子的含磷酸盐,

(iii) 一种或多种碱金属含磷酸盐,以所述多段聚合物的干重为基准,按磷的重量测得的碱金属含磷酸盐的量等于或大于 100ppm ;

所述含磷酸盐中的含磷酸根阴离子由磷和氧原子构成。

2. 如权利要求 1 所述的聚合物组合物,其特征在于,所述多价阳离子的多价盐是不溶于水的,以所述组合物中存在的所述多价阳离子的总摩尔量为基准,以所述含磷酸盐形式存在的所述多价阳离子的摩尔量等于或大于 80% 。

3. 如权利要求 1 所述的聚合物组合物,其特征在于,所述聚合物组合物不含有机磷化合物。

4. 如权利要求 1 所述的聚合物组合物,其特征在于,所述聚合物组合物不含不是正磷酸盐的磷化合物。

5. 如权利要求 1 所述的聚合物组合物,其特征在于,所述多段聚合物是胶乳聚合物,该胶乳聚合物的平均粒度等于或大于 50 纳米且小于 1 微米。

6. 一种混合物,包含如权利要求 1 所述的聚合物组合物,以及一种或多种基质树脂。

7. 如权利要求 6 所述的混合物,其特征在于,所述基质树脂选自:一种或多种聚碳酸酯,与一种或多种聚酯共混的一种或多种聚碳酸酯,以及与一种或多种 ABS 树脂共混的一种或多种聚碳酸酯。

8. 一种制备聚合物组合物的方法,该方法包括:

(I) 提供多段聚合物胶乳,所述多段聚合物包含

(a) 第一段聚合物,其 T_g 等于或低于 0°C ,

(b) 一种后续段聚合物,其 T_g 等于或高于 20°C ,

(II) 通过将所述多段聚合物胶乳与一种或多种多价阳离子的水溶性盐混合,使所述多段聚合物胶乳凝结,

(III) 任选地,在所述步骤 (II) 之后,用水清洗所述多段聚合物,

(IV) 在所述步骤 (III) 之后,将所述多段聚合物与碱金属含磷酸盐的水溶液混合,

(V) 在所述步骤 (IV) 之后,将所述多段聚合物干燥至,以所述多段聚合物的干重为基准,水含量小于 1 重量%,

其中,在所述步骤 (V) 之后,以所述多段聚合物的干重为基准,所述干燥的多段聚合物包含等于或大于 100ppm 的为碱金属含磷酸盐形式的磷;

所述含磷酸盐中的含磷酸根阴离子由磷和氧原子构成。

包含含磷酸盐的聚合物组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含含磷酸盐 (phosphate salt) 的聚合物组合物。

背景技术

[0002] 在一些情况下,最好提供一种同时包含聚合物和多价阳离子的聚合物组合物。这种情况的一个例子是需要使聚合物胶乳凝结的情况,例如该凝结操作作为将聚合物胶乳与胶乳中的水分离工艺的一部分。两种进行这样的分离的常规方式是凝结和喷雾干燥。凝结的优点在于,进行凝结所需的设备的资本费用低于进行喷雾干燥所需的设备的资本费用。凝结的缺点在于,凝结工艺通常会在固体聚合物中引入多价阳离子。在一些情况下,在聚合物组合物中存在多价阳离子是一个缺陷。例如,如果所述聚合物组合物用作基质树脂中的添加剂,则有时候这些多价阳离子会给基质树脂带来有害的影响。

[0003] 美国专利第 5, 290, 867 号揭示了一种乳液接枝共聚物的制备,其使用碱土金属化合物使所述接枝共聚物凝结,然后使用所述接枝共聚物增强天然橡胶,用来使基于橡胶的粘合剂改性,或者用于纤维或膜。

[0004] 人们需要提供一种聚合物组合物,其包含多价阳离子,而且能够减少或者消除当多价阳离子存在于聚合物组合物中的时候,通常会出现的缺陷。这样一种所需的组合物将带来各种优点。例如,当这样一种所需的组合物用作加入基质树脂的添加剂的时候,能够减少或者消除此前已知的包含类似多价阳离子含量的添加剂给基质树脂带来的不利影响。

[0005] 在一个具体的例子中,人们需要制备一种聚合物作为聚合物胶乳的一部分;将该聚合物与胶乳中的水分离;使用分离的聚合物作为基质树脂中的添加剂。如果使用以前已知的方法,将有以下的选择:要么 (1) 通过喷雾干燥法将聚合物与胶乳中的水分离,从而造成较高的费用,要么 (2) 通过凝结法将聚合物与胶乳中的水分离,从而引入有害的多价阳离子。在此具体例子当中,需要提供一种能够减少或消除多价阳离子的不利影响的方法,因为使用这种方法将能够使用凝结的聚合物作为基质树脂的添加剂,而不会带来用其它方法会出现的多价阳离子的不利影响。

发明内容

[0006] 在本发明的第一个方面,提供一种聚合物组合物,其包含:

[0007] (i) 一种或多种多段聚合物 (multistage polymer),其包含

[0008] (a) 第一段聚合物,其 T_g 等于或低于 0°C,

[0009] (b) 一种后续段聚合物 (subsequent stage polymer),其 T_g 等于或高于 20°C,

[0010] (ii) 一种或多种多价阳离子的含磷酸盐,

[0011] (iii) 一种或多种碱金属含磷酸盐,以所述多段聚合物的干重为基准,按磷的重量测得的碱金属含磷酸盐的量等于或大于 100ppm。

[0012] 在本发明的第二方面,提供了一种混合物,其包含上面第一个方面所述的聚合物

组合物,以及一种或多种基质树脂。

[0013] 在本发明的第三个方面,提供一种用来制备聚合物组合物的方法,其包括:

[0014] (I) 提供多段聚合物胶乳,所述多段聚合物包含

[0015] (a) 第一段聚合物,其 T_g 等于或低于 0℃,

[0016] (b) 一种后续段聚合物 (subsequent stage polymer),其 T_g 等于或高于 20℃,

[0017] (II) 通过将所述多段聚合物胶乳与一种或多种多价阳离子的水溶性盐混合,使所述多段聚合物胶乳凝结,

[0018] (III) 任选地,在所述步骤 (II) 之后,用水清洗所述多段聚合物,

[0019] (IV) 在所述步骤 (III) 之后,将所述多段聚合物与碱金属含磷酸盐的水溶液混合,

[0020] (V) 在所述步骤 (IV) 之后,将所述多段聚合物干燥至,以所述多段聚合物的干重为基准,水含量小于 1 重量%,

[0021] 其中,在所述步骤 (V) 之后,以所述多段聚合物的干重为基准,干燥的多段聚合物包含等于或大于 100ppm 的为碱金属含磷酸盐形式的磷。

具体实施方式

[0022] 在本文中,“聚合物”如 FW Billmeyer, JR. 在《聚合物科学教科书 (Textbook of Polymer Science)》(第二版,1971) 中所定义,为由较小化学重复单元的反应产物构成的较大的分子。聚合物的结构可以是线型的、支化的、星形的、环状的、高支化的、交联的或者这些情况的组合;聚合物可以包含单一类型的重复单元 (“均聚物”),或者它们可以包含一种以上的重复单元 (“共聚物”)。共聚物中的各种重复单元可以以无规、序列、嵌段以及其它形式排列,或者可以以这些形式的任意混合物或组合的形式排列。

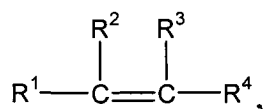
[0023] 聚合物分子量可以通过标准方法测量,例如采用尺寸排阻色谱法 (SEC,也称为凝胶渗透色谱法或 GPC)。通常,聚合物的重均分子量 (M_w) 等于或大于 1,000。聚合物可具有极高的 M_w;一些聚合物的 M_w 在 1,000,000 以上;典型的聚合物的 M_w 等于或小于 1,000,000。一些聚合物是交联的,认为交联的聚合物具有无限大的 M_w。一些聚合物用 M_n 即数均分子量表征。

[0024] 文中所用的“聚合物的重量”指聚合物的干重。

[0025] 能互相反应形成聚合物的重复单元的分子在本文中被称为“单体”。

[0026] 可用于本发明的一类单体的一个例子是例如烯键式不饱和单体 (即具有至少一个碳碳双键的单体)。常规的烯键式不饱和单体的分子量小于 500。在这类单体中,包括例如乙烯基单体,它是具有至少一个乙烯基的分子 (即

[0027]



[0028] 其中, R¹、R²、R³ 和 R⁴ 各自独立地为氢、卤素、脂族基 (例如烷基)、取代的脂族基、芳基、取代的芳基、其它取代或未取代的有机基团、或它们的任意组合。一些合适的乙烯基单体包括例如苯乙烯、取代的苯乙烯、二烯、乙烯、乙烯衍生物,以及它们的混合物。乙烯衍生物包括例如以下物质的未取代或取代形式:乙酸乙烯酯,丙烯腈, (甲基) 丙烯酸, (甲基)

丙烯酸酯, (甲基)丙烯酰胺, 氯乙烯, 卤代烯烃, 以及它们的混合物。在本文中, “(甲基)丙烯酸类”表示丙烯酸类或甲基丙烯酸类;“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;“(甲基)丙烯酰胺”表示丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。”取代的”表示具有至少一个附加的化学基团, 例如烷基、烯基、乙烯基、羟基、羧酸基、其它官能团和它们的组合。在一些实施方式中, 取代的单体包括例如包含一个以上碳碳双键的单体, 包含羟基的单体, 包含其它官能团的单体, 以及包含官能团的组合的单体。”未取代的(甲基)丙烯酸酯单体”是(甲基)丙烯酸的未取代的烷基酯。

[0029] 一些单体在本文中称为酸官能单体。酸官能单体是包含酸基团, 例如磺酸基或羧酸基的单体。所述酸基团可以是以未离子化形式(例如以羧酸基团形式)存在或者是以阴离子形式(例如以羧酸根阴离子形式)存在。在聚合反应过程中, 所述酸基保持不变, 所得的聚合物具有与之相连的酸基。一些酸官能单体是例如丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0030] 一些单体是多官能单体。多官能单体包含两个或更多个能够参与聚合反应的官能团。一些多官能单体包含两个或更多个乙烯基, 所述乙烯基能够参与和其它单体上的乙烯基的聚合反应。当多官能单体的一个以上的官能团参与聚合反应的时候, 促使由此形成的聚合物形成支化结构。当支化程度过高, 使得所有的或者一部分的聚合物都不溶于任何溶剂的时候, 则认为该部分聚合物是交联的。

[0031] 在本文中, 通过某种单体单独聚合或与其它单体共同聚合制得的聚合物包含作为聚合单元的该单体。

[0032] 一些聚合物是”多段”聚合物。多段聚合物是通过以下方式制备的聚合物: 形成(即聚合生成)第一聚合物, 其称为”第一段”或”第一段聚合物”;然后在第一段的存在下, 形成第二聚合物, 其称为”第二段”或”第二段聚合物”。多段聚合物具有至少两段。一些多段聚合物具有三、四或更多段(stage)。在一些情况下, 所述第一段可以在称为“种子”的聚合物的存在下聚合。如果一种聚合物的重量等于或小于所述多段聚合物重量的5%, 则该聚合物为“种子”而非“第一段”。多段聚合物包含第一段、任选的中间段、以及最终段。每个中间段都是在该中间段之前的那段聚合形成的聚合物的存在下形成的。如果制备了任何中间段, 则最终段是在最后一个中间段的存在下形成的; 如果未制备中间段, 则最终段是在第一段的存在下形成的。

[0033] 一些聚合物以“胶乳”的形式存在。在本文中, 胶乳是其中聚合物以小聚合物颗粒形式分散于水中的聚合物的物体状态。在聚合物胶乳中, 聚合物颗粒的平均直径等于或大于50纳米, 且可以小于1微米。在一些情况下, 形成胶乳作为使单体聚合形成聚合物的工艺的一部分。在其他的情况下, 聚合物以一些其他的物理形式提供, 然后通过例如增溶过程(可能包括剧烈的混合和加入表面活性剂)使得该物理形式发生变化, 形成胶乳。

[0034] 一些聚合物通过乳液聚合制备。乳液聚合是一种众所周知的方法, 其描述参见以下文献, 例如 M. S. El-Aasser 的”乳液聚合 (Emulsion Polymerization)”(第一章, 聚合物胶体介绍 (Chapter 1 of An Introduction to Polymer Colloids), F. Candau 和 R. H. Ottewill 著, 克鲁沃高校出版公司 (Kluwer Academic Publishers), 1990), 以及 D. C. Blackley 的乳液聚合 (Emulsion Polymerization) (Wiley, 1975)。一般来说, 通过水乳液聚合制得的聚合物为胶乳形式。

[0035] 聚合物可以通过其玻璃化转变温度 (Tg) 表征。Tg 通常通过示差扫描量热法 (DSC)

测量。Tg 等于或低于 0℃ 的聚合物在本文中被认为是“软的”。Tg 等于或高于 30℃ 的聚合物在本文中被认为是“硬的”。

[0036] 当测量一些多段聚合物的 Tg 的时候,可以观察到一个以上的 Tg。认为至少一段具有其自身的 Tg。观察到的多段聚合物的一段的 Tg 可以与形成该段的聚合物的特征 Tg 相同(即与当形成该段的聚合物在与其它段分离的情况下形成和测量的时候所观察的 Tg 相等)。在一些情况下,观察到的多段聚合物的一段的 Tg 可以与用来形成该段的聚合物的特征 Tg 不同;在此情况下,认为该段的聚合物与一部分或所有的来自一个或多个其它段的聚合物共混。

[0037] 在本文中,当称一种单体具有特定 Tg 的时候,表示由该单体制备的均聚物具有该 Tg。

[0038] 在本文中,“多价阳离子”是电荷等于或大于 +2 的阳离子。多价阳离子通常是多价金属离子或者碱土金属离子。在本文中,如果多价阳离子以溶解的阳离子形式存在,或者以一种或多种未溶解的盐的阳离子形式存在、或者以上述形式的混合物存在,则认为多价阳离子存在于组合物中。这种未溶解的盐可以具有无机阴离子或有机阴离子。

[0039] 在本文中,“含磷酸根(phosphate)”表示由磷和氧原子构成的阴离子。其包括正磷酸根(PO_4^{-3}),多磷酸根($\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{-(n+2)}$,其中 n 等于或大于 2),以及偏磷酸根(化学式为 P_mO_{3m} 的环状阴离子,其中 m 等于或大于 2)。“碱金属含磷酸盐”是碱金属阳离子与含磷酸根阴离子的盐。碱金属含磷酸盐包括碱金属正磷酸盐,碱金属多磷酸盐,以及碱金属偏磷酸盐。碱金属含磷酸盐还可以包含含磷酸的部分中和的盐,包括例如正磷酸的部分中和的盐,例如磷酸二氢钠和磷酸氢二钠的部分中和的盐。

[0040] 在本文中,如果在 20℃ 下,某种化合物在水中的溶解量等于或大于 5 克/100 毫升水,则认为该化合物是“可溶于水的”。在本文中,如果在 20℃ 下,某种化合物在水中的溶解量等于或小于 0.5 克/100 毫升水,则认为该化合物是“不溶于水的”。在本文中,如果在 20℃ 下,某种化合物在水中的溶解量为 0.5–5 克/100 毫升水,则本文中称该化合物是“部分可溶于水的”。

[0041] 在本文中,当某种阴离子的量为与某种阳离子达到电中性所需的精确量的时候,则称该阴离子相对于该阳离子以一定“当量”存在于组合物中。例如,如果组合物中存在 N 摩尔的 -i 电荷的特定阴离子,以及 M 摩尔的 +j 电荷的特定阳离子,如果 $N \times i = M \times j$,则在本文中称该阴离子相对于该阳离子以当量存在。当某种阴离子的量相对于某种阳离子为当量过量的时候,则本文中称存在的该阴离子的任何量相对于该阳离子是高于该当量的。

[0042] 在本文中,当描述两个数值的比例“等于或大于 X : 1”的时候,即指该比例具有数值 Y : 1,其中 Y 等于或大于 X。类似地,当描述两个数值的比例“等于或小于 W : 1”的时候,即指该比例具有数值 Z : 1,其中 Z 等于或小于 W。

[0043] 在本文中,当描述“聚合物组合物包含很少或不含”某种物质的时候,表示该聚合物组合物中不含所述物质,或者即使该组合物中包含所述物质,以聚合物组合物的干重为基准,该物质的量也等于或小于 1 重量%。在本文描述为包含极少或不含某种物质的一些实施方式中,设想了其中不含该某种物质的实施方式。

[0044] 本发明的聚合物组合物包含多段聚合物。在一些实施方式中,所述多段聚合物是通过乳液聚合制备的。在在实施方式中,所述多段聚合物是通过水乳液聚合制备的。在

水乳液聚合反应中,水形成其中发生聚合反应的连续介质。所述水可以与一种或多种另外的能够与水混溶的或可溶于水的化合物混合或不混合。在一些实施方式中,以所述连续介质的重量为基准,所述连续介质包含等于或大于 30 重量%的水;或者等于或大于 50 重量%的水;或者等于或大于 75 重量%的水;或者等于或大于 90 重量%的水。

[0045] 乳液聚合包括存在一种或多种引发剂。所述引发剂通常是水溶性的。引发剂是能够形成一种或多种可以引发聚合过程的自由基的化合物。一些合适的引发剂在加热的时候能够形成一种或多种自由基。一些合适的引发剂是氧化剂,能够在与一种或多种还原剂混合的时候、或者在加热的时候、或者在以上情况的组合的时候、形成一种或多种自由基。一些合适的引发剂在受到辐射的时候能够形成一种或多种自由基,所述辐射是例如紫外辐射或电子束辐射。合适的引发剂的组合也是合适的。

[0046] 乳液聚合包括使用一种或多种表面活性剂。在一些实施方式中,所述用来制备聚合物的乳液方法包括使用一种或多种阴离子表面活性剂。合适的阴离子表面活性剂包括例如羧酸盐、磺基琥珀酸盐、磺酸盐和硫酸盐。在一些实施方式中,不使用羧酸盐表面活性剂。独立地,在一些实施方式中,使用选自以下的一种或多种阴离子表面活性剂:磺基琥珀酸盐,磺酸盐和硫酸盐。在一些实施方式中,所有的表面活性剂都选自磺基琥珀酸盐、磺酸盐和硫酸盐。阳离子与各种阴离子表面活性剂结合;合适的阳离子包括例如铵、碱金属阳离子、及其混合物。在一些实施方式中,使用一种或多种磺酸盐表面活性剂。在一些实施方式中,所有的表面活性剂都是磺酸盐表面活性剂。

[0047] 在本发明的多段聚合物中,第一段是软聚合物。在一些实施方式中,第一段聚合物的 T_g 等于或低于 -10°C ;或者等于或低于 -25°C ;或者等于或低于 -40°C 。在一些实施方式中,所述第一段聚合物的 T_g 等于或高于 -150°C ,或者等于或高于 -100°C 。所述多段聚合物包含至少一个硬的后续段聚合物。在一些实施方式中,所述硬聚合物的 T_g 等于或高于 50°C ,或者等于或高于 90°C 。在一些实施方式中,所述硬聚合物的 T_g 等于或低于 250°C ,或者等于或低于 200°C 。

[0048] 在一些实施方式中,所述多段聚合物的最终段是硬聚合物。

[0049] 在一些实施方式中,所述多段聚合物是通过乳液聚合形成胶乳而制备的。在这样的实施方式中,所述胶乳的平均粒度等于或大于 50 纳米;或者等于或大于 100 纳米。独立地,在这样的实施方式中,所述胶乳的平均粒度小于 1 微米;或者小于 800 纳米;或者小于 600 纳米。

[0050] 例如,在其中多段聚合物是通过乳液聚合制备的实施方式中,在一些实施方式中,第一段形成聚合物胶乳,然后大部分的或者所有的各后续段在前段形成的颗粒之上或之内形成。在一些这样的实施方式中,大部分或者所有的各后续段主要在前段留下的颗粒表面上形成。在这样的实施方式中,认为各后续段在前段留下的各颗粒周围形成部分或完全的壳,并且,该形成的多段聚合物在本文中称为“芯/壳”聚合物。

[0051] 在一些实施方式中,所述第一段包含以下组分的聚合单元:一种或多种取代的或未取代的二烯,一种或多种取代的或未取代的苯乙烯,一种或多种取代的或未取代的(甲基)丙烯酸酯单体,(甲基)丙烯酸,或者其混合物。在一些实施方式中,所述第一段包含 T_g 等于或低于 0°C 的一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体的聚合单元。在一些实施方式中,所述第一段包含一种或多种以下组分的聚合单元:丙烯酸乙酯,丙烯酸丁酯,丙烯酸-2-

基己酯,以及它们的混合物。在一些实施方式中,在第一段中,以第一段的重量为基准,所述 Tg 等于或低于 0°C 的(甲基)丙烯酸酯单体的总量等于或高于 50%;或者等于或高于 75%;或者等于或高于 90%。

[0052] 在一些实施方式中,所述第一段包含一种或多种多官能单体的聚合单元。当第一段中存在多官能单体的时候,以第一段的重量为基准,所述多官能单体的含量等于或大于 0.01%;或者等于或大于 0.03%;或者等于或大于 0.1%;或者等于或大于 0.3%。当第一段中存在多官能单体的时候,以第一段的重量为基准计,所述多官能单体的含量等于或小于 5%;或者等于或小于 2%。

[0053] 在一些实施方式中,在第一段中不使用多官能单体。

[0054] 在一些实施方式中,在第一段中不使用二烯单体。在一些实施方式中,在第一段中包含一种或多种二烯单体。合适的二烯单体包括例如丁二烯和异戊二烯。在一些实施方式中,所述第一段包含丁二烯的聚合单元。在一些实施方式中,以第一段的重量为基准,第一段中二烯单体聚合单元的量等于或大于 2 重量%;或者等于或大于 5 重量%;或者等于或大于 10 重量%;或者等于或大于 20 重量%;或者等于或大于 50 重量%;或者等于或大于 75 重量%。在一些实施方式中,以第一段的重量为基准,第一段中二烯聚合单元的量等于或小于 100 重量%;或者等于或小于 98 重量%;或者等于或小于 90 重量%。

[0055] 在一些实施方式中,在第一段中不使用苯乙烯或取代的苯乙烯单体。在一些实施方式中,所述第一段包含以下聚合单元:苯乙烯、取代的苯乙烯、或者其混合物。合适的取代的苯乙烯包括例如: α -烷基苯乙烯,例如 α -甲基苯乙烯。在一些实施方式中,以第一段的重量为基准,第一段中苯乙烯和取代的苯乙烯聚合单元的量等于或大于 1 重量%;或者等于或大于 2 重量%;或者等于或大于 5 重量%;或者等于或大于 10 重量%。在一些实施方式中,以第一段的重量为基准,第一段中苯乙烯和取代的苯乙烯聚合单元的量等于或小于 80 重量%;或者等于或小于 50 重量%;或者等于或小于 25 重量%;或者等于或小于 10 重量%;或者等于或小于 5 重量%。

[0056] 在一些实施方式中,所述第一段包含以下聚合单元:一种或多种二烯单体,以及一种或多种苯乙烯或取代的苯乙烯单体。在一些这样的实施方式中,以第一段的重量为基准,第一段中二烯单体和苯乙烯或取代苯乙烯单体的聚合单元的总量等于或大于 5 重量%;或者等于或大于 10 重量%;或者等于或大于 20 重量%;或者等于或大于 50 重量%;或者等于或大于 75 重量%;或者等于或大于 90 重量%。在一些这样的实施方式中,以第一段的重量为基准,所述二烯单体以及苯乙烯或取代的苯乙烯单体的聚合单元的总量等于或小于 100%;或者等于或小于 98%;或者等于或小于 95%。

[0057] 在一些实施方式中,以第一段的重量为基准,所述第一段中酸官能单体的聚合单元的含量如下:等于或小于 3%,或者等于或小于 2%;或者等于或小于 1%;或者等于或小于 0.5%;或者不含该聚合单元。

[0058] 在一些实施方式中,所述最终段包含一种或多种以下组分的聚合单元:苯乙烯、一种或多种取代的苯乙烯、一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体、以及(甲基)丙烯酸。在一些实施方式中,所述最终段包含一种或多种以下组分的聚合单元:苯乙烯, α -甲基苯乙烯,甲基丙烯酸甲酯,以及丙烯酸丁酯。在一些实施方式中,在最终段中,以最终段的重量为基准,所述 Tg 等于或高于 80°C 的单体的聚合单元的总量等于或高于 50%;或者等于或高于

75% ;或者等于或高于 90% ;或者为 100% 。

[0059] 在一些实施方式中,以最终段的重量为基准,所述最终段中酸官能单体的聚合单元的含量如下:等于或小于 3%,或者等于或小于 2%;或者等于或小于 1%;或者等于或小于 0.5%;或者不含该聚合单元。

[0060] 在一些实施方式中,以多段聚合物的重量为基准,所述多段聚合物中酸官能单体的聚合单元的含量如下:等于或小于 3%,或者等于或小于 2%;或者等于或小于 1%;或者等于或小于 0.5%;或者不含该聚合单元。

[0061] 在一些实施方式中,第一段与最终段的重量比等于或高于 0.1 : 1 ;或者等于或高于 0.2 : 1 ;或者等于或高于 0.4 : 1 ;或者等于或高于 1 : 1 ;或者等于或高于 1.5 : 1 ;或者等于或高于 3 : 1 ;或者等于或高于 4 : 1 。独立地,在一些实施方式中,所述第一段与最终段的重量比等于或小于 50 : 1 ;或者等于或小于 25 : 1 ;或者等于或小于 20 : 1 。

[0062] 在一些实施方式中,以多段聚合物的总重量为基准,所有中间段的总量为 0% ;或者等于或高于 0% ;或者等于或高于 1% ;或者等于或高于 2% ;或者等于或高于 5% ;或者等于或高于 10% 。独立地,在一些实施方式中,以多段聚合物的总重量为基准,所有中间段总量等于或小于 60 重量% ;或者等于或小于 40 重量% ;或者等于或小于 20 重量% 。

[0063] 本发明的组合物包含一种或多种多价阳离子的含磷酸盐。合适的多价阳离子包括例如多价金属阳离子和碱土金属阳离子。合适的多价阳离子包括例如,铝 (+3),钙 (+2),钴 (+2),铜 (+2),铁 (+2),镁 (+2),锌 (+2),以及它们的混合物。在一些实施方式中,采用钙 (+2)、镁 (+2)、或其混合物。在一些实施方式中,所有的多价阳离子都以钙 (+2)、或镁 (+2)、或其混合物的形式存在。

[0064] 本发明组合物中多价阳离子的量并不关键。本发明的实施方式中,多价阳离子的量可以发生很大的变化。在一些实施方式中,以多段聚合物的干重为基准,所述多价阳离子的量等于或大于 10ppm ;或者等于或大于 30ppm ;或者等于或大于 100ppm 。独立地,在一些实施方式中,以多段聚合物的干重为基准,多价阳离子的量等于或小于 3 重量% ;或者等于或小于 1 重量% ;或者等于或小于 0.3 重量% 。

[0065] 在一些实施方式中,选择一种或多种具有以下特征的多价阳离子:该多价阳离子的正磷酸盐是不溶于水的,而该多价阳离子的盐酸盐是可溶于水的。

[0066] 在多价阳离子的含磷酸盐中,阴离子是以下的一种或多种:正磷酸根,一种或多种焦磷酸根,一种或多种偏磷酸根,或者其混合物。在一些实施方式中,所述多价阳离子的含磷酸盐的阴离子是正磷酸根。在一些实施方式中,不存在除了正磷酸根以外的含磷酸根阴离子。

[0067] 在一些实施方式中,所述多价阳离子的含磷酸盐是不溶于水的。

[0068] 所述多价阳离子的含磷酸盐的量对于本发明的实施并不关键。在一些实施方式中,以多价阳离子的含磷酸盐的形式存在的含磷酸根离子的量与和该多价阳离子达到电中性所需的含磷酸根离子的量的摩尔比等于或大于 0.75 : 1 ;或者等于或大于 0.85 : 1 ;或者等于或大于 0.9 : 1 ;或者等于或大于 0.95 : 1 ;或者等于或大于 0.99 : 1 。独立地,在一些实施方式中,该比例等于或小于 1.25 ;或者等于或小于 1.15 ;或者等于或小于 1.1 ;或者等于或小于 1.05 ;或者等于或小于 1.01 。

[0069] 另外,组合物中含磷酸盐的含量可以用存在于该盐的含磷酸根离子中的元素磷的

重量表示,表示为以多段聚合物干重为基准的百万分之份数(“ppm”)或百分数形式。

[0070] 在一些实施方式中,以多段聚合物的干重为基准,所述多价阳离子的含磷酸盐的量等于或大于 10ppm;或者等于或大于 30ppm;或者等于或大于 100ppm。独立地,在一些实施方式中,以多段聚合物的干重为基准,所述多价阳离子的含磷酸盐的量等于或小于 3%;或者等于或小于 1%;或者等于或小于 0.3%;或者等于或小于 0.1%。

[0071] 在一些实施方式中,组合物中存在的大部分或所有的多价阳离子为不溶于水的含磷酸盐的形式。在一些实施方式中,以组合物中存在多价阳离子的总摩尔量为基准,以不溶于水的含磷酸形式存在的多价阳离子的摩尔量等于或大于 80%;或者等于或大于 90%;或者等于或大于 95%;或者等于或大于 98%;或者为 100%。

[0072] 本发明的组合物包含一种或多种碱金属含磷酸盐。在一些实施方式中,使用的一种或多种碱金属含磷酸盐是水溶性的。合适的碱金属包括例如钠、钾、以及它们的混合物。以多段聚合物的干重为基准,按磷的重量表示的碱金属含磷酸盐的量等于或大于 100ppm;或者等于或大于 300ppm。独立地,按这种方式表示的碱金属含磷酸盐的量等于或小于 1%;或者等于或小于 0.5%;或者等于或小于 0.25%;或者等于或小于 0.1%。

[0073] 在本发明的一些实施方式中,上述多段聚合物以胶乳形式提供。在一些实施方式中,可能最好将所述多段聚合物转化为粒料或粉末之类的固体形式。一种有用的从胶乳除去聚合物的方法是凝结。

[0074] 一种使胶乳中的聚合物凝结的方法是加入盐。可以通过任意方式使胶乳与盐接触。例如,可以将固态盐或者盐的溶液加入胶乳中。再例如,可以将胶乳加入盐溶液中。还可以采用其他的方法,包括例如将胶乳和盐溶液加入流动的物流中。

[0075] 虽然本发明不受任何理论的限制,但是预期通过存在阴离子表面活性剂可以使一些胶乳稳定。预期阴离子性表面活性剂吸附在胶乳中各聚合物颗粒的表面上;在各胶乳颗粒周围形成双电荷层;由于各种颗粒的双电荷层之间的静电排斥作用使胶乳稳定。也就是说,当两个胶乳颗粒通过布朗运动相互靠近的时候,双电荷层的静电斥力阻止这两个胶乳颗粒相互靠近。预期当将可溶性盐加入该胶乳的时候,来自盐的离子的存在挤压了各个颗粒上的双电荷层,使胶乳颗粒可以相互靠得更紧密。当盐浓度足够高的时候,预期胶乳颗粒会发生碰撞和附聚,从而使得聚合物凝结。在这样一种凝结法中,已知包含一价阳离子的盐是低效的,因为这种盐需要极高的浓度才能造成凝结。对于具有实际可用性的凝结工艺,使用一种或多种包含多价阳离子的盐进行凝结。通常对阴离子进行选择,使得用于凝结的盐可溶于水。

[0076] 在一些实施方式中,使用包含氯阴离子的盐进行凝结。独立地,在一些实施方式中,使用其阳离子为钙(+2),镁(+2),或其混合物的盐进行凝结。

[0077] 在一些实施方式中,所述凝结的胶乳以大颗粒(平均直径大于 1 微米)的形式存在,只要进行剧烈的搅拌,这些颗粒就能保持悬浮在水中,但是如果停止搅拌,则会沉淀在容器底部。在本文中,将这种形式称为“浆液”。

[0078] 在一些实施方式中,例如通过过滤(包括例如重力过滤和/或真空过滤)或者离心、或者这些操作的组合,从浆液中除去凝结的聚合物。

[0079] 任选地用水对凝结的聚合物清洗一次或多次。凝结的聚合物是复合结构,已知水无法很容易地与凝结的聚合物的各个部分接触。因此,尽管本发明不受任何特定理论的限制

制,但是预期对凝结的聚合物进行洗涤是低效率的过程。因此预期任何能够实际进行的清洗过程都会留下大量的多价阳离子。

[0080] 在一些实施方式中,在进行任何清洗步骤之后,用碱金属含磷酸盐对凝结的聚合物进行处理。例如,可以将碱金属含磷酸盐的水溶液喷洒在凝结的聚合物上。再例如,可以将凝结的聚合物放置在装有碱金属含磷酸盐的水溶液的容器之内,任选进行搅拌,然后可能通过例如过滤操作,将凝结的聚合物与水溶液分离。

[0081] 在一些实施方式中,通过一种或多种以下的操作将凝结的聚合物中留下的大部分的或者全部的水与凝结的聚合物分离:过滤(包括例如真空过滤),离心和/或干燥(例如在烘箱或流化床干燥器中)。

[0082] 本发明的聚合物组合物可以是干燥的。以本发明的聚合物组合物的总重量为基准,如果其水含量等于或小于1%;或者等于或小于0.5%;则认为该聚合物组合物是干的。

[0083] 在一些实施方式中,选择用碱金属含磷酸盐处理凝结的聚合物的方法,目的是控制干燥形式的本发明的聚合物组合物中保留的含磷酸根离子的量。在一些实施方式中,干燥形式的本发明聚合物组合物中保留的含磷酸根离子的量相对于本发明聚合物组合物中存在的多价阳离子的量当量过量。在一些实施方式中,干燥形式的本发明的聚合物组合物中保留的含磷酸根离子的量超过本发明组合物中存在的多价阳离子的量,以多段聚合物的干重为基准,按磷的重量计的所述含磷酸根离子的量等于或大于100ppm;或者等于或大于300ppm。独立地,在一些实施方式中,干燥形式的本发明的聚合物组合物中保留的含磷酸根离子的量超过本发明组合物中存在的多价阳离子的量,以多段聚合物的干重为基准,按磷的重量计的所述含磷酸根离子的量等于或小于1%;或者等于或小于0.5%;或者等于或小于0.25%;或者等于或小于0.1%。

[0084] 在一些实施方式中,本发明的聚合物组合物的干燥形式是粉末,这表示其平均粒径为1微米至1毫米。在所述多段聚合物为胶乳形式,然后将聚合物与胶乳中的水分离,并干燥形成粉末的实施方式中,预期在适当的情况下(例如将所述聚合物组合物与某些基质树脂熔融混合),所述粉末颗粒会裂开,使得初始胶乳颗粒能够单独地分布。在这样的实施方式中,即使所述多段聚合物处于干粉末形式的时候,仍认为其“粒度”为胶乳颗粒的粒度。

[0085] 在一些实施方式中,可以向本发明的多段聚合物中加入一种或多种流动助剂。流动助剂是粉末(平均粒径为1微米至1毫米)形式的硬材料。所述流动助剂的材料可以是硬聚合物(T_g 等于或高于 80°C ;或者等于或高于 95°C)或者可以是矿物(例如二氧化硅)。

[0086] 在一些实施方式中,可以向本发明的多段聚合物中加入一种或多种稳定剂。一些合适的稳定剂是例如抗氧化剂。一些合适的抗氧化剂包括例如自由基清除剂,过氧化物分解剂,金属去活化剂,以及它们的混合物。一些合适的自由基清除剂包括例如位阻酚,仲芳胺,位阻胺,羟胺,苯并呋喃酮(benzofuranone),以及它们的混合物。一些合适的过氧化物分解剂包括例如有机硫化物(例如二价硫化合物),亚磷酸(H_3PO_3)的酯,羟胺,以及它们的混合物。一些合适的金属去活化剂包括例如螯合剂,如乙二胺四乙酸。

[0087] 位阻酚稳定剂是具有以下特征的化合物,其包含芳环,芳环包含与芳环的至少一个碳原子相连的羟基,在与羟基相连的碳原子相邻的位置,体积庞大烷基与芳环的至少一个碳原子相连。体积庞大烷基是包含三个或更多个碳原子的仲烷基或叔烷基。例如,一些合适的位阻酚稳定剂都具有与芳环的与羟基相连的碳原子的邻位的各碳原子相连的叔丁基。

[0088] 有机硫化物稳定剂包括例如二价硫稳定剂（即其中正好有两个有机基团与硫原子相连的稳定剂化合物）。一些合适的二价硫稳定剂是例如硫代二丙酸酯。

[0089] 在一些实施方式中，本发明的组合物包含一种或多种位阻酚稳定剂。在一些实施方式中，本发明的聚合物组合物包含一种或多种位阻酚稳定剂以及一种或多种过氧化物分解剂。

[0090] 在一些实施方式中，本发明的聚合物组合物包含很少或者不含金属去活化剂。独立地，在一些实施方式中，本发明的聚合物组合物包含很少或者不含二价硫稳定剂。独立地，在一些实施方式中，本发明的聚合物组合物包含很少或者不含三价磷稳定剂。在一些实施方式中，本发明的聚合物组合物包含很少或者不含过氧化物分解剂。在一些实施方式中，本发明的聚合物组合物中仅有的抗氧化剂化合物是一种或多种位阻酚稳定剂。

[0091] 在一些实施方式中，制备本发明的聚合物组合物是为了在制备之后取得本发明的聚合物组合物，然后将其与一种或多种基质树脂混合。在一些实施方式中，本发明的聚合物组合物在与基质树脂混合之前，包含极少的聚碳酸酯，或者不含聚碳酸酯。独立地，在一些实施方式中，本发明的聚合物组合物在与基质树脂混合之前，包含极少的聚酯，或者不含聚酯。独立地，在一些实施方式中，本发明的聚合物组合物在与基质树脂混合之前，包含极少或者不含聚碳酸酯，并且包含极少的聚酯或者不含聚酯。独立地，在一些实施方式中，本发明的聚合物组合物在与基质树脂混合之前，包含极少的基质树脂，或者不含基质树脂。独立地，在一些实施方式中，本发明的聚合物组合物在与基质树脂混合之前，包含极少的不是本发明多段聚合物的部分的聚合物，或者不含所述聚合物。

[0092] 独立地，在一些实施方式中，本发明的聚合物组合物在与基质树脂混合之前，包含极少的有机磷化合物，或者不含有机磷化合物。独立地，在一些实施方式中，本发明的聚合物组合物在与基质树脂混合之前，包含极少的磷酸三钠，或者不含磷酸三钠。独立地，在一些实施方式中，本发明的聚合物组合物在与基质树脂混合之前，包含极少的含磷酸盐表面活性剂，或者不含含磷酸盐表面活性剂。在一些实施方式中，本发明的聚合物组合物在与基质树脂混合之前，包含极少的不是含磷酸盐的磷化合物，或者不含不是含磷酸盐的磷化合物。在一些实施方式中，本发明的聚合物组合物在与基质树脂混合之前，包含极少的不是多价阳离子的含磷酸盐或者碱金属含磷酸盐的磷化合物或者不含不是多价阳离子的含磷酸盐或者碱金属含磷酸盐的磷化合物。独立地，在一些实施方式中，本发明的聚合物组合物在与基质树脂混合之前，包含极少的蜡，或者不含蜡。独立地，在一些实施方式中，本发明的聚合物组合物在与基质树脂混合之前，包含极少的着色剂，或者不含着色剂。

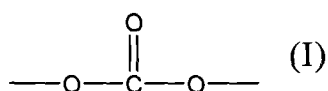
[0093] 在一些实施方式中，本发明的一种或多种聚合物组合物与基质树脂混合。基质树脂是组成不同于本发明的多段聚合物的聚合物。在一些实施方式中，所述基质树脂与本发明的多段聚合物的重量比等于或高于 1 : 1 ; 或者等于或高于 1.5 : 1 ; 或者等于或高于 2.3 : 1 ; 或者等于或高于 4 : 1 ; 或者等于或高于 9 : 1 ; 或者等于或高于 19 : 1 ; 或者等于或高于 49 : 1 ; 或者等于或高于 99 : 1 。

[0094] 合适的基质树脂的一些例子包括例如聚烯烃，聚苯乙烯，苯乙烯共聚物，聚（氯乙烯）和相关的聚合物，聚（乙酸乙烯酯）和相关的聚合物，丙烯酸类聚合物，聚醚，聚酯，聚碳酸酯，聚氨酯，聚酰胺和相关的聚合物，其它聚合物，以及它们的混合物。

[0095] 在一些实施方式中，所述基质树脂包括一种或多种聚碳酸酯。聚碳酸酯是聚合物

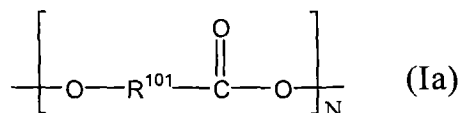
主链中包含多个碳酸酯连接单元的聚合物。碳酸酯连接单元具有结构式 I 所示的结构：

[0096]



[0097] 聚碳酸酯具有结构式 Ia 所示的重复单元：

[0098]



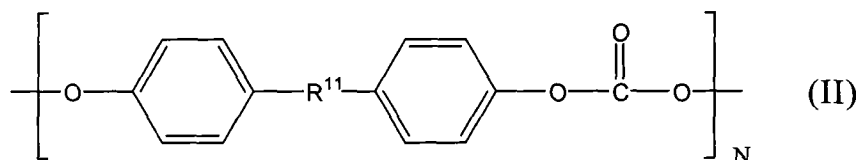
[0099] 在本文中,所述包含结构式 Ia 所示的重复单元的聚碳酸酯是“基于”结构式 Ib 所示的二醇的：

[0100] HO-R¹⁰¹-OH (Ib)

[0101] 在本文中,所述结构式 Ib 所示的二醇是结构式 Ia 所示的聚碳酸酯的“单体”,所述聚碳酸酯结构 Ia 的重复单元是结构式 Ib 所示的二醇的聚合单元。

[0102] 例如,一些合适的聚碳酸酯具有结构式 II：

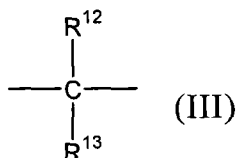
[0103]



[0104] 其中 R¹¹ 是有机基团。重复单元中的 R¹¹ 基团可以彼此相同或不同。

[0105] 在一些合适的聚碳酸酯中, R¹¹ 具有结构 III：

[0106]

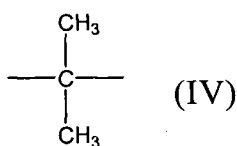


[0107] 一些合适的 R¹² 和 R¹³ 例如相互独立地是氢、烷基、苯基、卤代烷基、或异氰酸酯基。还合适的是其中 R¹² 和 R¹³ 结合起来形成环的结构,例如环戊基或环己基。还合适的是例如 R¹² 和 R¹³ 的上述例子的任意取代形式。还合适的是例如其中结构 II 所示的一个或两个芳环中的一个或多个氢原子被例如烷基或卤素取代的结构 II。

[0108] 合适的聚碳酸酯包括例如结构式 II 所示的均聚物,其中结构式 II 中括号内所示的所有聚合单元都相同。合适的聚碳酸酯还包括例如结构式 II 所示的结构共聚物,其中结构式 II 中所示的不同的聚合单元包含彼此不同的 R¹¹ 基团并且/或者芳环上包含不同的取代基。合适的聚碳酸酯的混合物也是合适的。

[0109] 一种合适的聚碳酸酯包含例如结构式 IV 所示的 R¹¹：

[0110]



[0111] 在本文中,所述包含至少部分结构式 II 和 IV 的重复单元的聚碳酸酯是基于双酚

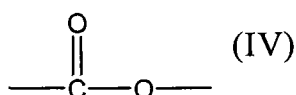
A(“BPA”)的。合适的聚碳酸酯包括例如, BPA 聚合单元的均聚物, 以及包含 BPA 聚合单元和一种或多种其它聚合单元的共聚物。在一些实施方式中, 使用 BPA 聚合单元的均聚物。

[0112] 一些合适的聚碳酸酯包括例如螺二因德特 (spirobiindate) 双酚 (SBI) 的均聚物或共聚物。

[0113] 在一些实施方式中, 所用的一种或多种聚碳酸酯的 M_w 等于或大于 10,000 ; 或者等于或大于 20,000 ; 或者等于或大于 30,000 。独立地, 在一些实施方式中, 所用的一种或多种聚碳酸酯的 M_w 等于或小于 150,000 ; 或者等于或小于 100,000 ; 或者等于或小于 75,000 。

[0114] 独立地, 在一些实施方式中, 所述基质树脂包括一种或多种聚酯。在本文中, 聚酯不是聚碳酸酯, 聚酯的聚合物主链中包含多个酯连接基团。酯连接基团具有以下结构 IV :

[0115]



[0116] 在结构 IV 中, 所示碳原子正好与两个氧原子相键合。聚酯经常是一种或多种多元醇 (包含两个或更多个羟基的化合物) 与多酸 (酸酐或者包含两个或更多个羧基的化合物) 的反应产物。例如, 一些合适的聚酯是线型聚酯, 其为二醇 (每个分子正好包含两个羟基的化合物) 与二酸 (每个分子正好包含两个羧基的化合物, 包括酸酐) 的反应产物。其他合适的是其中一种或多种多元醇或者一种或多种多酸包含碳-碳双键或者可以造成链支化的某种其它官能团的聚酯。

[0117] 一些合适的聚酯由一种或多种链烷二醇制备。合适的链烷二醇包括例如: 环烷二醇以及线型烷基的 α, ω -二醇。一些合适的链烷二醇是例如 1,2-乙二醇; 1,3-丙二醇; 和 1,4-丁二醇。一种合适的环烷二醇是例如环己烷二甲醇。合适的二醇的混合物也是合适的。独立地, 一些合适的聚酯由一种或多种二酸制备。一些合适的二酸包括例如芳族二酸。一些合适的芳族二酸包括例如对苯二甲酸, 间苯二甲酸, 以及 2,6-萘二甲酸。合适的二酸的混合物也是合适的。

[0118] 一些合适的聚酯是例如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET), 聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT), 以及它们的混合物。

[0119] 一些合适的基质树脂包括例如聚酯单体与聚碳酸酯单体的共聚物。例如, 一些这样的共聚物由两种或更多种二醇以及任选的一种或多种二酸制备, 这种共聚物的聚合物主链中同时包含碳酸酯连接基团和酯连接基团。一些合适的基质树脂包括例如 BPA 与一种或多种其它二醇和任选的一种或多种二酸的共聚物。

[0120] 一些合适的聚酯是结晶聚合物。

[0121] 一些基质树脂包括例如聚合物的共混物。一些合适的聚合物的共混物包括例如, 一种或多种聚碳酸酯与一种或多种苯乙烯树脂的共混物。苯乙烯树脂包括例如, 聚苯乙烯, 以及苯乙烯与其它单体的共聚物。苯乙烯与其它单体的共聚物包括例如丙烯腈/丁二烯/苯乙烯 (“ABS”) 树脂。

[0122] 一些合适的聚合物的共混物包括例如, 一种或多种聚碳酸酯与一种或多种聚酯的共混物。在一些实施方式中, 使用的基质树脂是一种或多种聚碳酸酯与一种或多种聚酯树脂的共混物。在一些这样的共混物中, 所述聚碳酸酯包含一种或多种基于 BPA 的树脂。在一些实施方式中, 所述聚酯包含 PET 或 PBT, 或其混合物。

[0123] 一种合适的基质树脂是未与任何其它基质树脂共混的聚碳酸酯。

[0124] 在本发明的一些实施方式中,一种或多种多段聚合物组合物与基质树脂混合。在一些实施方式中,多段聚合物以固体形式提供,例如为粒料、粉末、或者上述形式的混合物。在一些实施方式中,基质树脂以固体形式,例如粒料、粉末、或者上述形式的混合物提供。在一些实施方式中,在室温下(20℃)或者升高的温度下(例如30-90℃),将固体多段聚合物与固体基质树脂混合。在一些实施方式中,例如在挤出机或者其它熔融混合机中,将固体多段聚合物与熔融的基质树脂混合。

[0125] 在一些实施方式中,将固体多段聚合物与固体基质树脂混合,然后对固体混合物进行充分的加热,使基质树脂熔融,使该混合物例如在挤出机或者其它熔融加工装置中进一步混合。熔融的混合物可以冷却,或者不冷却,然后再熔融。所述混合物可以用来例如通过吹膜法、型材挤出、模塑、其它方法、或者这些方法的组合形成有用的制品。模塑法包括例如吹塑法、注塑法、压塑法、其它模塑方法、以及这些方法的组合。

[0126] 在一些实施方式中,多段聚合物对与其混合的基质树脂起抗冲改性剂的作用。也就是说,在这样的实施方式中,在将多段聚合物与基质树脂的混合物混合,熔融,成形为固体制品之后,该制品的耐冲击性优于由未混合多段聚合物的所述基质树脂制成的相同固体制品的耐冲击性。

[0127] 在一些涉及胶乳形式的多段聚合物的实施方式中,将多段聚合物和基质树脂的混合物混合并熔融之后,多段聚合物为各个胶乳颗粒分布在整个基质树脂体积中的形式。

[0128] 所述多段聚合物和基质树脂的混合物可以包含其他的材料,例如在制备多段聚合物和/或基质树脂的过程中留下的材料。一些留下材料包括例如,引发剂,表面活性剂,链转移剂,单体,其它材料,非聚合反应产物(包括片段),以及它们的混合物。

[0129] 所述多段聚合物和基质树脂的混合物可以包含其它材料,例如加入基质树脂中作为制备基质树脂的工艺的一部分的材料。例如,一些基质树脂包含成核剂以促进基质树脂从熔融态冷却的过程中的快速结晶。例如,通常一些聚酯会包含一种或多种成核剂。

[0130] 所述多段聚合物和基质树脂的混合物可以包含一种或多种加入该混合物的另外的材料。可以在所有的材料形成最终混合物之前,将任意的一种或多种所述另外的材料加入多段聚合物中,或者加入基质树脂中,或者加入其他的另外的材料中。可以在基质树脂处于固体状态或者熔融状态的时候,将各种另外的材料(如果使用的话)加入(单独加入,或者相互组合起来加入,以及/或者与多段聚合物组合加入)基质树脂中。一些合适的另外的材料是例如,染料、着色剂、颜料、炭黑、填料、纤维、润滑剂(例如褐煤蜡),阻燃剂(例如硼酸盐,三氧化铋,或者钼酸盐),不是本发明的多段聚合物的抗冲改性剂,以及它们的混合物。

[0131] 在一些实施方式中,基质树脂与多段聚合物的混合物包含一种或多种位阻酚稳定剂。在一些实施方式中,基质树脂和多段聚合物的混合物包含一种或多种位阻酚稳定剂以及一种或多种过氧化物分解剂。

[0132] 在一些实施方式中,所述基质树脂与多段聚合物的混合物不含金属去活化剂。独立地,在一些实施方式中,所述基质树脂与多段聚合物的混合物不含二价硫稳定剂。独立地,在一些实施方式中,所述基质树脂与多段聚合物的混合物不含三价磷稳定剂。在一些实施方式中,所述基质树脂与多段聚合物的混合物不含过氧化物分解剂。在一些实施方式中,

所述基质树脂和多段聚合物的混合物中仅有的抗氧化剂化合物是一种或多种位阻酚稳定剂。

[0133] 独立地, 在一些实施方式中, 所述基质树脂与多段聚合物的混合物不含聚氯乙烯和氯化聚氯乙烯。独立地, 在一些实施方式中, 所述基质树脂与多段聚合物的混合物不含聚甲醛 (也称为聚缩醛)。

[0134] 对于本说明书和权利要求书来说, 应当理解, 除非另外说明, 本文所述的各种操作在 25°C 下进行。

[0135] 实施例

[0136] 多段聚合物胶乳的制备

[0137] 向装有搅拌器和几个进口的不锈钢高压釜加入在 2688 份去离子水中的 5 份二苯基醚磺酸盐 (diphenyl oxide sulfonate) 乳化剂, 以及 4.9 份甲醛合次硫酸氢钠, 将 pH 值调节到 4。

[0138] 对高压釜抽气, 加入 2297 份丁二烯, 96.8 份苯乙烯, 12 份氢过氧化枯烯, 以及 24.6 份二乙烯基苯, 在 70°C 下反应 9 小时。还另外加入 36.9 份的乳化剂。在反应结束的时候, 未观察到压降, 对残余的压力排气。

[0139] 向固体含量约 48% 的 4000 份如上所述制备的橡胶胶乳中加入 272 份苯乙烯, 然后加入溶于 416 份去离子水的 0.544 份甲醛合次硫酸氢钠, 然后加入 1.088 份的氢过氧化枯烯。放热完成 1 小时之后, 加入 280 份甲基丙烯酸甲酯, 2.816 份二甲基丙烯酸丁二醇酯, 溶于 80 份去离子水的 0.28 份甲醛合次硫酸氢钠, 以及 0.560 份氢过氧化枯烯, 使得反应完成。所得的多段聚合物胶乳的固体含量约为 49%。

[0140] 用固体含量为 10% 的 3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸十八烷基酯 (位阻酚稳定剂) 乳液处理该胶乳。然后在制备的时候, 用水将胶乳稀释至固体含量为 30%, 用于凝结步骤。然后通过 在 75°C 下, 在 1 分钟时间内将良好混合的 750 克 30% 固体含量的胶乳加入 750 克 0.5 重量% 的凝结剂水溶液中, 使得所述胶乳凝结。将这样形成的胶乳加热至 98°C, 加热 1 小时。浆液用布氏漏斗过滤, 制得固体含量 45% 的湿滤饼, 在本发明中记为“IM 湿滤饼”。

[0141] 然后所述湿滤饼在保持 30°C 的真空烘箱中干燥 24 小时, 制得粉末, 在本文中称为“IM”粉末。

[0142] 基质树脂以及与多段聚合物的混合

[0143] 以混合物总量为基准, IM 粉末以 5 重量% 的用量与聚碳酸酯粉末干混。如果除了作为 IM 粉末的一部分已经存在的那些稳定剂以外, 使用另外的稳定剂, 则首先将它们干混, 然后挤出粒料。

[0144] 使用 Werner-Pfleiderer 双螺杆挤出机将 IM 粉末和聚碳酸酯的干共混物进行配混。所用的螺杆尺寸为 30 毫米。所用的转速为 350RPM。加料速率为 13.6 千克 / 小时 (30 磅 / 小时)。8 段的温度分布如下: 130°C -250°C -270°C -300°C -300°C -300°C -300°C -285°C。然后将挤出的线料通过水浴, 然后切成粒料。

[0145] 对粒料进行的测试:

[0146] 热老化

[0147] 将粒料置于保持 120°C 的强制空气对流烘箱中 100 小时。将粒料从烘箱中取出, 然

后评价其颜色。肉眼观察样品颜色并记录,还使用美国材料试验学会(American Society for Testing and Materials) ("ASTM") 公布的标准号 D6290-5 的标准方法测量黄度指数(YI)。另外,还使用 1.2 千克的砝码,使用 ASTM D1238-04C 评价熔体流动。

[0148] 化学分析

[0149] 通过标准方法分析样品的化学组成。例如,钙和磷的量各自可以使用感应耦合等离子原子发射分光光谱法和离子色谱法测量。

[0150] 注塑

[0151] 使用 13.6 公吨(15 吨)的注塑机将粒料模塑成 2×3×1/8 英寸的片。在注塑机的机筒中,将熔体的温度保持在 300°C。

[0152] 耐冲击性

[0153] 冲击测试 1:将 20 重量份的 IM 粉末与 80 重量份的聚碳酸酯以及 PBT 的共混物相混合。该混合物进行共混、挤出,如 ASTM D3641-02 所述进行注塑,然后形成缺口,形成 3.175 毫米(1/8 英寸)的缺口。根据 ASTM D256 进行冲击测试。

[0154] 冲击测试 2:将 4 重量份的 IM 粉末与 96 重量份的聚碳酸酯以及 ABS 树脂的共混物相混合。该混合物进行共混、挤出,如 ASTM D3641-02 所述进行注塑,然后形成缺口,形成 3.175 毫米(1/8 英寸)的缺口。根据 ASTM D256 进行冲击测试。

[0155] 比较例 C1:喷雾干燥

[0156] 将磷酸氢二钠的溶液以及 3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸十八烷基酯的乳液加入用美国专利第 5,919,849 号的实施例 1 方法制备的胶乳中。向胶乳中加入硫酸钠以调节 pH 值。然后对胶乳进行喷雾干燥,形成喷雾干燥的 IM 粉末。

[0157] 比较例 C2:用氯化钙凝结

[0158] 依照水:湿滤饼 4/1 的重量比,用水洗涤 IM 湿滤饼。不加入碱金属含磷酸盐。清洗后的湿滤饼在真空烘箱中,在 30°C 干燥,制得干粉末。

[0159] 比较例 C3:用氯化钙凝结,加入磷酸盐

[0160] 依照水:湿滤饼 4/1 的重量比,用水洗涤 IM 湿滤饼。洗涤后的湿滤饼与磷酸氢二钠的溶液混合,加入了 500ppm 的磷(以聚合物干质量为基准,按 P 的质量计)。该湿滤饼在真空烘箱中,在 30°C 干燥,制得干粉末。

[0161] 加入的磷酸氢二钠的量不足以得到任何相对于钙离子当量过量的磷酸根离子。

[0162] 比较例 C1, C2 和 C3 的配方

[0163] 向 IM 粉末与聚碳酸酯的混合物中加入附加量的稳定剂。所使用的附加的稳定剂如美国专利第 5,919,849 号所述:位阻酚(亚乙基双(氧乙烯基)双(3-叔丁基-羟基-5-甲基氢化肉桂酸酯)),有机亚磷酸酯(亚磷酸三(单壬基苯基)酯),以及有机硫化物(季戊四醇-四(β-月桂基硫代丙酸)酯)。

[0164] 比较例 C4 和实施例 1-3 的配方

[0165] 不向 IM 粉末与聚碳酸酯的混合物中加入附加量的稳定剂。这些配方中 3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸十八烷基酯位阻酚的最终含量是比较例 C1-C3 中所用的 3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸十八烷基酯位阻酚含量的一半。

[0166] 比较例 C4

[0167] 依照水:湿滤饼 2/1 的重量比,用水洗涤 IM 湿滤饼。该湿滤饼用磷酸氢二钠的溶

液进行处理,使得其最终的残余氯化钙(以聚合物干质量为基准,按Ca的质量计)的含量为1300ppm和的磷酸钙(以聚合物干质量为基准,按P的质量计)的含量为250ppm,基本不含残余的磷酸钠。

[0168] 实施例 1

[0169] 依照水:湿滤饼 4/1 的重量比,用水洗涤 IM 湿滤饼。该湿滤饼用磷酸氢二钠的溶液进行处理,使得其最终基本不含残余氯化钙,磷酸钙(以聚合物干质量为基准,按P的质量计)的含量为700ppm,残余磷酸钠(以聚合物干质量为基准,按P的质量计)的含量为450ppm。

[0170] 实施例 2

[0171] 依照水:湿滤饼 10/1 的重量比,用水洗涤 IM 湿滤饼。该湿滤饼用磷酸氢二钠的溶液进行处理,使得其最终基本不含残余氯化钙,磷酸钙(以聚合物干质量为基准,按P的质量计)的含量为300ppm,残余磷酸钠(以聚合物干质量为基准,按P的质量计)的含量为450ppm。

[0172] 实施例 3

[0173] 依照水:湿滤饼 4/1 的重量比,用水洗涤 IM 湿滤饼。该湿滤饼用磷酸氢二钠的溶液进行处理,使得其最终基本不含残余氯化钙,磷酸钙(以聚合物干质量为基准,按P的质量计)的含量为700ppm,残余磷酸钠(以聚合物干质量为基准,按P的质量计)的含量为700ppm。

[0174] 实施例 4 :聚碳酸酯的结果

[0175] 所用的基质树脂是聚碳酸酯,Mw 为 50,000 的 High Flow LEXAN™ 粉末。以混合物的总重量为基准,IM 粉末的量为 5 重量%。使用方法 1 制备样品,然后如上所述进行热老化。上面的实施例和比较例的测试结果示于下表。

[0176]

IM 粉末:实施例编号	稳定剂 ⁽¹⁾	磷酸钠 ⁽²⁾	磷酸钙 ⁽³⁾	热老化颜色	热老化之后的熔体流动 ⁽⁴⁾	注塑之后的颜色 ⁽⁵⁾
C1	3	500	0	白色	14.6	2.7
C2	3	0	0	黄色		11.9
C3	3	0	500	黄色		12.7
C4	1	0	250	黄色	24.6	7.5
1	1	450	700	白色	17.7	4.3
2	1	450	300	白色	17.1	2.5
3	1	700	700	白色	13.4	1.8

- [0177] (1) 有机稳定剂的数目
 [0178] (2) 残余磷酸钠 (ppm P, 以干 IM 粉末为基准)
 [0179] (3) 残余磷酸钙 (ppm P, 以干 IM 粉末为基准)
 [0180] (4) (克 / 10 分钟)
 [0181] (5) 黄度指数

[0182] 在凝结的样品中, 通过两个颜色测试, 所有的实施例的老化聚碳酸酯的颜色都优于所有比较实施例的老化聚碳酸酯的颜色。实施例都得到可以接受的颜色和熔体流动, 尽管它们都是使用凝结法制得的, 甚至仅含一种有机稳定剂。比较例 C1 能够提供可以接受的性能, 但是需要使用喷雾干燥。实施例 3 说明凝结的聚合物组合物的性能可以优于喷雾干燥的样品 (比较例 C1), 即使 C1 包含另外的有机稳定剂。

[0183] 实施例 5 : 聚碳酸酯 / PBT 共混物的冲击测试

[0184] 使用方法 1 制备样品。基质树脂是聚碳酸酯与 PBT 的共混物。以 IM 粉末和基质树脂的混合物的总重量为基准, IM 粉末的量为 20 重量%。样品在 120°C 储存 168 小时, 然后进行冲击测试。冲击测试是悬臂梁式缺口, 根据 ASTM D256 测定, 记录单位为牛 * 米 / 厘米 (英尺 * 磅 / 英寸)。

[0185]

IM 粉末实施例编号	23°C	0°C	-30°C
C1	7.15 (13.4)	6.67 (12.5)	5.50 (10.3)
3	6.73 (12.6)	6.30 (11.8)	4.43 (8.3)
无	0.64 (1.2)	0.59 (1.1)	0.53 (1.0)

[0186] 实施例 6 : 聚碳酸酯 / ABS 共混物的冲击测试

[0187] 使用方法 1 制备样品。基质树脂是聚碳酸酯与 ABS 的共混物。以 IM 粉末和基质树脂的混合物的总重量为基准, IM 粉末的量为 4 重量%。冲击测试是悬臂梁式缺口, 根据 ASTM D256 测定, 记录单位为牛 * 米 / 厘米 (英尺 * 磅 / 英寸)。

[0188]

IM 粉末实施例编号	23°C	-30°C
C1	4.26 (8.0)	1.49 (2.8)
3	4.20 (8.0)	1.44 (2.7)