

(12) BELGISCHES ERFINDUNGSPATENT

(47) Veröffentlichungsdatum : 06/05/2019

(21) Antragsnummer : BE2017/5774

(22) Anmeldetag : 27/10/2017

(62) Teilantrag des früheren Antrags :

(62) Anmeldetag des früheren Antrags :

(51) Internationale Klassifikation : C08F 236/10, C08L 9/06, C08F 136/06, C08F 279/04, C08L 51/04, C08L 55/02

(30) Prioritätsangaben :

13/09/2017 CN 201710822652.7

(73) Inhaber :

CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION
100728, BEIJING
China

Corporation

Beijing Research Institute of Chemical Industry, China Petroleum & Chemical
100013, BEIJING
China

(72) Erfinder :

LI Jiancheng
102500 BEIJING
China

XU Lin
102500 BEIJING
China

WANG Xue
102500 BEIJING
China

ZHAO Jiangwei
102500 BEIJING
China

(54) Lineares Butadien-Styrol-Copolymer, Herstellungsverfahren und Zusammensetzung davon und aromatisches Vinylharz und Herstellungsverfahren davon

(57) Diese Erfindung offenbart ein lineares Butadien-Styrol-Copolymer, wobei das lineare Butadien-Styrol-Copolymer einen breiten Verteilungsbereich des Molekulargewichtes hat und das aromatische Vinylharz unter Verwendung des linearen Butadien-Styrol-Copolymers als Zähigkeitsmittel eine offensichtlich verbesserte Schlagresistenz und Glanz aufweist. Diese Erfindung betrifft weiterhin ein aromatisches Vinylharz und ein Herstellungsverfahren hierfür, worin das Verfahren zur Herstellung des aromatischen Vinylharzes die Schritte des direkten Mischens einer Polymerlösung mit linearem Butadien-Styrol-Copolymer und einer Polymerlösung mit Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt mit den aromatischen Vinyl-Matrixmonomeren und anschließende Durchführung einer Massenspolymerisation beinhaltet, unter Erhalt des aromatischen Vinylharzes. Das Verfahren vereinfacht den Verfahrensvorgang, verkürzt den Verfahrensfluß und der Vorteil ist die Reduktion des Energieverbrauchs beim gesamten Vorgang. Es ist mehr gewünscht, daß das aromatische Vinylharz, das durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt wird, einen deutlich verbesserten Glanz und Schlagresistenz aufzeigt.

5 **Lineares Butadien-Styrol-Copolymer, Herstellungsverfahren und
Zusammensetzung davon und aromatisches Vinylharz und
Herstellungsverfahren davon**

B E S C H R E I B U N G

10

Gebiet der Erfindung

Diese Erfindung betrifft ein lineares Butadien-Styrol-
Copolymer und dessen Herstellungsverfahren; diese Erfindung
15 betrifft weiterhin eine Zusammensetzung, die das lineare
Butadien-Styrol-Copolymer enthält, diese Erfindung betrifft
weiterhin ein aromatisches Vinylharz unter Verwendung der
Zusammensetzung als Zähigkeitsmittel und ein
Herstellungsverfahren hierfür.

20

Hintergrund der Erfindung

Das traditionelle aromatische Vinylharz wie Acrylnitril-
Butadien-Styrol-Copolymer (ABS-Harz) und schlagfestes
25 Polystyrol (HIPS-Harz) wird erhalten von einer thermischen
Initiierung oder Initiierung mit radikalischen Initiatoren
durch Zugabe des getrockneten Kautschuk-Zähigkeitsmittels in
einem bestimmten Anteil zu polymeren Monomeren, zur
Herstellung von aromatischem Vinylharz, ebenso eine kleine
30 Menge an Ethylbenzol als Lösungsmittel. Das Kautschuk-
Zähigkeitsmittel, das für aromatisches Vinylharz verwendet
wird, kann Polybutadien-Kautschuk, Lösungs-polymerisierter
Butadien-Styrol-Kautschuk (SSBR)- oder Styrol-Butadien-
Styrol-Copolymer sein.

35

Polybutadien-Kautschuk mit geringem cis-Gehalt und lineares Butadien-Styrol-Copolymer sind die besten Zähigkeitsmittel für das aromatische Vinylharz, das hohe Niedertemperaturzähigkeit und hohen Glanz erfordert. Im Vergleich zu anderem Zähigkeitskautschuk haben Polybutadien-Kautschuk mit geringem cis-Gehalt und lineares Butadien-Styrol-Copolymer folgende Vorteile: (1) hohe Vernetzungsreaktionsfähigkeit und leichtes Pfropfen mit aromatischem Vinylharz, weil deren Molekülketten Vinyl-Seitenketten enthalten; (2) hohe Reinheit ausschließende Übergangsmetalle, wodurch ein Vorteil bezüglich der Verbesserung der Alterungsresistenz bei dem aromatischen Vinylharz erhalten wird. Jedoch werden der Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt und das lineare Butadien-Styrol-Copolymer hergestellt unter Verwendung der anionischen Polymerisation und haben die inhärenten Merkmale der aktiven Polymerisationsprodukte, das heißt im allgemeinen enger Verteilungsbereich des Molekulargewichtes und einzelne Verteilung der Kautschukteilchengröße (im allgemeinen niedriger als 1,5 und im Bereich von 1 bis 1,2). Dies führt leicht zur verschlechterten Verarbeitbarkeit des Kautschuks und ist ebenfalls entgegen der Verbesserung der Schlagresistenz des Harzes.

Das existierende aromatische Vinylharz wird im allgemeinen hergestellt durch Verwendung des Massen-Polymerisationsverfahrens. Das Verfahren ist wie folgt: zunächst Herstellung von festen Teilchen als Zähigkeitsmittel, anschließend Auflösen der festen Teilchen des Zähigkeitsmittels in einem Lösungsmittel und Mischen mit dem polymeren Monomeren von aromatischem Vinylharz unter Erhalt einer Polymerisationsreaktion, unter Erhalt des aromatischen Vinylharzes. Jedoch erfüllt das aromatische Vinylharz, das durch dieses Verfahren hergestellt ist, sehr schwierig die Erfordernisse der Anwendungen mit hohem Glanz,

und die Ursachen davon können wie folgt sein: Während der Extrusionspelletisierung des Polymers des Zähigkeitsmittels unter Verwendung eines Doppelschrauben-Extruders tritt eine Vernetzungsreaktion wegen der Erwärmung und der Extrusion im
5 Doppelschrauben-Extruder auf, was zu einem erhöhten Gel-Gehalt in den hergestellten festen Teilchen als Zähigkeitsmittel mit verschlechterter Färbung führt, was gegen eine Verbesserung des Glanzes und Schlagresistenz des aromatischen Vinylharzes spricht.

10

Inhalt der Erfindung

Ein Ziel dieser Erfindung liegt darin, die Mängel des Standes der Technik zu überwinden und ein lineares Butadien-Styrol-Copolymer anzugeben. Das lineare Butadien-Styrol-Copolymer
15 hat einen breiten Molekulargewichtsverteilungsbereich. Das aromatische Vinylharz unter Verwendung des niedrig-linearen Butadien-Styrol-Copolymers als Zähigkeitsmittel hat eine offensichtlich verbesserte Schlagresistenz.

20

Gemäß dem ersten Aspekt dieser Erfindung gibt diese Erfindung ein lineares Butadien-Styrol-Copolymer mit einem Molekulargewicht im Zahlenmittel des linearen Butadien-Styrol-Copolymers 70 000 bis 160 000 und einem
25 Molekulargewichtsverteilungsindex von 1,55 bis 2 mit unimodaler Verteilung an, wobei bezogen auf eine Gesamtmenge des linearen Butadien-Styrol-Copolymers ein Gehalt der Styrol-Struktureinheit 10 bis 45 Gew.% und ein Gehalt der Butadien-Struktureinheit 55 bis 90 Gew.% ist.

30

Gemäß dem zweiten Aspekt dieser Erfindung gibt diese Erfindung eine Zusammensetzung an, enthaltend ein lineares Butadien-Styrol-Copolymer und einen Polybutadien-Kautschuk mit geringem cis-Gehalt, worin das lineare Butadien-Styrol-Copolymer das lineare Butadien-Styrol-Copolymer gemäß dem
35

ersten Aspekt dieser Erfindung ist und das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt eine bimodale Verteilung hat, das Molekulargewicht im Zahlenmittel einer niedermolekularen Komponente in der bimodalen

5 Verteilung 42 000 bis 90 000 ist mit einem Molekulargewichtsverteilungsindex von 1,55 bis 2, wobei das Molekulargewicht im Zahlenmittel einer hochmolekularen Komponente in der bimodalen Verteilung 120 000 bis 280 000 mit einem Molekulargewichtsverteilungsindex von 1,55 bis 2
10 ist, wobei bezogen auf einen Gesamtgehalt des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt ein Gehalt der hochmolekularen Komponente 60 bis 95 Gew.% ist.

Gemäß dem dritten Aspekt dieser Erfindung gibt diese
15 Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des linearen Butadien-Styrol-Copolymers gemäß dem ersten Aspekt dieser Erfindung an, enthaltend die folgenden Schritte:

(1) unter einer Bedingung einer anionischen
20 Initiierungsreaktion Durchführen einer Initiierungsreaktion mit Butadien und Styrol im Kontakt mit einem organischen Lithium-Initiator in Alkylbenzol;

(2) Zugabe eines Blockiermittels zu einer Mischung,
25 erhalten von der Initiierungsreaktion von Schritt (1) und Durchführen einer Polymerisationsreaktion mit der Mischung, die das Blockiermittel enthält, in einem Zustand einer anionischen Polymerisationsreaktion;

(3) Kontaktieren einer Mischung, erhalten von der
30 Polymerisationsreaktion, mit einem Terminierungsmittel, zur Durchführung einer Terminierungsreaktion, unter Erhalt der Polymerlösung, die lineares Butadien-Styrol-Copolymer enthält.

Gemäß dem vierten Aspekt dieser Erfindung gibt diese Erfindung ein aromatisches Vinylharz an, enthaltend eine Struktureinheit, die von einem aromatischen Vinyl-Monomer stammt, und eine Struktureinheit, die von dem

5 Zähigkeitsmittel stammt, worin das Zähigkeitsmittel die Zusammensetzung gemäß dem zweiten Aspekt dieser Erfindung ist.

Gemäß dem fünften Aspekt dieser Erfindung gibt diese

10 Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines aromatischen Vinylharzes an, enthaltend Schritt zum Mischen von polymeren Monomeren, die aromatisches Vinyl-Monomer enthalten, mit einer Lösung, die ein Zähigkeitsmittel enthält, unter Erhalt einer Mischung und Polymerisieren der Mischung,

15 worin die Lösung, die das Zähigkeitsmittel enthält, eine Lösung mit linearem Butadien-Styrol-Copolymer und eine Lösung mit Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt enthält,

20 wobei die Lösung mit linearem Butadien-Styrol-Copolymer die Polymerlösung ist, die das lineare Butadien-Styrol-Copolymer enthält, das von dem Verfahren gemäß dem dritten Aspekt dieser Erfindung erhalten ist; und

25 die Lösung, die den Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt enthält, eine Polymerlösung mit Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt ist, hergestellt durch ein Verfahren, das folgende Schritte enthält:

30 (a) Durchführen einer Initiierungsreaktion mit Butadien im Kontakt mit einem organischen Lithium-Initiator in Alkylbenzol unter einer Bedingung einer anionischen Initiierungsreaktion;

(b) Zugabe eines Blockiermittels zu einer Mischung, erhalten von der Initiierungsreaktion von Schritt (a) und Durchführen einer Polymerisationsreaktion mit der Mischung, die das Blockiermittel enthält, in einem Zustand der anionischen Polymerisationsreaktion;

(c) Durchführen einer Kupplungsreaktion mit einer Mischung, erhalten von der Polymerisationsreaktion, durch Kontakt mit einem Kupplungsmittel;

(d) Kontaktieren einer Mischung, erhalten von der Kupplungsreaktion mit einem Terminierungsmittel, zur Durchführung einer Terminierungsreaktion, unter Erhalt einer Polymerlösung, die Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt enthält.

Das lineare Butadien-Styrol-Copolymer dieser Erfindung hat einen breiten Bereich der Molekulargewichtsverteilung, was effektiv die Schlagresistenz des aromatischen Vinylharzes erhöhen kann, wenn es als Zähigkeitsmittel verwendet wird. Im Gegensatz zum existierenden Massenpolymerisationsverfahren zur Herstellung eines aromatischen Vinylharzes, bei dem sowohl Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt als auch lineares Butadien-Styrol-Copolymer trocken granuliert und dann erneut aufgelöst werden, werden bei dem Verfahren dieser Erfindung zur Herstellung eines aromatischen Vinylharzes sowohl die Polymerlösung aus Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt als auch die Polymerlösung aus linearem Butadien-Styrol-Copolymer mit den aromatischen Vinyl-Matrixmonomeren gemischt, zur Durchführung einer Massenpolymerisation, unter Erhalt des aromatischen Vinylharzes. Das Verfahren dieser Erfindung vereinfacht den Verfahrensvorgang, verkürzt den Verfahrensfluß und ist vorteilhaft für die Reduktion des gesamten Verfahrensenergieverbrauches. Es ist mehr wünschenswert, daß

das aromatische Vinylharz, hergestellt durch das
erfindungsgemäße Verfahren, einen deutlich verbesserten Glanz
und Schlagresistenz zeigt.

5

Detaillierte Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Nachfolgend werden einige Ausführungsbeispiele dieser
10 Erfindung detailliert beschrieben. Es ist zu verstehen, daß
die hierin beschriebenen Ausführungsbeispiele nur angegeben
werden, um diese Erfindung zu beschreiben und zu erläutern,
sollen aber keine Beschränkung dieser Erfindung darstellen.

15 Die Endpunkte und irgendein Wert innerhalb der Bereiche, die
in dieser Erfindung offenbart sind, sollen nicht die exakten
Bereiche oder Werte beschränken; diese Bereiche oder Werte
sollen solche enthalten, die eng bei diesen Bereichen oder
Werten liegen. Für numerische Bereiche können die Endpunkte
20 der Bereiche, die Endpunkte der Bereiche und die konkreten
Punktwerte und die konkreten Punktwerte kombiniert werden,
unter Erhalt von einem oder mehreren neuen numerischen
Bereichen, die als in diesem Dokument offenbart angesehen
werden.

25 Gemäß dem ersten Aspekt dieser Erfindung gibt diese Erfindung
ein lineares Butadien-Styrol-Copolymer an.

Erfindungsgemäß ist das Molekulargewicht des linearen
30 Butadien-Styrol-Copolymers in unimodaler Verteilung, das
Molekulargewicht im Zahlenmittel (das heißt M_n) des linearen
Butadien-Styrol-Copolymers ist 70 000 bis 160 000 mit einem
Molekulargewichtsverteilungsindex (das heißt M_w/M_n , worin M_w
das Molekulargewicht im Gewichtsmittel bedeutet) von 1,55 bis
35 2 (bevorzugt 1,6 bis 2, mehr bevorzugt 1,8 bis 2).

In dieser Erfindung werden das Molekulargewicht und der Molekulargewichtsverteilungsindex des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt und des linearen Butadien-Styrol-Copolymers durch Gel-permeationschromatographische Analyse unter Verwendung von TOSH HLC-8320-Gel-Permeationschromatograph gemessen, wobei die chromatographischen Säulen TSKgel SuperMultiporeHZ-N- und TSKgel SuperMultiporeHZ-Standardsäulen sind und das Lösungsmittel chromatographisch reines Tetrahydrofuran (THF) ist, wobei ein Polystyrol mit enger Verteilung als Standardprobe verwendet wird, die Polymerprobe zu einer THF-Lösung mit 1 mg/ml hergestellt wird, die Injektionsmenge der Probe 10,00 µl ist, die Fließgeschwindigkeit 0,3 ml/min ist und die Testtemperatur 40,0°C ist.

Gemäß dem linearen Butadien-Styrol-Copolymer dieser Erfindung kann auf der Basis einer Gesamtmenge des linearen Butadien-Styrol-Copolymers ein Gehalt der Styrol-Struktureinheit 10 bis 45 Gew.%, bevorzugt 15 bis 43 Gew.% sein, ein Gehalt der Butadien-Struktureinheit kann 55 bis 90 Gew.%, bevorzugt 57 bis 85 Gew.% sein.

Erfindungsgemäß betrifft der Ausdruck "Styrol-Struktureinheit" die Struktureinheit, gebildet durch Polymerisieren von Styrol-Monomeren, und der Ausdruck "Butadien-Struktureinheit" betrifft die Struktureinheit, gebildet durch Polymerisieren von Butadien-Monomeren. In dieser Erfindung wird der Gehalt der Styrol-Struktureinheit und der Butadien-Struktureinheit durch ^1H -NMR-Analyse bestimmt; während des Tests ist das verwendete Lösungsmittel deuteriertes Chloroform, und Tetramethylsilan wird als interne Standardsubstanz verwendet.

Gemäß dem linearen Butadien-Styrol-Copolymer dieser Erfindung kann in bezug auf die Gesamtmenge des linearen Butadien-Styrol-Copolymers der Gehalt der 1,2-Struktureinheit 8 bis 14 Gew.%, bevorzugt 10 bis 13,5 Gew.% sein.

5

Bei dem linearen Butadien-Styrol-Copolymer dieser Erfindung kann die Mooney-Viskosität des linearen Butadien-Styrol-Copolymers 50 bis 150, bevorzugt 50 bis 140 und mehr bevorzugt 50 bis 135 sein.

10

Erfindungsgemäß wird die Mooney-Viskosität unter Verwendung von SHIMADZU SMV-201 SK-160 Mooney-Viskosimeter gemäß dem Verfahren bestimmt, das in Chinese National Standards GB/T1232-92 spezifiziert ist, wobei das Testverfahren
15 enthält: ML (1+4) und eine Testtemperatur von 100°C.

Gemäß dem linearen Butadien-Styrol-Copolymer dieser Erfindung ist ein Gel-Gehalt des linearen Butadien-Styrol-Copolymers unter 20 ppm, bevorzugt nicht mehr als 15 ppm und mehr
20 bevorzugt nicht mehr als 10 ppm, gemessen in bezug auf das Gewicht.

Erfindungsgemäß wird der Gel-Gehalt unter Verwendung des Gewichtsverfahrens bestimmt. Das spezifische Verfahren ist
25 wie folgt: Zugabe einer Polymer-Probe zu Styrol und Durchführen einer Oszillation in einem Oszillator bei 25°C für 16 Stunden, zum vollständigen Auflösen von löslichen Substanzen, unter Erhalt einer Styrol-Lösung mit 5 Gew.% Polymergehalt (die Masse der Kautschukprobe wird mit C (in
30 Gramm) bezeichnet); Wiegen eines 360-Mesh reinen Nickelschirmes und Bezeichnen dieser Masse als B (in Gramm); anschließendes Filtern der obigen Lösung mit dem Nickelsieb und Waschen des Nickelsiebes mit Styrol nach Filtrieren; Trocknen des Nickelsiebes bei 150°C und einem normalen Druck
35 für 30 Minuten und anschließendes Wiegen des Nickelsiebes und

Bezeichnen seiner Masse als A (in Gramm); wobei der Gel-Gehalt von der folgenden Formel berechnet wird:

$$\text{Gel-Gehalt}\% = [(A-B)/C] \times 100 \%$$

5

Gemäß dem linearen Butadien-Styrol-Copolymer dieser Erfindung ist in einem bevorzugten Ausführungsbeispiel das Molekulargewicht im Zahlenmittel des linearen Butadien-Styrol-Copolymers 70 000 bis 150 000, bevorzugt 75 000 bis 10 140 000, ein Molekulargewichtsverteilungsindex des linearen Butadien-Styrol-Copolymers ist 1,6 bis 2 und bevorzugt 1,8 bis 1,95; bezogen auf die Gesamtmenge des linearen Butadien-Styrol-Copolymers kann ein Gehalt der Styrol-Struktureinheit 12 bis 40 Gew.%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.% sein; ein Gehalt 15 der Butadien-Struktureinheit kann 60 bis 88 Gew.%, bevorzugt 65 bis 85 Gew.% sein. In dem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist eine Mooney-Viskosität des linearen Butadien-Styrol-Copolymers 50 bis 145, bevorzugt 50 bis 135. Das lineare Butadien-Styrol-Copolymer bei diesem Ausführungsbeispiel ist 20 besonders geeignet als Zähigkeitsmittel des ABS-Harzes.

Gemäß dem linearen Butadien-Styrol-Copolymer dieser Erfindung ist in einem anderen bevorzugten Ausführungsbeispiel das Molekulargewicht im Zahlenmittel des linearen Butadien-Styrol-Copolymers 90 000 bis 160 000, bevorzugt 10 000 bis 25 160 000; ein Molekulargewichtsverteilungsindex des linearen Butadien-Styrol-Copolymers ist 1,6 bis 2 und bevorzugt 1,8 bis 2; bezogen auf eine Gesamtmenge des linearen Butadien-Styrol-Copolymers kann ein Gehalt der Styrol-Struktureinheit 30 12 bis 45 Gew.%, bevorzugt 15 bis 42 Gew.% sein; ein Gehalt der Butadien-Struktureinheit kann 55 bis 88 Gew.%, bevorzugt 58 bis 85 Gew.% sein. In dem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist die Mooney-Viskosität des linearen Butadien-Styrol-Copolymers 80 bis 140, bevorzugt 90 bis 130 und mehr 35 bevorzugt 100 bis 135. Das lineare Butadien-Styrol-Copolymer

gemäß diesem Ausführungsbeispiel ist insbesondere geeignet als Zähigkeitsmittel für hochschlagfestes Polystyrol.

Gemäß dem zweiten Aspekt dieser Erfindung gibt diese Erfindung eine Zusammensetzung an, enthaltend ein lineares Butadien-Styrol-Copolymer und einen Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt, worin das lineare Butadien-Styrol-Copolymer das lineare Butadien-Styrol-Copolymer gemäß dem ersten Aspekt dieser Erfindung ist.

Gemäß der Zusammensetzung dieser Erfindung ist das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt in bimodaler Verteilung, das Molekulargewicht im Zahlenmittel der niedermolekularen Komponente in der bimodalen Verteilung ist 42 000 bis 90 000 mit einem Molekulargewichtsverteilungsindex von 1,55 bis 2 (bevorzugt 1,7 bis 2); das Molekulargewicht im Zahlenmittel der hochmolekularen Komponente in der bimodalen Verteilung ist 120 000 bis 280 000 mit einem

Molekulargewichtsverteilungsindex von 1,55 bis 2 (bevorzugt 1,7 bis 2), bezogen auf eine Gesamtmenge des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt ist ein Gehalt der hochmolekularen Komponente 65 bis 95 Gew.%.

In bezug auf den Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt ist die niedermolekulare Komponente in der bimodalen Verteilung ein lineares Polymer (das heißt nicht gekoppeltes Polymer) und die hochmolekulare Komponente in der bimodalen Verteilung ist ein gekoppeltes Polymer (das heißt ein Stern-verzweigtes Polymer). Das gekoppelte Polymer beinhaltet Kupplungszentren und die linearen Ketten, die an die Kupplungszentren gebunden sind, worin die linearen Ketten von linearen Polymeren stammen. Erfindungsgemäß kann der Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt erhalten werden durch Kuppeln der linearen Polymeren mit

Kupplungsmitteln, und die erhaltenen Produkte enthalten nicht-gekoppelte Polymere (das heißt niedermolekulare Komponente) und gekoppelte Polymere (das heißt hochmolekulare Komponente).

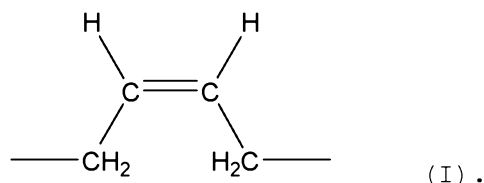
5

In bezug auf den Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt ist der Molekulargewichtsverteilungsindex des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt 1,9 bis 2,5.

- 10 Erfindungsgemäß ist der Molekulargewichtsverteilungsindex des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt der gesamte Molekulargewichtsverteilungsindex von Kautschuk, das heißt der Molekulargewichtsverteilungsindex wird bestimmt durch Verwendung der doppelten Peaks als Maßstab. Der
- 15 Molekulargewichtsverteilungsindex der hochmolekularen Komponente in der bimodalen Verteilung betrifft den Molekulargewichtsverteilungsindex, berechnet durch Verwendung des Elutionspeaks der hochmolekularen Komponente als Maßstab; der Molekulargewichtsverteilungsindex der niedermolekularen
- 20 Komponente in der bimodalen Verteilung betrifft den Molekulargewichtsverteilungsindex, berechnet durch Verwendung des Elutionspeaks der Niedermolekulargewichts-Komponente als Maßstab. Der Gehalt der hochmolekularen Komponente betrifft den Prozentsatz der Elutionspeakfläche der
- 25 Hochmolekulargewichts-Komponente zu der Gesamtfläche der Doppelpeaks.

- In bezug auf den Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt kann in bezug auf die Gesamtmenge des Polybutadien-
- 30 Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt der Gehalt der 1,2-Struktureinheit in dem Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt 8 bis 14 Gew.% sein; bezogen auf die Gesamtmenge des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt ist der Gehalt der cis-1,4-Struktureinheit in dem Polybutadien-
- 35 Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt 30 bis 40 Gew.%.

Erfindungsgemäß betrifft der Ausdruck "1,2-Struktureinheit" die Struktureinheit, gebildet in der 1,2-Polymerisation von Butadien, und der Gehalt 1,2-Struktureinheit kann ebenfalls auch als Vinyl-Gehalt bekannt sein. Der Ausdruck "cis-1,4-Struktureinheit" betrifft die Struktureinheit, die bei der 1,4-Polymerisation von Butadien gebildet wird und hat eine cis-Konfiguration, das heißt die Struktureinheit mit der Formel I:



Erfindungsgemäß wird der Gehalt der 1,2-Struktureinheit und der cis-1,4-Struktureinheit durch Verwendung von ^{13}C -NMR bestimmt; während des Tests ist das Lösungsmittel deuteriertes Chloroform und Tetramethylsilan wird als interne Standardsubstanz verwendet.

In dieser Erfindung ist die Mooney-Viskosität des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt dieser Erfindung 30 bis 70, bevorzugt 40 bis 70 und mehr bevorzugt 45 bis 70.

Erfindungsgemäß ist ein Gel-Gehalt des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt unter 20 ppm, bevorzugt nicht mehr als 15 ppm und mehr bevorzugt nicht mehr als 10 ppm, gemessen als Gewicht.

Erfindungsgemäß ist in einem bevorzugten Ausführungsbeispiel das Molekulargewicht im Zahlenmittel der niedermolekularen Komponente in der bimodalen Verteilung 45 000 bis 75 000 mit einem Molekulargewichtsverteilungsindex von 1,7 bis 2, das

Molekulargewicht im Zahlenmittel der hochmolekularen Komponente in der bimodalen Verteilung ist 140 000 bis 190 000 mit einem Molekulargewichtsverteilungsindex von 1,7 bis 2. Bezogen auf die Gesamtmenge des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt ist der Gehalt der hochmolekularen Komponente 70 bis 95 Gew.%. Gemäß dem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist die Mooney-Viskosität des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt 40 bis 65 bevorzugt 45 bis 60. Der Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt gemäß diesem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist besonders geeignet als Zähigkeitsmittel des Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymers (das heißt ABS-Harz).

Erfindungsgemäß ist in einem anderen bevorzugten Ausführungsbeispiel das Molekulargewicht im Zahlenmittel der niedermolekularen Komponente in der bimodalen Verteilung 50 000 bis 90 000 mit einem Molekulargewichtsverteilungsindex von 1,7 bis 2, das Molekulargewicht im Zahlenmittel der hochmolekularen Komponente in der bimodalen Verteilung ist 150 000 bis 270 000, bevorzugt 160 000 bis 260 000 mit einem Molekulargewichtsverteilungsindex von 1,7 bis 2 (bevorzugt 1,8 bis 2). Bezogen auf eine Gesamtmenge des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt ist der Gehalt der hochmolekularen Komponente 60 bis 95 Gew.%, bevorzugt 65 bis 95 Gew.%. Gemäß diesem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist die Mooney-Viskosität des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt 45 bis 70, bevorzugt 50 bis 70. Der Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt gemäß diesem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist besonders geeignet als Zähigkeitsmittel des hochschlagfesten Polystyrols (das heißt HIPS-Harz).

Gemäß der Zusammensetzung dieser Erfindung kann das Gewichtsverhältnis des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt zum linearen Butadien-Styrol-Copolymer 0,3 bis 6:1

sein. Wenn das Gewichtsverhältnis des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt zum linearen Butadien-Styrol-Copolymer innerhalb des obigen Bereiches liegt, ist die Zusammensetzung besonders geeignet als Zähigkeitsmittel des aromatischen Vinylharzes. Das Gewichtsverhältnis des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt und des linearen Butadien-Styrol-Copolymers ist bevorzugt 0,3-6:1, bevorzugt 0,4-4:1, weiter bevorzugt 0,45-3:1 und mehr bevorzugt 0,5-2:1.

In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist das Gewichtsverhältnis des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt und des linearen Butadien-Styrol-Copolymers 0,6-3:1, bevorzugt 0,8-2:1 und mehr bevorzugt 1-1,5:1. Die Zusammensetzung gemäß diesem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist besonders geeignet als Zähigkeitsmittel für ABS-Harz.

In einem anderen bevorzugten Ausführungsbeispiel ist das Gewichtsverhältnis des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt und des linearen Butadien-Styrol-Copolymers 0,4-3:1, bevorzugt 0,45-2:1 und mehr bevorzugt 0,5-1,5:1. Die Zusammensetzung gemäß diesem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist besonders geeignet als Zähigkeitsmittel für hochschlagfestes Polystyrol.

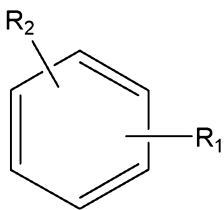
Gemäß dem dritten Aspekt dieser Erfindung gibt diese Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des linearen Butadien-Styrol-Copolymers gemäß dem ersten Aspekt dieser Erfindung an, enthaltend die folgenden Schritte:

(1) Unter der Bedingung einer anionischen Initiierungsreaktion erfolgt eine Initiierungsreaktion von Butadien und Styrol im Kontakt mit einem organischen Lithium-Initiator in Alkylbenzol;

(2) Zugabe eines Blockiermittels in eine Mischung, erhalten von der Initiierungsreaktion von Schritt (1) und Durchführen einer Polymerisationsreaktion mit der Mischung, die das Blockiermittel enthält, in einem Zustand einer
5 anionischen Polymerisationsreaktion,

(3) Kontaktieren einer Mischung, erhalten von der Polymerisationsreaktion mit einem Terminierungsmittel, zur Durchführung einer Terminierungsreaktion unter Erhalt der
10 Polymerlösung, enthaltend lineares Butadien-Styrol-Copolymer.

Das Alkylbenzol wird als Polymerisations-Lösungsmittel im Schritt (1) verwendet. Das Alkylbenzol kann eines oder mehrere von Monoalkylbenzol, Dialkylbenzol und Trialkylbenzol
15 sein. Spezifisch kann das Alkylbenzol ausgewählt werden aus Verbindungen mit der Formel II.



Formel II.

20 worin R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und unabhängig ausgewählt sind aus Wasserstoffatom oder C_{1-5} -Alkyl, zum Beispiel Wasserstoffatom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, n-Amyl, Isoamyl, tert-Amyl oder Neoamyl; zusätzlich sind R_1 und R_2 nicht
25 Wasserstoffatom zur gleichen Zeit.

Bevorzugt ist das Alkylbenzol eines oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Toluol, Ethylbenzol und Dimethylbenzol. Mehr bevorzugt ist das Alkylbenzol
30 Ethylbenzol.

Im Schritt (1) wird das Alkylbenzol als Polymerisations-
Lösungsmittel verwendet und eine Menge kann ermöglichen, daß
die Gesamtkonzentration von Butadien und Styrol im
Alkylbenzol 5 Gew.% oder mehr, bevorzugt 10 Gew.% oder mehr,
5 mehr bevorzugt 15 Gew.% oder mehr, weiter bevorzugt 20 Gew.%
oder mehr, mehr bevorzugt 25 Gew.% oder mehr, besonders
bevorzugt 30 Gew.% oder mehr ist. Die Menge des Alkylbenzols
kann ermöglichen, daß die gesamte Konzentration von Butadien
und Styrol im Alkylbenzol 70 Gew.% oder weniger, bevorzugt
10 65 Gew.% oder weniger, mehr bevorzugt 60 Gew.% oder weniger
ist. Die Gesamtkonzentration von Butadien und Styrol im
Alkylbenzol ist bevorzugt 30 bis 60 Gew.%, weiter bevorzugt
35 bis 55 Gew.% und mehr bevorzugt 40 bis 55 Gew.%. Die
erhaltene Polymerlösung mit dem linearen Butadien-Styrol-
15 Copolymer durch Polymerisation bei der obigen Monomer-
Konzentration kann direkt mit den polymeren Monomeren von dem
aromatischen Vinylharz für die Massenspolymerisation ohne
Lösungsmittelentfernung gemischt werden, zur Herstellung von
aromatischem Vinylharz wie ABS-Harz und HIPS-Harz.

20 Im Schritt (I) kann die Menge an Styrol und Butadien
entsprechend dem beabsichtigten linearen Butadien-Styrol-
Copolymer auf der Basis der Gesamtmenge von Styrol und
Butadien ausgewählt werden, ein Gehalt von Styrol kann 10 bis
25 45 Gew.%, bevorzugt 15 bis 43 Gew.% sein; der Gehalt von
Butadien kann 55 bis 90 Gew.%, bevorzugt 57 bis 85 Gew.%
sein.

In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel kann auf der Basis
30 der Gesamtmenge von Styrol und Butadien ein Gehalt von Styrol
12 bis 40 Gew.%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.% sein; ein Gehalt
von Butadien kann 60 bis 88 Gew.%, bevorzugt 65 bis 85 Gew.%
sein, und die erhaltene Polymerlösung mit linearem Butadien-
Styrol-Copolymer gemäß diesem Ausführungsbeispiel ist
35 besonders geeignet als Zähigkeitsmittel des ABS-Harzes.

In einem anderen bevorzugten Ausführungsbeispiel kann auf der Basis der Gesamtmenge von Styrol und Butadien ein Gehalt von Styrol 12 bis 45 Gew.%, bevorzugt 15 bis 42 Gew.% sein; ein Gehalt an Butadien kann 55 bis 88 Gew.%, ist bevorzugt 58 bis 85 Gew.%, und die erhaltene Polymerlösung mit linearem Butadien-Styrol-Copolymer gemäß diesem Ausführungsbeispiel ist besonders geeignet als Zähigkeitsmittel des schlagfesten Polystyrols.

Im Schritt (1) wird die Initiierungsreaktion verwendet, um eine Kontaktreaktion von Styrol und Butadien mit einem organischen Lithium-Initiator zu ermöglichen und die Oligomerisierung durchzuführen, unter Erhalt eines Oligomers mit aktiver Endgruppe, zum Beispiel eines Oligomers mit einer aktiven Endgruppe und einem Molekulargewicht von 100 bis 200. Im allgemeinen kann die Initiierungsreaktion bei 10 bis 50°C, bevorzugt 25 bis 40°C und mehr bevorzugt 30 bis 40°C durchgeführt werden. Eine Zeit der Initiierungsreaktion kann 1 bis 8 Minuten sein, bevorzugt sind 1 bis 5 Minuten, bevorzugt 2 bis 4,5 Minuten und mehr bevorzugt 3 bis 4 Minuten.

Im Schritt (1) kann der organische Lithium-Initiator irgendein typischer organischer Lithium-Initiator sein, der die Polymerisation von Styrol und Butadien auf dem anionischen Polymerisationsgebiet initiieren kann. Der organische Lithium-Initiator ist bevorzugt eine organische Mono-Lithium-Verbindung und mehr bevorzugt ist die Verbindung mit der Formel III.



Formel III,

worin R_3 C_{1-10} -Alkyl ist, zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl,

n-Amyl, Isoamyl, tert-Amyl, Neoamyl, Hexyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren), Heptyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren), Octyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren), Nonyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren) oder Decyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren).

Die spezifischen Beispiele des organischen Lithium-Initiators können enthalten, sind aber nicht beschränkt auf: ein oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithiumethid, n-Propyllithium, Isopropyllithium, n-Butyllithium, sek-Butyllithium, tert-Butyllithium und Isobutyllithium.

Bevorzugt ist der organischen Lithium-Initiator ein oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus n-Butyllithium, sek-Butyllithium, Isobutyllithium und tert-Butyllithium. Mehr bevorzugt ist der organische Lithium-Initiator n-Butyllithium.

Die Menge des organischen Lithium-Initiators kann entsprechend dem Molekulargewicht des beabsichtigten Polymers ausgewählt werden. Bevorzugt ermöglicht die Menge des organischen Lithium-Initiators, daß das Molekulargewicht im Zahlenmittel des Polymers, erhalten von der Polymerisationsreaktion im Schritt (2) 70 000 bis 160 000 ist. In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel ermöglicht die Menge des organischen Lithium-Initiators, daß das Molekulargewicht im Zahlenmittel des von der Polymerisationsreaktion im Schritt (2) erhaltenen Polymers 70 000 bis 150 000 (bevorzugt 75 000 bis 140 000) ist und die Polymerlösung mit dem linearen Butadien-Styrol-Copolymer in diesem Ausführungsbeispiel ist insbesondere geeignet als Zähigkeitsmittel von ABS-Harz. In einem anderen bevorzugten Ausführungsbeispiel ermöglicht die Menge des organischen

Lithium-Initiators, daß das Molekulargewicht im Zahlenmittel des Polymers, erhalten von der Polymerisationsreaktion im Schritt (2), 90 000 bis 160 000 (bevorzugt 100 000 bis 160 000) ist und die Polymerlösung, die das lineare Butadien-Styrol-Copolymer enthält, bei diesem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist besonders geeignet als Zähigkeitsmittel für ein hochschlagfestes Polystyrol.

Das Verfahren zur Bestimmung der Initiatormenge gemäß dem Molekulargewicht des beabsichtigten Polymers ist dem Fachmann bekannt und somit in dieser Offenbarung nicht detailliert beschrieben.

Im Schritt (1) wird der organische Lithium-Initiator zu einem Polymerisationssystem in der Form einer Lösung gegeben. Beispielsweise kann ein Lösungsmittel in einer Lösung aus dem organischen Lithium-Initiator ein oder mehrere von Hexan, Cyclohexan und Heptan sein, und eine Konzentration dieser Lösung ist bevorzugt 0,5 bis 2 mol/l und bevorzugt 0,8 bis 1,5 mol/l.

Im Schritt (2) wird das Blockiermittel zu der Mischung gegeben, erhalten von der Initiierungsreaktion, zur Durchführung der Polymerisierungsreaktion. Das Blockiermittel wird ausgewählt aus einer oder mehreren Metallalkyl-Verbindungen und bevorzugt ist eine oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus organischer Aluminium-Verbindung, organischer Magnesium-Verbindung und organischer Zink-Verbindung.

Die organische Aluminium-Verbindung kann eine oder mehrere der Verbindungen mit der Formel IV sein.



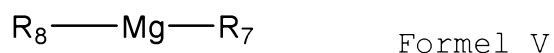
Formel IV,

worin R_4 , R_5 und R_6 identisch oder verschieden voneinander sind und unabhängig ausgewählt sind aus C_{1-8} -Alkyl, zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, n-Amyl, Isoamyl, tert-Amyl, Neoamyl, Hexyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren), Heptyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren), oder Octyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren).

- 10 Die spezifischen Beispiele der organischen Aluminium-Verbindungen können enthalten, sind aber nicht beschränkt auf: eine oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisopropylaluminium und
- 15 Triisobutylaluminium und bevorzugt ausgewählt aus Triethylaluminium und/oder Triisobutylaluminium.

Die organische Magnesium-Verbindung kann eine oder mehrere der Verbindungen mit der Formel V sein.

20



worin R_7 und R_8 identisch oder verschieden sind und unabhängig ausgewählt sind aus C_{1-8} -Alkyl, zum Beispiel

25 Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, n-Amyl, Isoamyl, tert-Amyl, Neoamyl, Hexyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren), Heptyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren) oder Octyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren).

30

Die spezifischen Beispiele der organischen Magnesium-Verbindung können enthalten ohne beschränkt zu sein auf: eine oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Di-n-butylmagnesium, Di-sek-butylmagnesium, Diisobutylmagnesium,

Di-tert-butylmagnesium und n-Butyl-sek-butylmagnesium und bevorzugt ist n-Butyl-sek-butylmagnesium.

Die organische Zink-Verbindung kann die Verbindung sein mit
5 der Formel VI.



worin R_9 und R_{10} identisch oder verschieden sind und unabhängig ausgewählt sind aus C_{1-8} -Alkyl, zum Beispiel
10 Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, n-Amyl, Isoamyl, tert-Amyl, Neoamyl, Hexyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren), Heptyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren), oder Octyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren).

15

Die spezifischen Beispiele der organischen Zink-Verbindung können enthalten, ohne beschränkt zu sein auf: eine oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diethylzink, Dipropylzink, Di-n-butylzink, Di-sek-butylzink,
20 Diisobutylzink und Di-tert-butylzink und bevorzugt ausgewählt aus Diethylzink und/oder Di-n-butylzink.

Bevorzugt ist das Blockiermittel eine organische Aluminium-Verbindung und/oder organische Magnesium-Verbindung. Mehr
25 bevorzugt ist das Blockiermittel ein oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triethylaluminium, Triisobutylaluminium und n-Butyl-sek-butylmagnesium.

Die Menge des Blockiermittels kann gemäß dem Typ ausgewählt
30 werden.

In einem Ausführungsbeispiel ist das Blockiermittel die organische Aluminium-Verbindung, und ein molares Verhältnis der organischen Aluminium-Verbindung und des organischen
35 Lithium-Initiators kann 0,6-0,95:1 sein, ist bevorzugt 0,7-

0,9:1, die organische Aluminium-Verbindung wird berechnet durch das Aluminium-Element und der organische Lithium-Initiator wird berechnet durch das Lithium-Element.

5 In einem anderen Ausführungsbeispiel ist das Blockiermittel die organische Magnesium-Verbindung, und ein molares Verhältnis der organischen Magnesium-Verbindung und des organischen Lithium-Initiators kann 1-6:1 sein, ist bevorzugt 2-4:1, die organische Magnesium-Verbindung wird berechnet
10 durch Magnesium-Element, und der organische Lithium-Initiator wird berechnet durch Lithium-Element.

In einem anderen Ausführungsbeispiel ist das Blockiermittel eine Kombination aus der organischen Aluminium-Verbindung und
15 der organischen Magnesium-Verbindung, ein molares Verhältnis der organischen Aluminium-Verbindung zu der organischen Magnesium-Verbindung zu dem organischen Lithium-Initiator kann 0,5-2:1-5:1 sein, ist bevorzugt 0,8-1:1,5-3:1, wobei die organische Aluminium-Verbindung durch Aluminium-Element, die
20 organische Magnesium-Verbindung durch Magnesium-Element und der organische Lithium-Initiator durch Lithium-Element berechnet werden.

In einem anderen Ausführungsbeispiel ist das Blockiermittel
25 eine organische Zink-Verbindung, ein molares Verhältnis der organischen Zink-Verbindung zu dem organischen Lithium-Initiator kann 1-6:1 sein, bevorzugt ist es 2-4:1, die organische Zink-Verbindung wird durch Zink-Element berechnet und der organische Lithium-Initiator wird durch Lithium-
30 Element berechnet.

Im Schritt (2) kann die Polymerisationsreaktion unter einer konventionellen Bedingung der anionischen Polymerisationsreaktion durchgeführt werden. Im allgemeinen
35 kann die Bedingung der Polymerisationsreaktion enthalten:

Temperatur von 50 bis 140°C, bevorzugt 70 bis 130°C und mehr bevorzugt 80 bis 120°C; eine Zeit von 60 bis 150 min, bevorzugt 70 bis 120 min.

- 5 Im Schritt (3) wird das Terminierungsmittel zu der Mischung gegeben, erhalten von der Polymerisationsreaktion, um aktive Ketten zu inaktivieren. Das Terminierungsmittel kann ein oder mehrere von C₁₋₄-Alkohol, organische Säure und Kohlendioxid sein und ist bevorzugt ein oder mehrere von Isopropanol, 10 Geocersäure, Zitronensäure und Kohlendioxid, und mehr bevorzugt ist Kohlendioxid.

In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel enthält Schritt (3): Durchführen einer Kontaktreaktion mit der Mischung, erhalten 15 von der Polymerisationsreaktion im Schritt (2), mit Kohlendioxid. Kohlendioxid wird verwendet, um die Terminierungsreaktion durchzuführen. Kohlendioxid kann Carbonate mit Metallionen (Li, Mg, Al, Zn und Fe) im Polymerisationssystem bilden, sodaß die chromogene Reaktion 20 von Metallionen vermieden wird und das hergestellte Polymerprodukt eine geringe Farbe hat. Das Kohlendioxid kann in das Reaktionssystem in der Form eines Gases injiziert werden, zum Beispiel wird Kohlendioxidgas mit 0,2 bis 1 MPa (Manometerdruck), bevorzugt 0,3 bis 0,6 MPa (Manometerdruck) 25 in die Mischung injiziert, die von der Polymerisationsreaktion erhalten wird. Das Kohlendioxid kann ebenfalls in einer Form einer Wasserlösung von Trockeneis in die Mischung, die durch die Polymerisationsreaktion erhalten wird, eingeführt werden; beispielsweise werden 0,5 bis 30 2 mol/l Trockeneis in Wasser in die Mischung eingeführt, erhalten von der Polymerisationsreaktion.

Bei diesem Ausführungsbeispiel kann eine Bedingung der Terminierungsreaktion enthalten: Temperatur von 50 bis 80°C, 35 Zeit von 10 bis 40 min.

Gemäß dem Verfahren zur Herstellung des linearen Butadien-Styrol-Copolymers in dieser Erfindung kann die Polymerlösung, erhalten von der Terminierungsreaktion im Schritt (3), direkt
5 ausgegeben werden, oder bei den anschließenden Verfahrensvorgängen ohne Lösungsmittel-Entfernungsbehandlung verwendet werden; beispielsweise kann die Polymerlösung direkt verwendet werden zur Herstellung des Zähigkeitsmittels des aromatischen Vinylharzes, hergestellt durch ein Massen-
10 Polymerisationsverfahren. Unter einer spezifischen Bedingung kann die Polymerlösung, erhalten von der Terminierungsreaktion im Schritt (3), ebenfalls zur Lösungsmittelentfernung behandelt werden; zum Beispiel wird das Verdampfungsverfahren verwendet, um Teile der
15 Lösungsmittel zu entfernen, um so die Erfordernisse der anschließenden Verfahrensvorgänge zu erfüllen. Die von der Terminierungsreaktion im Schritt (3) erhaltene Polymerlösung kann ebenfalls bezüglich Lösungsmittelentfernung unter Verwendung von konventionellen Verfahren (zum Beispiel
20 Koagulation) behandelt werden und wird extrudiert und durch einen Extruder pelletisiert (zum Beispiel Doppelschrauben-Extruder), unter Erhalt der entsprechenden Polymerkörnchen.

Gemäß dem Verfahren zur Herstellung des linearen Butadien-Styrol-Copolymers dieser Erfindung kann die Verwendung von
25 Alkylbenzol als Polymerisations-Lösungsmittel, während ein Blockiermittel während der Polymerisationsreaktion eingeführt wird, effektiv den Molekulargewichtsverteilungsbereich des hergestellten linearen Butadien-Styrol-Copolymers aufweiten.
30 Das lineare Butadien-Styrol-Copolymer, erhalten durch das Herstellungsverfahren dieser Erfindung, hat im allgemeinen einen Molekulargewichtsverteilungsindex von 1,55 bis 2, bevorzugt 1,6 bis 2 und mehr bevorzugt 1,8 bis 2. Zusätzlich kann das Verfahren zur Herstellung des Polybutadien-
35 Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt gemäß der Erfindung stark

den Gel-Gehalt des hergestellten Polymers reduzieren; zum Beispiel ist der Gel-Gehalt des linearen Butadien-Styrol-Copolymers unter 20 ppm, bevorzugt nicht höher als 15 ppm und mehr bevorzugt nicht mehr als 10 ppm, gemessen durch Gewicht.

5 Das lineare Butadien-Styrol-Copolymer, hergestellt durch das erfindungsgemäße Verfahren, ist insbesondere geeignet als Zähigkeitsmittel des Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymers (das heißt ABS-Harz) und des schlagfesten Polystyrols (das heißt HIPS-Harz).

10

Gemäß dem vierten Aspekt dieser Erfindung gibt diese Erfindung ein aromatisches Vinylharz an, enthaltend eine Struktureinheit, die von aromatischem Vinyl-Monomer stammt und eine Struktureinheit, die von dem Zähigkeitsmittel
15 stammt, worin das Zähigkeitsmittel die Zusammensetzung gemäß dem zweiten Aspekt dieser Erfindung ist.

In dieser Erfindung betrifft der Ausdruck "Struktur, die von aromatischem Vinyl-Monomer stammt" die Struktureinheit,

20

gebildet durch aromatische Vinyl-Monomere, und die Struktureinheit und die aromatischen Vinyl-Monomeren haben die gleichen Atomtypen und Atomzahlen mit Ausnahme der Elektronenstruktur mit einiger Modifizierung; der Ausdruck "Struktureinheit, die von dem Zähigkeitsmittel stammt",

25

betrifft die Struktureinheit, gebildet durch das Zähigkeitsmittel, und die Struktureinheit und das Zähigkeitsmittel haben die gleichen Atomtypen und die gleiche Atomzahl mit Ausnahme der Elektronenstruktur mit einiger Modifizierung.

30

Das aromatische Vinyl-Monomer betrifft das Monomer, enthaltend sowohl Aryl (z.B. Vinyl) als auch Vinyl in der Molekülstruktur. Die spezifischen Beispiele des aromatischen Vinyl-Monomers können enthalten, ohne beschränkt zu sein auf:
35 eine oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

Styrol, o-Methylstyrol, m-Methylstyrol, p-Methylstyrol, o-Ethylstyrol, p-Ethylstyrol und Vinylnaphthalin. Bevorzugt ist das aromatische Vinyl-Monomer Styrol.

5 Das aromatische Vinylharz kann nur die Struktureinheit, die von den aromatischen Vinyl-Monomeren stammt, und die Struktureinheit enthalten, die von dem Zähigkeitsmittel stammt oder kann weiterhin eine andere Struktureinheit enthalten, die von anderen Vinyl-Monomeren stammt. Die
10 spezifischen Beispiele der anderen Vinyl-Monomere können enthalten, ohne beschränkt zu sein auf: ein oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril und Maleinsäure.

15 In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel enthält das aromatische Vinylharz nur die Struktureinheit, die von den aromatischen Vinyl-Monomeren stammt, und die Struktureinheit, die von dem Zähigkeitsmittel stammt, und ein bevorzugtes
20 aromatisches Vinylharz ist ein hochschlagfestes Polystyrol. Bezogen auf die Gesamtmenge des hochschlagfesten Polystyrols kann ein Gehalt der Styrol-Struktureinheit 80 bis 95 Gew.% sein, ist bevorzugt 85 bis 93 Gew.% und mehr bevorzugt 88 bis 92 Gew.%; ein Gehalt der Butadien-Struktureinheit kann 5 bis
25 20 Gew.% sein, bevorzugt ist 7 bis 15 Gew.% und mehr bevorzugt 8 bis 12 Gew.%. Das Molekulargewicht im Gewichtsmittel des hochschlagfesten Polystyrol kann 150 000 bis 350 000 sein, ist bevorzugt 160 000 bis 220 000 und mehr bevorzugt ist 170 000 bis 300 000, und der
30 Molekulargewichtsverteilungsindex kann 1,8 bis 3,8 sein, bevorzugt ist 2 bis 3,5 und mehr bevorzugt 2,5 bis 3,3.

In einem anderen Ausführungsbeispiel enthält das aromatische Vinylmatrixharz die Struktureinheit, die von den aromatischen
35 Vinyl-Monomeren stammt, die Struktureinheit, die von dem

Zähigkeitsmittel stammt, und die Struktureinheit, die von Acrylnitril stammt, und ein bevorzugtes aromatisches Vinylharz ist Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer. Die Zusammensetzung des Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymers kann routinemäßig ausgewählt werden. Im allgemeinen kann in bezug auf eine Gesamtmenge des Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymers ein Gehalt der Butadien-Struktureinheit 5 bis 20 Gew.% sein, bevorzugt sind 8 bis 15 Gew.%; ein Gehalt der Styrol-Struktureinheit kann 55 bis 75 % sein, bevorzugt ist 60 bis 72 Gew.%; ein Gehalt der Acrylnitril-Struktureinheit (das heißt der Struktureinheit, gebildet durch Acrylnitril) kann 10 bis 35 Gew.% sein, bevorzugt ist 15 bis 30 Gew.%. Das Molekulargewicht im Gewichtsmittel des Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymers kann 100 000 bis 400 000 sein, bevorzugt sind 150 000 bis 350 000 und mehr bevorzugt sind 180 000 bis 300 000, und der Molekulargewichtsverteilungsindex kann 2 bis 4 sein, bevorzugt ist 2,2 bis 3,5 und mehr bevorzugt ist 2,3 bis 3.

Die Gesamtmenge des Zähigkeitsmittels kann routinemäßig ausgewählt werden. Bevorzugt kann in bezug auf den Gesamtgehalt des aromatischen Vinylharzes der Gehalt des Zähigkeitsmittels 2 bis 25 Gew.% sein, bevorzugt sind 5 bis 20 Gew.%. Die Menge des Zähigkeitsmittels kann entsprechend dem Typ des aromatischen Vinylharzes optimiert werden.

In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist das aromatische Vinylharz Acrylnitril-Butadien-Styrolharz; bezogen auf einen Gesamtgehalt des aromatischen Vinylharzes ist ein bevorzugter Gehalt des Zähigkeitsmittels 5 bis 20 Gew.% und weiter bevorzugt 6 bis 15 Gew.% und mehr bevorzugt 8 bis 13 Gew.%.

In einem anderen bevorzugten Ausführungsbeispiel ist das aromatische Vinyl-Matrixharz hochschlagfestes Polystyrol; bezogen auf eine Gesamtmenge des aromatischen Vinylharzes ist

ein bevorzugter Gehalt des Zähigkeitsmittels 5 bis 15 % und weiter bevorzugt sind 6 bis 12 Gew.%.

Gemäß dem fünften Aspekt dieser Erfindung gibt diese
5 Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines aromatischen Vinylharzes an, enthaltend die Schritte des Mischens der polymeren Monomeren, die aromatisches Vinyl-Monomer enthalten, mit einer Lösung, die ein Zähigkeitsmittel enthält, unter Erhalt einer Mischung und Polymerisieren der
10 Mischung,

worin die Lösung, die das Zähigkeitsmittel enthält, eine Lösung enthält, die lineares Butadien-Styrol-Copolymer enthält, und eine Lösung mit Polybutadien-Kautschuk mit
15 niedrigem cis-Gehalt enthält,

die Lösung, die das lineare Butadien-Styrol-Copolymer enthält, die Polymerlösung ist, die das lineare Butadien-Styrol-Copolymer enthält, erhalten von dem Verfahren gemäß
20 dem dritten Aspekt dieser Erfindung; und

die Lösung, die den Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt enthält, eine Polymerlösung ist, die Polybutadien-Kautschuk mit niedrigen cis-Gehalt enthält, hergestellt durch
25 ein Verfahren, enthaltend die Schritte:

(a) unter einer Bedingung einer anionischen Initiierungsreaktion wird Butadien im Kontakt mit einem organischen Lithium-Initiator in Alkylbenzol einer
30 Initiierungsreaktion unterworfen;

(b) ein Blockiermittel wird in eine Lösung gegeben, erhalten von der Initiierungsreaktion von Schritt (a), und Polymerisationsreaktion wird mit der Mischung, die das

Blockiermittel enthält, in einer Bedingung einer anionischen Polymerisationsreaktion durchgeführt;

(c) eine Mischung, erhalten von der

5 Polymerisationsreaktion, wird einer Kupplungsreaktion durch Kontaktieren mit einem Kupplungsmittel unterworfen;

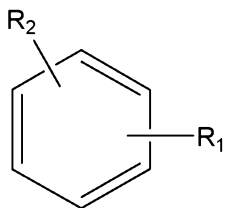
(d) eine Mischung, erhalten von der Kupplungsreaktion, wird mit einem Terminierungsmittel kontaktiert, zur

10 Durchführung einer Terminierungsreaktion, unter Erhalt einer Polymerlösung, die Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt enthält.

Das Alkylbenzol wird als Polymerisations-Lösungsmittel im

15 Schritt (a) verwendet. Das Alkylbenzol kann ein oder mehrere sein, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Monoalkylbenzol, Dialkylbenzol und Trialkylbenzol. Spezifisch kann das Alkylbenzol aus den Verbindungen mit der Formel II ausgewählt werden.

20



Formel II.

worin R_1 und R_2 gleich oder verschieden voneinander sind und jeweils unabhängig ausgewählt sind aus Wasserstoff oder C_{1-5} -
25 Alkyl, zum Beispiel Wasserstoffatom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, n-Amyl, Isoamyl, tert-Amyl oder Neoamyl; zusätzlich sind R_1 und R_2 nicht gleichzeitig Wasserstoffatom.

30 Bevorzugt ist das Alkylbenzol ein oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Toluol, Ethylbenzol und

Dimethylbenzol. Mehr bevorzugt ist das Alkylbenzol Ethylbenzol.

Im Schritt (a) wird das Alkylbenzol als Polymerisations-
Lösungsmittel verwendet und seine Menge ermöglicht, daß die
Konzentration von Butadien im Alkylbenzol 5 Gew.% oder mehr,
bevorzugt 10 Gew.% oder mehr, mehr bevorzugt 15 Gew.% oder
mehr, weiter bevorzugt 20 Gew.% oder mehr, mehr bevorzugt
25 Gew.% oder mehr, besonders bevorzugt 30 Gew.% oder mehr
wird. Die Menge des Alkylbenzols kann ermöglichen, daß die
Konzentration von Butadien im Alkylbenzol 70 Gew.% oder
weniger, bevorzugt 65 Gew.% oder weniger, mehr bevorzugt
60 Gew.% oder weniger wird. Die Konzentration von Butadien im
Alkylbenzol ist bevorzugt 30 bis 60 Gew.%, weiter bevorzugt
35 bis 55 Gew.% und mehr bevorzugt 40 bis 55 Gew.%. Die
erhaltene Polymerlösung, die Polybutadien-Kautschuk mit
niedrigem cis-Gehalt enthält, und durch Polymerisation
erhalten wird bei der obigen Monomer-Konzentration, kann
direkt mit den polymeren Monomeren von aromatischem Vinylharz
für die Massopolymerisation ohne Lösungsmittelentfernung
gemischt werden, zur Herstellung eines aromatischen
Vinylharzes wie ABS-Harz und HIPS-Harz.

Im Schritt (a) wird die Initiierungsreaktion verwendet, um zu
ermöglichen, daß Butadien eine Kontaktreaktion mit einem
organischen Lithium-Initiator eingeht und die
Oligomerisierung durchführt, unter Erhalt eines Oligomers mit
aktiven Endgruppen, zum Beispiel eines Oligomers mit aktiven
Endgruppen und einem Molekulargewicht von 100 bis 200. Im
allgemeinen kann die Initiierungsreaktion bei 10 bis 50°C,
bevorzugt 25 bis 40°C und mehr bevorzugt 30 bis 40°C
durchgeführt werden. Eine Zeit der Initiierungsreaktion kann
1 bis 8 min sein, bevorzugt ist 1 bis 5 min, bevorzugt 2 bis
4,5 min und mehr bevorzugt 3 bis 4 min.

Im Schritt (a) kann der organische Lithium-Initiator irgendein typischer organischer Lithium-Initiator sein, der die Polymerisation von Butadien auf dem anionischen Polymerisationsgebiet initiieren kann. Der organische Lithium-Initiator ist bevorzugt eine organische Mono-Lithium-Verbindung und mehr bevorzugt ist die Verbindung mit der Formel III.



worin R_3 C_{1-10} -Alkyl ist, zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, n-Amyl, Isoamyl, tert-Amyl, Neoamyl, Hexyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren), Heptyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren), Octyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren), Nonyl einschließlich den verschiedenen Isomeren) oder Decyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren).

Die spezifischen Beispiele des organischen Lithium-Initiators können enthalten, ohne beschränkt zu sein auf: ein oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithiumethid, n-Propyllithium, Isopropyllithium, n-Butyllithium, sek-Butyllithium und Isobutyllithium.

Bevorzugt ist der organische Lithium-Initiator ein oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus n-Butyllithium, sek-Butyllithium, Isobutyllithium und tert-Butyllithium. Mehr bevorzugt ist der organische Lithium-Initiator n-Butyllithium.

Die Menge des organischen Lithium-Initiators kann entsprechend dem Molekulargewicht des erwarteten Polymers ausgewählt werden. Bevorzugt ermöglicht die Menge des organischen Lithium-Initiators, daß das Molekulargewicht im

Zahlenmittel des von der Polymerisationsreaktion im Schritt (b) erhaltenen Polymers 42 000 bis 90 000 ist. In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel ermöglicht die Menge des organischen Lithium-Initiators, daß das Molekulargewicht im Zahlenmittel des von der Polymerisationsreaktion im Schritt (b) erhaltenen Polymers 45 000 bis 75 000 ist, und die Polymerlösung, die Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt enthält, bei diesem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist besonders geeignet als Zähigkeitsmittel für ABS-Harz. In einem anderen bevorzugten Ausführungsbeispiel ermöglicht die Menge des organischen Lithium-Initiators, daß das Molekulargewicht im Zahlenmittel des von der Polymerisationsreaktion im Schritt (b) erhaltenen Polymers 50 000 bis 90 000 ist und die Polymerlösung, die Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt enthält, bei diesem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist besonders geeignet als Zähigkeitsmittel von hochschlagfestem Polystyrol.

Das Verfahren zur Bestimmung der Initiatormenge gemäß dem Molekulargewicht des erwarteten Polymers ist dem Fachmann bekannt und wird somit nicht detailliert beschrieben.

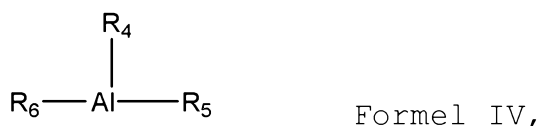
Im Schritt (a) wird der organische Lithium-Initiator zu einem Polymerisationssystem in Form einer Lösung gegeben.

Beispielsweise kann ein Lösungsmittel in einer Lösung des organischen Lithium-Initiators ein oder mehrere von Hexan, Cyclohexan und Heptan sein, und eine Konzentration dieser Lösung ist bevorzugt 0,5 bis 2 mol/l und mehr bevorzugt 0,8 bis 1,5 mol/l.

Im Schritt (b) wird das Blockiermittel zu der Mischung gegeben, erhalten von der Initiierungsreaktion, zur Durchführung der Polymerisationsreaktion. Das Blockiermittel wird ausgewählt aus einer oder mehreren Metallalkyl-Verbindungen und bevorzugt ist eine oder mehrere, ausgewählt

aus der Gruppe bestehend aus einer organischen Aluminium-Verbindung, organischen Magnesium-Verbindung und organischen Zink-Verbindung.

- 5 Die organische Aluminium-Verbindung kann eine oder mehrere der Verbindungen mit der Formel IV sein.



- 10 worin R_4 , R_5 und R_6 identisch oder verschieden voneinander sind und unabhängig ausgewählt sind aus C_{1-8} -Alkyl, zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, n-Amyl, Isoamyl, tert-Amyl, Neoamyl, Hexyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren), Heptyl
15 (einschließlich den verschiedenen Isomeren), oder Octyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren).

- Die spezifischen Beispiele der organischen Aluminium-Verbindungen können enthalten, sind aber nicht beschränkt
20 auf: eine oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisopropylaluminium und Triisobutylaluminium und bevorzugt ausgewählt aus Triethylaluminium und/oder Triisobutylaluminium.

- 25 Die organische Magnesium-Verbindung kann eine oder mehrere der Verbindungen mit der Formel V sein.

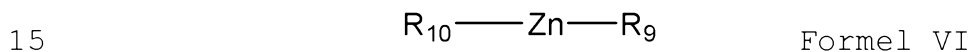


- 30 worin R_7 und R_8 identisch oder verschieden sind und unabhängig ausgewählt sind aus C_{1-8} -Alkyl, zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, n-Amyl, Isoamyl, tert-Amyl, Neoamyl,

Hexyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren), Heptyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren), oder Octyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren).

- 5 Die spezifischen der organischen Magnesium-Verbindung können enthalten ohne beschränkt zu sein auf: eine oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Di-n-butylmagnesium, Di-sek-butylmagnesium, Diisobutylmagnesium, Di-tert-butylmagnesium und n-Butyl-sek-butylmagnesium und bevorzugt
10 ist n-Butyl-sek-butylmagnesium.

Die organische Zink-Verbindung kann die Verbindung sein mit der Formel VI.



- worin R_9 und R_{10} identisch oder verschieden sind und unabhängig ausgewählt sind aus C_{1-8} -Alkyl, zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, n-Amyl, Isoamyl, tert-Amyl, Neoamyl,
20 Hexyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren), Heptyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren), oder Octyl (einschließlich den verschiedenen Isomeren).

- Die spezifischen Beispiele der organischen Zink-Verbindung
25 können enthalten, ohne beschränkt zu sein auf: eine oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diethylzink, Dipropylzink, Di-n-butylzink, Di-sek-butylzink, Diisobutylzink und Di-tert-butylzink und bevorzugt ausgewählt aus Diethylzink und/oder Di-n-butylzink.

- 30 Bevorzugt ist das Blockiermittel eine organische Aluminium-Verbindung und/oder organische Magnesium-Verbindung. Mehr bevorzugt ist das Blockiermittel ein oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triethylaluminium,
35 Triisobutylaluminium und n-Butyl-sek-butylmagnesium.

Die Menge des Blockiermittels kann gemäß dem Typ ausgewählt werden.

5 In einem Ausführungsbeispiel ist das Blockiermittel die organische Aluminium-Verbindung, und ein molares Verhältnis der organischen Aluminium-Verbindung und des organischen Lithium-Initiators kann 0,6-0,95:1 sein, ist bevorzugt 0,7-0,9:1, die organische Aluminium-Verbindung wird berechnet
10 durch das Aluminium-Element und der organische Lithium-Initiator wird berechnet durch das Lithium-Element.

In einem anderen Ausführungsbeispiel ist das Blockiermittel die organische Magnesium-Verbindung, und ein molares
15 Verhältnis der organischen Magnesium-Verbindung und des organischen Lithium-Initiators kann 1-6:1 sein, ist bevorzugt 2-4:1, die organische Magnesium-Verbindung wird berechnet durch Magnesium-Element, und der organische Lithium-Initiator wird berechnet durch Lithium-Element.

20 In einem anderen Ausführungsbeispiel ist das Blockiermittel eine Kombination aus der organischen Aluminium-Verbindung und der organischen Magnesium-Verbindung, ein molares Verhältnis der organischen Aluminium-Verbindung zu der organischen
25 Magnesium-Verbindung zu dem organischen Lithium-Initiator kann 0,5-2:1-5:1 sein, ist bevorzugt 0,8-1:1,5-3:1, wobei die organische Aluminium-Verbindung durch Aluminium-Element, die organische Magnesium-Verbindung durch Magnesium-Element und der organische Lithium-Initiator durch Lithium-Element
30 berechnet werden.

In einem anderen Ausführungsbeispiel ist das Blockiermittel eine organische Zink-Verbindung, ein molares Verhältnis der organischen Zink-Verbindung zu dem organischen Lithium-
35 Initiator kann 1-6:1 sein, bevorzugt ist es 2-4:1, die

organische Zink-Verbindung wird durch Zink-Element berechnet und der organische Lithium-Initiator wird durch Lithium-Element berechnet.

- 5 Im Schritt (b) kann die Polymerisationsreaktion unter einer konventionellen Bedingung der anionischen Polymerisationsreaktion durchgeführt werden. Im allgemeinen kann die Bedingung der Polymerisationsreaktion enthalten: Temperatur von 50 bis 140°C, bevorzugt 70 bis 130°C und mehr
10 bevorzugt 80 bis 120°C; eine Zeit von 60 bis 150 min, bevorzugt 70 bis 120 min.

Im Schritt (c) wird ein Kupplungsmittel verwendet, zur Durchführung der Kupplung der Mischung, erhalten von der
15 Polymerisationsreaktion im Schritt (b), und ein Teil der Polymerketten wird gebunden, zur Bildung von Multi-Arm-Stern-Polymeren, so daß das Molekulargewicht des hergestellten Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt eine bimodale Verteilung zeigt. Die spezifischen Beispiele des
20 Kupplungsmittels können enthalten, sind aber nicht beschränkt auf ein oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tetrachlorsilan, Methyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, 1,8-Octamethylenbromid, γ -Aminopropyltriethoxysilan, γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, γ -
25 (Methylacrylyl)propyltrimethoxysilan und N-(β -Aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilan. Bevorzugt ist das Kupplungsmittel Tetrachlorsilan und/oder Methyltrichlorsilan.

Die Menge des Kupplungsmittels kann gemäß einer
30 Einführungs Menge des beabsichtigten Multi-Arm-Stern-Polymers des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt ausgewählt werden. Bevorzugt ermöglicht die Menge des Kupplungsmittels, daß das Molekulargewicht des schließlich erhaltenen Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt
35 in bimodaler Verteilung vorliegt, das Molekulargewicht im

Zahlenmittel der hochmolekularen Komponente (das heißt Polymer-Komponenten, gebildet von der Kupplung) in der bimodalen Verteilung 120 000 bis 280 000 ist und der Gehalt (ebenfalls bekannt als Kupplungseffizienz) der

5 hochmolekularen Komponente 65 bis 95 Gew.% ist.

In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel ermöglicht die Menge des Kupplungsmittels, daß das Molekulargewicht des schließlich hergestellten Polybutadien-Kautschuks mit

10 niedrigem cis-Gehalt in einer bimodalen Verteilung vorliegt, das Molekulargewicht im Zahlenmittel der hochmolekularen Komponente in der bimodalen Verteilung 140 000 bis 190 000 ist und der Gehalt der hochmolekularen Komponente 70 bis 95 Gew.% ist. Die Polymerlösung, die den Polybutadien-

15 Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt gemäß diesem Ausführungsbeispiel enthält, ist besonders geeignet als Zähigkeitsmittel für ABS-Harz.

In einem anderen bevorzugten Ausführungsbeispiel ermöglicht

20 die Menge des Kupplungsmittels, daß das Molekulargewicht des schließlich hergestellten Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt in der bimodalen Verteilung vorliegt, das Molekulargewicht im Zahlenmittel der hochmolekularen Komponente in der bimodalen Verteilung 150 000 bis 270 000,

25 bevorzugt 160 000 bis 260 000 ist und der Gehalt der hochmolekularen Komponente 60 bis 95 Gew.%, bevorzugt 65 bis 95 Gew.% ist. Die Polymerlösung, enthaltend Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt gemäß diesem

Ausführungsbeispiel, ist insbesondere geeignet als

30 Zähigkeitsmittel des hochschlagfesten Polystyrols.

Die Menge des Kupplungsmittels kann bestimmt werden gemäß der erwarteten Kupplungseffizienz. Im allgemeinen ist das molare Verhältnis des Kupplungsmittel zum organischen Lithium-

35 Initiator 0,1-0,5:1, bevorzugt 0,15-0,4:1. Der organische

Lithium-Initiator betrifft den organischen Lithium-Initiator, der bei der Initiierungsreaktion im Schritt (a) verwendet wird, und enthält nicht den organischen Lithium-Initiator, der zugegeben wird, zur Entfernung der Verunreinigungen in dem Reaktionssystem vor der Zugabe der polymeren Monomeren. Das Kupplungsmittel kann zu dem Polymerisationssystem in Form einer Lösung gegeben werden. Beispielsweise kann das Lösungsmittel zum Auflösen des Kupplungsmittels ein oder mehrere von Hexan, Cyclohexan und Heptan sein, und die Konzentration des Kupplungsmittels ist bevorzugt 0,05 bis 1 mol/l, bevorzugt 0,1 bis 0,5 mol/l und mehr bevorzugt 0,1 bis 0,2 mol/l.

Die Kupplungsreaktion kann unter konventioneller Bedingung im Schritt (c) durchgeführt werden. Im allgemeinen kann eine Bedingung der Kupplungsreaktion enthalten: eine Temperatur von 50 bis 100°C, bevorzugt 60 bis 80°C, und eine Zeit von 20 bis 150 min, bevorzugt 30 bis 120 min.

Im Schritt (d) wird das Terminierungsmittel zu der Mischung gegeben, erhalten von der Kupplungsreaktion, zum Inaktivieren der aktiven Ketten. Das Terminierungsmittel kann ein oder mehrere sein, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁₋₄-Alkohol, organischer Säure und Kohlendioxid und bevorzugt eins oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isopropanol, Geocersäure, Zitronensäure und Kohlendioxid, und mehr bevorzugt ist Kohlendioxid.

In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel enthält Schritt (d): Durchführen einer Kontaktreaktion mit der Mischung, erhalten von der Kupplungsreaktion im Schritt (c), mit Kohlendioxid. Kohlendioxid wird verwendet, zur Durchführung der Terminierungsreaktion. Kohlendioxid kann Carbonate mit Metall-Ionen (Li, Mg, Al, Zn und Fe) im Polymerisationssystem bilden, so daß die chromogene Reaktion der Metall-Ionen

vermieden und das hergestellte Polymerprodukt eine geringere Farbe hat. Das Kohlendioxid kann in das Reaktionssystem in der Form eines Gases injiziert werden; beispielsweise wird das Kohlendioxidgas von 0,2 bis 1 MPa (Manometerdruck),
5 bevorzugt 0,32 bis 0,6 MPa (Manometerdruck) in die Mischung injiziert, erhalten von der Kupplungsreaktion. Das Kohlendioxid kann ebenfalls in der Form einer Wasserlösung von Trockeneis in die Mischung eingeführt werden, erhalten von der Kupplungsreaktion; zum Beispiel werden 0,5 bis
10 2 mol/l Trockeneis in Wasser in die Mischung eingeführt, die von der Kupplungsreaktion erhalten wird.

Bei diesem Ausführungsbeispiel kann eine Bedingung der Terminierungsreaktion enthalten: eine Temperatur von 50 bis
15 80°C, eine Zeit von 10 bis 40 min.

Die Polymerlösung, erhalten von der Terminierungsreaktion im Schritt (d) kann direkt verwendet werden zur Herstellung des Zähigkeitsmittels des aromatischen Vinylharzes hergestellt
20 durch den Massen-Polymerisationsvorgang.

Die Verwendung von Alkylbenzol als Polymerisations-Lösungsmittel, während das Blockiermittel während der Polymerisationsreaktion eingeführt wird, kann effektiv den
25 Molekulargewichtsverteilungsbereich des hergestellten Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt aufweiten, und das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt in der Polymerlösung, die Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt enthält, erhalten von der
30 Erfindung, ist in bimodaler Verteilung. Der Molekulargewichtsverteilungsbereich der niedermolekularen Komponente in der bimodalen Verteilung kann 1,55 bis 2 sein, ist bevorzugt 1,7 bis 2, der Molekulargewichtsverteilungsbereich der hochmolekularen
35 Komponente in der bimodalen Verteilung kann 1,55 bis 2 sein,

bevorzugt ist 1,7 bis 2. Zusätzlich hat die Polymerlösung, die den Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt enthält, erhalten durch diese Erfindung, einen geringen Gel-Gehalt; beispielsweise ist der Gel-Gehalt unter 20 ppm, bevorzugt nicht mehr als 15 ppm und mehr bevorzugt nicht mehr als 10 ppm, gemessen als Gewicht.

Gemäß dem Verfahren zur Herstellung des aromatischen Vinylharzes gemäß dieser Erfindung kann die Polymerlösung, die das Zähigkeitsmittel enthält, direkt verwendet werden, zur Herstellung des aromatischen Vinylharzes ohne Lösungsmittel-Entfernungsbehandlung, wodurch die Verfahrensrouten verkürzt und der Betriebsenergieverbrauch reduziert wird. Dies kann darüber hinaus effektiv die Erhöhung des Gel-Gehaltes und die Verschlechterung der Färbung des Polymers verhindern, was durch den Lösungsmittel-Entfernungsvorgang verursacht werden kann, um so die Schlagresistenz und den Glanz des schließlich erhaltenen aromatischen Vinylharzes zu beeinflussen.

Gemäß dem Verfahren zur Herstellung des aromatischen Vinylharzes dieser Erfindung kann das Gewichtsverhältnis des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt zum linearen Butadien-Styrol-Copolymer 0,3-6:1 sein. Wenn das Gewichtsverhältnis des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt zum linearen Butadien-Styrol-Copolymer innerhalb des obigen Bereiches fällt, ist die Zusammensetzung besonders geeignet als Zähigkeitsmittel des aromatischen Vinylharzes. Das Gewichtsverhältnis des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt zu dem linearen Butadien-Styrol-Copolymer ist bevorzugt 0,3-6:1, bevorzugt ist 0,4-4:1, bevorzugt ist 0,45-3:1 und mehr bevorzugt ist 0,5-2:1.

Gemäß dem Verfahren zur Herstellung des aromatischen Vinylharzes dieser Erfindung können die spezifischen

Beispiele des aromatischen Vinyl-Monomers enthalten, ohne beschränkt zu sein auf: ein oder mehrere von Styrol, o-Methylstyrol, m-Methylstyrol, p-Methylstyrol, o-Ethylstyrol, m-Ethylstyrol, n-Ethylstyrol und Vinylnaphthalin. Bevorzugt ist das aromatische Vinyl-Monomer Styrol.

Das polymere Monomer kann andere Vinyl-Monomere zusätzlich zu aromatischen Vinyl-Monomeren enthalten. Die spezifischen Beispiele von anderen Vinyl-Monomeren können enthalten, ohne beschränkt zu sein auf: ein oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril und Maleinsäure.

Gemäß dem Verfahren zur Herstellung des aromatischen Vinylharzes dieser Erfindung kann die Polymerisationsreaktion durch frei radikalische Polymerisation durchgeführt werden. Der freie Radikal-Initiatortyp, der bei der frei radikalischen Polymerisation verwendet wird, ist nicht besonders beschränkt und kann routinemäßig ausgewählt werden; beispielsweise kann der frei radikalische Initiator ein oder mehrere der freien Radikalinitiatoren für die thermische Zersetzung sein. Bevorzugt ist der frei radikalische Initiator ein oder mehrere von Peroxid-Initiator und Azodinitril-Initiator. Die spezifischen Beispiele des frei radikalischen Initiators können enthalten, sind aber nicht beschränkt auf: ein oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dibenzoylperoxid, tert-Butylperoxy-2-ethylhexylcarbonat, Peroxydicarbonat, Percarboxyester, Alkylperoxid und Azodinitril-Verbindung (z.B. Azodiisobutylnitril und Azo-bis-isoheptonitril). Bevorzugt ist der frei radikalische Initiator ein oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dibenzoylperoxid, Di(o-methylbenzoyl)peroxid, tert-Butylperoxybenzoat und tert-Butylperoxy-2-ethylhexylcarbonat.

Die Menge des frei radikalischen Initiators kann routinemäßig ausgewählt werden, so daß das aromatische Vinylharz mit dem erwarteten Molekulargewicht erhalten werden kann. Das

5 Verfahren zur Bestimmung der Initiatormenge gemäß dem erwarteten Polymer-Molekulargewicht ist dem Fachmann bekannt und wird somit nicht detailliert beschrieben.

Gemäß dem Verfahren zur Herstellung des aromatischen
10 Vinylharzes dieser Erfindung kann die Polymerisationsreaktion unter Routinebedingungen durchgeführt werden. Weiter bevorzugt enthält eine Bedingung der Polymerisationsreaktion: Temperatur von 100 bis 155°C (z.B. 100 bis 150°C) und Zeit von 4 bis 12 Stunde (z.B. 7 bis 9 Stunden).

15 In einem bevorzugten Beispiel enthält eine Bedingung der Polymerisationsreaktion: zunächst Reaktion bei 100 bis 110°C für 1 bis 3 h, wahlweise Reaktion bei 115 bis 125°C für 1 bis 3 h (z.B. 1,5 bis 2,5 h), anschließend Reaktion bei 130 bis
20 140°C für 1 bis 3 h (z.B. 1,5 bis 2,5 h) und schließlich Reaktion bei 145 bis 155°C für 1 bis 3 h (zum Beispiel 1,5 bis 2,5 h). Bevorzugt enthält eine Bedingung der Polymerisationsreaktion: zunächst Reaktion bei 105 bis 110°C für 1 bis 2 h, anschließende Reaktion bei 120 bis 125°C für 1
25 bis 2 h, anschließende Reaktion bei 130 bis 135°C für 1 bis 2 h und schließlich Reaktion bei 150 bis 155°C für 1 bis 2 h.

Nachfolgend wird diese Erfindung detailliert in einigen Ausführungsbeispielen beschrieben, aber der Umfang dieser
30 Erfindung ist nicht beschränkt.

In den folgenden Beispielen ist der Druck von CO₂ Manometerdruck.

In den folgenden Beispielen werden die folgenden Testverfahren angewandt:

(1) Molekulargewicht und

5 Molekulargewichtsverteilungsindex

Das Molekulargewicht und der Molekulargewichtsverteilungsindex werden bestimmt durch Verwendung von TOSOH HLC-8320-Gel-Permeationschromatograph.

10 Der Gel-Permeationschromatograph ist ausgerüstet mit TSKgel SuperMultiporeHZ-N- und TSKgel SuperMultiporeHZ-Standardsäulen; das Lösungsmittel ist chromatographisch reines THF, und Polystyrol mit enger Verteilung wird als Standardprobe verwendet.

15

Das Testverfahren für das Molekulargewicht und den Molekulargewichtsverteilungsindex von Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt und lineares Butadien-Styrol-Copolymer ist wie folgt: das Lösungsmittel ist chromatographisch reines THF, und Polystyrol mit enger Verteilung wird als Standardprobe verwendet; die Polymerprobe wird zu einer THF-Lösung mit 1 mg/ml hergestellt; eine Injektionsmenge der Probe ist 10,00 µl; eine Fließgeschwindigkeit ist 0,35 ml/min und die Testtemperatur ist 40,0°C.

25

Der Molekulargewichtsverteilungsindex des Polybutadien-Kautschuks mit niederem cis-Gehalt ist der gesamte Molekulargewichtsverteilungsindex von Kautschuk, das heißt der Molekulargewichtsverteilungsindex wird bestimmt durch Verwendung von Doppelpeaks als Standard. Der Molekulargewichtsverteilungsindex der hochmolekularen Komponente in der bimodalen Verteilung betrifft den Molekulargewichtsverteilungsindex, berechnet durch Verwendung des Elutionspeaks der hochmolekularen Komponente als Maßstab.

35

Der Molekulargewichtsverteilungsindex der niedermolekularen Komponente in der bimodalen Verteilung betrifft den Molekulargewichtsverteilungsindex, berechnet durch Verwendung des Elutionspeaks der niedermolekularen Komponente als Maßstab. Der Gehalt der hochmolekularen Komponente betrifft den Prozentsatz der Fläche des Elutionspeaks der hochmolekularen Komponente zu der Gesamtfläche der Doppelpeaks.

Das Testverfahren für das Molekulargewicht und den Molekulargewichtsverteilungsindex von ABS-Harz und HIPS-Harz ist wie folgt: Auflösen von ABS-Harz und HIPS-Harz mit Toluol und Durchführen der Zentrifugaltrennung; nach Agglomerieren der oberen klaren Lösung mit Ethanol wird die klare Lösung mit THF aufgelöst und dann zu einer 1 mg/l-Lösung hergestellt. THF wird als mobile Phase verwendet und die Testtemperatur ist 40°C.

(2) Mikroskopische Struktur des Polymers, enthaltend:

Gehalt einer jeden Struktureinheit, Gehalt der 1,2-Struktureinheit und Gehalt der cis-1,4-Struktureinheit.

Der Gehalt wird bestimmt mit AVANCEDRX400MHz-nuklear-magnetischer Resonanzanlage, erzeugt von BRUKER, während des Tests ist das verwendete Lösungsmittel deuteriertes Chloroform und Tetramethylsilan wird als interne Standardsubstanz verwendet.

(3) Mooney-Viskosität

Die Mooney-Viskosität wird bestimmt unter Verwendung von SHIMADZU SMV-201 SK-160-Mooney-Viskosimeter gemäß dem Verfahren, angegeben in GB/T1232-92, das Testverfahren ist ML(1+4), und die Testtemperatur ist 100°C.

(4) Gel-Gehalt

Der Gel-Gehalt wird unter Verwendung des Gewichtsverfahrens bestimmt. Das spezifische Verfahren ist wie folgt: Zugabe
5 einer Polymerprobe in Styrol und Durchführen einer
Oszillation in einem Oszillator bei 25°C für 16 Stunden, um
so lösliche Substanzen vollständig aufzulösen, unter Erhalt
einer Styrol-Lösung mit 5 Gew.% Polymergehalt (die Masse der
Kautschukprobe wird als C (in Gramm) bezeichnet; Wiegen eines
10 360 Mesh reinen Nickelsiebes und Bezeichnen der Masse als B
(in Gramm); anschließendes Filtrieren der obigen Lösung mit
dem Nickelsieb und Waschen des Nickelsiebes mit Styrol nach
Filtern; Trocknen des Nickelsiebes bei 150°C und normalem
Druck für 30 Minuten und anschließendes Wiegen des
15 Nickelsiebes und Bezeichnen der Masse als A (in Gramm); der
Gel-Gehalt wird durch folgende Formel berechnet:

$$\text{Gel-Gehalt \%} = [(A-B)/C] \times 100 \%$$

20 (5) Schlagfestigkeit

Die Schlagfestigkeit des ABS-Harzes wird bestimmt durch
Verwendung eines spezifischen Testverfahrens für
Schlagfestigkeit mit einseitig eingespanntem Balken (J/m)
25 gemäß ASTM D256 und die Dimension des verwendeten Probenbandes
ist 63,5 mm x 12,7 mm x 6,4 mm.

Die Schlagfestigkeit von HIPS-Harz wird bestimmt unter
Verwendung eines spezifischen Testverfahrens für die
30 Kerbschlagzähigkeit (in kJ/m²) des Auslegerbalkens in
GB/T1843-1996, und die Dimension des verwendeten Probenbandes
ist 80 mm x 10 mm x 4 mm.

(6) 60°-Glanz wird bestimmt durch Verwendung eines Verfahrens gemäß ASTM D526 (60°)

Beispiel 1

5

Dieses Verfahren wird angegeben zum Beschreiben dieser Erfindung.

(1) 275 g Ethylbenzol werden mit 225 g Butadien
10 vermischt und 5 ml n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium (die
Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) wird zu der
Mischung bei 40°C gegeben, während 3 min reagiert wird; dann
werden 4 ml Methylbenzol-Lösung von Triisobutylaluminium (die
Konzentration von Triisobutylaluminium ist 1 mol/l) zugegeben
15 und die Temperatur der Reaktionslösungsmittel wird auf 90°C
erhöht und die Mischung wird bei dieser Temperatur 120 min
reagiert; 6,5 ml n-Hexan-Lösung von Siliciumtetrachlorid (die
Konzentration von Siliciumtetrachlorid ist 0,2 mol/l) wird
zum Reaktionssystem gegeben, dann wird die Temperatur der
20 Reaktionslösung auf 80°C reduziert und die Mischung bei
dieser Temperatur 40 min reagiert. Schließlich wird die
Temperatur der Reaktionslösung auf 60°C reduziert und
Kohlendioxidgas in das Reaktionssystem bei einem Druck von
0,3 MPa eingeführt, während bei dieser Temperatur 15 min
25 gehalten wird, und dann wird das Einführen von Kohlendioxid
gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung als polymere
Ethylbenzol-Lösung A1 mit Polybutadien-Kautschuk mit
niedrigem cis-Gehalt (die Konzentration der Polymere ist
45 Gew.%). Das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks
30 mit niedrigem cis-Gehalt in der Lösung ist in bimodaler
Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in
Tabelle 1 angegeben.

(2) 275 g Ethylbenzol, 67,5 g Styrol und 157,5 g
35 Butadien werden gemischt und 1,8 ml n-Hexan-Lösung von n-

Butyllithium (Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) wird in die Mischung bei 40°C für eine Reaktion für 3 min zugegeben; 1,5 ml Methylbenzol-Lösung von Triisobutylaluminium (Konzentration von Triisobutylaluminium ist 1 mol/l) wird zugegeben und die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 90°C erhöht und die Mischung bei dieser Temperatur 120 min reagiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 60°C reduziert und Kohlendioxidgas wird in das Reaktionssystem bei einem Druck von 0,3 MPa eingeführt, während bei dieser Temperatur 15 min gehalten wird, und dann wird die Einfuhr von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung als polymere Ethylbenzol-Lösung B1 des linearen Butadien-Styrol-Copolymers (Konzentration der Polymere ist 45 Gew.%). Das Molekulargewicht des linearen Butadien-Styrol-Copolymers in der Lösung ist in unimodaler Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben.

(3) Die Lösung A1 und die Lösung B1 werden bei einem Gewichtsverhältnis von 1:1 gemischt, unter Erhalt einer gemischten Lösung als Zähigkeitsmittel C1. 40 g Zähigkeitsmittel C1, 140 g Styrol, 40 g Acrylnitril und 0,02 g Dibenzoylperoxid werden gemischt und die Mischung bei einer Temperatur von 105°C 2 h polymerisiert; die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 120°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur 2 h polymerisiert, die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 135°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur 2 h polymerisiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 150°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur für 2 h polymerisiert. Nach der Polymerisation wird mit dem Reaktionsprodukt ein Vakuum-Flashen durchgeführt, zur Entfernung von nicht-reagierten Monomeren und des Lösungsmittels, unter Erhalt von ABS-Harz P1, und die Eigenschaften davon sind in Tabelle 3 angegeben.

Referenzbeispiel 1

5 Gemäß Schritt (3) des Verfahrens von Beispiel 1, das heißt
während der Herstellung von ABS-Harz wird das
Zähigkeitsmittel C1 nicht verwendet, und die Menge der
polymerisierten Monomeren und des Lösungsmittels wird wie
folgt eingestellt: 140 g Styrol, 40 g Acrylnitril, 16 g
10 Butadien und 22 g Ethylbenzol, unter Erhalt von ABS-Harz R1,
und die Eigenschaften sind in Tabelle 3 angegeben.

Beispiel 2

15 Dieses Verfahren wird angegeben zum Beschreiben dieser
Erfindung.

(1) 275 g Ethylbenzol werden mit 275 g Butadien
vermischt und 5,2 ml n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium (die
20 Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) wird zu der
Mischung bei 40°C gegeben, während 3 min reagiert wird; dann
werden 4,4 ml Methylbenzol-Lösung von Triisobutylaluminium
(die Konzentration von Triisobutylaluminium ist 1 mol/l)
zugegeben und die Temperatur der Reaktionslösung wird auf
25 90°C erhöht und die Mischung wird bei dieser Temperatur
120 min reagiert; 5,8 ml n-Hexan-Lösung von
Siliciumtetrachlorid (die Konzentration von
Siliciumtetrachlorid ist 0,2 mol/l) wird zum Reaktionssystem
gegeben, dann wird die Temperatur der Reaktionslösung auf
30 70°C reduziert und die Mischung bei dieser Temperatur 30 min
reagiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung
auf 60°C reduziert und Kohlendioxidgas in das Reaktionssystem
bei einem Druck von 0,5 MPa eingeführt, während bei dieser
Temperatur 20 min gehalten wird, und dann wird das Einführen
35 von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung

als polymere Ethylbenzol-Lösung A2 mit Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt (die Konzentration der Polymere ist 55 Gew.%). Das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt in der Lösung ist in bimodaler Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 angegeben.

(2) 225 g Ethylbenzol, 69 g Styrol und 206 g Butadien werden gemischt und 2,3 ml n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium (Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) wird in die Mischung bei 40°C für eine Reaktion für 3 min zugegeben; 1,9 ml Methylbenzol-Lösung von Triisobutylaluminium (Konzentration von Triisobutylaluminium ist 1 mol/l) wird zugegeben und die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 90°C erhöht und die Mischung bei dieser Temperatur 120 min reagiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 60°C reduziert und Kohlendioxidgas wird in das Reaktionssystem bei einem Druck von 0,3 MPa eingeführt, während bei dieser Temperatur 15 min gehalten wird, und dann wird die Einfuhr von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung als polymere Ethylbenzol-Lösung B2 des linearen Butadien-Styrol-Copolymers (Konzentration der Polymere ist 55 Gew.%). Das Molekulargewicht des linearen Butadien-Styrol-Copolymers in der Lösung ist in unimodaler Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben.

(3) Die Lösung A2 und die Lösung B2 werden bei einem Gewichtsverhältnis von 1:0,8 gemischt, unter Erhalt einer gemischten Lösung als Zähigkeitsmittel C2. 50 g Zähigkeitsmittel C2, 130 g Styrol, 50 g Acrylnitril und 0,03 g Di-o-methylbenzoylperoxid werden gemischt und die Mischung bei einer Temperatur von 105°C 2 h polymerisiert; die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 120°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur 2 h

polymerisiert, die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 135°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur 2 h polymerisiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 150°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur für 2 h polymerisiert. Nach der Polymerisation wird mit dem Reaktionsprodukt ein Vakuum-Flashen durchgeführt, zur Entfernung von nicht-reagierten Monomeren und des Lösungsmittels, unter Erhalt von ABS-Harz P2, und die Eigenschaften davon sind in Tabelle 3 angegeben.

Beispiel 3

Dieses Verfahren wird angegeben zum Beschreiben dieser Erfindung.

(1) 250 g Ethylbenzol werden mit 250 g Butadien vermischt und 4,2 ml n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium (die Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) wird zu der Mischung bei 30°C gegeben, während 4 min reagiert wird; dann werden 3,6 ml Methylbenzol-Lösung von Triisobutylaluminium (die Konzentration von Triisobutylaluminium ist 1 mol/l) zugegeben und die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 80°C erhöht und die Mischung wird bei dieser Temperatur 100 min reagiert; 3,8 ml n-Hexan-Lösung von Siliciumtetrachlorid (die Konzentration von Siliciumtetrachlorid ist 0,2 mol/l) wird zum Reaktionssystem gegeben, dann wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 80°C reduziert und die Mischung bei dieser Temperatur 30 min reagiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 60°C reduziert und Kohlendioxidgas in das Reaktionssystem bei einem Druck von 0,4 MPa eingeführt, während bei dieser Temperatur 13 min gehalten wird, und dann wird das Einführen von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung als polymere Ethylbenzol-Lösung A3 mit Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt (die Konzentration der Polymere ist

50 Gew.%). Das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt in der Lösung ist in bimodaler Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 angegeben.

5

(2) 250 g Ethylbenzol, 50 g Styrol und 200 g Butadien werden gemischt und 1,8 ml n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium (Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) wird in die Mischung bei 35°C für eine Reaktion für 5 min zugegeben;

10 1,5 ml Methylbenzol-Lösung von Triisobutylaluminium (Konzentration von Triisobutylaluminium ist 1 mol/l) wird zugegeben und die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 80°C erhöht und die Mischung bei dieser Temperatur 110 min reagiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung
15 auf 70°C reduziert und Kohlendioxidgas wird in das Reaktionssystem bei einem Druck von 0,3 MPa eingeführt, während bei dieser Temperatur 15 min gehalten wird, und dann wird die Einfuhr von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung als polymere Ethylbenzol-Lösung B3 des
20 linearen Butadien-Styrol-Copolymers (Konzentration der Polymere ist 50 Gew.%). Das Molekulargewicht des linearen Butadien-Styrol-Copolymers in der Lösung ist in unimodaler Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in
Tabelle 2 angegeben.

25

(3) Die Lösung A3 und die Lösung B3 werden bei einem Gewichtsverhältnis von 1:1 gemischt, unter Erhalt einer gemischten Lösung als Zähigkeitsmittel C3. 40 g
Zähigkeitsmittel C3, 120 g Styrol, 50 g Acrylnitril und
30 0,02 g Dibenzoylperoxid werden gemischt und die Mischung bei einer Temperatur von 105°C 1,5 h polymerisiert; die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 125°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur 2 h polymerisiert,
die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 135°C erhöht und
35 dann wird die Mischung bei dieser Temperatur 2 h

polymerisiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 155°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur für 2 h polymerisiert. Nach der Polymerisation wird mit dem Reaktionsprodukt ein Vakuum-Flashen durchgeführt, zur Entfernung von nicht-reagierten Monomeren und des Lösungsmittels, unter Erhalt von ABS-Harz P3, und die Eigenschaften davon sind in Tabelle 3 angegeben.

Beispiel 4

Dieses Verfahren wird angegeben zum Beschreiben dieser Erfindung.

(1) 250 g Ethylbenzol werden mit 250 g Butadien vermischt und 3,7 ml n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium (die Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) wird zu der Mischung bei 40°C gegeben, während 3 min reagiert wird; dann werden 3 ml Methylbenzol-Lösung von Triethylaluminium (die Konzentration von Triethylaluminium ist 1 mol/l) zugegeben und die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 90°C erhöht und die Mischung wird bei dieser Temperatur 120 min reagiert; 7 ml n-Hexan-Lösung von Methyltrichlorsilan (die Konzentration von Methyltrichlorsilan ist 0,2 mol/l) wird zum Reaktionssystem gegeben, dann wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 80°C reduziert und die Mischung bei dieser Temperatur 30 min reagiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 60°C reduziert und Kohlendioxidgas in das Reaktionssystem bei einem Druck von 0,4 MPa eingeführt, während bei dieser Temperatur 13 min gehalten wird, und dann wird das Einführen von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung als polymere Ethylbenzol-Lösung A4 mit Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt (die Konzentration der Polymere ist 50 Gew.%). Das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt in der Lösung ist in bimodaler

Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 angegeben.

(2) 250 g Ethylbenzol, 40 g Styrol und 210 g Butadien werden gemischt und 3,4 ml n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium (Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) wird in die Mischung bei 40°C für eine Reaktion für 5 min zugegeben; 2,7 ml Methylbenzol-Lösung von Triethylaluminium (Konzentration von Triethylaluminium ist 1 mol/l) wird zugegeben und die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 80°C erhöht und die Mischung bei dieser Temperatur 120 min reagiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 60°C reduziert und Kohlendioxidgas wird in das Reaktionssystem bei einem Druck von 0,3 MPa eingeführt, während bei dieser Temperatur 15 min gehalten wird, und dann wird die Einfuhr von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung als polymere Ethylbenzol-Lösung B4 des linearen Butadien-Styrol-Copolymers (Konzentration der Polymere ist 50 Gew.%). Das Molekulargewicht des linearen Butadien-Styrol-Copolymers in der Lösung ist in unimodaler Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben.

(3) Die Lösung A4 und die Lösung B4 werden bei einem Gewichtsverhältnis von 1:1 gemischt, unter Erhalt einer gemischten Lösung als Zähigkeitsmittel C4. 40 g Zähigkeitsmittel C4, 130 g Styrol, 50 g Acrylnitril und 0,03 g tert-Butylperoxybenzoat werden gemischt und die Mischung bei einer Temperatur von 105°C 2 h polymerisiert; die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 120°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur 2 h polymerisiert, die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 135°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur 2 h polymerisiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 150°C erhöht und dann wird die Mischung

bei dieser Temperatur für 2 h polymerisiert. Nach der Polymerisation wird mit dem Reaktionsprodukt ein Vakuum-Flashen durchgeführt, zur Entfernung von nicht-reagierten Monomeren und des Lösungsmittels, unter Erhalt von ABS-Harz P4, und die Eigenschaften davon sind in Tabelle 3 angegeben.

Beispiel 5

10 Dieses Verfahren wird angegeben zum Beschreiben dieser Erfindung.

(1) 250 g Ethylbenzol werden mit 250 g Butadien vermischt und 4,4 ml n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium (die
15 Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) wird zu der Mischung bei 40°C gegeben, während 3 min reagiert wird; dann werden 3,5 ml Methylbenzol-Lösung von Triisobutylaluminium (die Konzentration von Triisobutylaluminium ist 1 mol/l) zugegeben und die Temperatur der Reaktionslösungsmittel wird
20 auf 90°C erhöht und die Mischung wird bei dieser Temperatur 120 min reagiert; 4,4 ml n-Hexan-Lösung von Siliciumtetrachlorid (die Konzentration von Siliciumtetrachlorid ist 0,2 mol/l) wird zum Reaktionssystem gegeben, dann wird die Temperatur der Reaktionslösung auf
25 80°C reduziert und die Mischung bei dieser Temperatur 30 min reagiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 60°C reduziert und Kohlendioxidgas in das Reaktionssystem bei einem Druck von 0,3 MPa eingeführt, während bei dieser Temperatur 15 min gehalten wird, und dann wird das Einführen
30 von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung als polymere Ethylbenzol-Lösung A5 mit Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt (die Konzentration der Polymere ist 50 Gew.%). Das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt in der Lösung ist in bimodaler

Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 angegeben.

(2) 250 g Ethylbenzol, 87,5 g Styrol und 162,5 g Butadien werden gemischt und 2 ml n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium (Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) wird in die Mischung bei 40°C für eine Reaktion für 3 min zugegeben; 1,6 ml Methylbenzol-Lösung von Triisobutylaluminium (Konzentration von Triisobutylaluminium ist 1 mol/l) wird zugegeben und die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 80°C erhöht und die Mischung bei dieser Temperatur 120 min reagiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 60°C reduziert und Kohlendioxidgas wird in das Reaktionssystem bei einem Druck von 0,3 MPa eingeführt, während bei dieser Temperatur 15 min gehalten wird, und dann wird die Einfuhr von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung als polymere Ethylbenzol-Lösung B5 des linearen Butadien-Styrol-Copolymers (Konzentration der Polymere ist 50 Gew.%). Das Molekulargewicht des linearen Butadien-Styrol-Copolymers in der Lösung ist in unimodaler Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben.

(3) Die Lösung A5 und die Lösung B5 werden bei einem Gewichtsverhältnis von 1:1 gemischt, unter Erhalt einer gemischten Lösung als Zähigkeitsmittel C5. 40 g Zähigkeitsmittel C5, 150 g Styrol, 40 g Acrylnitril und 0,02 g Dibenzoylperoxid werden gemischt und die Mischung bei einer Temperatur von 105°C 2 h polymerisiert; die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 120°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur 2 h polymerisiert, die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 135°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur 2 h polymerisiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 150°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur für

2 h polymerisiert. Nach der Polymerisation wird mit dem Reaktionsprodukt ein Vakuum-Flashen durchgeführt, zur Entfernung von nicht-reagierten Monomeren und des Lösungsmittels, unter Erhalt von ABS-Harz P5, und die
5 Eigenschaften davon sind in Tabelle 3 angegeben.

Beispiel 6

Dieses Beispiel wird angegeben zur Beschreibung dieser
10 Erfindung.

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 1, wobei der Unterschied ist, daß bei den Schritten (1) und (2) Kohlendioxid mit Isopropanol als Terminierungsmittel ersetzt wird, das heißt
15 0,2 g Isopropanol werden in das Reaktionssystem gegeben, und für 15 min gehalten wird.

Eine polymere Ethylbenzol-Lösung A6 aus Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt (Konzentration des
20 Polymers ist 45 Gew.%) wird im Schritt (1) erhalten; und das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt in der Lösung ist in bimodaler Verteilung, und die Eigenschaften sind in Tabelle 1 angegeben.

25 Eine polymere Ethylbenzol-Lösung B6 des linearen Butadien-Styrol-Copolymers (Konzentration des Polymers ist 45 Gew.%) wird im Schritt (2) erhalten; und das Molekulargewicht des linearen Butadien-Styrol-Copolymer ist in unimodaler Verteilung, und die Eigenschaften sind in Tabelle 2
30 angegeben.

ABS-Harz P6 wird im Schritt (3) erhalten und die Eigenschaften sind in Tabelle 3 angegeben.

35 **Vergleichsbeispiel 1**

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 1, wobei der Unterschied ist, daß beim Schritt (3) das Zähigkeitsmittel nur 40 g der Lösung A1 ist und daß die Menge an Styrol im Schritt (3) auf 145°g erhöht wird, und nach Vakuum-Flashen zur Entfernung des nicht-reagierten Monomers und des Lösungsmittels wird ABS-Harz DP1 erhalten. Die Eigenschaften sind in Tabelle 3 angegeben.

10

Vergleichsbeispiel 2

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 1, wobei der Unterschied ist, daß beim Schritt (3) das Zähigkeitsmittel nur 40 g der Lösung B1 ist und daß die Menge an Styrol im Schritt (3) auf 135 g erhöht wird, und nach Vakuum-Flashen zur Entfernung des nicht-reagierten Monomers und des Lösungsmittels wird ABS-Harz DP1 erhalten. Die Eigenschaften sind in Tabelle 3 angegeben.

20

Vergleichsbeispiel 3

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 1, wobei der Unterschied darin besteht, daß Siliciumtetrachlorid nicht zugegeben wird, zur Durchführung einer Kupplungsreaktion bei Schritt (1), wodurch eine polymere Ethylbenzol-Lösung DA1 von Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt (Konzentration des Polymers ist 45 Gew.%) erhalten wird, und das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt in der Lösung ist in unimodaler Verteilung. Die spezifischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 angegeben.

30

Im Schritt (3) wird A1 in dem Zähigkeitsmittel durch DA1 ersetzt, und hierdurch wird ABS-Harz DP3 erhalten; dessen Eigenschaften sind in Tabelle 3 angegeben.

5 Vergleichsbeispiel 4

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 1, wobei der Unterschied darin besteht, daß im Schritt (1) 275 g Ethylbenzol mit 225 g Butadien vermischt werden und 7,5 ml n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium (Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) in die Mischung bei 35°C gegeben wird, während 3 min reagiert wird; dann werden 6,4 ml der Methylbenzol-Lösung von Triisobutylaluminium (Konzentration von Triisobutylaluminium ist 1 mol/l) zugegeben, und die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 80°C erhöht und die Mischung bei dieser Temperatur 120 min reagiert; 9,2 ml n-Hexan-Lösung von Siliciumtetrachlorid (Konzentration von Siliciumtetrachlorid ist 0,2 mol/l) werden in das Reaktionssystem gegeben, dann wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 80°C reduziert und die Mischung bei dieser Temperatur 30 min reagiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 60°C reduziert und Kohlendioxidgas in das Reaktionssystem bei einem Druck von 0,3 MPa eingeführt, während bei dieser Temperatur für 15 min gehalten wird, und dann wird die Einfuhr von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung als polymere Ethylbenzol-Lösung DA2 aus Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt (die Konzentration der Polymere ist 45 Gew.%). Das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt in der Lösung ist in bimodaler Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 angegeben.

Im Schritt (3) wird A1 durch DA2 ersetzt, und hierdurch wird ABS-Harz DP4 erhalten. Dessen Eigenschaften sind in Tabelle 3 angegeben.

Vergleichsbeispiel 5

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 1, wobei der Unterschied
5 darin besteht, daß im Schritt (1) 275 g Ethylbenzol mit 225 g
Butadien vermischt werden und 2,7 ml n-Hexan-Lösung von n-
Butyllithium (Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l)
in die Mischung bei 40°C gegeben wird, während 4 min reagiert
wird; dann werden 2,2 ml der Methylbenzol-Lösung von
10 Triisobutylaluminium (Konzentration von Triisobutylaluminium
ist 1 mol/l) zugegeben, und die Temperatur der
Reaktionslösung wird auf 90°C erhöht und die Mischung bei
dieser Temperatur 80 min reagiert; 3,3 ml n-Hexan-Lösung von
Siliciumtetrachlorid (Konzentration von Siliciumtetrachlorid
15 ist 0,2 mol/l) werden in das Reaktionssystem gegeben, dann
wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 80°C reduziert
und die Mischung bei dieser Temperatur 30 min reagiert.
Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 60°C
reduziert und Kohlendioxidgas in das Reaktionssystem bei
20 einem Druck von 0,3 MPa eingeführt, während bei dieser
Temperatur für 15 min gehalten wird, und dann wird die
Einfuhr von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der
Reaktionslösung als polymere Ethylbenzol-Lösung DA3 aus
Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt (die
25 Konzentration der Polymere ist 45 Gew.%). Das
Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem
cis-Gehalt in der Lösung ist in bimodaler Verteilung, und die
spezifischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 angegeben.

30 Im Schritt (3) wird A1 durch DA3 ersetzt, und hierdurch wird
ABS-Harz DP5 erhalten. Dessen Eigenschaften sind in Tabelle 3
angegeben.

Vergleichsbeispiel 6

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 1, wobei der Unterschied darin besteht, daß im Schritt (2) 275 g Ethylbenzol, 67,5 g Styrol und 157,5 g Butadien vermischt werden und 4,7 ml n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium (Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) in die Mischung bei 40°C gegeben wird, während 3 min reagiert wird; dann werden 4 ml der Methylbenzol-Lösung von Triisobutylaluminium (Konzentration von Triisobutylaluminium ist 1 mol/l) zugegeben, und die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 60°C erhöht und die Mischung bei dieser Temperatur 80 min reagiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 60°C reduziert und Kohlendioxidgas in das Reaktionssystem bei einem Druck von 0,3 MPa eingeführt, während bei dieser Temperatur für 15 min gehalten wird, und dann wird die Einfuhr von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung als polymere Ethylbenzol-Lösung DB1 aus linearem Butadien-Styrol-Copolymer (Die Konzentration des Polymers ist 45 Gew.%). Das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt in der Lösung ist in unimodaler Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben.

Im Schritt (3) wird B1 durch DB1 ersetzt, und hierdurch wird ABS-Harz DP6 erhalten. Dessen Eigenschaften sind in Tabelle 3 angegeben.

Vergleichsbeispiel 7

Gemäß den Verfahren von Beispiel 1, wobei der Unterschied darin besteht, daß im Schritt (2) 275 g Ethylbenzol mit 67,5 g Styrol und 157,5 g Butadien vermischt werden und 1,3 ml n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium (Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) in die Mischung bei 40°C gegeben wird, während 4 min reagiert wird; dann werden 1 ml der Methylbenzol-Lösung von Triisobutylaluminium (Konzentration von Triisobutylaluminium ist 1 mol/l) zugegeben, und die

Temperatur der Reaktionslösung wird auf 90°C erhöht und die Mischung bei dieser Temperatur 90 min reagiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 60°C reduziert und Kohlendioxidgas in das Reaktionssystem bei einem Druck von 0,3 MPa eingeführt, während bei dieser Temperatur für 15 min gehalten wird, und dann wird die Einfuhr von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung als polymere Ethylbenzol-Lösung DB2 aus linearem Butadien-Styrol-Copolymer (die Konzentration des Polymers ist 45 Gew.%). Das Molekulargewicht des linearen Butadien-Styrol-Copolymers in der Lösung ist in unimodaler Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben.

Im Schritt (3) wird B1 durch DB2 ersetzt, und hierdurch wird ABS-Harz DP6 erhalten. Dessen Eigenschaften sind in Tabelle 3 angegeben.

Vergleichsbeispiel 8

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß beim Schritt (1) während der Polymerisation Triisobutylaluminium nicht verwendet wird, und bei dem Polymerisationsvorgang die Polymerisationsrate und Polymerisationstemperatur nicht gesteuert werden können; eine explosive Polymerisation tritt auf, während eine große Menge an Gel erzeugt wird. Der Überstand wird von dem Polymerisations-Reaktionssystem getrennt, unter Erhalt einer polymeren Ethylbenzol-Lösung DA4 aus dem Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt (Konzentration des Polymers ist 45 Gew.%) und das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt in der Lösung ist in trimodaler Verteilung und die Eigenschaften sind in Tabelle 1 angegeben.

Im Schritt (3) wird A1 durch DA4 ersetzt und hierdurch wird ABS-Harz DP8 erhalten. Die Eigenschaftenparameter sind in Tabelle 3 angegeben.

5 **Vergleichsbeispiel 9**

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß bei Schritt (1) Ethylbenzol durch die gleiche Menge an n-Hexan ersetzt wird. Die erhaltene Reaktionslösung ist
10 polymere n-Hexan-Lösung DA5 aus Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt (Konzentration des Polymers ist 45 Gew.%). Das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt in der Lösung ist in bimodaler Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in
15 Tabelle 1 angegeben.

Im Schritt (3) wird das Lösungsmittel von DA5 über Dampfkoagulation entfernt, der Rest darin wird in einem Plastikator getrocknet und in Ethylbenzol aufgelöst, unter
20 Erhalt von 45 Gew.% Ethylbenzol-Lösung, zum Ersatz von A1 und ABS-Harz DP9 wird erhalten. Die Eigenschaften sind in Tabelle 3 angegeben.

Vergleichsbeispiel 10

25 Gemäß dem Verfahren von Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß beim Schritt (2) während der Polymerisation Triisobutylaluminium nicht verwendet wird, und bei dem Polymerisationsvorgang die Polymerisationsrate und
30 Polymerisationstemperatur nicht gesteuert werden können; eine explosive Polymerisation tritt auf, während eine große Menge an Gel erzeugt wird. Der Überstand wird von dem Polymerisations-Reaktionssystem getrennt, unter Erhalt einer polymeren Ethylbenzol-Lösung DB3 aus linearem Butadien-
35 Styrol-Copolymer (Konzentration des Polymers ist 45 Gew.%).

Das lineare Butadien-Styrol-Copolymer in der Lösung ist in bimodaler Verteilung und die Eigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben.

- 5 Im Schritt (3) wird B1 durch DB3 ersetzt und hierdurch wird ABS-Harz DP10 erhalten. Die Eigenschaftenparameter sind in Tabelle 3 angegeben.

Vergleichsbeispiel 11

10

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß bei Schritt (2) Ethylbenzol durch die gleiche Menge an n-Hexan ersetzt wird. Die erhaltene Reaktionslösung ist polymere n-Hexan-Lösung DB4 aus linearem Butadien-Styrol-Copolymer (Konzentration des Polymers ist 45 Gew.%). Das Molekulargewicht des linearen Butadien-Styrol-Copolymer in der Lösung ist in unimodaler Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben.

- 20 Im Schritt (3) wird das Lösungsmittel von DB4 über Dampfkoagulation entfernt, der Rest darin wird in einem Plastikator getrocknet und in Ethylbenzol aufgelöst unter Erhalt von 45 Gew.% Ethylbenzol-Lösung, zum Ersatz von B1 und ABS-Harz DP11 wird erhalten. Die Eigenschaften sind in
- 25 Tabelle 3 angegeben.

Vergleichsbeispiel 12

- 30 Gemäß dem Verfahren von Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß beim Schritt (3) A1 durch DA4, hergestellt im Vergleichsbeispiel 8, ersetzt wird, B1 durch DB3 ersetzt wird, hergestellt im Vergleichsbeispiel 10, und hierdurch wird ABS-Harz DP12 erhalten; die Eigenschaften sind in Tabelle 3 angegeben.

35

Vergleichsbeispiel 13

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß
beim Schritt (3) das Lösungsmittel von DA5 und DB4 durch
5 Dampfkoagulation entfernt wird, der Rest darin wird in dem
Plastikator getrocknet, und in Ethylbenzol aufgelöst, unter
Erhalt von 45 % Ethylbenzol-Lösung, zum Ersatz von A1 und B1
und ABS-Harz DP13 wird erhalten. Die Eigenschaften sind in
Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 1

Nr.	Hochmolekulare Komponente			Niedermolekulare Komponente		
	M _n	M _w /M _n	Gehalt (Gew.%)	M _n	M _w /M _n	Gehalt (Gew.%)
Beispiel 1	147000	1,76	92	46000	1,71	8
Beispiel 2	173000	1,96	81	54000	1,92	19
Beispiel 3	188000	1,90	72	59000	1,86	28
Beispiel 4	185000	1,93	94	71000	1,89	6
Beispiel 5	182000	1,89	74	57000	1,85	26
Beispiel 6	147000	1,76	92	46000	1,71	8
Vergleichs- beispiel 3	/	/	/	46000	1,71	100
Vergleichs- beispiel 4	102000	1,76	91	32000	1,67	9
Vergleichs- beispiel 5	291000	2,03	93	91000	1,96	7
Vergleichs- beispiel 8	102000+155000	1,69+1,72	37+59	49000	1,64	4
Vergleichs- beispiel 9	165000	1,37	92	51000	1,32	7

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Polybutadien-Kautschuk mit geringem cis-Gehalt				
	Gehalt der 1,2-Struktureinheit (Gew.%)	Gehalt der cis-1,4-Struktureinheit (Gew.%)	Mooney-Viskosität	Gel-Gehalt (ppm)	M_w/M_n
Beispiel 1	10,8	33,6	47	2	1,98
Beispiel 2	11,2	34,1	52	6	2,23
Beispiel 3	10,7	33,8	58	2	2,36
Beispiel 4	10,9	34,8	59	6	2,08
Beispiel 5	11,4	34,6	54	3	2,33
Beispiel 6	10,8	33,6	47	0	1,98
Vergleichsbeispiel 3	10,8	33,6	17	3	1,71
Vergleichsbeispiel 4	10,4	33,8	31	8	1,91
Vergleichsbeispiel 5	10,6	33,8	92	4	2,21
Vergleichsbeispiel 8	18,2	32,8	67	649	2,94
Vergleichsbeispiel 9	8,6	35,2	43	44	1,56

Tabelle 2

Nr.	M _n	M _w /M _n	Gehalt der Styrol- Struktur- einheit (Gew.%)	Gehalt der Butadien- Struktur- einheit (Gew.%)	Gehalt der 1,2- Struktur- einheit (Gew.%)	Mooney- Viskosität	Gel-Gehalt (ppm)
Beispiel 1	134000	1,84	29,9	70,1	10,2	131	3
Beispiel 2	122000	1,94	25,1	74,9	10,9	117	0
Beispiel 3	138000	1,93	20,2	79,8	10,1	108	0
Beispiel 4	77000	1,87	16,1	83,9	10,3	51	3
Beispiel 5	132000	1,92	34,9	65,1	10,7	126	2
Beispiel 6	134000	1,84	29,9	70,1	10,2	131	2
Vergleichs- beispiel 6	52000	1,82	30,1	69,9	10,2	46	4
Vergleichs- beispiel 7	184000	1,99	30,2	69,8	10,8	162	2
Vergleichs- beispiel 10	136000 (Gehalt 84 Gew.%) +273000 (Gehalt 16 Gew.%)	1,69+1,71 (M _w /M _n von linearem Butadien- Styrol- Copolymer 1,99)	29,8	70,2	17,4	127	577
Vergleichs-	147000	1,36	29,9	70,1	9,6	133	27

beispiel 11							
-------------	--	--	--	--	--	--	--

Tabelle 3

Nr.	Gehalt der Butadien- Struktur- einheit (Gew.%)	Gehalt der Styrol- Struktur- einheit (Gew.%)	Gehalt der Acrylnitril- Struktur- einheit (Gew.%)	M _w	M _w /M _n	Izod (J/m)	(60°) Glanz
Beispiel 1	9,4	69,2	21,4	282000	2,33	286	98
Referenz- beispiel 1	8,6	70,3	21,1	246000	3,12	94	92
Beispiel 2	14,1	62,6	23,3	226000	2,39	383	91
Beispiel 3	11,5	61,5	27,0	259000	2,46	334	93
Beispiel 4	11,6	63,9	24,5	214000	2,41	248	88
Beispiel 5	11,0	70,2	18,8	184000	2,54	218	89
Beispiel 6	9,4	69,2	21,4	276000	2,68	254	91
Vergleichs- beispiel 1	9,6	69,3	21,1	287000	2,41	213	74
Vergleichs- beispiel 2	9,1	69,4	21,5	163000	2,46	104	93
Vergleichs- beispiel 3	9,0	68,7	22,3	297000	2,51	127	92
Vergleichs- beispiel 4	8,9	69,4	21,7	267000	2,54	164	91

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Gehalt der Butadien- Struktur- einheit (Gew.%)	Gehalt der Styrol- Struktur- einheit (Gew.%)	Gehalt der Acrylnitril- Struktur- einheit (Gew.%)	M _w	M _w /M _n	Izod (J/m)	(60°) Glanz
Vergleichs- beispiel 5	9,6	69,1	21,3	194000	2,48	214	78
Vergleichs- beispiel 6	9,6	68,3	22,1	265000	2,64	139	88
Vergleichs- beispiel 7	9,3	69,6	21,1	238000	2,72	156	82
Vergleichs- beispiel 8	8,3	70,4	21,3	197000	2,92	114	82
Vergleichs- beispiel 9	9,1	69,7	21,2	251000	2,92	193	82
Vergleichs- beispiel 10	9,0	69,4	21,6	223000	3,17	173	79
Vergleichs- beispiel 11	9,0	69,5	21,5	267000	2,86	194	77
Vergleichs- beispiel 12	7,2	71,2	21,6	178000	3,44	88	73
Vergleichs- beispiel 13	9,2	69,7	21,1	236000	2,91	151	72

Beim Vergleich des Beispiels 1 mit den Vergleichsbeispielen 1 bis 7 und 12 bis 13 und Referenzbeispiel 1 ist ersichtlich, daß ABS-Harz unter Verwendung einer Kombination von Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt und linearem Butadien-Styrol-Copolymer als Zähigkeitsmittel eine verbesserte Schlagfestigkeit und Glanz aufweist.

Beim Vergleich von Beispiel 1 mit den Vergleichsbeispielen 8 bis 11 ist ersichtlich, daß die Verfahren zur Herstellung des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt und des linearen Butadien-Styrol-Copolymers dieser Erfindung ein gutgesteuertes Polymerisationsverfahren zeigen und das hergestellte Polymer einen niedrigen Gel-Gehalt hat. Das ABS-Harz unter Verwendung einer Kombination aus dem Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt und dem linearen Butadien-Styrol-Copolymer als Zähigkeitsmittel hat eine verbesserte Hochschlagfestigkeit und Glanz. Die hergestellte Polymerlösung aus dem Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt und die hergestellte Polymerlösung aus dem linearen Butadien-Styrol-Copolymer kann direkt als Zähigkeitsmittel zum Mischen mit den polymeren Monomeren zur Herstellung des ABS-Harzes durch frei-radikalische Polymerisationsreaktion ohne Lösungsmittelentfernung und erneute Auflösung vor der Durchführung der frei-radikalischen Polymerisationsreaktion verwendet werden, unter Erhalt in situ-Bildung des ABS-Harzes.

Beispiel 7

Dieses Verfahren wird angegeben zum Beschreiben dieser Erfindung.

(1) 300 g Ethylbenzol werden mit 200 g Butadien vermischt und 3,7 ml n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium (die Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) wird zu der

Mischung bei 40°C gegeben, während 3 min reagiert wird; dann werden 3,1 ml Methylbenzol-Lösung von Triisobutylaluminium (die Konzentration von Triisobutylaluminium ist 1 mol/l) zugegeben und die Temperatur der Reaktionslösungsmittel wird auf 100°C erhöht und die Mischung wird bei dieser Temperatur 90 min reagiert; 4,6 ml n-Hexan-Lösung von Siliciumtetrachlorid (die Konzentration von Siliciumtetrachlorid ist 0,2 mol/l) wird zum Reaktionssystem gegeben, dann wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 80°C reduziert und die Mischung bei dieser Temperatur 80 min reagiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 70°C reduziert und Kohlendioxidgas in das Reaktionssystem bei einem Druck von 0,3 MPa eingeführt, während bei dieser Temperatur 15 min gehalten wird, und dann wird das Einführen von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung als polymere Ethylbenzol-Lösung A7 mit Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt (die Konzentration der Polymere ist 40 Gew.%). Das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt in der Lösung ist in bimodaler Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in Tabelle 4 angegeben.

(2) 300 g Ethylbenzol, 60 g Styrol und 140 g Butadien werden gemischt und 1,6 ml n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium (Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) wird in die Mischung bei 40°C für eine Reaktion für 3 min zugegeben; 1,3 ml Methylbenzol-Lösung von Triisobutylaluminium (Konzentration von Triisobutylaluminium ist 1 mol/l) wird zugegeben und die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 90°C erhöht und die Mischung bei dieser Temperatur 90 min reagiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 60°C reduziert und Kohlendioxidgas wird in das Reaktionssystem bei einem Druck von 0,3 MPa eingeführt, während bei dieser Temperatur 15 min gehalten wird, und dann wird die Einfuhr von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der

Reaktionslösung als polymere Ethylbenzol-Lösung B7 des linearen Butadien-Styrol-Copolymers (Konzentration der Polymere ist 40 Gew.%). Das Molekulargewicht des linearen Butadien-Styrol-Copolymers in der Lösung ist in unimodaler Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in Tabelle 5 angegeben.

(3) Die Lösung A7 und die Lösung B7 werden bei einem Gewichtsverhältnis von 1:1 gemischt, unter Erhalt einer gemischten Lösung als Zähigkeitsmittel C7. 35 g Zähigkeitsmittel C7, 150 g Styrol und 0,02 g tert-Butylperoxy-2-ethylhexylcarbonat werden gemischt und die Mischung bei 300 Upm gerührt und bei einer Temperatur von 105°C 2 h polymerisiert; die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 120°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur 2 h polymerisiert, die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 135°C erhöht und dann wird die Mischung bei 100 Upm gerührt und bei dieser Temperatur 2 h polymerisiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 150°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur für 2 h polymerisiert. Nach der Polymerisation wird mit dem Reaktionsprodukt ein Vakuum-Flashen durchgeführt, zur Entfernung von nicht-reagierten Monomeren und des Lösungsmittels, unter Erhalt von HIPS-Harz P7, und die Eigenschaften davon sind in Tabelle 6 angegeben.

Referenzbeispiel 2

Gemäß Schritt (3) des Verfahrens von Beispiel 7, das heißt während der Herstellung von HIPS-Harz wird das Zähigkeitsmittel C7 nicht verwendet, und die Menge der polymerisierten Monomeren und des Lösungsmittels wird wie folgt eingestellt: 150 g Styrol, 14 g Butadien und 18 g Ethylbenzol, unter Erhalt von HIPS-Harz R2, und die Eigenschaften sind in Tabelle 6 angegeben.

Beispiel 8

5

Dieses Verfahren wird angegeben zum Beschreiben dieser Erfindung.

(1) 275 g Ethylbenzol werden mit 225 g Butadien
10 vermischt und 2,9 ml n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium (die
Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) wird zu der
Mischung bei 40°C gegeben, während 3 min reagiert wird; dann
werden 2,4 ml Methylbenzol-Lösung von Triisobutylaluminium
(die Konzentration von Triisobutylaluminium ist 1 mol/l)
15 zugegeben und die Temperatur der Reaktionslösungsmittel wird
auf 100°C erhöht und die Mischung wird bei dieser Temperatur
90 min reagiert; 2,4 ml n-Hexan-Lösung von
Siliciumtetrachlorid (die Konzentration von
Siliciumtetrachlorid ist 0,2 mol/l) wird zum Reaktionssystem
20 gegeben, dann wird die Temperatur der Reaktionslösung auf
70°C reduziert und die Mischung bei dieser Temperatur 80 min
reagiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung
auf 70°C reduziert und Kohlendioxidgas in das Reaktionssystem
bei einem Druck von 0,5 MPa eingeführt, während bei dieser
25 Temperatur 20 min gehalten wird, und dann wird das Einführen
von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung
als polymere Ethylbenzol-Lösung A8 mit Polybutadien-Kautschuk
mit niedrigem cis-Gehalt (die Konzentration der Polymere ist
45 Gew.%). Das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks
30 mit niedrigem cis-Gehalt in der Lösung ist in bimodaler
Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in
Tabelle 4 angegeben.

(2) 275 g Ethylbenzol, 56,2 g Styrol und 168,8 g
35 Butadien werden gemischt und 2,6 ml n-Hexan-Lösung von n-

Butyllithium (Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) wird in die Mischung bei 40°C für eine Reaktion für 3 min zugegeben; 2,2 ml Methylbenzol-Lösung von Triisobutylaluminium (Konzentration von Triisobutylaluminium ist 1 mol/l) wird zugegeben und die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 100°C erhöht und die Mischung bei dieser Temperatur 90 min reagiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 70°C reduziert und Kohlendioxidgas wird in das Reaktionssystem bei einem Druck von 0,3 MPa eingeführt, während bei dieser Temperatur 15 min gehalten wird, und dann wird die Einfuhr von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung als polymere Ethylbenzol-Lösung B8 des linearen Butadien-Styrol-Copolymers (Konzentration der Polymere ist 45 Gew.%). Das Molekulargewicht des linearen Butadien-Styrol-Copolymers in der Lösung ist in unimodaler Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in Tabelle 5 angegeben.

(3) Die Lösung A8 und die Lösung B8 werden bei einem Gewichtsverhältnis von 1:2 gemischt, unter Erhalt einer gemischten Lösung als Zähigkeitsmittel C8. 40 g Zähigkeitsmittel C8, 170 g Styrol und 0,02 g tert-Butylperoxy-2-ethylhexylcarbonat werden gemischt und die Mischung bei 300 Upm gerührt und bei einer Temperatur von 105°C 2 h polymerisiert; die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 120°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur 2 h polymerisiert, die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 135°C erhöht und dann wird die Mischung bei 100 Upm gerührt und bei dieser Temperatur 2 h polymerisiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 150°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur für 2 h polymerisiert. Nach der Polymerisation wird mit dem Reaktionsprodukt ein Vakuum-Flashen durchgeführt, zur Entfernung von nicht-reagierten

Monomeren und des Lösungsmittels, unter Erhalt von HIPS-Harz P8, und die Eigenschaften davon sind in Tabelle 6 angegeben.

5

Beispiel 9

Dieses Verfahren wird angegeben zum Beschreiben dieser
10 Erfindung.

(1) 250 g Ethylbenzol werden mit 250 g Butadien
vermischt und 5,0 ml n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium (die
Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) wird zu der
15 Mischung bei 30°C gegeben, während 4 min reagiert wird; dann
werden 10 ml Methylbenzol-Lösung von n-Butyl-sek-
butylmagnesium (die Konzentration von n-Butyl-sek-
butylmagnesium ist 1 mol/l) zugegeben und die Temperatur der
Reaktionslösung wird auf 80°C erhöht und die Mischung wird
20 bei dieser Temperatur 120 min reagiert; 6 ml n-Hexan-Lösung
von Siliciumtetrachlorid (die Konzentration von
Siliciumtetrachlorid ist 0,2 mol/l) wird zum Reaktionssystem
gegeben, dann wird die Temperatur der Reaktionslösung auf
80°C reduziert und die Mischung bei dieser Temperatur 90 min
25 reagiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung
auf 60°C reduziert und Kohlendioxidgas in das Reaktionssystem
bei einem Druck von 0,4 MPa eingeführt, während bei dieser
Temperatur 13 min gehalten wird, und dann wird das Einführen
von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung
30 als polymere Ethylbenzol-Lösung A9 mit Polybutadien-Kautschuk
mit niedrigem cis-Gehalt (die Konzentration der Polymere ist
50 Gew.%). Das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks
mit niedrigem cis-Gehalt in der Lösung ist in bimodaler
Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in
35 Tabelle 4 angegeben.

(2) 250 g Ethylbenzol, 50 g Styrol und 200 g Butadien werden gemischt und 1,5 ml n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium (Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) wird in die Mischung bei 40°C für eine Reaktion für 3 min zugegeben; 3 ml Methylbenzol-Lösung von n-Butyl-sek-butylmagnesium (Konzentration von n-Butyl-sek-butylmagnesium ist 1 mol/l) wird zugegeben und die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 100°C erhöht und die Mischung bei dieser Temperatur 90 min reagiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 60°C reduziert und Kohlendioxidgas wird in das Reaktionssystem bei einem Druck von 0,3 MPa eingeführt, während bei dieser Temperatur 15 min gehalten wird, und dann wird die Einfuhr von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung als polymere Ethylbenzol-Lösung B9 des linearen Butadien-Styrol-Copolymers (Konzentration der Polymere ist 50 Gew.%). Das Molekulargewicht des linearen Butadien-Styrol-Copolymers in der Lösung ist in unimodaler Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in Tabelle 5 angegeben.

(3) Die Lösung A9 und die Lösung B9 werden bei einem Gewichtsverhältnis von 1:0,8 gemischt, unter Erhalt einer gemischten Lösung als Zähigkeitsmittel C9. 40 g Zähigkeitsmittel C9, 170 g Styrol und 0,02 g Dibenzoylperoxid werden gemischt und die Mischung bei 300 Upm gerührt und bei einer Temperatur von 105°C 2 h polymerisiert; die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 120°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur 2 h polymerisiert, die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 135°C erhöht und dann wird die Mischung bei 100 Upm gerührt und bei dieser Temperatur 2 h polymerisiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 150°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur für 2 h polymerisiert. Nach der Polymerisation wird mit dem Reaktionsprodukt ein Vakuum-

Flashen durchgeführt, zur Entfernung von nicht-reagierten Monomeren und des Lösungsmittels, unter Erhalt von HIPS-Harz P9, und die Eigenschaften davon sind in Tabelle 6 angegeben.

5 Beispiel 10

Dieses Verfahren wird angegeben zum Beschreiben dieser Erfindung.

10 (1) 300 g Ethylbenzol werden mit 200 g Butadien
vermischt und 2,4 ml n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium (die
Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) wird zu der
Mischung bei 40°C gegeben, während 4 min reagiert wird; dann
werden 2 ml Methylbenzol-Lösung von Triethylaluminium (die
15 Konzentration von Triethylaluminium ist 1 mol/l) zugegeben
und die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 100°C erhöht
und die Mischung wird bei dieser Temperatur 90 min reagiert;
3,2 ml n-Hexan-Lösung von Methyltrichlorsilan (die
Konzentration von Trichlorsilan ist 0,2 mol/l) wird zum
20 Reaktionssystem gegeben, dann wird die Temperatur der
Reaktionslösung auf 80°C reduziert und die Mischung bei
dieser Temperatur 90 min reagiert. Schließlich wird die
Temperatur der Reaktionslösung auf 60°C reduziert und
Kohlendioxidgas in das Reaktionssystem bei einem Druck von
25 0,3 MPa eingeführt, während bei dieser Temperatur 15 min
gehalten wird, und dann wird das Einführen von Kohlendioxid
gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung als polymere
Ethylbenzol-Lösung A10 mit Polybutadien-Kautschuk mit
niedrigem cis-Gehalt (die Konzentration der Polymere ist
30 40 Gew.%). Das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks
mit niedrigem cis-Gehalt in der Lösung ist in bimodaler
Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in
Tabelle 4 angegeben.

(2) 300 g Ethylbenzol, 30 g Styrol und 170 g Butadien werden gemischt und 1,3 ml n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium (Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) wird in die Mischung bei 40°C für eine Reaktion für 3 min zugegeben; 1 ml 5 Methylbenzol-Lösung von Triisobutylaluminium (Konzentration von Triisobutylaluminium ist 1 mol/l) wird zugegeben und die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 90°C erhöht und die Mischung bei dieser Temperatur 100 min reagiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 70°C reduziert 10 und Kohlendioxidgas wird in das Reaktionssystem bei einem Druck von 0,3 MPa eingeführt, während bei dieser Temperatur 15 min gehalten wird, und dann wird die Einfuhr von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung als polymere Ethylbenzol-Lösung B10 des linearen Butadien-Styrol- 15 Copolymers (Konzentration der Polymere ist 40 Gew.%). Das Molekulargewicht des linearen Butadien-Styrol-Copolymers in der Lösung ist in unimodaler Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in Tabelle 5 angegeben.

20 (3) Die Lösung A10 und die Lösung B10 werden bei einem Gewichtsverhältnis von 1:1 gemischt, unter Erhalt einer gemischten Lösung als Zähigkeitsmittel C10. 35 g Zähigkeitsmittel C10, 170 g Styrol und 0,02 g tert-Butylperoxy-2-ethylhexylcarbonat werden gemischt und die 25 Mischung bei 300 Upm gerührt und bei einer Temperatur von 105°C 2 h polymerisiert; die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 120°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur 2 h polymerisiert, die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 135°C erhöht und dann wird die 30 Mischung bei 100 Upm gerührt und bei dieser Temperatur 2 h polymerisiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 150°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur für 2 h polymerisiert. Nach der Polymerisation wird mit dem Reaktionsprodukt ein Vakuum- 35 Flashen durchgeführt, zur Entfernung von nicht-reagierten

Monomeren und des Lösungsmittels, unter Erhalt von HIPS-Harz P10, und die Eigenschaften davon sind in Tabelle 6 angegeben.

Beispiel 11

5

Dieses Verfahren wird angegeben zum Beschreiben dieser Erfindung.

(1) 300 g Ethylbenzol werden mit 200 g Butadien
10 vermischt und 3,9 ml n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium (die
Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) wird zu der
Mischung bei 40°C gegeben, während 3 min reagiert wird; dann
werden 3,1 ml Methylbenzol-Lösung von Triisobutylaluminium
(die Konzentration von Triisobutylaluminium ist 1 mol/l)
15 zugegeben und die Temperatur der Reaktionslösungsmittel wird
auf 120°C erhöht und die Mischung wird bei dieser Temperatur
70 min reagiert; 4,3 ml n-Hexan-Lösung von
Siliciumtetrachlorid (die Konzentration von
Siliciumtetrachlorid ist 0,2 mol/l) wird zum Reaktionssystem
20 gegeben, dann wird die Temperatur der Reaktionslösung auf
80°C reduziert und die Mischung bei dieser Temperatur 80 min
reagiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung
auf 60°C reduziert und Kohlendioxidgas in das Reaktionssystem
bei einem Druck von 0,3 MPa eingeführt, während bei dieser
25 Temperatur 15 min gehalten wird, und dann wird das Einführen
von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung
als polymere Ethylbenzol-Lösung A11 mit Polybutadien-
Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt (die Konzentration der
Polymere ist 40 Gew.%). Das Molekulargewicht des
30 Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt in der
Lösung ist in bimodaler Verteilung, und die spezifischen
Eigenschaften sind in Tabelle 4 angegeben.

(2) 300 g Ethylbenzol, 80 g Styrol und 120 g Butadien
35 werden gemischt und 2,0 ml n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium

(Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) wird in die Mischung bei 40°C für eine Reaktion für 3 min zugegeben; 1,7 ml Methylbenzol-Lösung von Triisobutylaluminium (Konzentration von Triisobutylaluminium ist 1 mol/l) wird 5 zugegeben und die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 100°C erhöht und die Mischung bei dieser Temperatur 90 min reagiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 70°C reduziert und Kohlendioxidgas wird in das Reaktionssystem bei einem Druck von 0,3 MPa eingeführt, 10 während bei dieser Temperatur 15 min gehalten wird, und dann wird die Einfuhr von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung als polymere Ethylbenzol-Lösung B11 des linearen Butadien-Styrol-Copolymers (Konzentration der Polymere ist 40 Gew.%). Das Molekulargewicht des linearen 15 Butadien-Styrol-Copolymers in der Lösung ist in unimodaler Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in Tabelle 5 angegeben.

(3) Die Lösung A11 und die Lösung B11 werden bei einem 20 Gewichtsverhältnis von 1:1 gemischt, unter Erhalt einer gemischten Lösung als Zähigkeitsmittel C11. 40 g Zähigkeitsmittel C11, 170 g Styrol und 0,02 g tert-Butylperoxy-2-ethylhexylcarbonat werden gemischt und die Mischung bei 300 Upm gerührt und bei einer Temperatur von 25 105°C 2 h polymerisiert; die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 120°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur 2 h polymerisiert, die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 135°C erhöht und dann wird die Mischung bei 100 Upm gerührt und bei dieser Temperatur 2 h 30 polymerisiert. Schließlich wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 150°C erhöht und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur für 2 h polymerisiert. Nach der Polymerisation wird mit dem Reaktionsprodukt ein Vakuum-Flashen durchgeführt, zur Entfernung von nicht-reagierten

Monomeren und des Lösungsmittels, unter Erhalt von HIPS-Harz P11, und die Eigenschaften davon sind in Tabelle 6 angegeben.

Vergleichsbeispiel 14

5

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 7 mit dem Unterschied, daß beim Schritt (3) das Zähigkeitsmittel nur die Lösung A7 ist und die Menge an Styrol im Schritt (3) auf 160 g erhöht wird und nach Vakuum-Flashen zur Entfernung des nicht-reagierten Monomers und des Lösungsmittels wird HIPS-Harz DP14 erhalten. Die Eigenschaften sind in Tabelle 6 angegeben.

15 Vergleichsbeispiel 15

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 7 mit dem Unterschied, daß beim Schritt (3) das Zähigkeitsmittel nur die Lösung B7 ist und die Menge an Styrol im Schritt (3) auf 145 g reduziert wird und nach Vakuum-Flashen zur Entfernung des nicht-reagierten Monomers und des Lösungsmittels wird HIPS-Harz DP15 erhalten. Die Eigenschaften sind in Tabelle 6 angegeben.

Vergleichsbeispiel 16

25

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 7, mit dem Unterschied, daß Siliciumtetrachlorid nicht zugegeben wird, zur Durchführung einer Kupplungsreaktion bei Schritt (1), wodurch eine polymere Ethylbenzol-Lösung DA6 mit Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt (die Konzentration des Polymers ist 40 Gew.%) erhalten wird, und das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt ist in unimodaler Verteilung und die Eigenschaften sind in Tabelle 4 angegeben.

35

Im Schritt (3) wird A7 durch DA7 ersetzt und hierdurch wird HIPS-Harz DP16 erhalten. Die Eigenschaftenparameter sind in Tabelle 6 angegeben.

5 Vergleichsbeispiel 17

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 7 mit dem Unterschied, daß im Schritt (1) 5,0 ml n-Hexan-Lösung aus n-Butyllithium (Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) zu der
10 Mischung bei 40°C gegeben wird, während für 5 min reagiert wird; dann werden 4,2 ml Methylbenzol-Lösung von Triisobutylaluminium (Konzentration von Triisobutylaluminium ist 1 mol/l) zugegeben und die Temperatur der Reaktionslösung wird auf 100°C erhöht; und die Mischung wird bei dieser
15 Temperatur für 80 min reagiert; 5,5 ml n-Hexan-Lösung von Siliciumtetrachlorid (Konzentration von Siliciumtetrachlorid ist 0,2 mol/l) wird in das Reaktionssystem gegeben, dann wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 70°C reduziert und die Mischung bei dieser Temperatur 90 min reagiert. Schließlich
20 wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 60°C reduziert und Kohlendioxidgas in das Reaktionssystem bei einem Druck von 0,3 MPa eingeführt, während bei dieser Temperatur für 15 min gehalten wird, und dann wird die Einfuhr von Kohlendioxid gestoppt, unter Erhalt der Reaktionslösung als
25 polymere Ethylbenzol-Lösung DA7 aus Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt (Konzentration der Polymere ist 40 Gew.%). Das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt in der Lösung in bimodaler Verteilung, und die spezifischen Eigenschaften sind in
30 Tabelle 4 gezeigt.

Im Schritt (3) wird A7 durch DA7 ersetzt und hierdurch wird HIPS-Harz DP17 erhalten. Die Eigenschaftenparameter sind in Tabelle 6 angegeben.

Vergleichsbeispiel 18

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 7 mit dem Unterschied, daß
beim Schritt (1) die Menge der n-Hexan-Lösung von n-
5 Butyllithium (Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l)
2,2 ml ist, die Menge der Methylbenzol-Lösung von
Triisobutylaluminium (Konzentration von Triisobutylaluminium
ist 1 mol/l) 1,9 ml ist, die Menge der n-Hexan-Lösung von
Siliciumtetrachlorid (Konzentration von Siliciumtetrachlorid
10 ist 0,2 mol/l) 2,2 ml ist und die erhaltene Reaktionslösung
polymere Ethylbenzol-Lösung DA8 aus Polybutadien-Kautschuk
mit niedrigem cis-Gehalt (Konzentration des Polymers ist
40 Gew.%) ist. Das Molekulargewicht des Polybutadien-
Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt in der Lösung ist in
15 bimodaler Verteilung in der Lösung und die Eigenschaften sind
in Tabelle 4 angegeben.

Im Schritt (3) wird A7 durch DA8 ersetzt und hierdurch wird
HIPS-Harz DP18 erhalten. Die Eigenschaftenparameter sind in
20 Tabelle 6 angegeben.

Vergleichsbeispiel 19

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 7 mit dem Unterschied, daß
25 beim Schritt (2) die Menge der n-Hexan-Lösung von n-
Butyllithium (Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l)
4 ml ist, die Menge der Methylbenzol-Lösung von
Triisobutylaluminium (Konzentration von Triisobutylaluminium
ist 1 mol/l) 3,5 ml ist und die erhaltene Reaktionslösung
30 polymere Ethylbenzol-Lösung DB5 aus linearem Butadien-Styrol-
Copolymer (Konzentration des Butadien-Styrol-Copolymers in
der Lösung ist 40 Gew.%) ist. Das Molekulargewicht des
linearen Butadien-Styrol-Copolymers ist in unimodaler
Verteilung in der Lösung und die Eigenschaften sind in
35 Tabelle 5 angegeben.

Im Schritt (3) wird B7 durch DB5 ersetzt und hierdurch wird HIPS-Harz DP19 erhalten. Die Eigenschaftenparameter sind in Tabelle 6 angegeben.

5

Vergleichsbeispiel 20

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 7 mit dem Unterschied, daß beim Schritt (2) die Menge der n-Hexan-Lösung von n-Butyllithium (Konzentration von n-Butyllithium ist 1 mol/l) 1,1 ml ist, die Menge der Methylbenzol-Lösung von Triisobutylaluminium (Konzentration von Triisobutylaluminium ist 1 mol/l) 0,85 ml ist und die erhaltene Reaktionslösung polymere Ethylbenzol-Lösung DB6 aus linearem Butadien-Styrol-Copolymer (Konzentration des Butadien-Styrol-Copolymers in der Lösung ist 40 Gew.%) ist. Das Molekulargewicht des linearen Butadien-Styrol-Copolymers ist in unimodaler Verteilung in der Lösung und die Eigenschaften sind in Tabelle 5 angegeben.

20

Im Schritt (3) wird B1 durch DB6 ersetzt und hierdurch wird HIPS-Harz DP20 erhalten. Die Eigenschaftenparameter sind in Tabelle 6 angegeben.

25 Vergleichsbeispiel 21

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 7 mit dem Unterschied, daß beim Schritt (1) während der Polymerisation Triisobutylaluminium nicht verwendet wird, und bei dem Polymerisationsverfahren die Polymerisationsrate und die Polymerisationstemperatur nicht gesteuert werden können; eine explosive Polymerisation tritt auf, während eine große Menge Gel erzeugt wird. Der Überstand wird von dem Polymerisations-Reaktionssystem getrennt, unter Erhalt einer polymeren Ethylbenzol-Lösung DA9 aus Polybutadien-Kautschuk mit

35

niedrigem cis-Gehalt (Konzentration des Polymers ist 40 Gew.%). Das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt in der Lösung ist in trimodaler Verteilung und die Eigenschaften sind in Tabelle 4 angegeben.

5

Im Schritt (3) wird A7 durch DA9 ersetzt und hierdurch wird HIPS-Harz DP21 erhalten. Die Eigenschaftenparameter sind in Tabelle 6 angegeben.

10 Vergleichsbeispiel 22

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 7 mit dem Unterschied, daß beim Schritt (1) Ethylbenzol durch die gleiche Menge an n-Hexan ersetzt wird. Die erhaltene Reaktionslösung ist

15 polymere n-Hexan-Lösung DA10 aus Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt (die Konzentration des Polymers ist 40 Gew.%). Das Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt in der Lösung ist in bimodaler Verteilung und die Eigenschaften sind in Tabelle 4 angegeben.

20

Im Schritt (3) wird das Lösungsmittel von DA10 über Dampfkoagulation entfernt, der Rest darin wird im Plastikator getrocknet und in Ethylbenzol aufgelöst, unter Erhalt von 40 Gew.% Ethylbenzol-Lösung, zum Ersetzen von A7, und HIPS-
25 Harz DP22 wird erhalten. Die Eigenschaftsparameter sind in Tabelle 6 angegeben.

Vergleichsbeispiel 23

30 Gemäß dem Verfahren von Beispiel 7 mit dem Unterschied, daß beim Schritt (2) während der Polymerisation Triisobutylaluminium nicht verwendet wird, und bei dem Polymerisationsverfahren die Polymerisationsrate und die Polymerisationstemperatur nicht gesteuert werden können; eine
35 explosive Polymerisation tritt auf, während eine große Menge

Gel erzeugt wird. Der Überstand wird von dem Polymerisations-Reaktionssystem getrennt, unter Erhalt einer polymeren Ethylbenzol-Lösung DB7 aus linearem Butadien-Styrol-Copolymer (Konzentration des Polymers ist 40 Gew.%). Das

5 Molekulargewicht des linearen Butadien-Styrol-Copolymers in der Lösung ist in bimodaler Verteilung und die Eigenschaften sind in Tabelle 5 angegeben.

Im Schritt (3) wird B7 durch DB7 ersetzt und hierdurch wird
10 HIPS-Harz DP23 erhalten. Die Eigenschaftenparameter sind in Tabelle 6 angegeben.

Vergleichsbeispiel 24

15 Gemäß dem Verfahren von Beispiel 7 mit dem Unterschied, daß beim Schritt (2) Ethylbenzol durch die gleiche Menge an n-Hexan ersetzt wird. Die erhaltene Reaktionslösung ist polymere n-Hexan-Lösung DB8 aus linearem Butadien-Styrol-Copolymer (die Konzentration des Polymers ist 40 Gew.%). Das
20 Molekulargewicht des linearen Butadien-Styrol-Copolymers in der Lösung ist in unimodaler Verteilung und die Eigenschaften sind in Tabelle 5 angegeben.

Im Schritt (3) wird das Lösungsmittel von DB8 über
25 Dampfkoagulation entfernt, der Rest darin wird im Plastikator getrocknet und in Ethylbenzol aufgelöst, unter Erhalt von 40 Gew.% Ethylbenzol-Lösung, zum Ersetzen von B7, und HIPS-Harz DP24 wird erhalten. Die Eigenschaftsparameter sind in Tabelle 6 angegeben.

30

Vergleichsbeispiel 25

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 7 mit dem Unterschied, daß beim Schritt (3) A7 durch DA9, hergestellt in
35 Vergleichsbeispiel 21, ersetzt wird, B7 durch DB7 ersetzt

wird, hergestellt in Vergleichsbeispiel 23, und hierdurch wird HIPS-Harz DP25 erhalten. Die Eigenschaften sind in Tabelle 6 angegeben.

5 Vergleichsbeispiel 26

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 7 mit dem Unterschied, daß beim Schritt (3) das Lösungsmittel von DA10, hergestellt im Vergleichsbeispiel 22, und DB8, hergestellt im
10 Vergleichsbeispiel 24, über Dampfkoagulation entfernt wird, im Plastikator getrocknet wird und in Ethylbenzol aufgelöst wird, unter Erhalt einer 40 Gew.-%igen Benzol-Lösung, zum Ersatz von A7 und B7, und HIPS-Harz DP26 wird erhalten. Die Eigenschaften sind in Tabelle 6 angegeben.

15

Tabelle 4

Nr.	Hochmolekulare Komponente			Niedermolekulare Komponente		
	M _n	M _w /M _n	Gehalt (Gew.%)	M _n	M _w /M _n	Gehalt (Gew.%)
Beispiel 7	182000	1,82	93	57000	1,74	7
Beispiel 8	259000	1,95	66	81000	1,91	34
Beispiel 9	234000	1,97	84	73000	1,92	16
Beispiel 10	229000	1,94	78	88000	1,89	22
Beispiel 11	169000	1,86	82	53000	1,81	18
Vergleichs- beispiel 16	/	/	/	57000	1,74	100
Vergleichs- beispiel 17	128000	1,73	82	40000	1,68	18
Vergleichs- beispiel 18	305000	1,97	72	95000	1,92	28
Vergleichs- beispiel 21	187000+ 155000	1,79+1,72	34+58	58000	1,74	8
Vergleichs- beispiel 22	197000	1,33	94	62000	1,27	6

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Nr.	Polybutadien-Kautschuk mit geringem cis-Gehalt				
	Gehalt der 1,2-Struktureinheit (Gew.%)	Gehalt der cis-1,4-Struktureinheit (Gew.%)	Mooney-Viskosität	Gel-Gehalt (ppm)	M_w/M_n
Beispiel 7	12,1	36,4	59	4	2,03
Beispiel 8	12,3	35,8	62	7	2,39
Beispiel 9	9,7	35,3	59	6	2,23
Beispiel 10	12,7	35,9	66	0	2,26
Beispiel 11	13,7	34,8	54	2	2,21
Vergleichsbeispiel 16	12,1	36,4	29	4	1,74
Vergleichsbeispiel 17	12,8	35,6	31	2	1,97
Vergleichsbeispiel 18	13,3	35,4	78	6	2,34
Vergleichsbeispiel 21	17,8	34,1	72	588	2,91
Vergleichsbeispiel 22	9,2	35,4	43	44	1,59

Tabelle 5

Nr.	M _n	M _w /M _n	Gehalt der Styrol- Struktur- einheit (Gew.%)	Gehalt der Butadien- Struktur- einheit (Gew.%)	Gehalt der 1,2- Struktur- einheit (Gew.%)	Mooney- Viskosität	Gel-Gehalt (ppm)
Beispiel 7	136000	1,87	30,1	69,9	11,8	129	3
Beispiel 8	124000	1,91	25,0	75,0	12,7	119	4
Beispiel 9	147000	1,96	20,1	79,9	13,1	127	8
Beispiel 10	158000	1,84	15,1	84,9	11,2	101	0
Beispiel 11	106000	1,83	40,3	59,7	13,1	114	4
Vergleichs- beispiel 19	53000	1,67	30,1	69,9	11,2	57	0
Vergleichs- beispiel 20	214000	1,95	30,1	69,9	13,5	178	2
Vergleichs- beispiel 23	136000 (Gehalt 82 Gew.%) +273000 (Gehalt 18 Gew.%)	1,69+1,71 (M _w /M _n von linearem Butadien- Styrol- Copolymer 2,19)	30,2	69,8	17,4	148	613
Vergleichs- beispiel 24	144000	1,31	30,1	69,9	9,4	121	25

Tabelle 6

Nr.	Gehalt der Butadien- Struktur- einheit (Gew.%)	Gehalt der Styrol- Struktur- einheit (Gew.%)	M _w	M _w /M _n	Schlagfestig- keit (kJ/m ²)	(60°) Glanz
Beispiel 7	9,1	90,9	286000	2,56	14,6	86
Referenz- beispiel 2	8,7	91,3	174000	3,21	8,1	66
Beispiel 8	10,1	89,9	247000	2,48	15,4	84
Beispiel 9	11,8	88,2	265000	2,66	16,7	82
Beispiel 10	8,7	91,3	238000	2,61	12,2	71
Beispiel 11	8,6	91,4	218000	2,57	11,3	82
Vergleichs- beispiel 14	9,9	90,1	196000	2,72	10,2	58
Vergleichs- beispiel 15	7,8	92,2	245000	2,48	7,6	82
Vergleichs- beispiel 16	9,0	91,0	252000	2,64	8,1	79
Vergleichs- beispiel 17	8,9	91,1	261000	2,56	9,7	77
Vergleichs- beispiel 18	9,2	90,8	273000	2,73	11,8	58

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Nr.	Gehalt der Butadien- Struktur- einheit (Gew.%)	Gehalt der Styrol- Struktur- einheit (Gew.%)	M_w	M_w/M_n	Schlagfestig- keit (kJ/m ²)	(60°) Glanz
Vergleichs- beispiel 19	8,9	91,1	221000	2,49	7,9	77
Vergleichs- beispiel 20	9,2	90,8	294000	2,69	9,1	67
Vergleichs- beispiel 21	7,9	92,1	208000	3,04	7,1	62
Vergleichs- beispiel 22	8,9	91,1	243000	2,84	11,8	69
Vergleichs- beispiel 23	8,4	91,6	244000	2,94	8,7	66
Vergleichs- beispiel 24	9,2	69,8	271000	2,73	12,1	62
Vergleichs- beispiel 25	7,1	92,9	164000	3,47	5,4	48
Vergleichs- beispiel 26	8,6	91,4	215000	2,91	10,3	58

Beim Vergleich von Beispiel 7 mit Vergleichsbeispielen 15 bis 20 und 25 bis 26 und Referenzbeispiel 2 ist ersichtlich, daß HIPS-Harz unter Verwendung einer Kombination aus Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt und linearem Butadien-Styrol-Copolymer als Zähigkeitsmittel offensichtlich verbesserte Schlagfestigkeit und Glanz aufweist.

Beim Vergleich von Beispiel 7 mit den Vergleichsbeispielen 21 bis 24 ist ersichtlich, daß die Verfahren zur Herstellung des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt und des linearen Butadien-Styrol-Copolymers der Erfindung ein gut gesteuertes Polymerisationsverfahren zeigt und das hergestellte Polymer einen niedrigen Gel-Gehalt hat. Das HIPS-Harz unter Verwendung einer Kombination aus Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt und dem linearen Butadien-Styrol-Copolymer als Zähigkeitsmittel hat eine verbesserte Schlagfestigkeit und Glanz. Die hergestellte Polymerlösung aus dem Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt und die hergestellte Polymerlösung aus dem linearen Butadien-Styrol-Copolymer können direkt als Zähigkeitsmittel zum Mischen mit den polymeren Monomeren für die Herstellung des HIPS-Harzes durch frei-radikalische Polymerisationsreaktion ohne Lösungsmittelentfernung und erneute Auflösung vor Durchführung der frei-radikalischen Polymerisationsreaktion verwendet werden, unter in situ-Bildung des HIPS-Harzes.

Während diese Erfindung detailliert in einigen bevorzugten Ausführungsbeispielen beschrieben wurde, ist diese Erfindung nicht hierauf beschränkt. Verschiedene einfache Variationen, einschließlich Kombinationen der technischen Merkmale auf irgendeine angemessene Weise können bei dem technischen Schema dieser Erfindung innerhalb des Umfangs des technischen Konzepts dieser Erfindung gemacht werden, und diese einfachen Variationen und Kombinationen sollen als Offenbarung dieser

Erfindung angesehen werden, was zum Schutzzumfang der Erfindung gehört.

5

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Lineares Butadien-Styrol-Copolymer, wobei das
Molekulargewicht des linearen Butadien-Styrol-
Copolymers ein Molekulargewicht im Zahlenmittel von
10 70 000 bis 160 000 und ein
Molekulargewichtsverteilungsindex von 1,55 bis 2 in
unimodaler Verteilung ist, wobei in bezug auf die
Gesamtmenge des linearen Butadien-Styrol-Copolymers ein
Gehalt der Styrol-Struktureinheit 10 bis 45 Gew.% und
15 ein Gehalt der Butadien-Styrol-Einheit 55 bis 90 Gew.%
ist und worin in bezug auf die Gesamtmenge des
linearen Butadien-Styrol-Copolymers ein Gehalt der 1,2-
Struktureinheit 10 bis 13,5 Gew.% ist.
- 20 2. Lineares Butadien-Styrol-Copolymer nach Anspruch 1,
worin eine Mooney-Viskosität des linearen Butadien-
Styrol-Copolymers 50 bis 150 ist.
3. Lineares Butadien-Styrol-Copolymer nach einem der
25 Ansprüche 1 oder 2, worin ein Gel-Gehalt des linearen
Butadien-Styrol-Copolymers unter 20 ppm, bevorzugt
nicht mehr als 15 ppm und bevorzugt nicht mehr als
10 ppm ist, gemessen als Gewicht.
- 30 4. Zusammensetzung, enthaltend ein lineares Butadien-
Styrol-Copolymer und einen Polybutadien-Kautschuk mit
niedrigem cis-Gehalt, worin das lineare Butadien-
Styrol-Copolymer das lineare Butadien-Styrol-Copolymer
nach einem der Ansprüche 1 bis 3 ist und das
35 Molekulargewicht des Polybutadien-Kautschuks mit

niedrigem cis-Gehalt in bimodaler Verteilung ist, das Molekulargewicht im Zahlenmittel einer niedermolekularen Komponente in der bimodalen Verteilung 42 000 bis 90 000 ist, ein

5 Molekulargewichtsverteilungsindex 1,55 bis 2 ist, das Molekulargewicht im Zahlenmittel einer hochmolekularen Komponente in der bimodalen Verteilung 120 000 bis 280 000 mit einem Molekulargewichtsverteilungsindex von 1,55 bis 2 ist, wobei bezogen auf die Gesamtmenge des

10 Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt ein Gehalt der hochmolekularen Komponente 60 bis 95 Gew.% ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, worin in bezug auf die

15 Gesamtmenge des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt der Gehalt der cis-1,4-Struktureinheit in dem Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt 30 bis 40 Gew.% ist.

20 6. Zusammensetzung nach Anspruch 4 oder 5, worin ein Molekulargewichtsverteilungsindex des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt 1,9 bis 2,5 ist.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 6, worin

25 in bezug auf die Gesamtmenge des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt ein Gehalt der 1,2-Struktureinheit in dem Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt 8 bis 14 Gew.% ist.

30 8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 7, worin ein Gel-Gehalt des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt unter 20 ppm ist, bevorzugt nicht höher als 15 ppm und mehr bevorzugt nicht höher als 10 ppm ist, gemessen als Gewicht.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 8, worin eine Mooney-Viskosität des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt 30 bis 70, bevorzugt 40 bis 70 und mehr bevorzugt 45 bis 70 ist.
- 5
10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 9, worin die niedermolekulare Komponente in der bimodalen Verteilung ein lineares Polymer ist und die hochmolekulare Komponente in der bimodalen Verteilung ein gekuppeltes Polymer ist.
- 10
11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 10, worin ein Gewichtsverhältnis des Polybutadien-Kautschuks mit niedrigem cis-Gehalt und des linearen Butadien-Styrol-Copolymers 0,3-6:1, bevorzugt 0,4-5:1 und mehr bevorzugt 0,5-2:1 ist.
- 15
12. Verfahren zur Herstellung des linearen Butadien-Styrol-Copolymers nach Anspruch 1, enthaltend die folgenden Schritte:
- 20
- (1) unter einer Bedingung einer anionischen Initiierungsreaktion werden Butadien und Styrol im Kontakt mit einem organischen Lithium-Initiator in Alkylbenzol einer Initiierungsreaktion unterworfen,
- 25
- (2) Zugabe eines Blockiermittels zu einer Mischung, erhalten von der Initiierungsreaktion von Schritt (1), und Durchführen einer Polymerisationsreaktion mit der Mischung, die das Blockiermittel enthält, in einer Bedingung einer anionischen Polymerisationsreaktion,
- 30
- (3) Kontaktieren einer Mischung, erhalten von der Polymerisationsreaktion mit einem Terminierungsmittel,
- 35

zur Durchführung einer Terminierungsreaktion, unter Erhalt der Polymerlösung, die lineares Butadien-Styrol-Copolymer enthält.

5 13. Verfahren nach Anspruch 12, worin die Gesamtkonzentration an Butadien und Styrol im Alkylbenzol 30 bis 60 Gew.%, bevorzugt 35 bis 55 Gew.% und mehr bevorzugt 40 bis 55 Gew.% ist.

10 14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, worin das Alkylbenzol ein oder mehrere ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylbenzol, Ethylbenzol und Xylol.

15 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, worin das Blockiermittel ausgewählt aus einem oder mehreren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer organischen Aluminium-Verbindung, organischen Magnesium-Verbindung und organischen Zink-Verbindung,

20

wobei bevorzugt die organische Aluminium-Verbindung eine oder mehrere von Verbindungen mit der Formel IV ist,

25



Formel IV

worin R_4 , R_5 und R_6 unabhängig ausgewählt sind aus C_{1-8} -Alkyl;

30

mehr bevorzugt die organische Aluminium-Verbindung eine oder mehrere ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisopropylaluminium, Tri-n-butylaluminium und Triisobutylaluminium und bevorzugt

ausgewählt ist aus Triethylaluminium und/oder
Triisobutylaluminium,

5 worin bevorzugt die organische Magnesium-Verbindung
eine oder mehrere Verbindungen mit der Formel V ist,



10 worin R₇ und R₈ unabhängig ausgewählt sind aus C₁₋₈-
Alkyl,

mehr bevorzugt die organische Magnesium-Verbindung eine
oder mehrere ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend
aus Di-n-butylmagnesium, Di-sek-butylmagnesium,
15 Diisobutylmagnesium, Di-tert-butylmagnesium und n-
Butyl-sek-butylmagnesium und bevorzugt n-Butyl-sek-
butylmagnesium ist,

20 worin bevorzugt die organische Zink-Verbindung eine
oder mehrere von Verbindungen mit der Formel VI ist,



25 worin R₉ und R₁₀ unabhängig ausgewählt ist aus C₁₋₈-
Alkyl,

mehr bevorzugt die organische Zink-Verbindung eine oder
mehrere ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
Diethylzink, Dipropylzink, Di-n-butylzink, Di-sek-
30 butylzink, Diisobutylzink und Di-tert-butylzink und
bevorzugt ausgewählt ist aus Diethylzink und/oder Di-n-
butylzink,

35 worin bevorzugt das Blockiermittel die organische
Aluminium-Verbindung ist und die Menge der organischen

Aluminium-Verbindung und des organischen Lithium-Initiators ein molares Verhältnis von Al-Element zu Li-Element von 0,6-0,95:1, bevorzugt 0,7:0,9:1 ermöglicht,

5 bevorzugt das Blockiermittel die organische Magnesium-Verbindung ist und die Menge der organischen Magnesium-Verbindung und des organischen Lithium-Initiators ein molares Verhältnis von Mg-Element zu Li-Element von 1-6:1, bevorzugt 2-4:1 ermöglicht,

10

worin bevorzugt das Blockiermittel eine Kombination aus der organischen Aluminium-Verbindung und der organischen Magnesium-Verbindung ist und die Menge der organischen Aluminium-Verbindung, der organischen
15 Magnesium-Verbindung und des organischen Lithium-Initiators ein molares Verhältnis von Al-Element zu Mg-Element zu Li-Element von 0,5-2:1-5:1, bevorzugt 0,8-1:1,5-3:1 ermöglicht,

20

worin bevorzugt das Blockiermittel die organische Zink-Verbindung ist und die Menge der organischen Zink-Verbindung und des organischen Lithium-Initiators ein molares Verhältnis des Zn-Elementes zu Li-Element von 1-6:1, bevorzugt 2-4:1 ermöglicht.

25

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, worin im Schritt (1) die Initiierungsreaktion bei 10 bis 50°C, bevorzugt 25 bis 40°C und mehr bevorzugt 30 bis 40°C, bei einer Zeit der Initiierungsreaktion von 1 bis
30 8 min, bevorzugt 1 bis 5 min, bevorzugt 2 bis 4,5 min und mehr bevorzugt 3 bis 4 min durchgeführt wird,

35

im Schritt (2) eine Temperatur der Polymerisationsreaktion 50 bis 140°C, bevorzugt 70 bis 130°C und mehr bevorzugt 80 bis 120°C, eine Zeit der

Polymerisationsreaktion 60 bis 150 min und bevorzugt 70 bis 120 min ist,

im Schritt (3) das Terminierungsmittel Kohlendioxid ist.

17. Aromatisches Vinylharz, enthaltend eine Struktureinheit, die von aromatischem Vinyl-Monomer stammt, und eine Struktureinheit, die vom Zähigkeitsmittel stammt, worin das Zähigkeitsmittel die Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 11 ist.
18. Aromatisches Vinylharz nach Anspruch 17, worin das aromatische Vinylharz Acrylnitril-Butadien-Styrol-Harz oder hochschlagfestes Styrolharz ist.
19. Verfahren zur Herstellung eines aromatischen Vinylharzes, enthaltend Schritte zum Mischen von polymeren Monomeren, enthaltend aromatisches Vinyl-Monomer, mit einer Lösung, enthaltend Zähigkeitsmittel, unter Erhalt einer Mischung und Polymerisieren der Mischung, worin die Lösung mit dem Zähigkeitsmittel eine Lösung mit linearem Butadien-Styrol-Copolymer und eine Lösung mit Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt enthält, wobei die Lösung mit linearem Butadien-Styrol-Copolymer die Polymerlösung mit linearem Butadien-Styrol-Copolymer ist, erhalten von dem Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16; und die Lösung mit Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt eine Polymerlösung mit Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt ist, hergestellt durch ein Verfahren, das die Schritte enthält:
 - (a) unter einer Bedingung einer anionischen Initiierungsreaktion Durchführen einer

Initiierungsreaktion von Butadien im Kontakt mit einem organischen Lithium-Initiator in Alkylbenzol,

(b) Zugabe eines Blockiermittels zu einer Mischung, erhalten von der Initiierungsreaktion von Schritt (a) und Durchführen einer Polymerisationsreaktion mit der Mischung, enthaltend das Blockiermittel, in einem Zustand einer anionischen Polymerisationsreaktion,

(c) Durchführen einer Kupplungsreaktion mit einer Mischung, erhalten von der Polymerisationsreaktion, durch Kontaktieren mit einem Kupplungsmittel,

(d) Kontaktieren einer Mischung, erhalten von der Kupplungsreaktion mit einem Terminierungsmittel, zur Durchführung einer Terminierungsreaktion, unter Erhalt einer Polymerlösung, enthaltend Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem cis-Gehalt.

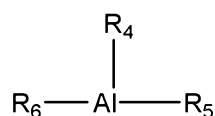
20. Verfahren nach Anspruch 19, worin im Schritt (a) die Konzentration von Butadien im Alkylbenzol 30 bis 60 Gew.%, bevorzugt 35 bis 55 Gew.% und mehr bevorzugt 40 bis 55 Gew.% ist.

21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, worin im Schritt (a) das Alkylbenzol eines oder mehrere ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylbenzol, Ethylbenzol und Xylol.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21, worin im Schritt (2) das Blockiermittel ein oder mehrere ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischer Aluminium-Verbindung, organischer Magnesium-Verbindung und organischer Zink-Verbindung,

wobei bevorzugt die organische Aluminium-Verbindung eine oder mehrere von Verbindungen mit der Formel IV ist,

5



Formel IV

worin R_4 , R_5 und R_6 unabhängig ausgewählt sind aus C_{1-8} -Alkyl;

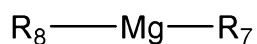
10

mehr bevorzugt die organische Aluminium-Verbindung eine oder mehrere ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisopropylaluminium, Tri-n-butylaluminium und Triisobutylaluminium und bevorzugt ausgewählt ist aus Triethylaluminium und/oder Triisobutylaluminium,

15

worin bevorzugt die organische Magnesium-Verbindung eine oder mehrere Verbindungen mit der Formel V ist,

20



Formel V

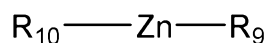
worin R_7 und R_8 unabhängig ausgewählt sind aus C_{1-8} -Alkyl,

25

mehr bevorzugt die organische Magnesium-Verbindung eine oder mehrere ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Di-n-butylmagnesium, Di-sek-butylmagnesium, Diisobutylmagnesium, Di-tert-butylmagnesium und n-Butyl-sek-butylmagnesium und bevorzugt n-Butyl-sek-butylmagnesium ist,

30

worin bevorzugt die organische Zink-Verbindung eine oder mehrere von Verbindungen mit der Formel VI ist,



Formel VI

5

worin R_9 und R_{10} unabhängig ausgewählt ist aus C_{1-8} -Alkyl,

10

mehr bevorzugt die organische Zink-Verbindung eine oder mehrere ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diethylzink, Dipropylzink, Di-n-butylzink, Di-sek-butylzink, Diisobutylzink und Di-tert-butylzink und bevorzugt ausgewählt ist aus Diethylzink und/oder Di-n-butylzink,

15

worin bevorzugt das Blockiermittel die organische Aluminium-Verbindung ist und die Menge der organischen Aluminium-Verbindung und des organischen Lithium-Initiators ein molares Verhältnis von Al-Element zu Li-Element von 0,6-0,95:1, bevorzugt 0,7:0,9:1 ermöglicht,

20

bevorzugt das Blockiermittel die organische Magnesium-Verbindung ist und die Menge der organischen Magnesium-Verbindung und des organischen Lithium-Initiators ein molares Verhältnis von Mg-Element zu Li-Element von 1-6:1, bevorzugt 2-4:1 ermöglicht,

25

worin bevorzugt das Blockiermittel eine Kombination aus der organischen Aluminium-Verbindung und der organischen Magnesium-Verbindung ist und die Menge der organischen Aluminium-Verbindung, der organischen Magnesium-Verbindung und des organischen Lithium-Initiators ein molares Verhältnis von Al-Element zu Mg-Element zu Li-Element von 0,5-2:1-5:1, bevorzugt 0,8-1:1,5-3:1 ermöglicht,

30

35

5 worin bevorzugt das Blockiermittel die organische Zink-
Verbindung ist und die Menge der organischen Zink-
Verbindung und des organischen Lithium-Initiators ein
molares Verhältnis des Zn-Elementes zu Li-Element von
1-6:1, bevorzugt 2-4:1 ermöglicht.

- 10 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22, worin im
Schritt (a) die Initiierungsreaktion bei 10 bis 50°C,
bevorzugt 25 bis 40°C und mehr bevorzugt 30 bis 40°C,
bei einer Zeit der Initiierungsreaktion von 1 bis
8 min, bevorzugt 1 bis 5 min, bevorzugt 2 bis 4,5 min
und mehr bevorzugt 3 bis 4 min durchgeführt wird,
15 im Schritt (2) eine Temperatur der
Polymerisationsreaktion 50 bis 140°C, bevorzugt 70 bis
130°C und mehr bevorzugt 80 bis 120°C, eine Zeit der
Polymerisationsreaktion 60 bis 150 min und bevorzugt 70
bis 120 min ist,
20 im Schritt (c) das Kupplungsmittel Tetrachlorsilan
und/oder Methyltrichlorsilan ist, eine Temperatur der
Kupplungsreaktion 50 bis 100°C und bevorzugt 60 bis
80°C ist, eine Zeit der Kupplungsreaktion 20 bis 150 min
25 und bevorzugt 30 bis 120 min ist
im Schritt (d) das Terminierungsmittel Kohlendioxid
ist.

- 30 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 23, worin ein
Gewichtsverhältnis des Polybutadien-Kautschuks mit
niedrigem cis-Gehalt und des linearen Butadien-Styrol-
Copolymers 0,3-6:1, bevorzugt 0,4-5:1 und mehr
bevorzugt 0,5-2:1 ist.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 24, worin das aromatische Vinylharz Acrylnitril-Butadien-Styrolharz oder hochschlagfestes Styrolharz ist.

RECHERCHENBERICHT
nach Artikel XI.23., §2 und §3
des belgischen Wirtschaftsgesetzbuches

Nummer der
nationalen Anmeldung:

BO 11602
BE 201705774

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 5 274 106 A (LAWSON DAVID F [US] ET AL) 28. Dezember 1993 (1993-12-28) * Spalte 11, Zeile 13 - Zeile 27 *	1-4	INV. C08F236/10 C08L9/06 C08F136/06 C08F279/04 C08L51/04 C08L55/02
X	EP 2 607 381 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 26. Juni 2013 (2013-06-26) * Absatz [0079] *	1-4	
X	US 2004/147696 A1 (CABIOCH JEAN-LUC [FR] ET AL) 29. Juli 2004 (2004-07-29) * Beispiel 1 *	1-4	
A	JP S61 203112 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 9. September 1986 (1986-09-09) * das ganze Dokument *	1-25	
A	US 5 985 997 A (BOWEN KENNETH E [US] ET AL) 16. November 1999 (1999-11-16) * das ganze Dokument *	1-25	
A	CN 106 589 247 A (CHINA PETROLEUM & CHEM CORP; BEIJING RES INST CHEMICAL IND CHINA PETRO) 26. April 2017 (2017-04-26) * das ganze Dokument *	1-25	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C08F C08L
Abschlußdatum der Recherche		Prüfer	
18. Juli 2018		Friebe, Lars	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

1

EOB FORM 02.83 (P04C49)

**ANHANG ZUM RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE BELGISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

BO 11602
BE 201705774

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-07-2018

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5274106 A	28-12-1993	CA 2086407 A1	01-07-1993
		DE 69226346 D1	27-08-1998
		DE 69226346 T2	03-12-1998
		EP 0553467 A1	04-08-1993
		ES 2118780 T3	01-10-1998
		JP 3289977 B2	10-06-2002
		JP H05306303 A	19-11-1993
		US 5274106 A	28-12-1993
		US 5420219 A	30-05-1995
		US 5436290 A	25-07-1995
EP 2607381 A1	26-06-2013	CN 103172916 A	26-06-2013
		EP 2607381 A1	26-06-2013
		JP 6207834 B2	04-10-2017
		JP 2013136747 A	11-07-2013
US 2004147696 A1	29-07-2004	CN 1529721 A	15-09-2004
		CN 101503486 A	12-08-2009
		EP 1423442 A1	02-06-2004
		JP 4391228 B2	24-12-2009
		JP 2005513172 A	12-05-2005
		US 2004147696 A1	29-07-2004
		US 2009082534 A1	26-03-2009
		WO 03008470 A1	30-01-2003
JP S61203112 A	09-09-1986	JP H0621135 B2	23-03-1994
		JP S61203112 A	09-09-1986
US 5985997 A	16-11-1999	AU 6791998 A	11-12-1998
		CA 2289484 A1	26-11-1998
		CN 1256699 A	14-06-2000
		DE 69806751 D1	29-08-2002
		DE 69806751 T2	13-03-2003
		EP 0983308 A1	08-03-2000
		JP 2001525886 A	11-12-2001
		MX 216780 B	07-10-2003
		US 5985997 A	16-11-1999
		WO 9852985 A1	26-11-1998
CN 106589247 A	26-04-2017	KEINE	



SCHRIFTLICHER BESCHEID

Dossier Nr. BO11602	Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 27.10.2017	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 13.09.2017	Anmeldung Nr. BE201705774
Internationale Patentklassifikation (IPK) INV. C08F236/10 C08L9/06 C08F136/06 C08F279/04 C08L51/04 C08L55/02			
Anmelder CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION, et al			

Dieser Bescheid enthält Angaben und entsprechende Seiten zu folgenden Punkten:

- ☒ Feld Nr. I Grundlage des Bescheids
- ☐ Feld Nr. II Priorität
- ☐ Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- ☐ Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- ☒ Feld Nr. V Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- ☐ Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen
- ☐ Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der Anmeldung
- ☒ Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur Anmeldung

	Prüfer Friebe, Lars
--	------------------------

SCHRIFTLICHER BESCHEID

Anmeldung Nr.
BE201705774

Feld Nr. I Grundlage des Bescheids

1. Dieser Bescheid wurde auf der Grundlage des vor dem Beginn der Recherche eingereichten Satzes von Ansprüchen erstellt.
2. Hinsichtlich der **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz**, die in der Anmeldung offenbart wurde, ist der Bescheid auf folgender Grundlage erstellt worden:
 - a. Art des Materials:
 - ☐ Sequenzprotokoll
 - ☐ Tabelle(n) zum Sequenzprotokoll
 - b. Form des Materials:
 - ☐ in Papierform
 - ☐ in elektronischer Form
 - c. Zeitpunkt der Einreichung:
 - ☐ in der eingereichten Anmeldung enthalten
 - ☐ zusammen mit der Anmeldung in elektronischer Form eingereicht
 - ☐ nachträglich eingereicht
3. ☐ Wurden mehr als eine Version oder Kopie eines Sequenzprotokolls und/oder einer dazugehörigen Tabelle eingereicht, so sind zusätzlich die erforderlichen Erklärungen, dass die Information in den nachgereichten oder zusätzlichen Kopien mit der Information in der Anmeldung in der eingereichten Fassung übereinstimmt bzw. nicht über sie hinausgeht, vorgelegt worden.
4. Zusätzliche Bemerkungen:

siehe Beiblatt

Feld Nr. V Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit	Ja: Ansprüche 2, 4-25 Nein: Ansprüche 1, 3
Erfinderische Tätigkeit	Ja: Ansprüche 5-25 Nein: Ansprüche 1-4
Gewerbliche Anwendbarkeit	Ja: Ansprüche: 1-25 Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen:**siehe Beiblatt**

Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur Anmeldung

siehe Beiblatt

Zu Punkt I

Grundlage des Bescheids

- 1 In Anspruch 1 ist ein Zahlenbereich für das Molekulargewicht im Zahlenmittel (M_n) von 70 000 bis 160 00 angegeben. Die Zahl 160 00 scheint fehlerhaft zu sein und es wirkt als hätte die Anmelderin 160 000 beabsichtigt (siehe Beschreibung S.3, Z.24).
- 2 Daher wurde diese schriftliche Stellungnahme auf Basis des Bereichs für das Molekulargewicht im Zahlenmittel (M_n) von 70 000 bis 160 000 erstellt.

Zu Punkt V

Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- 3 Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:
 - D1 US 5 274 106 A (LAWSON DAVID F [US] ET AL) 28. Dezember 1993 (1993-12-28)
 - D2 EP 2 607 381 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 26. Juni 2013 (2013-06-26)
 - D3 US 2004/147696 A1 (CABIOCH JEAN-LUC [FR] ET AL) 29. Juli 2004 (2004-07-29)
- 4 Die vorliegende Anmeldung erfüllt nicht die Erfordernisse der Patentierbarkeit, weil der Gegenstand des Anspruchs 1 nicht neu ist und der Gegenstand der Ansprüche 2-4 nicht auf einer erfinderischen Tätigkeit beruht.

- 5 D1 offenbart [Spalte 11, Z.13-17] lineares Styrol-Butadien-Copolymer (SBR) mit $M_n = 150148$, $PDI = 1.62$ und 26,1% Styrol und 73,9 % Butadien.
- 6 D2 offenbart [Absatz [0079]] Styrol-Butadien-Copolymer (SBR) mit $M_n = 124122$, $PDI = 1.67$ und 25,4% Styrol und 74,6 % Butadien.
- 7 D3 offenbart [siehe v.a. Absatz [0089]] lineares Styrol-Butadien-Copolymer (SBR) mit $M_n = 130000$, $PDI = 1.80$ und 14,7 % Styrol und 85,3 % Butadien.
- 8 Das Merkmal des abhängigen Anspruchs 3 scheint zwar nicht in D1-D3 offenbart zu sein, jedoch wird dieses Merkmal durch die Ähnlichkeit der Copolymere als implizit mit offenbart angesehen, da die Mooney-Viskosität von Struktur (Linearität), Molekulargewicht und PDI des Copolymeren abhängt.
- 9 Zudem sind die Merkmale der Ansprüche 2 und 4 im Zuge einer Routinevariation dem Fachmanns zugänglich. Daher werden die Ansprüche 2 und 4 als nicht erfinderisch gegenüber der D1-D3 angesehen.
- 10 Der Gegenstand der Ansprüche 5-25 scheint weder vorbeschrieben zu sein, noch scheint er nahegelegt zu sein.

11 **Zu Punkt VIII**

Bestimmte Bemerkungen zur Anmeldung

- 12 Der in den Ansprüchen und der Beschreibung benutzte Ausdruck "niedriger cis-Gehalt" ist vage und unklar und lässt den Leser über die Bedeutung des betreffenden technischen Merkmals im Ungewissen. Dies hat zur Folge, dass die Definition des Anspruchsgegenstands nicht deutlich ist. Der "niedrige cis-Gehalt" sollte quantifizierbar sein.

- 13 Bezüglich des Merkmals "Zahlenbereich für das Molekulargewicht im Zahlenmittel (M_n) von 70 000 bis 160 00" weicht der Anspruch 1 von der Beschreibung ab und wird daher nicht durch die Beschreibung gestützt (siehe Punkt I).

- 14 Anspruch 22 bezieht sich auf Ansprüche 9 bis 21 zurück, jedoch sind Ansprüche 9 bis 18 nicht auf ein Verfahren gerichtet.