

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F212/08

C08F 4/34

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00106823.7

[43]公开日 2000年11月29日

[11]公开号 CN 1274732A

[22]申请日 2000.4.14 [21]申请号 00106823.7

[30]优先权

[32]1999.4.15 [33]US [31]60/129,405

[32]2000.3.29 [33]US [31]09/538,619

[71]申请人 北美埃尔夫爱托化学股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 J·威克

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备提高橡胶相体积分数的弹性体改性聚合物组合物方法

[57]摘要

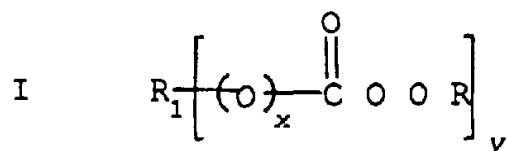
提供了一种制备基于苯乙烯单体的弹性体改性的聚合物组合物的方法,所述方法使用某些有机过氧化物引发剂来提高橡胶粒度和橡胶相体积分数(凝胶含量)。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

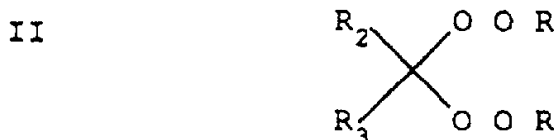
1. 一种制备弹性体改性的聚合物组物的方法，所述方法包括下列步骤：在
 5 为苯乙烯单体重量的 0.5-15 重量%的不饱和弹性体和 20-1000ppm 重量的一种或
 多种由下式表示的有机过氧化物存在下，聚合至少一种苯乙烯单体：



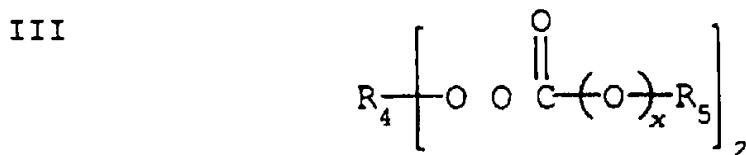
其中，x 为 0 或 1；R 是有 5-10 个碳原子，未被取代的或被羟基、烷氧基羰
 基氧基或烷基羰基氧基取代的叔烷基，有 9-13 个碳原子的叔芳烷基或有 6-12 个
 碳原子的叔环烷基；y 为 1 或 2；

10 当 y=1 时，R₁ 是有 1-12 个碳原子的烷基、7-14 个碳原子的芳烷基、3-12 个
 碳原子的环烷基、或苯基，所述 R₁ 可以是未被取代的、或被一个或多个有 1-4 个
 碳原子的烷基或烷氧基取代的；

15 当 y=2 时，R₁ 是有 2-12 个碳原子的烷基双基、8-14 个碳原子的芳烷基双基、
 3-12 个碳原子的环烷基双基、或苯基双基，所述双基可以是未被取代的、或被一
 个或多个有 1-4 个碳原子的烷基或烷氧基取代的；



其中，R 按照上面的定义；R₂ 和 R₃ 是有 1-12 个碳原子，未被取代的或被一个
 或多个有 1-4 个碳原子的烷基或烷氧基取代的烷基或链烯基；或 R₂ 和 R₃ 与连接在
 其上的碳原子一起，连接形成有 5-15 个碳原子的，未被取代的或被一个或多个有
 20 1-4 个碳原子的烷基或烷氧基取代的环烷基或环烯基双基；



其中，R₄ 是 8-14 个碳原子的二叔烷基双基，或 7-14 个碳原子的二叔环烷基
 双基，所述双基可以是未被取代的，或被一个或多个有 1-4 个碳原子的烷基或烷
 氧基取代的；x 为 0 或 1；R₅ 是 1-12 个碳原子的烷基、7-14 个碳原子的芳烷基、
 25 3-12 个碳原子的环烷基、或苯基，所述 R₅ 基团可以是未被取代，或被有 1-4 个碳

原子的烷基或烷氧基取代的。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述有机过氧化物选自单过氧碳酸 0-(2-乙基己基)00-叔戊基酯、单过氧碳酸 0-异丙基 00-叔戊基酯、过氧乙酸叔戊基酯、1,1-二(叔戊基过氧)环己烷、1,5-二(叔戊基过氧羰基氧基)-3-氧杂戊烷、
5 单过氧碳酸 0-乙基 00-叔戊基酯、或它们的混合物。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述方法在有两个或多个串联反应器组中进行。

4. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于所述两个或多个串联的反应器组包含两个至六个串联的反应器。

10 5. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于所述方法在约 90-190℃进行，相邻反应器间温度的变化不大于 40℃，通式 I、II 和、或 II 的有机过氧化物的浓度约为 20-750ppm。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的苯乙烯单体选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、卤代的苯乙烯、或它们的混合物

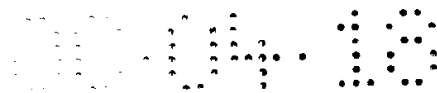
15 7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述苯乙烯单体可以和一种或多种选自下列的共聚单体组合使用，这些共聚单体选自丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、或它们的混合物。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述不饱和弹性体选自高-顺式聚丁二烯、中等-顺式聚丁二烯、聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、或它们的
20 的混合物。

9. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于所述聚合是连续的本体聚合，在所述串联反应器组中的最后一个反应器中，苯乙烯单体的转化率约为 40-90%重量。

10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于可采用常规方法回收制得的聚合物。

25 11. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于将回收的聚合物置于脱气设备中并在其中进行处理，该设备保持约 200-290℃温度，经所述处理后制得的聚合物其残余单体浓度小于树脂重量的 2000ppm。



说明书

制备提高橡胶相体积分数的弹性体改性聚合物组合物方法

5 本申请要求于 1999 年 4 月 15 日提出的临时申请 60/129,405 的优先权。

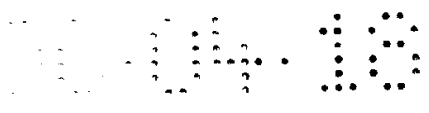
本发明涉及有机过氧化物及其在制备不饱和弹性体改性的聚苯乙烯或聚(苯乙烯-共聚-单体)组合物(HIPS、ABS 等)中的使用。具体而言,本发明涉及使用特定的有机过氧化物引发剂,以显著提高这样改性的聚苯乙烯或聚(苯乙烯-共聚-单体)组合物的橡胶相体积分数(RPVF,凝胶分数或凝胶体积)和橡胶颗粒粒度。为方便起见,这样的组合物将称作弹性体改性的聚合物组合物。

大的凝胶体积可能部分是增加接枝的结果,可以提高给定弹性体改性的聚合物组合物的弹性体组分的使用。已知橡胶颗粒的粒度是会影响这样的弹性体改性聚合物组合物性能的参数。提高凝胶含量和/或提高颗粒粒度往往会明显改善弹性体改性的聚合物组合总体性能。

15 普通的常识一直认为用有机过氧化物对不饱和弹性体的有效接枝仅能由叔丁基过氧酯、叔丁基过氧缩酮或二酰基型过氧化物产生的高能自由基(如叔丁氧基、脂族羧基、或芳族羧基)发生。原因是高能自由基发生接枝的可能性较高,会提高凝胶量。这种理解普遍存在,并在涉及这一主体的文献中提及。例如,可参阅 Sundberg and Huang, 接枝反应 III, J. Polymer Science: Part A: 聚合物化学, 20 (1995)33, 2571-2586。

戊基过氧化物引发剂,即源自叔戊基氢过氧化物的那些引发剂,产生叔戊氧基,这种基团能发生非常迅速的 β -断裂反应,产生相对较低能量的乙基(碳)基(Kirchegssner, Kamath, Stromberg and Sheppard, Modern Plastics (Nov. 1984) 61, 66)。对较高的叔烷氧基和双基(如叔己基、叔庚基、叔辛基、2,5-二甲基-2,5-己烷二基(2,5-dimethyl-2,5-hexanediyl)等)也可以进行同样的 β -断裂反应,它们同样可以产生相应的较低能量的烷基。结果,在要求将苯乙烯和/或任选共聚单体接枝到不饱和弹性体如聚丁二烯的骨架上的应用中通常避免使用这类引发剂。

注意到由戊基过酸酯制得的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(ABS)提供改进的超过用丁基过酸酯制得的同类树脂的冲击性能(Res. Discl. (1983), 233, 281)。对改进的性能没有提供任何说明。而且,这种比较很不寻常,因为这两种过酸酯具有明显不同的半衰期温度,通常不能在相同的条件下使用。仅根据该文献的公开内容,任何性能差异能合理地归结于引发剂的明显的半衰期温度差异。



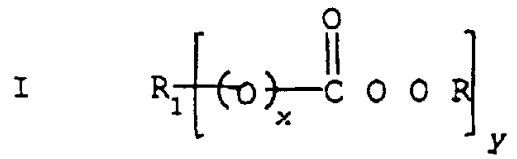
另一个参考文献涉及戊基过氧化物在苯乙烯树脂的聚合中的潜在用途，但是仅提供了一个实施例来指出丁基过氧化物在制备 ABS 中的使用 (Res. Discl. (1985), 249, 42)。没有列出任何具体的优点来说明戊基过氧化物在这种应用中的优点。

5 事实上，特别在多元醇接枝应用中选择戊基引发剂来限制接枝，从而制得优异的制剂 (Palys and Kamath, Modern Plastics, (1988) 65(7), 76-80)。

据信，接枝共聚物量会影响不同相间的界面关系，如在高冲击性聚苯乙烯 (HIPS) 预聚物组合物中所发现的那些相。认为界面关系的性质会明显影响最终聚合物的形态学。(M. Fischer and G.P. Hellmann, Macromolecules (1996) 29, 2498)。文献指出 (Turley and Keskkula, Polymer (1980) 21, 466)，从 HIPS 中的切口悬臂梁式冲击强度随橡胶相体积分数 (RPVF) 线性增加。颗粒粒度也明显影响冲击性能。Peng 认定 (J. Appl. Pol. Sci. (1990) 40, 1289-1302) 弹性体分散相的形态和结构是影响产品性能的两个最重要的参数。因此，本领域技术人员普遍认识到不饱和弹性体 (如聚丁二烯) 的接枝对 HIPS、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯组合物和类似的弹性体改性的聚合物组合物的性能是关键的。

本发明提供了控制橡胶相体积、粒度以及橡胶相接枝的可能程度的新的方法，因此，本发明提供了一种改进的弹性体改性的聚合物组合物。

本发明提供了制备弹性体改性的聚合物组合物的方法，该方法包括下列步骤：在 0.5-15% (重量) (以苯乙烯单体重量为基准) 不饱和弹性体和 20-1000ppm 的一种或多种由下式表示的有机过氧化物存在下，聚合至少一种苯乙烯单体：



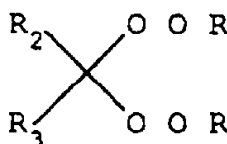
其中，x 为 0 或 1；R 是有 5-10 个碳原子，未被取代或被羟基、烷氧基羰基氧基 (alkoxycarbonyloxy) 或烷基羰基氧基 (alkylcarbonyloxy) 取代的叔烷基，有 9-13 个碳原子的叔芳烷基或有 6-12 个碳原子的叔环烷基；y 为 1 或 2；

25 当 y=1 时，R₁ 是有 1-12 个碳原子的烷基、7-14 个碳原子的芳烷基、3-12 个碳原子的环烷基、或苯基，所述 R₁ 可以是未被取代的、或被一个或多个有 1-4 个碳原子的烷基或烷氧基取代的；

当 y=2 时，R₁ 是有 2-12 个碳原子的烷基双基、8-14 个碳原子的芳烷基双基、3-12 个碳原子的环烷基双基、或苯基双基，所述双基可以是未被取代的、或被一个或多个有 1-4 个碳原子的烷基或烷氧基取代的；

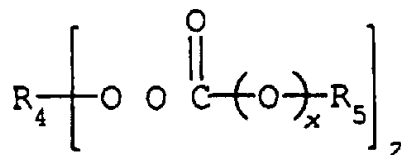


II



其中，R 按照上面的定义；R₂ 和 R₃ 是有 1-12 个碳原子，未被取代或被一个或多个有 1-4 个碳原子的烷基或烷氧基取代的烷基或链烯基；或 R₂ 和 R₃ 与连接在其上的碳原子一起，连接形成有 5-15 个碳原子的，未取代的或被一个或多个有 1-4 个碳原子的烷基或烷氧基取代的环烷基或环烯基双基；

III



其中，R₄ 是 8-14 个碳原子的二叔烷基双基，或 7-14 个碳原子的二叔环烷基双基，所述双基可以是未被取代的，或被一个或多个有 1-4 个碳原子的烷基或烷氧基取代的；x 为 0 或 1；R₅ 是 1-12 个碳原子的烷基、7-14 个碳原子的芳烷基、3-12 个碳原子的环烷基、或苯基，所述 R₅ 基团可以是未被取代的，或被一个或多个有 1-4 个碳原子的烷基或烷氧基取代的。

用通式 I、II 和 III 表示的过氧化物制得的弹性体改性的苯乙烯聚合物组合物，与用相应的叔丁基过氧化物(高能基来源)制得的类似的组合物相比通常具有明显更大的橡胶相体积和更大的橡胶粒度，因此可以认为在提高凝胶含量方面占优势。

因此，本发明的第一个目的是提供一种用于制备耐冲击性的改性苯乙烯聚合物的改进的方法。

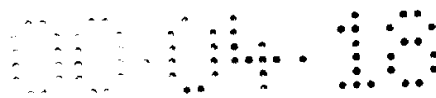
本发明的第二目的是提供用于提高这样的耐冲击性的改性苯乙烯聚合物组合物的 RPVF 的方法。

本发明的第三个目的是提供提高了橡胶粒度的组合物。

本发明的第四个目的是提供苯乙烯成形材料，这种材料适合制造改善其使用性能的家用品、食品包装、电器部件和其它消费产品。

用于本发明的苯乙烯单体包括苯乙烯、α-甲基苯乙烯、β-甲基苯乙烯、卤代的苯乙烯如邻-氯苯乙烯、或它们的混合物。

上述苯乙烯单体可以单独使用或与其它能与之共聚的单体组合使用。这些共聚单体的例子包括丙烯酸单体，如丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。因此，如上面所指出的，本发明的苯乙烯聚合物和苯乙烯共聚物包括上述苯乙烯单体与这些或其它类似类型的共聚单体的共聚物。



上面所有的单体都是已知的商品和/或可通过本领域已知的合成方法制得。

本发明的方法使用一种或多种上面列举的引发剂进行苯乙烯单体和任选的共聚单体接枝到不饱和弹性体的骨架上。

5 这样的弹性体的例子包括但不限于：高-顺式和中等-顺式聚丁二烯、聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、以及它们的混合物。

这样的弹性体一般可购得和/或可通过本领域已知的合成方法制得。

适合提供本发明中提高的橡胶相体积和橡胶粒度的有机过氧化物是由通式 (I)/(II) 和 (III) 表示的那些过氧化物。

10 这些过氧化物也是本领域已知的，并且可购得和/或可通过本领域已知的合成方法制得。

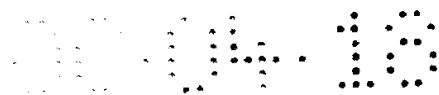
这些有机过氧化物的具体例子包括：

单过氧碳酸 0-(2-乙基己基)00-叔戊基酯、单过氧碳酸 0-异丙基 00-叔戊基酯、单过氧碳酸 0-环己基 00-叔戊基酯、单过氧碳酸 0-乙基 00-叔戊基酯、单过氧碳酸 0-十二烷基 00-叔戊基酯、单过氧碳酸 0-异丙基 00-叔己基酯、单过氧碳酸 0-异丙基 00-叔辛基酯、单过氧碳酸 0-乙基 00-叔辛基酯、1,5-二(叔戊基过氧羰基氧基)-3-氧杂戊烷、1,5-二(叔己基过氧羰基氧基)-3-氧杂戊烷、1,5-二(叔辛基过氧羰基氧基)-3-氧杂戊烷、过氧乙酸叔戊基酯、过氧丙酸叔戊基酯、过氧-2-乙基己酸叔戊基酯、过氧乙酸叔己基酯、过氧丙酸叔己基酯、过氧乙酸叔辛基酯、过氧丙酸叔辛基酯、过氧乙酸叔辛基酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-丙氧羰基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(2-丁氧羰基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(丙酰基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(己酰基过氧)己烷、1,1-二(叔戊基过氧)环己烷、1,1-二(叔己基过氧)环己烷、1,1-二(叔戊基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、2,2-二(叔戊基过氧)丁烷、二过氧己二酸二叔戊基酯、二过氧己二酸二叔辛基酯、二过氧琥珀酸二叔戊基酯、二过氧琥珀酸二叔辛基酯、二过氧丙二酸二叔戊基酯、二过氧丙二酸二叔辛基酯、以及它们的混合物。

上述过氧化物中，较好的引发剂包括：单过氧碳酸 0-(2-乙基己基)00-叔戊基酯、单过氧碳酸 0-乙基 00-叔戊基酯、单过氧碳酸 0-异丙基 00-叔戊基酯、1,5-二(叔戊基过氧羰基氧基)-3-氧杂戊烷、过氧乙酸叔戊基酯和 1,1-二(叔戊基过氧)环己烷。

本发明的聚合反应一般可以按连续本体型进行，但也可以按间歇聚合进行。

连续本体聚合按下面所述进行：将单体/弹性体/引发剂的溶液送入由 2-6 个



反应器和一个或多个单体脱气单元组成的系统，这些反应器为充分混合，为流动型和/或活塞式流动型。反应温度在 90-190℃之间。相邻反应器间的温度差应该小于 40℃。在该方法中还可以加入少量溶剂如乙基苯、甲苯和二甲苯。其它添加剂如抗氧化剂、链转移剂、润滑剂、脱模剂、阻燃剂、耐候剂和着色剂可任选加入本发明方法制备的聚合物组合物中。

将从最后一个反应器排出的耐冲击性的改性苯乙烯聚合物组合物任选送入加热器，随后到脱气设备。在此时的转化率较好的为 40-90%，温度已经升至 200-290℃。在此高温和 1-500 毛压力下从熔体中除去单体和其它挥发物。然后冷却该熔体流后造粒。组合物中残余单体含量宜小于 2000ppm，小于 500ppm 更好。

通常在该方法的反应初级阶段加入用于本发明的式 I、II 和/或 III 的有机过氧化物。过氧化物加入量在约 20-1000ppm(重量)范围，较好的约为 20-750ppm。常规的过氧化物可以作为辅助的引发剂和通式 I、II 和 III 组合使用，这些常规的过氧化物包括但不限于这类物质，如 1,1-二(叔丁基过氧)环己烷、过苯甲酸叔丁基酯、3,3-二(叔丁基过氧)丁酸乙酯、二叔戊基过氧化物和 2,5-二(叔丁基过氧)己烷。这些辅助引发剂可以和通式 I、II 和 III 表示的有机过氧化物同时加到起始原料中，或在聚合反应的中间阶段分别加到反应中。这样的辅助引发剂的加入量最多约为 300ppm(重量)，较好约为 250ppm。本领域的技术人员应理解使用过量的这些辅助过氧化物是不希望的，这样过量使用要使最终产品失去具备最大要求的性能的能力。然而，因为辅助过氧化物比通式 I、II 和 III 的过氧化物价廉，这两种类型的混合物代表了成本和性能间的最佳综合平衡。

接枝度(凝胶含量)的测定

将精确称量(约 0.50-0.70 克)固化后的弹性体改性聚合物组合物的样品分散于离心管(已称重)中的约 25 克甲苯中。以高 RPM 离心该混合物约 15-20 分钟。上层清液从凝胶残余物中移出或滗析。凝胶用新的甲苯(25 克)洗涤并再次离心。上层清液再次从凝胶中滗析。将该离心管置于约 70℃的真空烘箱中过夜，干燥该凝胶残余物。冷却该离心管至室温后称重。减去该离心管重量可得到凝胶重量。

$$\%(\text{重量})\text{不溶物} = (\text{凝胶重量}/\text{样品重量}) \times 100$$

$$\%(\text{重量})\text{不溶物 PS} = \%(\text{重量})\text{不溶物} - \%(\text{重量})\text{橡胶}$$

$$\text{接枝度}(\% \text{接枝: 橡胶比}) = (\%(\text{重量})\text{不溶物 PS}/\% \text{橡胶}) \times 100$$



橡胶粒度的测定

使用 Malvern Instruments Mastersizer S Unit 测定粒度。将弹性体改性的聚合物组合物溶解/悬浮于甲基乙基酮(MEK)溶剂中，浓度与该仪器制造商的规定一致。报道的粒径是样品分布曲线中最大的那些。

5 由下面的实施例进一步说明实施本发明的最佳模式，但不构成对本发明范围的限制。进行评价和比较的有机过氧化物包括：

1. 单过氧碳酸 O-(2-乙基己基)OO-叔戊基酯(LUPEROX TAEC)
2. 单过氧碳酸 O-(2-乙基己基)OO-叔丁基酯(LUPEROX TBEC)
3. 单过氧碳酸 O-异丙基 OO-叔戊基酯(LUPEROX TAIC)
- 10 4. 单过氧碳酸 O-异丙基 OO-叔丁基酯(LUPEROX TBIC)
5. 过氧乙酸叔戊基酯(LUPEROX 555)
6. 过氧乙酸叔丁基酯(LUPEROX 7)
7. 1, 1-二(叔戊基过氧)环己烷(LUPEROX 531)
8. 1, 1-二(叔丁基过氧)环己烷(LUPEROX 331)
- 15 9. 1, 5-二(叔戊基过氧羰基氧基)-3-氧杂戊烷
10. 1, 5-二(叔丁基过氧羰基氧基)-3-氧杂戊烷
11. 单过氧碳酸 O-乙基 OO-叔戊基酯

实施例 1-11 使用 TAKTENE 1202(BAYER CORPORATION 的“高-顺式”弹性体产品)作为制得的组合物的聚丁二烯组分。

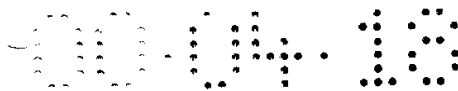
20 实施例 12-22 使用 DIENE 55AC10(FIRESTONE SYNTHETIC RUBER AND LATEX CO. 的“中等-顺式”弹性体产品)作为制得的组合物的聚丁二烯组分。

术语“中等顺式”和“高-顺式”定性指各聚丁二烯的分子结构中所含顺式双键的不同分布。

25 如本文和权利要求书中所使用的，除非特别需要，术语“ppm”指以该系统中的单体和任何其它弹性体的重量为基准每百万的份数。

实施例 1

制备由 423 克苯乙烯单体(Aldrich Chemical)、27 克聚丁二烯(Taktene 1202, 来自 Bayer Corp.)和 22.5 克乙基苯(Aldrich Chemical)的组成的溶液。将该混合
30 物移入一个 1 升密闭的带夹套的不锈钢反应器，该反应器配备有电动搅拌器、热电偶、气体进口/出口阀、压力表和底部放料阀。搅拌器是改进的锚式，由恒定 RPM 的电动机驱动。使用循环浴器向反应器保温夹套提供加热的油。当反应物被加热



到一定温度时，通过一系列的加压/减压过程用氮气吹扫该反应器。当反应器温度稳定在 113°C 时，将溶解于 1.0 克乙基苯的充分量的单过氧碳酸 O-(2-乙基己基)OO-叔戊基酯加入该混合物(通过加料口)以提供 20.8ppm 的最初活性氧浓度(A[O])。混合物在 60-70psig 氮气压下反应 2 小时。从反应器排出部分聚合的混合物至一
5 合适的容器，并在冰/水浴中冷却。

在两个 18×150 毫米的厚壁 Pyrex 管中各放入几克部分聚合的混合物，并在氮气下火焰密封。将该安瓿瓶浸在 120°C 油浴中 2 小时，然后在 180°C 再浸 2 小时。这样固化后制得含有已知橡胶含量的弹性体改性的聚合物组合物样品(此例中为 HIPS)。

10 从安瓿瓶中取出固化后的 HIPS 试样，测定平均接枝度。结果列于表 1。

实施例 2

按照与实施例 1 相同的方式进行聚合，不同之处是使用类似的丁基过氧化物(2)，A[O]浓度略低，为 19.5ppm，温度升至约 117°C，以调整引发剂的分解速率。
15 所获接枝和粒度数据列于表 1。与实施例 1 比较，清楚地表明用实施例 1 的戊基过氧化物有更大的接枝度和粒度。

实施例 3

按照与实施例 1 相同的方式进行聚合，不同之处是使用戊基过氧化物(3)。
20 接枝度和粒度数据列于表 1。

实施例 4

按照与实施例 3 相同的方式进行聚合，不同之处是使用类似的丁基过氧化物(4)，温度升至约 117°C 以调整引发剂的分解速率。接枝度和粒度数据列于表 1。
25 与实施例 3 进行比较，清楚地表明用戊基过氧化物具有更大的接枝度和粒度。

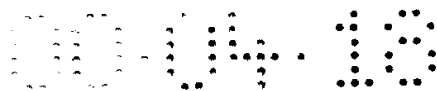
实施例 5

按照与实施例 1 相同的方式进行聚合，不同之处是使用戊基过氧化酯(5)，A[O]浓度略低，为 19.5ppm，温度升至约 116°C。接枝度和粒度数据列于表 1。

30

实施例 6

按照与实施例 5 相同的方式进行聚合，使用类似的丁基过氧化酯(6)，温度



升至约 119°C 以调整引发剂的分解速率。接枝度和粒度数据列于表 1。与实施例 5 比较，清楚地表明用实施例 5 具有更高的接枝度和粒度。

实施例 7

5 按照与实施例 1 相同的方式进行聚合，不同之处是使用戊基过氧缩酮(7)，A[0] 浓度为 19.5ppm，温度保持在 113°C。接枝度和粒度数据列于表 1。

实施例 8

10 按照与实施例 7 相同的方式进行聚合，不同之处是使用类似的丁基过氧缩酮 (8)，A[0] 浓度略低，为 19.4ppm，温度升至约 118°C 以调整引发剂的分解速率。接枝度和粒度数据列于表 1。与实施例 7 比较，清楚地表明用实施例 7 的戊基过氧化物具有更高的接枝度和粒度。

实施例 9

15 按照与实施例 1 相同的方式进行聚合，不同之处是使用戊基二过氧化物(9)，温度升至 115°C。接枝度和粒度数据列于表 1。

实施例 10

20 按照与实施例 9 相同的方式进行聚合，不同之处是使用类似的丁基二过氧化物(10)，温度升至约 119°C 以调整引发剂的分解速率。接枝度和粒度数据列于表 1。与实施例 9 比较，清楚地表明用实施例 9 的戊基过氧化物具有更高的接枝度和粒度。

实施例 11

25 按照与实施例 1 相同的方式进行聚合，不同之处是使用单过氧碳酸戊基酯 (11)。接枝度和粒度数据列于表 1。这种过氧化物引发剂的性能未与丁基类似物进行比较。然而，从类似于其同类的其它过氧化物的性能，可预测这种弹性体组合物的粒度和接枝度会大于由类似的丁基引发剂制得的相应组合物的粒度和接枝度。

30

实施例 12-22

实施例 12-22 分别重复实施例 1-11 的步骤和条件(在实验室误差内)，不同



之处是在同样的重量基准上,用 DIENE55AC10(“中等-顺式”聚丁二烯)代替 TAKTENE 1202(“高-顺式”聚丁二烯)来制备组合物。使用 DIENE 55AC10 的接枝度和粒度结果/比较结果列于表 2。

表 1

对 TAKENE 1202*接枝度和粒度性能的比较

实施例	过氧化物引发剂(类型)	温度(°C)	A[0](ppm)	接枝度	粒度(微米)
1	1(戊基)	113	20.8	273	4.50
2	2(丁基)	117	19.5	120	1.85
3	3(戊基)	113	20.8	277	4.47
4	4(丁基)	117	20.8	257	1.40
5	5(戊基)	116	19.5	250	5.51
6	6(丁基)	119	19.5	198	2.45
7	7(戊基)	113	19.5	209	4.80
8	8(丁基)	118	19.4	152	2.21
9	9(戊基)	115	20.8	207	3.85
10	10(丁基)	119	20.8	120	1.83
11	11(戊基)	113	20.8	226	3.16

*高-顺式 PBD(Bayer Corp.)

表 2

对 DIENE 55AC10*接枝度和粒度性能的比较

实施例	过氧化物引发剂(类型)	温度(°C)	A[0](ppm)	接枝度	粒度(微米)
12	1(戊基)	113	20.8	303	2.54
13	2(丁基)	117	19.5	154	1.15
14	3(戊基)	113	20.8	332	3.30
15	4(丁基)	117	20.8	322	1.55
16	5(戊基)	116	19.5	302	4.55
17	6(丁基)	119	19.5	272	2.15
18	7(戊基)	113	19.5	280	3.85
19	8(丁基)	118	19.5	263	1.77
20	9(戊基)	115	20.8	266	2.11
21	10(丁基)	119	20.8	218	1.30
22	11(戊基)	113	20.8	328	3.60

*中等-顺式 PBD (FIRESTONE SYNTHETIC RUBER AND LATEX COMPANY)

5 这些实施例显示，给出的任何丁基引发剂类似物均在高于戊基引发剂的温度下操作。这是因为丁基过氧化物具有略高于相应戊基过氧化物的半衰期温度。要达到有效的性能比较，引发剂分解速率应尽可能相同。可通过调整戊基/丁基过氧化物引发剂类似物的聚合操作温度，在这些实施例中实施。

认识到数据点有一可变化的范围，由表 1 和表 2 的测定清楚地显示，对“高-顺式”和“中等-顺式”的聚丁二烯 (PBD) 弹性体，戊基过氧化物提供了大于相应的丁基过氧化物的接枝度和粒度。尤其值得注意的是用戊基过氧化物制得的弹性体改性的组合物：

10 1. 制得的橡胶颗粒，其平均粒径比用相应丁基过氧化物对任一种 PBD 制得的橡胶颗粒粒径的大两倍以上。

2. 对“高-顺式”PBD，产生的凝胶含量平均比用相应的丁基过氧化物产生的凝胶含量大 40%。

15 3. 对“中等-顺式”PBD，产生的凝胶含量平均比用相应的丁基过氧化物产生的凝胶含量大 20%。

由戊基和丁基引发剂对橡胶粒度和凝胶含量的这些确定的作用，提出可以更正确地选择 PBD 类型和/或引发剂类型，以达到改善、更系统地控制在弹性体改性的聚合物组合物中这些分散相的性能。这样的控制是始终需要的，但不能被很好理解并且常常难以达到。

20 具体指出申请人认为是其发明的主体并分别要求在权利要求书中。