

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F279/02

C08C 19/44



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97193418.5

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1130403C

[22] 申请日 1997.2.26 [21] 申请号 97193418.5

[30] 优先权

[32] 1996. 3. 29 [33] US [31] 60/014,616

[86] 国际申请 PCT/US97/02958 1997.2.26

[87] 国际公布 WO97/36944 英 1997.10.9

[85] 进入国家阶段日期 1998.9.28

[71] 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密执安州

[72] 发明人 D·B·普里迪 I·Q·李

[56] 参考文献

US4853440A 1989.08.01 C08F8/04

US5322912A 1994.06.21 C08F2/38

US5401804A 1995.03.28 C09F299/00

审查员 曹玉荣

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 乙烯基芳族单体聚合过程中原位形成嵌段共聚物

[57] 摘要

本发明涉及由乙烯基芳族单体制备橡胶改性聚合物的自由基本体聚合工艺方法，包括：在含有至少一种稳定自由基金团的二烯橡胶存在下，在能够形成乙烯基芳族-二烯嵌段和/或接枝共聚物橡胶的条件下，聚合乙烯基芳族单体。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 由乙烯基芳族单体制备橡胶改性聚合物的自由基本体聚合方法，包括：

在含有至少一种稳定自由基金团的共轭二烯橡胶存在下，聚合乙烯基芳族单体，以形成 乙烯基芳族-二烯嵌段和/或接枝共聚物橡胶。

2. 权利要求 1 的方法，其中乙烯基芳族单体是苯乙烯。
3. 权利要求 2 的方法，其中还有与乙烯基芳族单体可共聚的单体。
4. 权利要求 3 的方法，其中可共聚单体是丙烯腈。
5. 权利要求 1 的方法，其中稳定自由基是硝酰基。
6. 权利要求 1 的方法，其中制备高抗冲击聚苯乙烯。
7. 权利要求 1 的方法，其中制备丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物。
8. 权利要求 1 的方法，其中二烯橡胶是聚丁二烯。
9. 权利要求 1 的方法，其中二烯橡胶是聚异戊二烯。
10. 权利要求 1 的方法，其中制备透明橡胶改性聚合物。

乙烯基芳族单体聚合过程中原位形成嵌段共聚物

本发明涉及由乙烯基芳族单体制得的橡胶改性的聚合物。

在很多工艺中由乙烯基芳族单体制备橡胶改性聚合物,目的是改善抗冲击性。典型地,将橡胶与聚合的乙烯基芳族单体混合,或代之以,有橡胶存在下聚合乙烯基芳族单体。在后一种方式中,乙烯基芳族单体部分接枝聚合在橡胶上。然而,很难控制接枝量和接枝链的分子量,这会对光泽和抗冲击性能产生不利的影响。

橡胶改性的乙烯基芳族单体共聚物已有生产,例如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)。ABS共聚物使用如本体-悬浮液,连续本体和乳液等聚合工艺生产。典型的乳液聚合工艺生产的产品具有最好的光泽和冲击强度间的平衡,然而由于本体工艺成本低而常被采用。

其它的橡胶,包括苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物橡胶,也用于本体聚合工艺中以提高光泽和/或抗冲击性能。然而,这些橡胶典型地是更昂贵并且需要使用比传统的聚丁二烯橡胶更大的量。

因此,要求更高效率的更有价值的生产具有优异光泽和冲击性能平衡性的橡胶改性乙烯基芳族单体聚合物的方法。

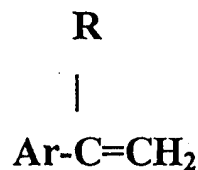
本发明是一种生产橡胶改性乙烯基芳族单体聚合物的自由基本体聚合工艺,包括:

在有至少一个稳定自由基团的二烯橡胶存在下聚合乙烯基芳族单体,反应条件是应使乙烯芳族-二烯嵌段和/或接枝共聚橡胶形成的聚合反应条件。

该方法在聚合乙烯基芳族单体过程中原位生产嵌段和/或接枝共聚物并且可以无需高成本的嵌段或预接枝二烯橡胶生产橡胶增强聚合物。

本发明的一个具体实施方案是生产橡胶改性乙烯基芳族单体聚合物的工艺。适用于本发明的乙烯基芳族单体包括早已熟知的用于聚合反应工艺的乙烯基芳族单体,如 US-A-4,666,987, UAS-A-4,572,819 和 US-A-

4,585,825 描述的方法。优选,如下式单体:



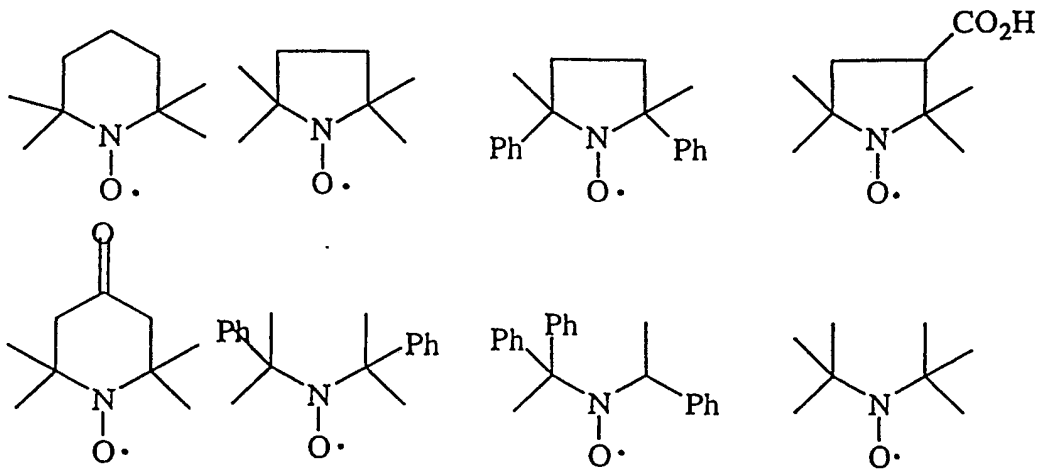
其中 R 是氢或甲基,Ar 是具有带或不带有烷基, 卤代或卤代烷基取代的 1 至 3 个芳环的芳环结构.其中,任何烷基都包含 1 至 6 个碳原子并且卤代烷基是指卤素取代烷基。优选 Ar 是苯基或烷基苯基, 最优选苯基。可以使用的典型的乙烯基芳族单体包括: 苯乙烯, α -甲基苯乙烯,所有的乙烯基甲苯的异构体,尤其是对乙烯基甲苯,所有的乙基甲苯,丙基甲苯,乙烯基联苯,乙烯基萘,乙烯基蒽的异构体和类似物,和它们的混合物.乙烯基芳族单体也可以与其它可共聚单体结合.这样的单体例子包括但不限于,丙烯酸单体例如丙烯腈,甲基丙烯腈,甲基丙烯酸,甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸,和丙烯酸甲酯;马来酰亚胺,苯基马来酰亚胺,和马来酸酐。

用于本发明方法中的橡胶是具有至少一种稳定自由基的二烯橡胶.可以用二烯单体化合物和稳定自由基组分制备。典型地,二烯单体在稳定的自由基组分存在下,在阴离子或自由基聚合反应条件下聚合。优选二烯单体组份是 1,3-共轭二烯如丁二烯,异戊二烯,1,3-戊二烯,氯丁二烯和类似物.最优选,二烯单体组份是 1,3-丁二烯.稳定的自由基组份是含稳定自由基的化合物,将与二烯单体或二烯橡胶反应。含稳定自由基化合物可以是稳定单纯形式储存的稳定自由基,即在 120 °C 以下不发生自反应,由此衍生的化合物,或任何能与二烯单体或橡胶反应的化合物和含稳定自由基的化合物。典型地,稳定的自由基组分是链转移剂,引发剂,封端剂或含稳定自由基的共聚单体。

稳定的自由基团定义为能通过活化形成稳定自由基的取代物.为引发活化稳定自由基,典型的稳定自由基团形成原子是通过活化碳原子与二烯橡胶键合。典型的稳定自由基团-活化碳键是在 50⁰C 以下稳定。活性碳原子是指键连有链烯基, 氰基, 羧基, 芳基, 羧烷氧基(-C(=O)-OR),或羧胺基(-C(=O)-NR₂)中的至少一种不饱和碳原子或芳族碳原子的碳原子。当温度高于 60⁰C 时,稳定自由基团活化形成稳定自由基.例如,含有-C-O-

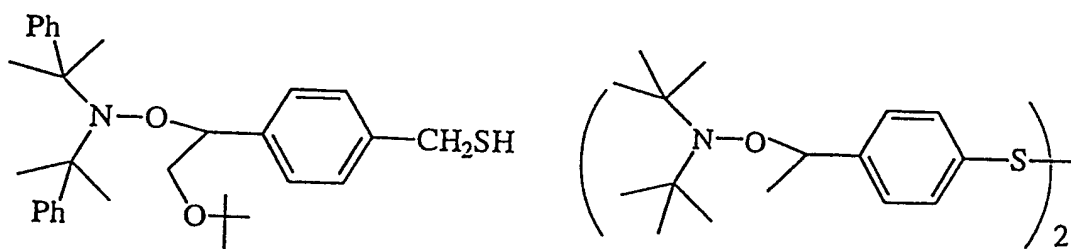
N \cdot 作为稳定自由基基团的化合物,C \cdot 原子已经活化或与不饱和碳原子连接,在60 $^{\circ}$ C以上活化,形成O-N \cdot 和碳基对.如果在乙烯基芳族单体聚合反应中发生稳定自由基基团的活化,则乙烯基芳族单体与碳基反应插入到稳定自由基的O原子与活化碳之间,结果形成乙烯基芳族聚合物链段,例如,-C \cdot -(聚(乙烯基芳族单体))-O-N \cdot .

典型地,含有稳定自由基基团的二烯橡胶是通过活化碳与聚丁二烯橡胶键连的含硝酰基取代基的聚丁二烯橡胶(聚丁二烯-R-C \cdot -O-N \cdot).通过稳定自由基活化产生的含稳定自由基的硝酰基的例子包括:

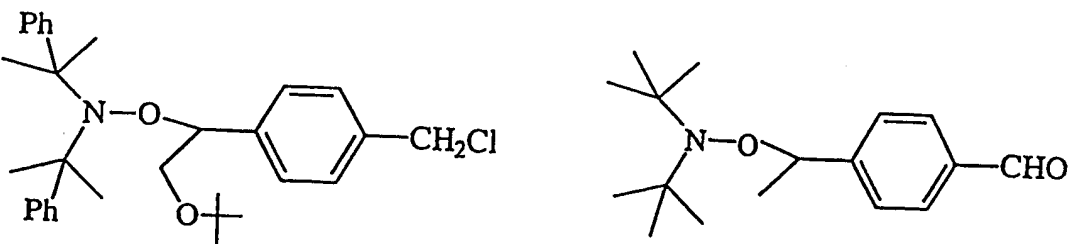


含有硝酰基稳定自由基基团的化合物例子包括:

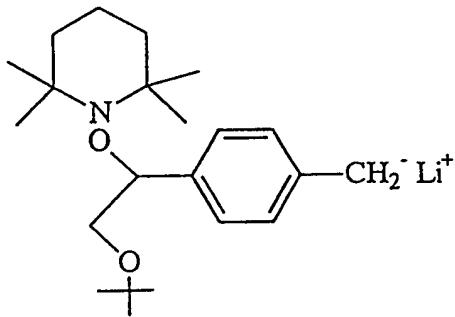
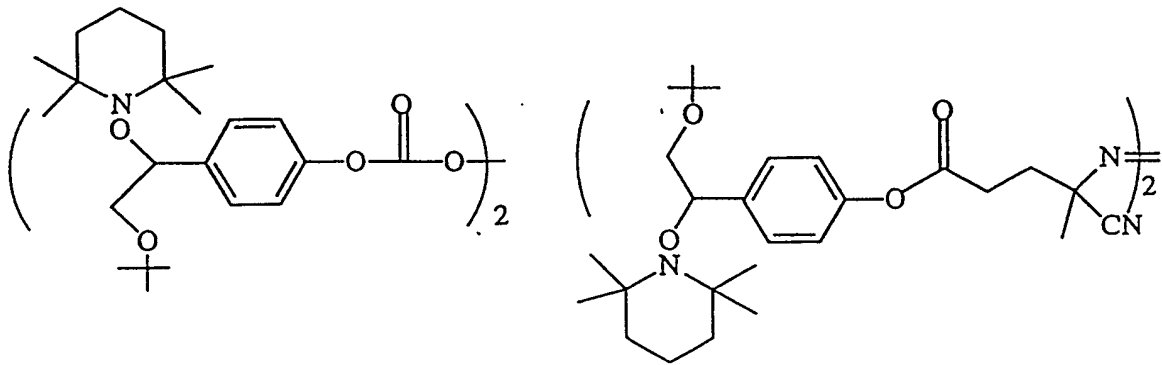
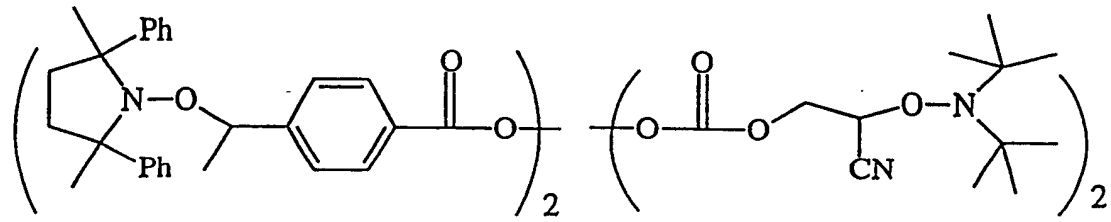
链转移剂:



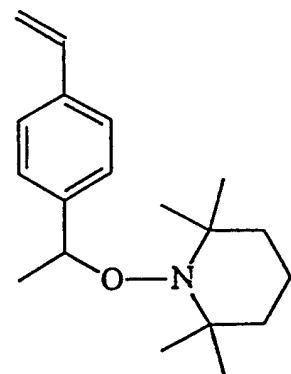
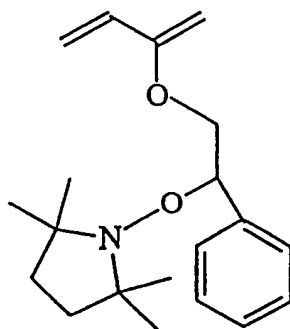
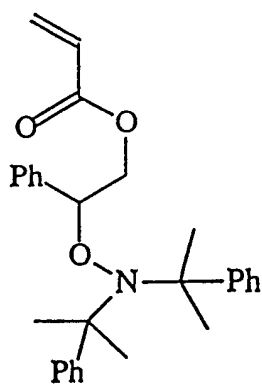
封端剂:



引发剂:



共聚单体



其它的含硝酰基化合物可见于 Solomon 等的 US-A-4,581,429 .

通过在形成时捕捉碳中心自由基中间体的含硝酰基化合物存在下,形成碳中心自由基,可以由所需的前体制备含硝酰基化合物. 制备碳中心自由基的方法是本领域众所周知的,包括的技术如 1) I. Li, B.A. Howell; A.Ellaboudy; P.Kastl;和 D.B.Priddy 在美国化学会聚合物制备 (ACS Polym.Prepr.) 1995,36,469 中发表的从活化氢化化合物的 H-萃取方法;2) M.K. Georges, R.P.N. Veregin, P.M. Kazmaier,和 G.K.Hamer 在大分子 (Macromolecules) 1993,26,2987 中发表的在活化双键上自由基的加成; 3)G.M. Whitesides 和 T.L.Newirth 在有机化学杂志 (J.Organic Chemistry) 1975,40,3448 上发表的电子转移剂;和 4)Solomon et al 在 US-A-4,581,429 和 EP-304756 发表的及 E.Rizzardo 在澳大利亚化学 1987 年 1-2 月号,32 页发表的活化偶氮化合物的热解.

在链转移剂,引发剂,封端剂或共聚单体存在下聚合二烯的方式是本领域众所周知的,任何一种制备二烯橡胶的方式都可以用于本发明方法中.

本发明的一个具体实施方案中,在含硝酰基稳定自由基基团的聚丁二烯存在下,聚合苯乙烯单体,原位制备苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物橡胶,以生产橡胶改性的聚苯乙烯.含硝酰基稳定自由基的聚丁二烯可以在引发剂如丁基锂存在下,通过阴离子聚合丁二烯制备. 通过将锂封端的聚丁二烯与少量的苯乙烯单体反应的方式,引入含活化碳的基团,以使含具有活化碳原子例如,仲苄基碳的端基的低聚物连接到聚丁二烯链上. 然后,将聚丁二烯-苯乙烯低聚物与硝酰基稳定自由基如 2,2,6,6-四甲基哌啶基-1-氧 (TEMPO)反应制备含有通过活化碳原子与聚丁二烯连接的硝酰基稳定自由基的聚丁二烯.

通过醇与磺酰卤,例如,甲苯磺酰氯和聚丁二烯基锂反应使含硝酰基的醇类转变为含硝酰基的封端剂,制备含硝酰基官能团的聚丁二烯.含硝酰基的醇类是本领域众所周知的,并且可以如 Hawker 在应用化学 (国际英文版) (Angew.Chem.Int.Ed.Engl.)(1995),34(13/14),1456-9 发表的“活性”自由基聚合反应的结构控制:星形高聚物和接枝高聚物的制备”中所述

制备。

硝酰基官能醇类也可以与卤代烷基苯乙烯,例如,对氯甲基苯乙烯反应,制备含硝酰基单体。然后,将单体在引发剂,如丁基锂存在下与二烯,如丁二烯共热,制备含侧接硝酰基的聚丁二烯。

典型的二烯聚合物链的重均分子量(Mw)从 20,000 至 300,000,优选从 50,000 至 250,000,更优选从 75,000 至 200,000 和最优选 100,000 至 150,000。

所得的二烯聚合物可以在聚合物链和/或链的一端或两端含有侧接稳定自由基基团。典型的,功能性二烯橡胶在每 2,000 个二烯单体单元中,含有至少 1 个稳定自由基基团,优选每 1,000 个单元中,更优选每 500 个单元中,和最优选每 200 个单元中含有至少 1 个稳定自由基基团。

橡胶增强聚合物可以通过将含稳定自由基的二烯橡胶溶于乙烯基芳族单体并将橡胶/单体混合物聚合制备。这个工艺可以采用本领域已知的传统的制备橡胶增强聚合物如高抗冲击聚苯乙烯(HIPS)和 ABS 的技术制备,其描述见 US-A-2,646,418,US-A-4,311,819 和 US-A-4,409,369。

添加到乙烯基芳族单体中的橡胶的量是以乙烯基芳族单体和橡胶总重量计,典型地为 3 至 20%,优选 5 至 15% 和更优选 7 至 12%。

也可以在本发明工艺中使用引发剂。适用的引发剂包括自由基引发剂如过氧化物和偶氮化合物,其可以加速乙烯基芳族单体的聚合反应。适用的引发剂包括但不限于叔丁基过氧乙酸酯,过氧化二苯甲酰,二月桂酰过氧化物,叔丁基氢过氧化物,二叔丁基过氧化物,氢过氧化枯烯,过氧化二枯烯,1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基-环己烷,叔丁基过氧苯甲酸盐、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷、苯甲酰基过氧化物、琥珀酰基过氧化物和 t-butyl-peroxypivalate, 和偶氮化合物例如偶氮二异丁腈,偶氮双-2,4-二甲基戊腈、偶氮双环己烷腈、偶氮二甲基异乳酸盐和偶氮二氰基戊酸盐。在本发明工艺中可以使用本领域已知的典型用量。

所用引发剂的浓度范围取决于各种影响因素,包括所用的具体引发剂,想要的聚合物接枝水平和进行本体聚合的条件。典型的是每百万重量份单体用 50 至 2000,优选 100 至 1500 重量份的引发剂。

此外,可以在本发明工艺中使用溶剂.可用的溶剂包括通常液体的可以与橡胶,乙烯基芳族单体和由其制备的聚合物形成溶液的有机物质。代表性的溶剂包括芳烃和取代芳烃如苯,乙苯,甲苯,二甲苯或类似物;取代或未取代,直链或支链的5个或5个以上碳原子的饱和脂肪烃,如庚烷,己烷,辛烷或类似物;5或6个碳原子的脂环族或取代脂环族烃类,如环己烷和类似物.优选的溶剂包括取代芳烃,最优选乙苯和二甲苯。一般地,使用足够量的溶剂以改善聚合反应中的加工性和传热性。这样的量主要取决于橡胶,单体和所用溶剂,加工设备和所需的聚合反应程度而改变。如果使用,以整个溶液重量计,溶剂一般最多占35重量%,优选2至25重量%。

其它材料也可以用于本发明工艺中,包括增塑剂,如,矿物油;流动助剂,润滑剂,抗氧化剂,例如,烷基化酚如二叔丁基-对甲酚或亚磷酸酯如三壬基苯基亚磷酸酯;催化剂,例如,酸性化合物如樟脑磺酸或2-磺乙基甲基丙烯酸酯;脱模剂,如硬脂酸锌,或聚合助剂,例如,链转移剂如烷基硫醇,例如,正十二烷基硫醇。如果使用,链转移剂用量一般以所加给的聚合混合物总重量计,为0.001至0.5重量%。

在橡胶/单体混合物聚合过程中,乙烯基芳族单体在二烯橡胶上聚合形成基体相和接枝物。通过任何侧接于二烯聚合物链上的稳定自由基可以产生大多数接枝。然而,一些乙烯基芳族单体接枝可以像一些这类的传统聚合工艺中常见那样直接产生在二烯聚合物链上。

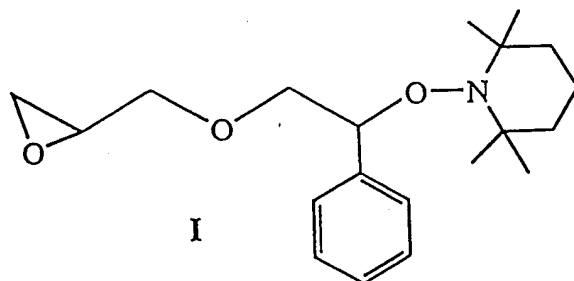
插入稳定自由基和活化碳原子之间的接枝聚合物的 M_w 一般低于基体相的 M_w 的一半,优选低于25%,更优选低于20%,和最优选低于15%。一般接枝聚合物的 M_w 在15,000至150,000,优选在25,000至100,000,更优选25,000至75,000,和最优选30,000至60,000。

可以利用橡胶改性聚合物大大改变基体相的 M_w 。一般 M_w 可以在50,000至300,000内改变。

本发明的工艺对制备其中橡胶一般分散在聚苯乙烯或聚苯乙烯-丙烯腈基体相中的高抗冲击聚苯乙烯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物具有实际效用。这些聚合物具有多种用途包括冰箱内衬,家用电器,玩具和家具的注塑和热压成型。

本发明一个具体实施方案中,橡胶改性聚苯乙烯是在硝酰基封端的聚异戊二烯存在下,聚合苯乙烯,以使在聚合苯乙烯的过程中原位制备聚异戊二烯/聚苯乙烯嵌段共聚物而制成。硝酰基封端的聚异戊二烯,例如,2,2,6,6-四甲基-1-piperidenyl-1-氧封端的聚异戊二烯,可以通过在异戊二烯中聚合4,4'-偶氮双(4-氰基异戊酰-2-苯基-2',2',6',6'-四甲基-1-哌啶基氧乙基)制备。4,4'-偶氮双(4-氰基异戊酰-2-苯基-2',2',6',6'-四甲基-1-哌啶基氧乙基)的制备是通过将含硝酰基化合物,例如(2,2,6,6-四甲基-1-piperidenyl)羟苯乙醇(CAS 登记号第 161776-41-6)溶解在有机溶剂中与4,4'-偶氮双(4-氰基异戊酰氯)反应。4,4'-偶氮双(4-氰基异戊酰氯)可以由4,4'-偶氮双(4-氰基异戊酸)与二氯亚砷反应制备。(2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基)羟苯乙醇可以通过在氢氧化钾的乙醇溶液中回流水解1-苯甲酰基-2-苯基-2-(2',2',6',6'-四甲基-1-哌啶氧)乙烷而制备。1-苯甲酰基-2-苯基-2-(2',2',6',6'-四甲基-1-哌啶氧)乙烷可以由苯乙烯,过氧化苯甲酰和 2,2,6,6-四甲基哌啶基-1-氧(TEMPO)热反应制备。

在本发明的另一个具体实施方案中,ABS的制备是在硝酰基封端的聚丁二烯存在下,共聚苯乙烯和丙烯腈,以在苯乙烯和丙烯腈共聚中原位制备丁二烯-SAN 嵌段共聚物。硝酰基封端的聚丁二烯,例如,2,2,6,6-四甲基-1-piperidenyl-1-氧封端的聚丁二烯的制备可用 2,2,6,6-四甲基-1-[2-(环氧乙烷甲氧)-1-苯基乙氧]-哌啶(I)封端聚丁二烯基锂。可用(2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基)羟苯乙醇来制备。



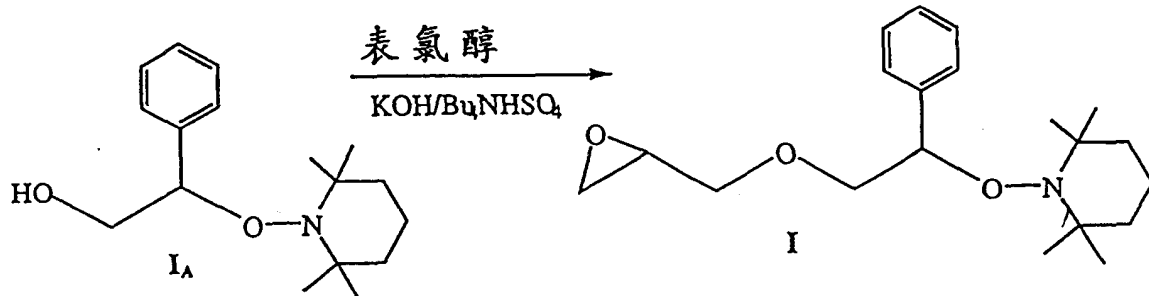
此外,本发明工艺可以用于生产透明的橡胶增强聚合物。这些聚合物一般含有致密橡胶颗粒,其颗粒的体积平均颗粒尺寸低于 $0.1\mu\text{m}$ 。筛分颗粒的方法是本领域众所周知的。

提供下面的例子来说明本发明。这些例子不用于限制本发明的范围,

也不做此解释。除非另有注明,各用量均为重量份或重量百分比。

实施例 1-制备透明抗冲击聚苯乙烯

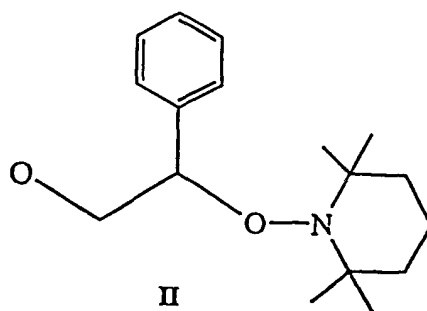
步骤 1:制备 2,2,6,6-四甲基-1-[2-(环氧乙烷甲氧基)-1-苯基乙氧]-哌啶(I).



2-苯基-2-(2,2,6,6-四甲基哌啶基-1-氧)乙醇(I_A)根据 Hawker(C.J.Hawker 和 J.L.Hedrick,大分子,1995,28,2993)的方法制备。将表氯醇(2.8 克)滴加到装有 50% 氢氧化钠水溶液(4.3ml)和 Bu₄NHSO₄(0.085 克)混合物的 100ml 圆底烧瓶中。混合物在室温下剧烈搅拌 2 小时。将 I_A(1.7 克)经过 1 个小时滴加到混合物中,再搅拌 16 小时。然后加入水(30ml),并将所得混合物用二氯甲烷萃取。蒸掉二氯甲烷,所得油状物用甲醇结晶,得到 1.5 克白色晶体(熔点=35-36⁰C)。产物用 NMR 频谱仪分析化合物的结构予以确认。

步骤 2:用化合物 I 制备 Nitroxide 封端的聚丁二烯

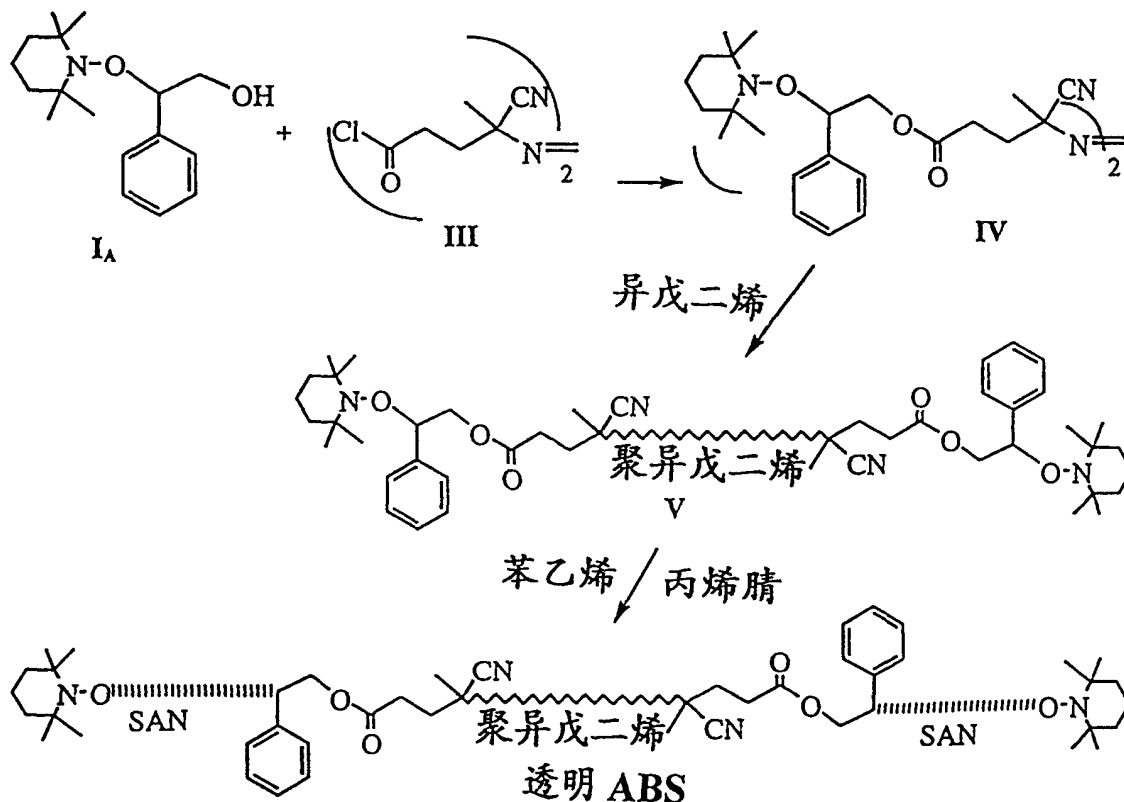
将丁二烯(17.4 毫摩尔)加入到装有 10ml 环己烷和仲丁基锂(0.29 毫摩尔)的烧瓶中,在干燥氮气保护下于室温搅拌 24 小时,进行阴离子聚合。所得的聚丁二烯基锂通过加入溶解在 20 毫升环己烷中的化合物 I(3.4 毫摩尔)封端。再在室温下搅拌 24 小时,加入甲醇使聚丁二烯沉淀。用凝胶渗透色谱法分析聚合物,显示 Mw=3930,和 Mn=3840。用 ¹H-NMR 分析聚合物,证实有多于 95%的聚丁二烯链末端有化合物 II 的片断。



步骤 3: 制备透明抗冲击聚苯乙烯

将步骤 2 制备的 nitroxide 封端的聚丁二烯橡胶(1 克)溶解在 20 克苯乙烯中. 将溶液(2 克)密封在玻璃安瓿瓶中, 140°C 油浴保温 2 小时. 打开安瓿瓶, 将内容物溶解在 2 份二氯甲烷中. 将溶液倒入浅盘中, 减压炉中蒸发, 得到软的干净的膜. 测量膜的重量, 得到透明抗冲击聚苯乙烯的产率为 45%.

实施例 2 制备透明 ABS



步骤 1: 制备 4,4'-偶氮二[4-氰基-双[2-苯基-2-(2,2,6,6-四甲基-1-哌啶)氧]乙基]戊酸酯(IV).

在 100ml 带有磁性搅拌器和氮气入口的圆底烧瓶中加入 3.4 克(12 毫摩尔)I_A(实施例 1 制备), 20ml 二氯甲烷和 0.74 克(10 毫摩尔)吡啶. 加入 1.58 克(5 毫摩尔) III(由 Onen, A.; Yagci, Y.J. 大分子科学化学 (Macromol.Sci., Chem.) 1990, A27, 743 方法制备)在 10 毫升二氯甲烷中的溶液, 混合物在室温下搅拌约 30 分钟. 反应混合物用水洗涤, 并用无水硫酸钠干燥. 反应溶液用旋转蒸发器浓缩, 得到浅黄色油状物, 在硅胶上用快速色谱法提纯(80:20 己烷/乙醚, 接着用 60:40 己烷/乙醚). 产物是白色结晶

固体($m_p=111^{\circ}\text{C}$,分解)(产率=1.1克,28%).用质谱仪和 NMR 分析,证实产物具有如式IV的结构.

步骤 2:制备 Nitroxide 封端的聚异戊二烯(V)

化合物IV(4.2 毫摩尔)在异戊二烯中的溶液(3 克)在减压下密封到玻璃安瓿瓶中。安瓿瓶在油浴中于 90°C 加热 5 小时。取出安瓿瓶在室温下冷却,然后将安瓿瓶中的内容物倒入甲醇中沉淀聚合物,聚合物在 50°C 减压干燥 2 小时,制成聚异戊二烯(V)0.18 克。 NMR 分析证实聚合物含有 nitroxide 官能度。

步骤 3:制备透明 ABS

将步骤 2 制备的聚异戊二烯(0.15 克)溶解在苯乙烯和丙烯腈(75:25 重量比)的混合物(2.96 克)中,溶液减压下密封到玻璃安瓿瓶中。然后将安瓿瓶放到油浴中,于 140°C 保温 15 分钟。安瓿瓶中的内容物溶解在 2 份二氯甲烷中。将溶液倒入浅盘中,减压炉中蒸发,得到软的干净的膜。测量膜的重量,得到透明 ABS 的产率为 15%。