

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08L 51/00

C08L 53/02 C08F297/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97199844.2

[43]公开日 1999 年 12 月 8 日

[11]公开号 CN 1237992A

[22]申请日 97.9.9 [21]申请号 97199844.2

[30]优先权

[32]96.9.19 [33]DE [31]19638255.6

[86]国际申请 PCT/EP97/04912 97.9.9

[87]国际公布 WO98/12256 德 98.3.26

[85]进入国家阶段日期 99.5.18

[71]申请人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 N·京特伯格 K·克诺尔 M·韦伯

G·林登施米特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵 红 罗才希

权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 热塑性模塑组合物

[57]摘要

热塑性模塑组合物包括:(A)30—98 重量%接枝聚合物,该聚合物由(ak)30—90 重量%交联的丙烯酸橡胶接枝核与(as)10—70 重量%接枝壳组成,该接枝壳由(as/1)50—100 重量%苯乙烯化合物、丙烯酸或甲基丙烯酸(C₁—C₈-烷基)酯、或苯乙烯化合物和丙烯酸或甲基丙烯酸(C₁—C₈-烷基)酯的混合物,和(as/2)0—50 重量%一种或几种其它单体构成;(B)1—50 重量%热塑性聚合物;和(C)1—70 重量%橡胶弹性体嵌段共聚物。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 热塑性模塑组合物, 该组合物包含

A) 30-98 重量% 接枝共聚物, 该共聚物包含

a_k) 30-90 重量% 弹性体接枝核, 它由以下物质的共聚获得:

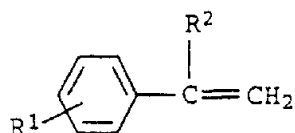
a_k/1) 80-99.99 重量% 一种或多种丙烯酸 C₁-C₁₀-烷基酯,

a_k/2) 0.01-20 重量% 具有交联作用的单体, 和

a_k/3) 0-40 重量% 一种或多种其它单体,

a_s) 10-70 重量% 接枝壳, 它包含

a_s/1) 50-100 重量% 下式的苯乙烯化合物



其中 R¹ 和 R² 为氢或 C₁-C₈-烷基,

或者丙烯酸或甲基丙烯酸 C₁-C₈-烷基酯,

或者苯乙烯化合物和丙烯酸或甲基丙烯酸 C₁-C₈-烷基酯的混合物, 和

a_s/2) 0-50 重量% 一种或多种其它单体,

B) 1-50 重量% 热塑性聚合物, 该聚合物包含

b₁) 50-100 重量% 苯乙烯或α-甲基苯乙烯或其混合物,

b₂) 0-50 重量% 丙烯腈, 和

b₃) 0-50 重量% 一种或多种其它单体,

和

C) 1-70 重量% 弹性体嵌段共聚物, 它是通过下列步骤制备的:

通过加入在非极性溶剂中可溶的钾化合物进行单体的阴离子聚合 (步骤 1),

随后将在步骤 1) 中获得的聚合物的链烯双键全部或基本全部氢化 (步骤 2),

该弹性体嵌段共聚物的基本组成是

至少一种嵌段 A, 它形成硬相并且在其聚合物链中包括乙烯基芳族单体单元,

或一种嵌段 B, 它形成弹性体 (软) 相并且包括二烯单体,
或嵌段 A 和嵌段 B,

和至少一种弹性体嵌段 B/A, 它形成 (如果适当, 第二个或进一步的) 软相并且在其聚合物链中无规地包括乙烯基芳族单体和二烯两种单元,

其中嵌段 A 的玻璃化转变温度 T_g 高于 25°C , 而在氢化前嵌段 B/A 的 T_g 低于 25°C , 并且选择嵌段 A 对嵌段 B/A 的相体积比以使在整个嵌段共聚物中硬相的比例为 1-40 体积% 而二烯的重量比例小于 50 重量%。

2. 权利要求 1 所要求的热塑性模塑组合物, 其中用于制备组分 C) 的钾化合物为含至少 7 个碳原子的叔醇的钾盐。

3. 权利要求 2 所要求的热塑性模塑组合物, 其中叔醇为 3-乙基-3-戊醇、2,3-二甲基-3-戊醇或 3,7-二甲基-3-辛醇。

4. 权利要求 1-3 所要求的热塑性模塑组合物, 其中在步骤 1 中, 在制备组分 C) 时除了钾化合物外还要加入烷基锂化合物。

5. 权利要求 1-4 的任意一个所要求的热塑性模塑组合物, 其中组分 C) 含有 1,2-二烯键合的比例占 1,2-和 1,4-二烯键合总和的 8-15%。

6. 权利要求 1-5 的任意一个所要求的热塑性模塑组合物, 其中加入钾化合物以进行软相 (嵌段 B 和 B/A) 的阴离子聚合。

7. 权利要求 1-6 的任意一个所要求的热塑性模塑组合物, 其中, 步骤 1) 中在制备组分 C) 的阴离子聚合期间, 首先加入烷基锂化合物, 随后加入钾化合物。

8. 权利要求 1-7 的任意一个所要求的热塑性模塑组合物, 其中, 在嵌段共聚物 C) 中, 硬相 (嵌段 A) 的 T_g 高于 50°C , 而在氢化前软相 (嵌段 B 和 B/A) 的 T_g 低于 5°C 。

9. 权利要求 1-8 的任意一个所要求的热塑性模塑组合物, 其中, 在嵌段共聚物 C) 中, 乙烯基芳族单体选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯及其混合物, 而二烯选自丁二烯、异戊二烯及其混合物。

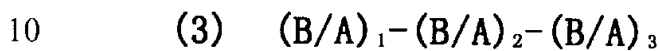
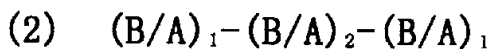
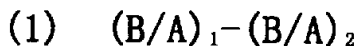
10. 权利要求 1-9 的任意一个所要求的热塑性模塑组合物, 其中, 在嵌段共聚物 C) 中, (如果适当, 第二个或进一步的) 软相 (嵌段 B/A) 是由乙烯基芳族单体与二烯的共聚物形成的。

11. 权利要求 1-10 的任意一个所要求的热塑性模塑组合物, 其中氢化的嵌段共聚物 C) 是根据下式构造的:



5 其中 A 为乙烯基芳香嵌段, B/A 为由二烯和乙烯基芳香单元无规地构成的嵌段, 并且 n 为 1-10 的整数。

12. 权利要求 1-11 的任意一个所要求的热塑性模塑组合物, 其中氢化的嵌段共聚物 C) 的软相 (嵌段 B/A) 再细分为以下嵌段



在各嵌段 B/A 中乙烯基芳族单体/二烯的比例是不同的, 或在单个嵌段中在 $(B/A)_1 \rightarrow (B/A)_3$ 限度内连续变化, 其中每一个次级嵌段的玻璃化转变温度 T_g 都低于 25°C 。

15 13. 权利要求 1-12 的任意一个所要求的热塑性模塑组合物, 其中氢化的嵌段共聚物 C) 是根据下式构造的:



其中 A 为乙烯基芳香嵌段, B/A 为由二烯和乙烯基芳香单元无规地构成的嵌段。

20 14. 权利要求 1-13 的任意一个所要求的热塑性模塑组合物, 其中组分 B) 为 60-95 重量% 苯乙烯和 5-40 重量% 丙烯腈的共聚物。

15. 使用权利要求 1-14 的任意一个所要求的热塑性模塑组合物生产薄膜和成形制品的用途。

16. 由权利要求 1-14 的任意一个所要求的热塑性模塑组合物制造的薄膜或成形制品。

25 17. 将权利要求 16 所要求的薄膜或成形制品用于汽车内装饰的用途。

说明书

热塑性模塑组合物

本发明涉及热塑性模塑组合物，该组合物包含

A) 30-98 重量% 接枝共聚物，该共聚物包含

a_k) 30-90 重量% 弹性体接枝核，它由以下物质的共聚获得：

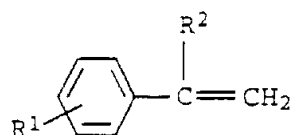
a_k/1) 80-99.99 重量% 一种或多种丙烯酸 C₁-C₁₀-烷基酯，

a_k/2) 0.01-20 重量% 具有交联作用的单体，和

a_k/3) 0-40 重量% 一种或多种其它单体，

a_s) 10-70 重量% 接枝壳，它包含

a_s/1) 50-100 重量% 下式的苯乙烯化合物



其中 R¹ 和 R² 为氢或 C₁-C₈-烷基，

或者甲基丙烯酸丙烯酸 C₁-C₈-烷基酯，

或者苯乙烯化合物和甲基丙烯酸 C₁-C₈-烷基酯的混合物，和

a_s/2) 0-50 重量% 一种或多种其它单体，

B) 1-50 重量% 热塑性聚合物，该聚合物包含

b₁) 50-100 重量% 苯乙烯或α-甲基苯乙烯或其混合物，

b₂) 0-50 重量% 丙烯腈，和

b₃) 0-50 重量% 一种或多种其它单体，和

C) 1-70 重量% 弹性体嵌段共聚物，它是通过下列步骤制备的：

通过加入在非极性溶剂中可溶的钾化合物进行单体的阴离子聚合
(步骤 1)，

随后将在步骤 1) 中获得的聚合物的链烯双键全部或基本全部氢化
(步骤 2)，

该弹性体嵌段共聚物的基本组成是，

至少一种嵌段 A，它形成硬相并且在其聚合物链中具有乙烯基芳族单体单元，

或一种嵌段 B, 它形成第一弹性体 (软) 相并且具有二烯单体,
或嵌段 A 和嵌段 B,

和至少一种弹性体嵌段 B/A, 它形成 (如果适当, 第二个或进一步的) 软相并且在其聚合物链中无规地具有乙烯基芳族单体和二烯两种单元,

其中嵌段 A 的玻璃化转变温度 T_g 高于 25°C 且在氢化前嵌段 B/A 的 T_g 低于 25°C , 并且选择嵌段 A 对嵌段 B/A 的相体积比以使在整个嵌段共聚物中硬相的比例为 1-40 体积% 而二烯的重量比例小于 50 重量%。

本发明进一步涉及其中组分 C) 是以特定方法制备的模塑组合物, 涉及其中组分 C) 和/或 B) 具有特定配方和/或化学结构的模塑组合物, 涉及以这些模塑组合物制备薄膜和成形制品的应用, 涉及由这些模塑组合物制造的薄膜和成形制品, 并且最后涉及这些薄膜和成形制品的使用。

塑料薄膜具有广泛的应用。某些薄膜, 特别是具有似皮革外观的软质薄膜广泛用于内部装饰, 例如汽车的内部装饰, 或作为皮革替代品。他们多数是通过压延或挤塑生产的。

这些薄膜的主要成分目前通常是聚氯乙烯 (PVC), 它包含增塑剂并且常常也包含其它的乙烯基聚合物。但是, 这种薄膜只具有有限的抗老化性, 而且所用的增塑剂经过一段时间会渗出。

EP-A 526 813 公开了由高度交联的带有甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯-丙烯腈接枝壳的丙烯酸酯橡胶、部分交联的丙烯酸酯橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及 (如果需要) 基于苯乙烯和/或丙烯酸化合物的附加聚合物制造的热塑性模塑组合物。在成形, 例如成膜条件下, 这些材料倾向于发生不希望的降解反应。

DE-A 42 11 412 推荐了一种混合物作为薄膜材料, 该混合物是由苯乙烯-丙烯腈聚合物和热塑性塑料制造的并且具有弹性体聚合物接枝壳。但是这类接枝共聚物的制备, 技术上复杂以致难于获得一致的产品质量。

特别是, 由目前已知的模塑组合物制造的薄膜不具有完全令人满意的热成形性; 他们还具有很高的肖氏硬度, 这使得不能保证总是获得所要求的柔软、类似皮革的表面。

本发明的一个目的是提供热塑性模塑组合物，这些组合物易于制备成均一的质量且可被进一步加工为成形制品，特别是薄膜，而不出现例如由降解反应引起对质量的损害。另一个目的是提供模塑组合物，由这些组合物可生产成形制品，特别是薄膜，这些制品以良好的热成形性（高断裂伸长率和高抗撕裂性）和低肖氏硬度为特征。

我们已经发现，这个目的可通过开始所定义的热塑性模塑组合物达到。

而且，发现了包含组分 C) 的具体实施方案的模塑组合物。此外，发现了聚合物混合物在生产薄膜和成形制品方面的应用以及由这些材料制造的薄膜和成形制品。

组分 A) 以占组分 A)、B) 和 C) 总和的 30-98 重量%，优选 40-90 重量% 且特别优选 50-82 重量% 的量存在于该新型组合物中。这一组分是由弹性体接枝核 a_k) (“软组分”) 和接枝于其上的壳 a_s) (“硬组分”) 构成的粒料接枝共聚物。

接枝核 a_k) 以占组分 A) 的 30-90 重量%，优选 40-80 重量% 且特别优选 50-75 重量% 的比例存在。

接枝核 a_k) 是通过下列单体按如下的以 a_k) 为基准计的混合物经聚合获得的，

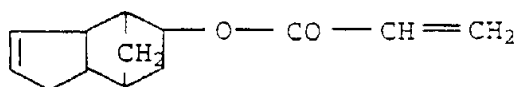
$a_k/1)$ 80-99.99 重量%，优选 85-99.5 重量% 且特别优选 90-99 重量% 一种或多种丙烯酸 C_1-C_{10} -烷基酯，

$a_k/2)$ 0.01-20 重量%，优选 0.5-10 重量% 且特别优选 1-5 重量% 具有交联作用的单体，和

$a_k/3)$ 0-20 重量%，优选 0-5 重量% 一种或多种其它单体。

有用的丙烯酸烷基酯 $a_k/1)$ 特别为衍生自乙醇、2-乙基乙醇，或特别是衍生自正丁醇者。可以使用一种单一的丙烯酸烷基酯或多种带有不同烷基基团的丙烯酸烷基酯的混合物。

具有交联作用的单体 $a_k/2)$ 为双或多官能共聚单体，例如丁二烯、异戊二烯、二羧酸如琥珀酸和己二酸的二乙烯基酯、二羟基醇如乙二醇和 1,4-丁二醇的二烷基和二乙烯基醚、丙烯酸和甲基丙烯酸与上述二羟基醇的二酯、1,4-二乙烯基苯和三烯丙基氰尿酸酯。特别优选的是下式的丙烯酸三环癸烯基 (tricyclodecenyl) 酯，(已知名为丙烯酸二氢二环戊二烯基酯)，以及丙烯酸烯丙基酯和甲基丙烯酸烯丙基酯。

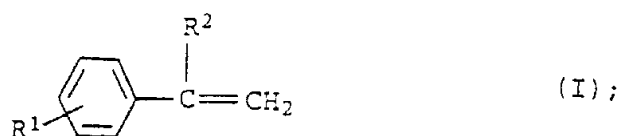


5

模塑组合物中的组分 a_k) 也可包括能在特定范围改变所述核的机械和热性能的其它单体 $a_k/3$), 此时便相应减少单体 $a_k/1$ 和 $a_k/2$ 的用量。以下所提出者可作为这类单烯键不饱和共聚单体 $a_k/3$) 的实例:

乙烯基芳族单体, 例如苯乙烯和式 I 的苯乙烯衍生物

10



15 其中 R^1 和 R^2 为氢或 C_1-C_8 -烷基;

甲基丙烯腈, 丙烯腈;

丙烯酸, 甲基丙烯酸, 二羧酸如马来酸和富马酸, 及其酐如马来酸酐;

20 含氮官能团的单体, 例如丙烯酸二甲氨基乙基酯, 丙烯酸二乙氨基乙基酯, 乙烯基咪唑, 乙烯基吡咯烷酮, 乙烯基己内酰胺, 乙烯基吡啶, 乙烯基苯胺, 丙烯酰胺;

25 甲基丙烯酸 C_1-C_4 -烷基酯, 例如甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸正丙酯, 甲基丙烯酸异丙酯, 甲基丙烯酸正丁酯, 甲基丙烯酸异丁酯, 甲基丙烯酸仲丁酯, 甲基丙烯酸叔丁酯和丙烯酸羟乙酯;

丙烯酸和甲基丙烯酸的芳族和芳脂族酯, 例如丙烯酸苯基酯, 甲基丙烯酸苯基酯, 丙烯酸苄基酯, 甲基丙烯酸苄基酯, 丙烯酸 2-苯基乙基酯, 甲基丙烯酸 2-苯基乙基酯, 丙烯酸 2-苯氧基乙基酯和甲基丙烯酸 2-苯氧基乙基酯;

30 不饱和醚, 例如乙烯基甲基醚;

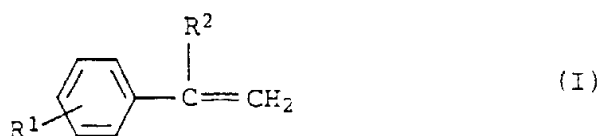
以及这些单体的混合物。

接枝壳 a_s) 是由包括下列的单体按如下以 a_s) 为基准计的混合物经

聚合获得的,

$a_s/1)$ 50 - 100 重量%, 优选 60 - 95 重量% 且特别优选 65 - 85 重量% 式 I 的苯乙烯化合物

5



其中 R^1 和 R^2 为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_8$ -烷基,

10

或者丙烯酸或甲基丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_8$ -烷基酯,

或者苯乙烯化合物和丙烯酸或甲基丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_8$ -烷基酯的混合物, 和

$a_s/2)$ 0 - 50 重量%, 优选 15 - 35 重量% 一种或多种其它单体。

15

式(I)的苯乙烯化合物(组分 $a_s/1)$) 优选为苯乙烯, α -甲基苯乙烯或环- $\text{C}_1\text{-C}_8$ -烷基化苯乙烯, 例如对甲基苯乙烯或叔丁基苯乙烯。苯乙烯是特别优选的。

20

苯乙烯化合物可以被丙烯酸和/或甲基丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_8$ -烷基酯, 特别是衍生自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、仲丁醇、叔丁醇、异丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇和 2-乙基己醇, 尤其是衍生自正丁醇者所替代或者与它们混合。甲基丙烯酸甲酯是特别优选的。

壳 $a_s)$ 也可包括其它共聚单体 $a_s/2)$, 同时相应减少单体 $a_s/1)$ 的用量。对组分 $a_k/3)$ 的建议同样也适用于组分 $a_s/2)$ 。

25

此外, 关于 $a_s/2)$ 可提到的其它单体为: 马来酰亚胺, N-甲基-、N-苯基-和 N-环己基-马来酰亚胺, 以及用酸或碱官能团改性的单体, 这些官能团是例如作为 $a_k/3)$ 提出的酸及其酐, 和作为 $a_k/3)$ 提出的含氮官能团单体。对于组分 $a_s/2)$, 在所提到的单体中优选丙烯腈, 甲基丙烯腈和马来酰亚胺, 特别优选丙烯腈。

30

接枝壳 $a_s)$ 优选由苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯, 或者由 40 - 90 重量% 的甲基丙烯酸甲酯和作为其余单体的丙烯腈的混合物, 或者由 65 - 85 重量% 的苯乙烯和作为其余单体的丙烯腈的混合物构成。

接枝共聚物 A) 是由本身已知的方法获得的, 优选通过 30 - 80°C 下的乳液聚合制成。此处适宜的乳化剂为例如碱金属的烷基或烷基芳

基磺酸盐、烷基硫酸盐、脂肪醇磺酸盐、含有 10-30 个碳原子的高级脂肪酸盐、磺基琥珀酸盐、醚磺酸盐或树脂皂。优选碱金属烷基磺酸盐或含有 10-18 个碳原子的脂肪酸盐。

5 在制备分散体时，优选使用的水量为可使最终分散体中的固含量为 20-50 重量% 者。

10 优选的聚合引发剂为自由基生成剂，例如过氧化物，如优选过氧化硫酸盐和偶氮化合物，如偶氮二异丁腈。但也可使用氧化还原体系，特别是基于氢过氧化物如氢过氧化枯烯的氧化还原体系。与这些物质联合，也可使用分子量调节剂，如乙基己基巯基乙酸酯、正或叔十二烷基硫醇、萘品油和二聚 α -甲基苯乙烯。

为了保持恒定的 pH，优选在 6-9，可加入缓冲剂，例如 $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 或碳酸氢钠。

以常规用量使用乳化剂、引发剂、调节剂和缓冲剂，因此更详细的说明是不必要的。

15 接枝核也可特别优选通过在细粒胶乳的存在下使单体 a_k) (“种子-胶乳”聚合方法) 聚合来制备。

20 原则上，也可以通过乳液聚合以外的方法，例如通过本体或溶液聚合，然后将获得的聚合物乳化来制备接枝基体。微悬浮聚合也是适宜的，油溶性引发剂，如月桂基过氧化物和叔丁基过新戊酸酯是优选的。这类方法是已知的。

接枝壳 a_s) 可以一并制成，此时组分 $a_s/1)$ 与 $a_s/2)$ 通常是同时或陆续加入的。也可通过几步生成，例如首先聚合组分 $a_s/1)$ ，随后是组分 $a_s/2)$ 或者 $a_s/1)$ 和 $a_s/2)$ 的混合物。在加料期间 $a_s/1): a_s/2)$ 的混合比可维持恒定，或可以连续或分步骤变化。

25 而且，接枝单体 $a_s/1)$ 和 $a_s/2)$ 可以一次全部加入 (间歇法) 或者以恒定或变化的速率陆续加入，这对本领域技术人员是已知的。这些加料方法的组合运用是常见的。

诸反应条件优选以本身已知的方式相互平衡以便使聚合物颗粒具有基本均匀的 60-1500 nm，特别是 150-1000 nm 的直径 d_{50} 。

30 代替单一的接枝共聚物 A)，也可使用各种这类聚合物来生产新型热塑性组合物，特别是那些具有显著不同粒度者。带有双峰尺寸分布的这类混合物在进一步加工期间具有技术优势。有用的颗粒直径一方

面为 60 - 200 nm, 另一方面为 300 - 1000 nm.

亦有用的是带有数层“软”和“硬”壳, 例如 $a_k)-a_s)-a_k)-a_s)$ 或 $a_s)-a_k)-a_s)$ 结构的接枝共聚物, 特别是在粒度较大的情况下.

任何在接枝期间由单体 $a_s)$ 形成的非接枝聚合物, 一般少于 $a_s)$ 的
5 10 重量%, 被算作是组分 A) 的质量的一部分.

新型模塑组合物包括占组分 A)、B) 和 C) 总和的 1 - 50 重量%, 优选 5 - 40 重量% 且特别优选 10 - 30 重量% 比例的组分 B)。组分 B) 为包括下列物质的热塑性聚合物:

$b_1)$ 50 - 100 重量%, 优选 55 - 95 重量% 且特别优选 60 - 85 重
10 量% 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯或其混合物,

$b_2)$ 0 - 50 重量%, 优选 5 - 45 重量% 且特别优选 15 - 40 重量% 丙烯腈, 和

$b_3)$ 0 - 50 重量%, 优选 0 - 40 重量% 一种或多种其它单体,

每一种的量都是基于组分 B) 的。有用的单体 $b_3)$ 是针对组分 $a_k/3)$
15 和 $a_s/2)$ 所提出的那些。

优选的单体 $b_3)$ 为甲基丙烯酸烷基和芳基酯和其甲基丙烯酰胺。可提到的优选单体 $b_3)$ 为: 甲基丙烯酸甲酯、马来酸酐、马来酰亚胺、和少量的甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸、甲基丙烯酸和丙烯酸二甲氨基乙基酯。

20 组分 B) 优选包括例如 60 - 95 重量% 苯乙烯和 5 - 40 重量% 丙烯腈的共聚物。60 - 85 重量% 苯乙烯和 15 - 40 重量% 丙烯腈的共聚物是特别优选的。

聚合物 B) 是已知的, 由于其主要组分是苯乙烯和丙烯腈, 一般也叫作 SAN 聚合物, 且在某些情况下有市售。它们一般具有 40 - 160 ml/g 的粘度值 VN (根据 DIN 53 726 在 25°C, 0.5 重量% 在二甲基甲酰胺中的溶液测定), 对应的平均摩尔质量 (重均) 约为 40,000 - 2 百万。它们是以常规方法通过本体、溶液、悬浮、沉淀或乳液聚合而获得的。这些方法的详情描述于例如 Kunststoffhandbuch, R. Vieweg 和 G. Daumiller 编, 第 V 卷“聚苯乙烯”, Carl-Hanser-Verlag Munich
25 1969, 自 118 页起。
30

聚合物 B) 也可以是苯乙烯和/或 α -甲基苯乙烯与丙烯腈的不同共聚物的混合物, 其中所不同的是例如在丙烯腈的含量或它们的平均摩

尔质量上。

该模塑组合物包括占组分 A)、B) 和 C) 总和的 1-70 重量%，优选 5-50 重量% 且特别优选 8-40 重量% 比例的组分 C)。组分 C) 为由下列方法制备的弹性体嵌段共聚物：

- 5 通过加入在非极性溶剂中可溶的钾化合物进行单体的阴离子聚合（步骤 1），

随后将在步骤 1) 中获得的聚合物的链烯双键全部或基本全部氢化（步骤 2），

该弹性体嵌段共聚物的基本组成是，

- 10 至少一种嵌段 A，它形成“硬”相并且在其聚合物链中具有乙烯基芳族单体单元，

或一种嵌段 B，它形成一个（第一）弹性体（软）相并且在其聚合物链中具有二烯单体，

或嵌段 A 和嵌段 B，和

- 15 至少一种嵌段 B/A，它形成“软相”并且在其聚合物链中无规地包括乙烯基芳族单体和二烯两种单元，

其中嵌段 A 的玻璃化转变温度 T_g 高于 25°C 且在氢化前嵌段 B/A 的 T_g 低于 25°C ，并且选择嵌段 A 对嵌段 B/A 的相体积比以使在整个嵌段共聚物中硬相的比例为 1-40 体积% 而二烯的重量比例小于 50

- 20 重量%。

关于组分 C) 结构和制备的详情可见下述且也可见 DE-A-44 20 952，在此特别引入本说明作为参考。

软相（嵌段 B/A）是通过乙烯基芳族单体与二烯的无规共聚而获得的。

- 25 氢化的嵌段共聚物 C) 可以是例如式 1-11 中的一个：

(1) $(A-B/A)_n$ ；

(2) $(A-B/A)_n-A$ ，优选 $A-B/A-A$ ；

(3) $B/A-(A-B/A)_n$ ；

(4) $X-[(A-B/A)_n]_{n+1}$ ；

- 30 (5) $X-[(B/A-A)_n]_{n+1}$ ，优选 $X-[-B/A-A]_2$ ；

(6) $X-[(A-B/A)_n-A]_{n+1}$ ；

(7) $X-[(B/A-A)_n-B/A]_{n+1}$ ；

- (8) $Y-[(A-B/A)_n]_{n+1}$;
 (9) $Y-[(B/A-A)_n]_{n+1}$, 优选 $Y-[-B/A-A]_2$;
 (10) $Y-[(A-B/A)_n-A]_{n+1}$;
 (11) $Y-[(B/A-A)_n-B/A]_{n+1}$;

5 其中 A 为乙烯基芳香嵌段, 而 B/A 为软相, 即由二烯和乙烯基芳香单元无规地构成的嵌段, X 为 n-官能引发剂基团, Y 为 m-官能偶合剂基团且 m 和 n 为 1-10 的整数, 并且其中二烯单元已通过氢化作用被转化为乙烯-丁烯单元。

优选所含软相 B/A 是又分为下列嵌段的嵌段共聚物

- 10 (12) $(B/A)_1-(B/A)_2$;
 (13) $(B/A)_1-(B/A)_2-(B/A)_1$;
 (14) $(B/A)_1-(B/A)_2-(B/A)_3$;

其中在各嵌段 B/A 中乙烯基芳族单体/二烯的比例可以是不同的, 或可以在单个嵌段中在 $(B/A)_1 \rightarrow (B/A)_3$ 限度内连续变化 (特别是递增) 的, 其中在氢化前每一个次级嵌段的玻璃化转变温度 T_g 都低
 15 于 25°C 。形式 (14) 是特别优选的。

特别优选的氢化嵌段共聚物 C) 具有式



更特别优选下式的氢化嵌段共聚物 C)

- 20 (19) $A-B/A-A$ 。

也优选在每个分子中具有许多不同摩尔质量的嵌段 B/A 和/或 A 的嵌段共聚物。

同样, 由二烯单体聚合而来的嵌段 B 可以替代单一由乙烯基芳香单元建立的嵌段 A, 因为总的要求可简单地归结为形成弹性体嵌段共
 25 聚物。这类共聚物可以例如具有 (15) - (18) 的结构

- (15) $B-(B/A)$
 (16) $(B/A)-B-(B/A)$
 (17) $(B/A)_1-B-(B/A)_2$
 (18) $B-(B/A)_1-(B/A)_2$ 。

30 为本发明的目的优选的乙烯基芳香化合物为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和乙烯基甲苯及这些物质的混合物。优选的二烯为丁二烯和异戊二烯、戊间二烯、1-苯基丁二烯及这些物质的混合物。

特别优选的单体组合为丁二烯和苯乙烯。以下给出的所有重量和体积数据均指这一组合。

B/A 嵌段是由约 75-30 重量% 苯乙烯和 25-70 重量% 丁二烯构成的。特别优选的是包括 35-70 重量% 丁二烯和 65-30 重量% 苯乙烯的软嵌段。

在单体组合苯乙烯-丁二烯的情况下，在整个嵌段共聚物中二烯的重量比例为 15-50 重量%，而乙烯基芳香化合物的重量比例相应地为 85-50 重量%。特别优选的是单体组成为 25-50 重量% 二烯和 75-50 重量% 乙烯基芳香化合物的丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物。

下面给出关于制备组分 C) 更详细的情况：

在第一步中，嵌段共聚物是通过加入可溶于非极性溶剂的钾化合物在非极性溶剂中进行阴离子聚合而制备的。聚合优选的溶剂为脂族烃，例如特别是环己烷或甲基环己烷。其它适宜的溶剂为环戊烷、萘烷、甲基环戊烷和苯。

阴离子聚合是由有机金属化合物，特别是有机锂化合物，例如甲基锂、乙基锂、丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂或叔丁基锂引发的。有机金属化合物是以在化学惰性烃中的溶液形式加入的，一般占单体量的 0.002-5 mol%。

除了有机金属化合物，优选有机锂化合物，例如除叔丁基锂之外，在阴离子聚合中还需使用的钾化合物一般为有机分子的钾盐。特别适宜的为醇钾，并且其中特别优选的为含有至少 7 个碳原子的三级醇的醇盐。

更特别优选的是 3-乙基-3-戊醇和 2,3-二甲基-3-戊醇且特别是 3,7-二甲基-3-辛醇（四氢里哪醇）的钾盐。

其它对烷基金属呈惰性的盐，例如二烷基钾酰胺、烷基化二芳基钾酰胺和烷基芳基硫醇钾也是适宜的钾化合物。

适用于这些钾化合物的非极性溶剂为例如环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷、萘烷或苯。

环己烷、环戊烷和甲基环己烷是优选的。

醇钾的制备一般为：在惰性溶剂如环己烷中，将相应的醇与过量的钾-钠合金于室温下搅拌 24 小时或加热回流下搅拌几小时。

替代地，醇可以在高沸点惰性溶剂如萘烷或乙苯的存在下与稍过

量的甲醇钾、乙醇钾或叔丁醇钾混合；将低沸点醇，在此情况下为甲醇、乙醇或叔丁醇蒸出，用环己烷稀释残余物并过滤除去过量难溶的醇盐。

5 使用不属于本发明的方法，通过加入极性共溶剂，特别是醚例如四氢呋喃(THF)也可以获得乙烯基芳香单元和二烯单元在共聚物中的无规分布，但是由于加入了极性共溶剂，二烯的 1,2-对 1,4-键合的比例显著增加。这改变了包含组分 C) 的成形制品的特性谱，这在其某些应用中可能是一个不利的效果。

10 相反，加入钾化合物替代极性共溶剂对这一比例的改变则很小或完全不改变，对本发明的包含组分 C) 的成形制品的某些机械性能起有利的作用。

当 Li/K 比例大于 25-1，优选为 9-11% 时，在组分 C) 中二烯的 1,2-键合占 1,2-和 1,4-键合的总和的比例，增加一般小于 2% 并且通常占上述总和的 8-15%。

15 为了获得单体单元的严格无规分布，一般必须将如上述的烷基锂化合物与钾化合物联用。

对于在环己烷中的丁基锂引发聚合这一严格无规情况，锂对钾的摩尔比为 10:1-40:1。如果要求沿该无规嵌段的组成变化过程朝有利于苯乙烯的增加而不利于丁二烯变化，则应选择 Li/K 比例大于 40:1；若希望朝不利于苯乙烯而有利于丁二烯的增长方向，则应选择此比例小于 10:1。

25 将钠盐加入到反应混合物中的时刻选择可以有所不同，但以下操作程序是优选的：将至少部分聚合溶剂和至少部分形成第一嵌段的单体加入到反应容器中。不建议在此时加入钾化合物，因为痕量的质子杂质会将其至少部分地水解为 KOH 和醇，因而钾离子会不可逆转地失去对聚合反应的活性。

因此优选首先混合烷基锂化合物，随后混入钾化合物。

建议在无规嵌段的聚合就要开始之时再加入钾化合物。

聚合可在 0-130°C，优选 30-100°C 进行。

30 根据本发明，组分 C) 中由二烯和乙烯基芳香序列构成的软相的体积比例为 60-99 体积%，优选为 70-90 体积% 且特别优选为 80-90 体积%。由乙烯基芳族单体制成的嵌段 A 形成硬相，其体积比相应地

为 1-40 体积%，优选 10-30 体积% 且特别优选 10-20 体积%。

应该指出，由于圆整误差，在上述乙烯基芳香化合物和二烯的数量比值、上述相体积的阈值及由根据本发明的玻璃化转变温度范围反映出的组成之间不存在精确的一致性。当这三者之间的确表现出一致时，也属巧合。

两相的体积比可以通过相衬电子显微镜或固态 NMR 谱测定。乙烯基芳香嵌段的比例可以通过聚二烯部分的钡降解之后，再进行沉淀并称重来测定。如果总是允许聚合进行完全，则任何聚合物的预计相比比例都可以由所使用的单体量来计算。

对于苯乙烯-丁二烯组合而言，由 B/A 嵌段形成的软相的体积百分比与软相中二烯的比例的商为 25-70 重量%。

组分 C) 的软相（嵌段 B 和 B/A）通常具有 -50 至 +25°C，优选 -50 至 +5°C 的玻璃化转变温度。硬相（嵌段 A）的玻璃化转变温度优选高于 +50°C。

嵌段 A 的摩尔质量例如 1000-200,000，优选 3000-80,000 [g/mol]。在一个分子中的诸嵌段 A 可以具有不同的摩尔质量。

嵌段 B/A 的摩尔质量通常为 2000-250,000，优选 5000-150,000 [g/mol]。与嵌段 A 类似，在一个分子中的诸嵌段 B/A 也可以具有不同的摩尔质量。

偶合中心 X 或 Y 是通过激活状态的阴离子链端与一个至少双官能团的偶合剂反应而形成的。这类化合物的实例见 US-A 3 985 830, 3 280 084, 3 637 554 和 4 091 053。优选使用例如环氧化的甘油酯，如环氧化亚麻子油或大豆油；二乙烯基苯也是适宜的。二氯二烷基硅烷，二醛如对苯二醛，和酯如乙基的甲酸酯、乙酸酯或苯甲酸酯是特别适于二聚反应的。

无规嵌段 B/A 本身可再细分为嵌段 B1/A1-B2/A2-B3/A3-…。无规嵌段优选包括 2-15 个无规分布的次级嵌段，特别优选 3-10 个次级嵌段。

聚合以多步进行，而在单官能团引发的情况下例如从制备硬嵌段 A 开始。将一部分单体预先加入到反应器中并通过加入引发剂开始聚合。为了获得规定的链结构，尽管不是必须的但建议在加入第二单体之前将反应进行至高转化率（大于 99%）。

第二单体的加入方式取决于所选择的嵌段结构。例如在单官能引发的情况下，首先将乙烯基芳香化合物预先加入或直接计量加入。一般随后加入钾化合物在非极性溶剂如环己烷中的溶液。嵌段 B/A 的无规结构和组成取决于二烯对乙烯基芳香化合物的数量比、钾化合物的浓度和化学结构及温度。

根据本发明，二烯以占包括乙烯基芳香化合物在内的总重量的 25 - 70 重量% 的比例存在。随后通过加入乙烯基芳香化合物可接枝上嵌段 A。或者，也可以通过偶联反应将所要求的聚合物嵌段彼此连接在一起。在双官能引发的情况下，首先构造嵌段 B/A，随后构造嵌段 A。

反应以本身已知的方式通过加入极性化合物如水，或醇如乙醇或异丙醇而终止。

在第一步通过已经描述的阴离子聚合制备了嵌段共聚物后，在第二步，对仍存在于聚合物中及源于二烯的链烯双键进行氢化。

氢化以本身已知的方式，优选在均相中，使用氢和可溶的选择性氢化催化剂，如乙酰丙酮镍(II)和三异丁基铝的混合物，在惰性溶剂如己烷中进行。氢化优选在 20 - 200°C，特别优选在 100 - 170°C 进行，并且建议采用 6 - 30 巴，优选 10 - 20 巴绝对压强的氢压。

不必将全部非芳香双键氢化；至少 80%，优选至少 95% 的氢化度就足够了。

可通过使用下列实施方案举例说明氢化反应：

氢化催化剂通常以以下的溶液形式单独制备：室温下将浓度为 20% 的三异丁基铝的己烷溶液加入到浓度为 1% 的乙酰丙酮镍的甲苯溶液中，乙酰丙酮镍与三异丁基铝的重量比为约 1: 4。经一段弱放热反应后，将上述新鲜的催化剂溶液加入到聚合物溶液中并在反应器中加入氢气。每 kg 聚合物中加 1.5 g 乙酰丙酮镍一般就足够了；而在特别惰性的条件下，通常 0.15 g 就足够了。氢化速率取决于氢气压力和反应温度以及催化剂浓度。优选的至少 95% 的氢化度通常是在短至 30 - 120 分钟于 180 - 200°C、15 巴氢气分压下获得的。

但是高于 170°C 的氢化温度可引起不希望的部分苯基基团的氢化，由于这个原因，特别优选不在高于 170°C 氢化。

在约 120°C，氢化一般需历时 8 - 16 h。

良好的氢气混合对最优的时空产率是有利的。优选使用可产生彻

底垂直混合的有效搅拌器。气体分散搅拌器是特别适宜的。

氢化后,可通过例如使用过氧化氢物/乙酸混合物将导致聚合物溶液变黑的胶状分散的镍氧化,从而除去颜色。

当然氢化也可以使用其它均相和多相氢化催化剂来进行,就这方面而言要特别提到在固化床催化剂上的氢化。这一氢化实施方案避免了催化剂残余物对聚合物 C) 的污染,这使得模塑组合物特别耐气候老化。而且以这种方法制备的组分 C) 是完全无色的;视其应用,这在由模塑组合物生产的薄膜中会是有利的。

以常规方法进行后处理以得到要求的氢化聚合物 C), 其分子量(重均) 优选为 50,000 - 300,000, 特别为 70,000 - 180,000。一般首先除去溶剂,然后将聚合物挤塑并造粒。

这样氢化的软相(嵌段 B/A) 基本由乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物组成,其中乙烯/丁烯的比例取决于 1,4-对 1,2-键合的比例。具有小丁烯/乙烯比例的聚合物,如使用钾盐形成者,由于聚乙烯序列(较多)而具有结晶部分。它们比某些通过加入极性共溶剂如 THF 制备的且因此具有高丁烯/乙烯比的相同嵌段结构的聚合物更坚硬。

除了组分 A)、B) 和 C) 外,热塑性模塑组合物还可包括添加剂,例如润滑剂和脱膜剂、颜料、染料、阻燃剂、抗氧剂、光稳定剂、纤维或粉末形式的填料和增强剂及抗静电剂,用量为这些试剂的常规用量。特别当由新型模塑组合物生产薄膜时,要加入例如占组分 A)、B) 和 C) 总量的 0.5 - 10 重量%的增塑剂,如平均分子量为 2000 - 8000 的 30 - 70 重量%环氧乙烷和 70 - 30 重量% 1,2-环氧丙烷的共聚物。

新型模塑组合物的制备可通过本身已知的共混方法进行,例如通过在挤塑机、班伯里混炼机、配混机、辊炼机或压延机中熔融,但是组分也可不经熔融而进行“冷”混合,在这种情况下包含粉末或颗粒的混合物直至被进一步加工时才被熔融和均匀化。

可从模塑组合物生产各种类型的成形制品,特别是薄膜。薄膜可通过挤塑、辊炼、压延和其它本领域技术人员已知的方法生产。借助这些方法通过加热和/或摩擦,或者其自身或者在加入增塑剂或其它添加剂的条件下,将新型模塑组合物成形得到可进一步加工的薄膜。这类薄膜向最终产品的转化通过例如热成形实现。

此种薄膜具有各种用途,特别是在汽车行业用于车内装饰设计,

在装饰应用方面，在生产箱包时作为皮革替代品，及在家具行业作为家具表面层压层的面料。

- 5 该新型热塑性模塑组合物不包含卤素。它们尤其不含可通过蒸发或渗出而逸出的成分，并且在进一步加工期间它们实际上不显示不希望的降解变化，例如变色。而且，它们具有良好的机械性能。特别是，由新型模塑组合物生产的薄膜具有良好的热成形性（高的断裂伸长率和抗撕裂值）和舒适的“触摸柔软”感。

实施例

制备和/或使用了下列组分（百分比为重量百分比）：

- 10 组分 A)：

包含交联的聚丙烯酸正丁酯（核）和苯乙烯-丙烯腈共聚物（壳）的颗粒状接枝共聚物

- 15 将 98 g 丙烯酸正丁酯和 2 g 丙烯酸二氢二环戊二烯基酯的混合物及单独的 1 g C_{12} - C_{18} -石蜡磺酸钠在 50 g 水中的溶液在 60°C，4 小时的时间内，加入到 3 g 聚丙烯酸丁酯种子胶乳、100 g 水和 0.2 g 过硫酸钾的混合物中，其后再继续聚合 3 小时。获得的胶乳的平均颗粒直径 d_{50} 为 430 nm，具有很窄的粒度分布（ $Q = 0.1$ ）。

- 20 将 150 g 该胶乳与 60 g 水、0.03 g 过硫酸钾和 0.05 g 月桂酰过氧化物混合，其后，在 65°C、3 小时的时间内，接枝上 20 g 苯乙烯，并随后在另外 4 小时内将 15 g 苯乙烯和 5 g 丙烯腈的混合物接枝到胶乳颗粒上。然后在 95°C 用氯化钙溶液将聚合物沉淀，分离、水洗并在温热的空气流下干燥。聚合物的接枝度为 35% 且颗粒的平均直径 d_{50} 为 510 nm。

接枝共聚物具有下列组成（圆整后数值）：

- 25 60 重量% 的交联聚丙烯酸丁酯的接枝核，
20 重量% 的苯乙烯聚合物的内层枝和
20 重量% 的重量比 S/AN 为 3: 1 的苯乙烯-丙烯腈共聚物的外层枝。

- 30 起始时使用的种子聚合物是用 EP-B 6503 的方法（12 栏 55 行至 13 栏 22 行）通过在含水乳液中丙烯酸正丁酯和丙烯酸三环癸烯基（tricyclodecenyl）酯的聚合而制备的，且具有 40% 的固含量。

在描述组分 A) 中所提到的平均粒度为粒度的重均值。

平均直径对应 d_{50} 值，据此全部颗粒的 50 重量% 具有小于，而 50 重量% 具有大于对应于 d_{50} 值的直径。为了表现粒度分布宽度的特征，除 d_{50} 值外还要经常用到 d_{10} 和 d_{90} 值。全部颗粒的 10 重量% 小于，而 90 重量% 大于 d_{10} 直径。类似地，全部颗粒的 90 重量% 具有小于，而 10 重量% 具有大于对应于 d_{90} 值的直径。商 $Q = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ 是粒度分布宽度的量度。Q 越小，分布越窄。

组分 B):

苯乙烯和丙烯腈的共聚物

65 重量% 苯乙烯和 35 重量% 丙烯腈的共聚物是通过连续的溶液聚合方法制备的，该方法如 *Kunststoff-Handbuch*, R. Vieweg 和 G. Daumiller 编，第 V 卷“聚苯乙烯”，Carl-Hanser-Verlag Munich 1969, 122 - 124 页所述。粘度值 VN (根据 DIN 53 726 按 25°C, 0.5 重量% 在二甲基甲酰胺中的溶液测定) 为 80 ml/g.

组分 C) (根据本发明):

弹性体嵌段共聚物

将 50L 装有十字桨式搅拌器的可加热并可冷却的不锈钢高压釜用氮气冲洗并用仲丁基锂和 1,1-二苯基乙烯 (摩尔比 1: 1) 的环己烷溶液烫洗，随后干燥以作好准备。

在高压釜中加入 22.8L 环己烷；然后加入 87.3 mmol 仲丁基锂，随后加入第一步所需的单体并最后加入浓度为 10 重量% 的 4.37 mmol 四氢里哪醇钾的环己烷溶液。Li : K 的摩尔比为 20: 1。表 1 显示了聚合的各个步骤。

在每一步中，单体的加料时间小于聚合的持续时间。通过加热和/或冷却反应器夹套设置所规定的起始和/或最终温度。

表 1

步骤	1	2	3	4	5
丁二烯加料 [g]	-	1172	1172	1172	-
苯乙烯加料 [g]	1048	1477	1477	1477	1048
T _{起始} [°C]	40	52	55	54	70
T _{终点} [°C]	70	75	76	75	72
聚合持续时间 [min]	30	13	13	17	40

在反应终点（单体被消耗完），通过用乙醇滴定直至混合物无色来终止聚合，然后用 1.5 倍过量的甲酸酸化该混合物。随后加入 34 g 2-(1,1-二甲基乙基)-6-[[3-(1,1-二甲基乙基)-2-羟基-5-甲基苯基]甲基]-4-甲基苯基醇丙烯酸酯 (Irganox 3052, Ciba-Geigy) 和 82 g 亚磷酸酯三(壬基苯基)。

由 FTIR（傅立叶转换红外）光谱测定的 1,2-键合的二烯占 1,2-和 1,4-键合总和的比例为 10.4%。

氢化催化剂是通过在室温将 50 ml 浓度为 20 重量%的三异丁基铝的己烷溶液加入到 250 ml 浓度为 1.136 重量%的乙酰丙酮镍的甲苯溶液（乙酰丙酮镍：三异丁基铝的质量比约为 1:4）中而制备的。当弱放热反应结束时，将该新鲜的催化剂溶液加入到 13.3 kg 浓度为 15 重量%的所得聚合物中，将混合物暴露在 120°C、15 巴氢气压力下 16 小时。通过威杰斯法滴定氢化样品，与未氢化样品对比，测定出氢化度为 98%。

氢化后，在 70°C 将 12 ml 过氧化氢、2.5 ml 甲酸和 50 ml 水的混合物加入到此黑色溶液中，于是反应器的内含物立即变为无色。

按常规进行反应混合物的后处理以得到氢化的聚合物；在排气式挤出机中于 200°C 除去溶剂是有利的。所得产物为颗粒形式。

所得聚合物 C) 具有



结构，其中软相 B/A 可再细分为 3 种嵌段如



项 A 和 B/A 用来表示已经定义的聚合物嵌段。嵌段 A 为均聚苯乙烯嵌段，嵌段 B/A 为包含无规聚合的苯乙烯和氢化的丁二烯单元的嵌

段。在软相 B/A 中丁烯单元的比例为 20 重量%，苯乙烯单元的比例为 80 重量%。

在整个聚合物 C) 中苯乙烯的比例约为 65 重量%。

在聚合物 C) 中，两个硬相 A 的比例均各为约 10.4 重量%，软相 B/A 的比例相应地为约 79.2 重量%。

所获得的聚合物 C) 的摩尔质量（单位：g/mol）如下：数均 $M_n = 131,000$ ，粘均（最大峰） $M_p = 150,000$ ，重均 $M_w = 166,000$ （所有的摩尔质量都是通过凝胶渗透色谱以聚苯乙烯为标准测定的）。

氢化前软相（嵌段 B/A）的玻璃化转变温度 T_g 为 $-45 - 0^\circ\text{C}$ ，而硬相（嵌段 A）的 T_g 为 $50 - 90^\circ\text{C}$ ，氢化后软相的 T_g 为 $-17 - +7^\circ\text{C}$ ，而硬相的值不变。

为测定组分 C) 的机械性能，由粒料压制成 2 cm 厚的片材（ 200°C ，3 分钟），由该片材冲制成标准试验样品。

表 2 显示了试验及结果。

表 2

试验	DIN 标准	组分 C)	
		氢化前	氢化后
屈服应力 $[\text{N}/\text{mm}^2]$	43504	1.5	5.0
断裂应力 $[\text{N}/\text{mm}^2]$	43504	21.4	31.0
断裂伸长率 $[\%]$	43504	801	352
在 200%/400%/600% 伸长率的应力 $[\text{N}/\text{mm}^2]$	43504	2.9/6.4/11.4	17.5/-/-

此表显示氢化后强度增加了，这由增高的屈服应力和断裂应力值可见。

组分 C*)（用于对比）：

氢化的苯乙烯-丁二烯共聚物

首先在 0°C 将 520 g 苯乙烯、480 g 丁二烯和 20 ml 四氢呋喃在 4L 环己烷中的溶液缓慢与仲丁基锂混合以使质子杂质失活。聚合开始（由温度升高 0.2°C 可判断）后，立即加入 0.8 g 仲丁基锂。通过蒸发冷却撤出聚合放出的热，调节冷却速率以使温度在 30 分钟内升至 120°C 。将该温度再保持 10 分钟，其后加入 1 g 乙醇以终止聚合。

为了氢化，将 1.5 g 乙酰丙酮镍(II)在 30 ml 甲苯中的悬浮液和 34 ml 浓度为 20 重量%的三异丁基铝的己烷溶液加入到所得的聚合物溶液中，然后将该混合物于 80-110°C 暴露在 15 巴氢气压力下达 60 分钟。

- 5 按常规对反应混合物进行后处理得到氢化的聚合物；在直接脱气装置中除去溶剂是有利的。

所得聚合物包括这样的嵌段，其开始端为富含丁二烯（贫苯乙烯）段而末端为富含苯乙烯（贫丁二烯）段，即存在渐变序列，并且在第一段嵌段的富含苯乙烯的这一端连接着均聚苯乙烯嵌段。

- 10 所得聚合物（市售产品为 Glissoviscal® SG (BASF)）中苯乙烯的含量占聚合物总重量的 52 重量%。聚合物中均聚苯乙烯末端嵌段的比例为 13 重量%。由凝胶渗透色谱测定的以所述方法制备的产物的平均摩尔质量为 80,000。

新型组合物及其性能

- 15 由组分 A)、B)和 C)或 C*)制备混合物并于 200°C 在辊炼机中将其转变为 1 mm 厚的薄膜。

测定薄膜的下列性能：

- 拉伸强度：拉伸试验是根据 DIN 53 504 在从薄膜冲压出的 S 2 拉伸样品上进行的。

- 20 - 断裂伸长率：根据 DIN 53 504 的拉伸试验测定在施用断裂应力时刻的伸长并将其表示为 S 2 拉伸样品原尺寸的%。

- 撕裂强度：Graves 撕裂试验 (DIN 53 515) 是在冲制的带 V-形缺口的样条上进行的。

- 25 - 肖氏硬度：根据 DIN 43 505，肖氏硬度是使用试验装置 D 和 A 测定的。

- 热挠曲温度：根据 DIN 53 460，使用测量方法 A 测定出的维卡数。

所生产的薄膜的配方和试验结果示于表 3 中。

表 3

试验编号	1V*)	2	3
配方 [重量%]			
A	80	80	70
B	10	10	15
C	—	10	15
C*	10	—	—
性能			
拉伸强度 [N/mm ²]	14	17	20
断裂伸长率 [%]	140	170	176
肖氏硬度 A	93	87	88
肖氏硬度 D	47	44	47
撕裂强度 [N/mm ²]	46	51	52
热挠曲温度: 维卡 A 50 [°C]	89	86	90

*)用于对比

5 由包含替代本发明的聚合物 C) 的氢化聚合物 C*) (带有贫苯乙烯向富苯乙烯渐变的与均聚苯乙烯嵌段相连的含丁二烯的嵌段) 的模塑组合物生产的薄膜, 具有相当低的断裂伸长率和相当低的撕裂强度(试验 1V)。而且, 这些薄膜更坚硬。

10 相反, 包含本发明的聚合物 C) (聚苯乙烯嵌段-3 种由苯乙烯和氢化的丁二烯构成的无规聚合物嵌段-聚苯乙烯嵌段) 的薄膜兼具了良好的拉伸强度、高断裂伸长率、良好的撕裂强度、低硬度和高热挠曲温度(试验 2 和 3)。