



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101072804 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 16

(21) 申请号 200580041850. 5

C08F 255/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 12. 06

C08F 255/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

MI2004A002401 2004. 12. 16 IT

(56) 对比文件

WO 2004072172 A2, 2004. 08. 26, 全文.

WO 0077078 A1, 2000. 12. 21, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2007. 06. 06

CN 1311804 A, 2001. 09. 05, 全文.

EP 0735064 A1, 1996. 10. 02, 全文.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2005/013081 2005. 12. 06

US 6255402 B1, 2001. 07. 03, 全文.

US 6262179 B1, 2001. 07. 17, 全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02006/063719 EN 2006. 06. 22

审查员 张倩

(73) 专利权人 波利玛利欧洲股份公司

地址 意大利布林迪西

(72) 发明人 L·基耶齐 L·蒙蒂 A·隆哥

(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 11038

代理人 龙传红

(51) Int. Cl.

C08F 279/02 (2006. 01)

C08F 255/04 (2006. 01)

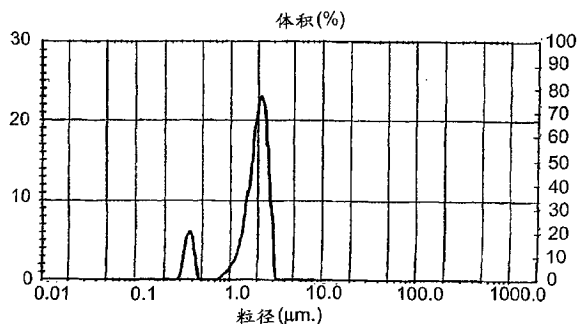
权利要求书2页 说明书11页 附图6页

(54) 发明名称

接枝在弹性体上的高抗冲乙烯基芳族(共)聚合物的制备方法

(57) 摘要

接枝在弹性体上的乙烯基芳族(共)聚合物的制备方法,所述共聚物包含由乙烯基芳族聚合物或共聚物和弹性相构成的刚性基体,所述弹性相以具有严格双峰分布的颗粒形式分散在所述基体中,该方法包括:通过含稳定的自由基引发剂的催化体系将第一弹性部分官能化,随后也在第二未官能化的弹性部分存在下将所获得的混合物聚合。



1. 接枝在弹性体上的高抗冲乙烯基芳族聚合物的制备方法,所述聚合物包含由乙烯基芳族聚合物构成的刚性基体和以具有严格双峰直径分布的颗粒形式分散在所述基体中的弹性相,其中术语“严格双峰分布”旨在表示随机分散入刚性聚合物基体中的一组弹性体颗粒,其中所述颗粒可细分成体积平均尺寸为 $0.15-0.50\ \mu\text{m}$ 的第一类颗粒,即主峰,和体积平均尺寸为 $1-8\ \mu\text{m}$ 的第二类颗粒,即副峰,并且完全不存在具有所述两类颗粒之间的中间尺寸的颗粒,该方法包括:

a) 将所述弹性体的第一部分 X_1 溶于由乙烯基芳族单体 / 聚合溶剂按 60/40-100/0 的重量比混合物构成的液相,其中弹性体 / 乙烯基芳族单体的比例高于或等于 8/92;

b) 向该溶液中添加由自由基引发剂 G 和稳定的自由基引发剂形成的官能化 / 聚合催化体系,所述自由基引发剂 G 具有 F 官能度并且能够从所述弹性体的聚合链上提取质子,所述稳定的自由基引发剂包括基团 $=\text{N}-\text{O}'$ 和基团 $=\text{N}-\text{O}-\text{R}'$ (I),其中 (I)/G·F 的摩尔比为 1-3, F 等于每个通过分解产生两个自由基的引发剂分子中官能团的数目, R' 是 C_1-C_6 烷基或 C_7-C_{20} 芳烷基,它们非必要含有醚原子;

c) 在 $80-110^\circ\text{C}$ 的温度下将在阶段 b) 中获得的混合物加热同时搅拌一段足以达到所述弹性体完全官能化的时间;

d) 将所述弹性体的第二部分 X_2 , 和非必要的溶剂和 / 或乙烯基芳族单体供给所述混合物,该混合物包含在溶液中的官能化的弹性体,将所得的混合物均化并在高于或等于 120°C 的温度下使其聚合;

e) 在聚合结束时回收所获得的乙烯基芳族聚合物;和

f) 当在溶剂中聚合时,在将非必要的极性单体分离之后,非必要地将来自回收阶段的溶剂 / 单体混合物在阶段 a) 再循环。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述聚合物为共聚物。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中所述烷基为异烷基。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中所述 f) 中的非必要的极性单体为极性共聚单体。

5. 根据权利要求 1 的方法,其中在步骤 d) 中在 $120-200^\circ\text{C}$ 的温度下进行所述聚合。

6. 根据权利要求 1 的方法,其中弹性体的官能化在溶剂中进行。

7. 根据权利要求 1 或 6 的方法,其中在聚合过程中使用相同的溶剂并且在低于 110°C 的温度下进行官能化。

8. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其中官能化的弹性体 X_1 与非官能化的弹性体 X_2 的混合在溶剂中进行。

9. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其中在聚合过程中使用相同的溶剂。

10. 根据权利要求 8 的方法,其中在聚合过程中使用相同的溶剂。

11. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其中弹性体的第一部分 X_1 和第二部分 X_2 之间的重量比为 99/1-40/60。

12. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其中所述弹性体是数均分子量 (M_n) 为 50,000-350,000,重均分子量 (M_w) 为 100,000-500,000 的聚丁二烯均聚物。

13. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其中所述弹性体选自 EPR 橡胶或 EPDM 橡胶。

14. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其中相对于总的弹性体,以 0.1-2.5wt% 的量添加所述聚合催化体系。

15. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其中能够从所述弹性体聚合链上提取质子的自由基引发剂选自偶氮衍生物和过氧化物。

16. 根据权利要求 15 的方法,其中能够从所述弹性体聚合链上提取质子的自由基引发剂选自过酸酯和过酸盐。

17. 根据权利要求 15 的方法,其中所述过氧化物选自氢过氧化物。

18. 根据权利要求 16 的方法,其中所述过酸盐选自过碳酸盐。

19. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其中所述稳定的自由基引发剂选自通式 (III) 的那些:



其中基团 R_1 、 R_2 、 R_5 和 R_6 ,彼此相同或不同,是含 1-20 个碳原子的取代或未取代的线形或支化烷基,或烷基芳族基,其中烷基含 1-4 个碳原子,而基团 R_3 和 R_4 ,彼此相同或不同,与 R_1 、 R_2 、 R_5 和 R_6 相同,或者 R_3 -CNC- R_4 是环状结构的组成部分,所述环状结构非必要与芳环或含 3-20 个碳原子的饱和环融合在一起,其中该环状结构的至少一个氢原子可以被羟基取代。

20. 根据权利要求 19 的方法,其中所述稳定的自由基引发剂选自 2,2,5,5-四甲基-1-吡咯烷氧基和 4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基。

接枝在弹性体上的高抗冲乙烯基芳族（共）聚合物的制备 方法

[0001] 本发明涉及接枝在弹性体上的高抗冲乙烯基芳族（共）聚合物的制备方法

[0002] 更详细地，本发明涉及包含刚性基体的组合物的制备方法，所述刚性基体由乙烯基芳族聚合物或共聚物和以具有严格双峰分布的颗粒形式分散在所述基体中的弹性或橡胶相构成。

[0003] 甚至更详细地，本发明涉及高抗冲聚苯乙烯（HIPS）的制备方法，该高抗冲聚苯乙烯包含以具有严格双峰分布的颗粒形式分散在基体中的弹性相。

[0004] 说明书和权利要求书中使用的术语“严格双峰分布”旨在表示随机分散入刚性聚合物基体中的一组弹性体颗粒，其中所述颗粒可细分成体积平均尺寸为 0.15–0.50 μm 的第一类颗粒（主峰）和体积平均尺寸为 1–8 μm 的第二类颗粒（副峰），并且完全不存在具有所述两类颗粒之间的中间尺寸的颗粒。当想要考虑每个颗粒对分散相（凝胶相）的分数体积的影响时，颗粒的体积平均直径 (D_v) 或 $[D(4,3)]$ 是通常使用的合适直径。它相当于下述统计矩之间的比例（分别是颗粒直径的统计分布中的 4 次幂 $[\sum N_i(D_i)^4]$ 和 3 次幂 $[\sum N_i(D_i)^3]$ 的统计矩），并且它用以下通式进行表示：

$$[0005] \quad D_v = D(4,3) = \frac{\sum N_i(D_i)^4}{\sum N_i(D_i)^3}$$

[0006] 其中 N_i 和 D_i 表示具有 D_i 直径的颗粒的数目 N_i (R. D. Cadle “Particle Size Analysis” New York (1965) 第 27–50 页) 并且它可以容易地以实验方式进行测定：

[0007] - 通过对聚合物（例如 HIPS）的薄层进行电子显微测定（T. E. M.），用四氧化钨作为对照手段，接着取得颗粒的表观直径，对它们进行分析（elaboration），并对薄层的厚度进行立体逻辑校正；

[0008] - 在 280°C 下将呈颗粒的样品在氮气中再加热一段足以将橡胶颗粒广泛地网状化（reticulate）的时间，使溶胀现象最小化同时悬浮在甲乙酮中之后，采用甲乙酮作为悬浮液的介质，通过对该样品进行激光粒度测定（L. G.）。

[0009] 为了更容易地使用该方法，在本发明的方法目的中，为颗粒的尺寸和试验测量值限定的间隔涉及激光粒度测定（L. G.）方法，这考虑到：

$$[0010] \quad D(4,3) [T. E. M.] = k \cdot D(4,3) [L. G.] + h$$

[0011] 其中 k 和 h 是可以通过采用若干样品校准得到的参数，并且在目前的情况下，针对 MALVERN 公司的仪器 MS MASTERSIZER MICROPLUS 分别具有 0.76 和 0 的值。

[0012] 众所周知，用橡胶增强的乙烯基芳族聚合物，尤其是高抗冲聚苯乙烯的化学物理特性和机械性能取决于许多因素，其中包括接枝在聚合物基体上的网状橡胶颗粒的尺寸。

[0013] 同样已知的是，尤其是对 HIPS 而言，对于给定的橡胶浓度，某些性能，如耐冲击性和表面光泽，受到平均尺寸和橡胶颗粒直径分布两种相反的方式的影响。准确地说，“大”颗粒提高材料的耐冲击性但损害光泽，而“小”颗粒降低其韧性，但是使材料非常有光泽。

[0014] 在文献中已经提出了各种方法来获得具有良好表面光泽同时具有良好耐冲击性的橡胶增强的乙烯基芳族（共）聚合物，例如橡胶增强的聚苯乙烯。例如，所述方法中的一种要求向已存在大量“小”颗粒的聚合物基体中添加有限量的“大”颗粒。所获得的产物通

常定义为具有橡胶颗粒尺寸按双峰分布的高抗冲乙烯基芳族聚合物。

[0015] 在HIPS的情况下,所述结合获得了抗冲击性和优异的表面光泽协同增效的产物。

[0016] 例如,美国专利 4, 153, 645 描述了具有改进的性能平衡的HIPS,其通过机械地混合(熔融共混)50-85wt%含细橡胶颗粒(平均直径为大约0.2-0.9 μm)的高抗冲聚苯乙烯与15-50wt%含较大橡胶颗粒(平均直径为大约2-5 μm)的高抗冲聚苯乙烯而获得。根据所述专利,通过共混该两种HIPS最终获得的产物显示具有比按照混合规则所预期的耐冲击或抗弯曲值更大的耐冲击或抗弯曲值,而没有显示其它物理性能的任何劣化。

[0017] 使用同样类型的方法(熔融共混),美国专利 4, 493, 922 描述了具有双峰形态的HIPS,其由60-95wt%直径为0.2-0.6 μm 的“囊状”颗粒和40-5wt%具有“小室”和/或“盘管”形态且直径为2-8 μm 的颗粒构成。

[0018] 美国专利 4, 221, 883、4, 334, 039、4, 254, 236 ;EP(D)M15, 752 和 96, 447 和国际专利申请 W098/52985 和 W0/09080 描述了所谓的“分开进料聚合”方法以制备具有双峰形态的HIPS,该方法允许改进抗冲击-光泽平衡。根据所述类型的方法,主峰类型的小颗粒是在三分之二预聚合反应器中通过进料低粘度聚丁二烯橡胶在苯乙烯中的溶液或具有合适组成的嵌段共聚物在苯乙烯中的溶液而制备的。在反应器的剩余三分之一中,加入高粘度聚丁二烯橡胶在苯乙烯中的第二溶液。当与预先形成的预聚物接触时,所述高粘度聚丁二烯经历快速的转相,形成几乎不接枝的大颗粒,并它们尺寸不易调节。

[0019] 在美国专利 5, 240, 993 中,描述了制备高抗冲乙烯基芳族聚合物的制备方法(“平行聚合”),其特征在于橡胶相的双峰分布,根据该方法,使用两个并联塞流反应器的连续物料方法。在两个反应器中的一个中,制备含具有小颗粒的橡胶相的第一预聚物,而在另一个反应器中,制备含具有大颗粒的橡胶相的第二预聚物。在两个反应器的出口处,将聚物流混合,聚合在第三反应器中完成,该第三反应器也是塞流类型的,称作终点反应器。

[0020] 国际专利申请 W097/39040 描述了所述“平行聚合”方法的简化版本,根据该方法,在预聚合反应器的第一半中制备大颗粒,在保证良好接枝效率和精确尺寸控制的条件下,将高粘度橡胶在乙烯基芳族单体中的合适溶液进料。在所述反应器的第二半中,按合适的比例将大颗粒预聚物与第二细颗粒预聚物混合,所述第二细颗粒预聚物是预先在与第一反应器串联布置的反应器中制备的。

[0021] 上述方法的缺点主要是需要以下的那些:

[0022] - 在“熔融共混”的情况下,配混阶段的应用导致生产成本的提高或者制备难以按原样投入市场的HIPS组分;

[0023] - 在“平行聚合”或“分开进料聚合”的情况下,具有复杂得多的布局(预聚合反应器并联、橡胶溶液延迟进料、反应器配有分隔隔膜)和配备有与用于生产常规HIPS的具有串联聚合反应器的常规设备相比复杂得多的控制系统的工业设备的开发和建造;

[0024] - 在所有情形下,具有“小”颗粒的橡胶相的制备需要强迫使用苯乙烯-丁二烯共聚物嵌段和/或径向结构(低粘度)的聚丁二烯,已知它们的商业成本较高。

[0025] 除通过将预形成的产物混合而预期制备具有双峰分布的增强用橡胶颗粒的乙烯基芳族共聚物的体系之外,还提出了各种备选的“化学”方法,这些方法允许通过对反应混合物配方进行操作获得所述特殊形态并允许使用用于传统HIPS的常规生产资源。

[0026] 例如,欧洲专利 EP 418, 042 描述了橡胶增强乙烯基芳族聚合物的制备方法,其中

颗粒具有“大体上双峰”分布或更宽的分布并且除主峰类型的小颗粒 (0.1-0.8 μm) 和副峰类型的大颗粒 (2-6 μm) 之外还包括第三类具有中间尺寸 (0.8-2.0 μm) 的颗粒。所述分布是用商品名称为 ASAPRENE 760A 且特征在于分子量双峰分布的中顺式聚丁二烯获得的。

[0027] 类似地, 欧洲专利 EP 731, 016 描述了如何使用由中顺式且低粘度的聚丁二烯和高顺式高粘度的聚丁二烯构成的弹性体相 (溶于苯乙烯) 在常规格局的反应器中制备双峰形态的 HIPS。

[0028] 欧洲专利 726, 280 描述了如何制备双峰形态的 HIPS, 包括向采用常规格局的反应器的 HIPS 聚合中引入特定浓度的稳定的硝酰自由基。类似地, 专利申请 WO 03/033559 描述了假双峰形态的 HIPS, 其通过采用常规的反应器格局的 HIPS 聚合中引入特定浓度的官能化纳米复合材料而获得。所述纳米复合材料的作用是将一部分大橡胶颗粒转变成小橡胶颗粒。

[0029] 然而, 所有上述专利提出的方法都至少具有未提供任何“严格双峰”分布橡胶颗粒的缺点。它们仅提供“大体上双峰”或简单的“宽”分布, 并且也不允许控制“主峰”和“副峰”之间的比例。

[0030] 最后, 在欧洲专利 EP 620, 236 中, 提出了制备“双峰”分布的 HIPS 的方法。根据所述方法, 将少量具有大颗粒的 HIPS 与为制备小颗粒主峰所必须的聚丁二烯橡胶一起溶于苯乙烯或与苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物一起溶于苯乙烯。然后采用常规反应器格局将所制备的溶液聚合。在整个聚合期间, 预形成的 HIPS 的网状化橡胶颗粒不经历逆反转, 而是维持它们的结构和尺寸无变化, 而聚丁二烯橡胶或苯乙烯-丁二烯共聚物产生具有相应的结构和尺寸的细颗粒。所述专利提出的技术解决方案的基本局限是可以与橡胶一起溶于苯乙烯的预形成的 HIPS 的最大百分比 (小于 5%)。

[0031] 此外, 必须指出, 根据现有技术的最常规的方法, 采用传统的反应器格局, 将乙烯基芳族单体和由聚丁二烯和聚苯乙烯-聚丁二烯嵌段橡胶形成的混合物聚合, 相应的高抗冲 (共) 聚合物的结构不是严格双峰的, 甚至将 $\eta[\text{PB}]/\eta[\text{S-B}]$ 的比例从 6 提高到 25 也如此, 其中 η 是 25°C 下以 5% 的浓度在苯乙烯单体溶液中的粘度。

[0032] 申请人现已发现通过包含稳定的自由基引发剂的催化体系以受控方式制备接枝在弹性体上的乙烯基芳族 (共) 聚合物的方法, 该方法允许制备, 其中分散的弹性相的颗粒的直径分布是“严格双峰”的最终产物并且不必取决于所使用的弹性体的类型, 该弹性体也可以是聚丁二烯。此外, 如果在聚合相中使用溶剂, 在脱挥发分或气提阶段之后回收的最终没有反应的产物 (溶剂+单体) 无须按其单一组分分离, 而是可以按原样使用并且再循环, 这至多预期是可能的极性单体的异相 (phase-out), 如果存在, 例如得自丙烯酸或甲基丙烯酸的衍生物, 会促进弹性体的溶解。

[0033] 因此, 本发明的目的是接枝在弹性体上的高抗冲乙烯基芳族 (共) 聚合物的制备方法, 所述共聚物包含刚性基体, 所述刚性基体由乙烯基芳族聚合物或共聚物和以具有严格双峰直径分布的颗粒形式分散在所述基体中的弹性相构成, 该方法包括:

[0034] i) 用由自由基引发剂 (G) 和稳定的自由基引发剂构成的官能化/聚合催化体系将弹性体的第一部分 (X_1) 官能化, 所述自由基引发剂 (G) 具有 F 官能度, 能够从所述弹性体的聚合链上提取质子, 所述稳定的自由基引发剂包含基团 = N-O 和基团 = N-O-R' (I), 其中 (I)/G·F 的摩尔比为 1-3, 优选 1-2, F 等于每个通过分解产生两个自由基的引发剂分子中

官能团的数目, R' 是 C_1-C_6 (异) 烷基或 C_7-C_{20} 芳烷基, 它们可能含有醚原子如 N、O、S。 R' 优选是 2- 苯基乙基或 2- 甲基 -2-cianoproyl。

[0035] ii) 将所述官能化的弹性体与弹性体的第二部分 (X_2) 混合足够的时间以获得均匀组合物;

[0036] iii) 将所述均匀的弹性组合物添加到主要由乙烯基芳族单体 / 聚合溶剂按 60/40-90/10 的重量比混合物组成的液相中, 其中 X_1+X_2 / 乙烯基芳族单体的重量比高于或等于 8/92, 通常是 8/92-22/78;

[0037] iv) 在高于或等于 120°C 的温度下, 可能地, 在一种或多种共聚单体存在下, 将所述乙烯基芳族单体聚合;

[0038] v) 在聚合结束时回收所获得的乙烯基芳族聚合物; 和

[0039] vi) 在将可能的极性单体分离之后, 可能地将来自回收阶段的溶剂 / 单体混合物在阶段 (i) 再循环。

[0040] 弹性体的任何官能化方法可用于本发明的方法目的。通常地, 优选在弹性体的熔融状态中或在溶剂中将它官能化。在第一种情况下, 将弹性体和催化体系装入挤出机, 或类似的 Brabender 型装置, 提高温度并维持在所述条件下一段足以达到将弹性体官能化的时间。在冷却和固结之后, 也可以将官能化的弹性体保存数天然后根据本发明进行加工。

[0041] 在第二种情况下, 将弹性体和催化体系溶于特别投入的溶剂中, 例如在聚合过程中使用的相同溶剂, 并在小于 110°C, 优选 80-110°C 的温度下进行官能化。此后, 将所获得的官能化的溶液转移用于下面的聚合阶段。

[0042] 当与聚合时所用的那些不同时, 溶剂对催化体系的组分是惰性的 并且具有比官能化温度高的沸点温度。

[0043] 在官能化结束时, 将官能化的部分与剩余的非官能化的部分混合。所述混合操作优选在溶剂中进行, 让所述两个部分保持接触一段获得均匀组合物实质上必要的时间。最后, 优选直接地将所获得的均匀组合物供给聚合而不进行中间存储。

[0044] 该部分的混合在溶剂中进行。后者可以是在官能化和 / 或聚合阶段使用的相同溶剂。

[0045] 在相同的聚合溶剂存在下进行官能化和混合的情况下, 有可能根据替代方法实现本发明的方法目的。

[0046] 因此, 本发明的另一个目的是接枝在弹性体上的高抗冲乙烯基芳族 (共) 聚合物的制备方法, 所述共聚物包含刚性基体, 所述刚性基体由乙烯基芳族聚合物或共聚物构成, 和以具有严格双峰直径分布的颗粒形式分散在所述基体中的弹性相, 该方法包括:

[0047] a) 将所述弹性体的第一部分 (X_1) 溶于由乙烯基芳族单体 / 聚合溶剂按 60/40-100/0, 优选 60/40-90/10 的重量比的混合物构成的液相中, 其中弹性体 / 乙烯基芳族单体的比例高于或等于 8/92, 通常是 8/92-22/78;

[0048] b) 向该溶液中添加由自由基引发剂 (G) 和稳定的自由基引发剂构成的官能化 / 聚合催化体系, 所述自由基引发剂 (G) 具有 F 官能度并且能够从所述弹性体的聚合链上提取质子, 所述稳定的自由基引发剂包括基团 = N-O 和基团 = N-O- R' (I), 其中 (I) / G·F 的摩尔比为 1-3, 优选 1-2, F 等于每个通过分解产生两个自由基的引发剂分子中官能团的数目, R' 是 C_1-C_6 (异) 烷基或 C_7-C_{20} 芳烷基, 它们可能含有醚原子如 N、O、S。 R' 优选是 2- 苯基

乙基或 2-甲基-2-氰丙基；

[0049] c) 在 80-110°C 的温度下将在阶段 (b) 中获得的混合物加热同时搅拌足够的时间以达到所述弹性体的官能化；

[0050] d) 将所述弹性体的第二部分 (X_2)，和可能的溶剂和 / 或乙烯基芳族单体和 / 或共聚单体供给所述混合物，该混合物包含在溶液中的官能化的弹性体，将所得的混合物均化并在高于或等于 120°C，优选 120-200°C 的温度下使其聚合；

[0051] e) 在聚合结束时回收所获得的乙烯基芳族聚合物；和

[0052] f) 在将可能的极性共聚单体分离之后，可能地将来自回收阶段的溶剂 / 单体混合物再循环到阶段 (a)。

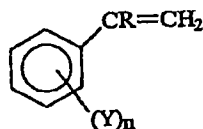
[0053] 根据本发明的方法，有可能制备用具有严格双峰分布的弹性体增强的乙烯基芳族（共）聚合物，其中有可能在弹性体的官能化 / 溶解阶段前后通过简单地控制弹性体的第一部分 X_1 和第二部分 X_2 之间的重量比来控制小和大颗粒之间的比例。 X_1/X_2 的优选的重量比为 99/1-40/60。

[0054] 根据本发明，乙烯基芳族聚合物的制备方法可以在溶剂的存在下按间歇、半间歇或连续方法类型大规模地进行。根据本发明的优选方法是例如在欧洲专利 EP 400, 479 中描述连续方法。

[0055] 或者，本发明的方法目的可以按完全等同的方式采用间歇法在物质 - 悬浮液中使用间歇反应器类型的搅拌式高压釜实现。在此种情况下，在将弹性部分 X_1 和 X_2 溶解和均化之后，将所述物质加热，使其聚合直到转相移发生，随后将其转移入含水高压釜中，其中根据常规方法在“悬浮液中”继续进行聚合。

[0056] 本说明书和权利要求书中使用的术语“乙烯基芳族（共）聚合物”基本上是指由至少一种对应于下面通式 (II) 的单体的（共）聚合获得的（共）聚合物：

[0057]



[0058] 其中 R 是氢或甲基，n 是 0 或 1-5 的整数，Y 是卤素如氯或溴，或含 1-4 个碳原子的烷基或烷氧基。

[0059] 具有上述通式的乙烯基芳族单体的一些实例是：苯乙烯， α -甲基苯乙烯， β -甲基苯乙烯，乙基苯乙烯，丁基苯乙烯，二甲基苯乙烯，一、二、三、四和五氯苯乙烯，溴苯乙烯、甲氧基苯乙烯、乙酰氧基苯乙烯等。优选的乙烯基芳族单体是苯乙烯和 / 或 α -甲基苯乙烯。

[0060] 通式 (I) 的乙烯基芳族单体可以单独地使用或以至多 50wt% 与其它可共聚单体混合起来使用。所述单体的一些实例是：(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸的 C_1 - C_4 烷基酯如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯；(甲基)丙烯酸的酰胺和腈如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈；丁二烯；乙烯；二乙烯基苯；马来酸酐等。优选的可共聚单体是丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯。

[0061] 可作为增强用产物用于乙烯基芳族（共）聚合物的任何弹性体可用于本发明的方法目的。然而，对于经济利益来说，优选的产物是数均分子量 (M_n) 为 50,000-350,000，重

均分子量 (M_w) 为 100,000–500,000 的聚丁二烯均聚物。或者,也可能使用乙基丙烯弹性体 (EPR) 或 EPDM(乙烯 - 丙烯 - 二烯单体)。

[0062] 可用于与聚丁二烯混合的其它弹性体可以 1,3- 链二烯的均聚物和共聚物,其包含 40–100wt% 1,2- 链二烯单体,例如丁二烯、异戊二烯或戊二烯,和 0–60wt% 一种或多种是单烯键不饱和单体的单体,所述单烯键不饱和单体选自苯乙烯、丙烯腈、 α - 甲基苯乙烯、甲基丙烯酸酯和丙烯酸乙基酯。

[0063] 1,3- 链二烯的一些实例是苯乙烯 - 丁二烯嵌段共聚物如 S-B 型的二嵌段线性弹性体,其中 S 表示重均分子量 M_w 为 5,00–80,000 的聚苯乙烯嵌段,而 B 表示重均分子量为 2,000 到 250,000 的聚丁二烯嵌段。在所述弹性体中,相对于共聚物 S-B 的总量,S 嵌段的量为 10–50wt%。优选的产物是苯乙烯 - 丁二烯嵌段共聚物,其苯乙烯含量为 40wt%,在 23°C 下在 5wt% 的苯乙烯溶液中测量的粘度为 35–50CPS。

[0064] 可用于本发明方法目的的弹性体的其它实例是欧洲专利 606,931 中提到那些。与所使用的弹性体无关,相对于弹性体 + 乙烯基芳族单体 + 溶剂的总量,在 5–16% 的最终浓度下使用该弹性体。

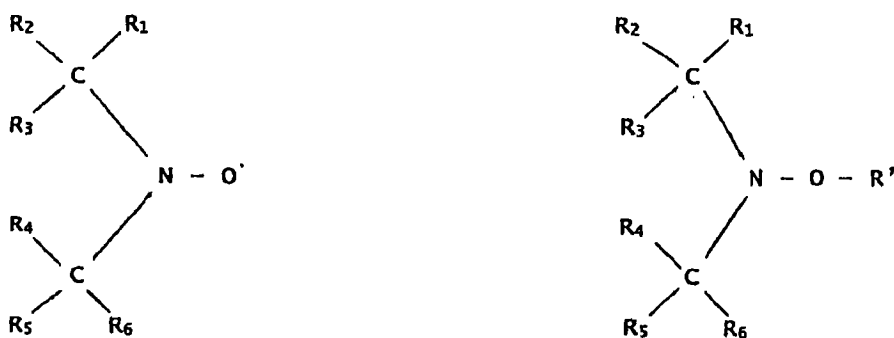
[0065] 上述弹性体可以溶于包含乙烯基芳族单体和聚合溶剂的液相。根据本发明,优选的溶剂是乙基苯,但是也可以使用其它芳族溶剂如甲苯或二甲苯,或脂族溶剂如己烷或环己烷。

[0066] 相对于总的弹性体,以 0.1–2.5wt% 的量使用官能化和聚合催化体系。所述催化体系由自由基引发剂和稳定的自由基引发剂按上面引用的比例构成。令人惊奇地,在如阶段 (c) 所述的弹性体官能化情况下,没有实质上形成聚合物,如果它即使形成也不超过 2wt%,并且没有记录到所述弹性体的网络化。

[0067] 能够从弹性体聚合链上提取质子的自由基引发剂选自偶氮衍生物,如 4,4' - 双(二异丁腈)、4,4' - 双(4-ciano 戊酸)、2,2' - 偶氮双(2-脒基丙烷)二氢氯化物等,或选自过氧化物、氢过氧化物、过碳酸酯、过酸酯和过酸盐,例如过硫酸盐如过硫酸钾或过硫酸铵。总的来说,优选的自由基引发剂是过氧化物,其选自叔丁基异丙基一过氧碳酸酯、叔丁基 2- 乙基 esil 一过氧碳酸酯、过氧化 dicumil、过氧化二叔丁基、1,1- 二(叔丁基过氧)环己烷、1,1- 二(叔丁基过氧)-3,3,5- 三甲基环己烷、叔丁基过氧乙酸酯、过氧化 cumil 叔丁基、叔丁基过氧苯甲酸酯和叔丁基过氧 -2- 乙基己酸酯。

[0068] 以基团 = N-O 和基团 = N-O-R' 为特征的稳定的自由基引发剂选自通式 (III) 的那些:

[0069]



[0070] 其中基团 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 , 彼此相同或不同,是含 1–20 个碳原子的取代或未取代的线

形或支化烷基,或其中烷基含 1-4 个碳原子的烷基芳族基团,而基团 R_3 和 R_4 ,彼此相同或不同,与 R_1 、 R_2 、 R_5 和 R_6 相同,或者 R_3 -CNC- R_4 是环状结构的组成部分,所述环状结构例如含 4 或 5 个碳原子并可能与芳环或含 3-20 个碳原子的饱和环融合在一起,其中该环状结构的至少一个氢原子可以被羟基取代。

[0071] 通式 (III) 的引发剂和它们的制备在美国专利 4,581,429 中进行了描述。

[0072] 可用于本发明方法目的的一些尤其优选的通式 (III) 的引发剂是以商品名称 PROXYL 已知的 2,2,5,5-四甲基-1-吡咯烷氧基,以商品名称 TEMPO 已知的 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基,以商品名称 4OH-TEMPO 已知的 4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基和 1,1,3,3-四乙基异吲哚啉-2-基氧基(TEDIO)。可用于本发明方法目的的相应于通式 (III) 的稳定的引发剂的其它实例在上述美国专利 4,581,429 中进行了描述。

[0073] 聚合在可能的添加剂如链转移剂、抗氧化剂、悬浮剂、稳定剂等存在下进行,这些添加剂是本领域技术人员熟知的。详细信息可以参见 (1)CB. Bucknall. "Toughened Plastics", Applied Science Publishers Ltd. London, (1977), 66-105 页; (2)A. Ech t e, "Rubber Toughened Plastics", Advances in Chemistry Series N° 222, (1989), 15-64 页 (Riew K. C. Ed.); (3)A. E. Platt, "Comprehensive Polymer in Science", Pergamon Press, (1989), 第 6 卷, 437-450 页; (4)J. L. Hanfeld, B. D. Dalke, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" 第 2 版, Wiley Inter-science, (1989), 第 16 卷, 1-71 页。

[0074] 在聚合结束时,除可能的极性共聚物之外,将聚合物与可能的溶剂,和未反应的单体分离,所述未反应的单体可能在没有彼此分离的情况下可以使用的比例存在。

[0075] 为了更好的理解本发明以及将本发明付诸于实践,以下提供一些非限制性的说明性实施例。

[0076] 实施例 1 (对比)

[0077] 在室温下,向配备有温度控制器和锚式搅拌器体系的 60 升间歇式高压釜中引入 2.63kg 乙基苯、5.06kg 苯乙烯单体 (SM) 和 2.17kg 聚丁二烯 INTENE 50 (在 5% 的苯乙烯单体溶液中的粘度 = 150CPS)。使搅拌器的转数达到 80rpm。在 1 小时中将体系温度提高到 80°C 并保持恒定另外 4 小时。此后,添加 28.7g 过氧化苯甲酰 (BPO) 和 20g 4OH-TEMPO。在 3 小时中将温度提高到 105°C 并保持恒定另外 2 小时。将 24.1kg 苯乙烯单体添加到反应混合物中,然后在 30 分钟内将该反应混合物加热到 125°C。将温度保持在该值下 6 小时。此后,将该反应混合物转移到 100 升配备有 Pfau dler 搅拌器的高压釜中,该高压釜含有 31.5kg 软化水 (在 103°C 的温度下)、40.5g ETHAPOL 1000、93g 磺化的 Naphtalen 钠和 33g 氯化钠。在该聚合溶液的转移结束之后,添加 30g 过氧化二叔丁基并将搅拌器的转数提高到 270rpm。在 45 分钟内将混合物的温度提高到 120°C 并保持恒定 1 小时,然后在 30 分钟内提高到 140°C 并保持恒定 2 小时,最后在 45 分钟内将温度提高到 155°C 并保持恒定 3 小时。当经过了 3 小时,在随后的 40 分钟内冷却到 115°C,将水和有机材料的混合物气提 (5 升 / 小时,重新加入 5 升软化水),在 3 小时内将高压釜加热到 145°C。保持所述温度 8 小时,连续每小时气提 5 升水 / 有机材料混合物 (重新加入 5 升软化水)。此后,冷却到 40°C,接着给高压釜出料。过滤所获得的聚合物并在 80°C 下干燥 5 小时。

[0078] 聚合物的激光粒度计分析显示具有 0.77 μ m 的颗粒的单峰弹性相 (图 1)。

[0079] 实施例 2

[0080] 在室温下,向配备有温度控制器和锚式搅拌器体系的 60 升间歇式高压釜中引入 2.63kg 乙基苯、6.06kg 苯乙烯单体和 1.52kg 聚丁二烯 INTENE 50(在 5% 的苯乙烯单体溶液中的粘度 = 150CPS)。使搅拌器的转数达到 80rpm。在 1 小时中将体系温度提高到 80°C 并保持恒定另外 4 小时。此后,添加 20.1g 过氧化苯甲酰 (BPO) 和 14g 40H-TEMPO。在 3 小时中将温度提高到 105°C 并保持恒定另外 2 小时。此后,在一小时内将反应混合物冷却到 40°C 并向该反应混合物中添加 24.1kg 苯乙烯单体和 0.65kg INTENE 50。在 30 分钟内将反应浴温度重新提高到 80°C 并在 80°C 下保持 3 小时。当弹性体的第二部分的溶解结束时,在 30 分钟内将温度提高到 125°C。将温度保持在该值下 5 个半小时。此后,将该反应混合物转移到 100 升配备有 Pfaudler 搅拌器的高压釜中,该高压釜含有 31.5kg 软化水(在 103°C 的温度下)、40.5g ETHAPOL 1000、93g 磺化的 Naphtalen 钠和 33g 氯化钠。在该反应混合物的转移结束之后,添加 30g 过氧化二叔丁基并将搅拌器的转数提高到 270rpm。在 45 分钟内将混合物的温度提高到 120°C 并保持恒定 1 小时,此后在 30 分钟内提高到 140°C 并保持恒定 2 小时,最后在 45 分钟内将温度提高到 155°C 并保持恒定 3 小时。当经过 3 小时,在随后的 40 分钟内冷却到 115°C,将水和有机材料的混合物气提(5 升 / 小时,重新加入 5 升软化水),在 3 小时内将高压釜加热到 145°C。保持所述温度 8 小时,连续每小时气提 5 升水 / 有机材料混合物(重新加入 5 升软化水)。此后,将混合物冷却到 40°C 并为高压釜出料。过滤所获得的聚合物并在 80°C 下干燥 5 小时。

[0081] 聚合物的激光粒度计分析显示具有 62% 大的 2.3 μm 颗粒和 38% 小的 0.37 μm 颗粒的双峰弹性相(图 2)。

[0082] 实施例 3

[0083] 在室温下,向配备有温度控制器和锚式搅拌器体系的 60 升间歇式高压釜中引入 2.63kg 乙基苯、6.02kg 苯乙烯单体和 2.13kg 聚丁二烯 INTENE 40(在 5% 的 SM 溶液中的粘度 = 95CPS)。使搅拌器的转数达到 80rpm。在 1 小时中将体系温度提高到 80°C 并保持恒定另外 4 小时。此后,添加 28.8g 过氧化苯甲酰 (BPO) 和 22.6g 40H-TEMPO。在 3 小时中将温度提高到 105°C 并保持恒定另外 2 小时。此后,在 1 小时内将反应混合物冷却到 40°C 并向该反应混合物中添加 23.6kg 苯乙烯单体和 0.64kg INTENE 40。在 30 分钟内将反应浴温度重新提高到 80°C 的温度并在 80°C 下保持 3 小时。当弹性体的第二部分的溶解结束时,在 30 分钟内将温度提高到 125°C。将温度保持在该值下 5 个半小时。此后,将该反应混合物转移到 100 升配备有 Pfaudler 搅拌器的高压釜中,该高压釜含有 31.5kg 软化水(在 103°C 的温度下)、40.5g ETHAPOL 1000、93g 磺化的 Naphtalen 钠和 33g 氯化钠。在该反应混合物的转移结束之后,添加 30g 过氧化二叔丁基并将搅拌器的转数提高到 270rpm。在 45 分钟内将混合物的温度提高到 120°C 并保持恒定 1 小时;此后在 30 分钟内提高到 140°C 并保持恒定 2 小时;最后将温度提高到 155°C 并保持恒定 3 小时。当经过 3 小时,在随后的 40 分钟内冷却到 115°C,将水和有机材料的混合物气提(5 升 / 小时,重新加入 5 升软化水),在 3 小时内将高压釜加热到 145°C。保持所述温度 8 小时,连续每小时气提 5 升水 / 有机材料混合物(重新加入 5 升软化水)。此后,冷却到 40°C,接着给高压釜出料。过滤所获得的聚合物并在 80°C 下干燥 5 小时。

[0084] 聚合物的激光粒度计分析显示具有 20% 大的 2.1 μm 颗粒和 80% 小的 0.3 μm 颗粒的双峰弹性相(图 3)。

[0085] 实施例 4

[0086] 在室温下,向配备有温度控制器和锚式搅拌器体系的 60 升间歇式高压釜中引入 2.61kg 乙基苯、6.09kg 苯乙烯单体和 2.15kg 聚丁二烯 INTENE 40 (在 5% 的 SM 溶液中的粘度 = 95CPS)。使搅拌器的转数达到 80rpm。在 1 小时中将体系温度提高到 80°C 并保持恒定另外 4 小时。此后,添加 28.5g 过氧化苯甲酰 (BPO) 和 22.8g 40H-TEMPO。在 3 小时中将温度提高到 105°C 并保持恒定另外 2 小时。此后,在 1 小时内将该反应混合物冷却到 40°C 并向该反应混合物中添加到 23.9kg 苯乙烯单体和 0.21kg INTENE 60 (在 5% 的 SM 溶液中的粘度 = 250CPS)。在 30 分钟内将反应浴温度重新提高到 80°C 的温度并在 80°C 下保持 3 小时。当弹性体的第二部分的溶解结束时,在 30 分钟内将温度提高到 125°C。将温度保持在该值下 5 个半小时。此后,将该反应混合物转移到 100 升配备有 Pfaudler 搅拌器的高压釜中,该高压釜含有 31.5kg 软化水 (在 103°C 的温度下)、40.5g ETHAPOL 1000、93g 磺化的 Naphtalen 钠和 33g 氯化钠。在该反应混合物的转移结束之后,添加 30g 过氧化二叔丁基并将搅拌器的转数提高到 270rpm。在 45 分钟内将该混合物的温度提高到 120°C 并保持恒定 1 小时。此后,在 30 分钟内将温度提高 140°C 并保持恒定 2 小时,最后在 45 分钟内提高到 155°C 并保持恒定 3 小时。当经过 3 小时,在随后的 40 分钟内冷却到 115°C,将水和有机材料的混合物气提 (5 升 / 小时,重新加入 5 升软化水),在 3 小时内将高压釜加热到 145°C。保持所述温度 8 小时,连续每小时气提 5 升水 / 有机材料混合物 (重新加入 5 升软化水)。此后,冷却到 40°C,接着给高压釜出料。过滤所获得的聚合物并在 80°C 下干燥 5 小时。

[0087] 聚合物的激光粒度计分析显示具有 20% 大的 2.1 μm 颗粒和 80% 小的 0.3 μm 颗粒的双峰弹性相 (图 4)。

[0088] 实施例 5

[0089] 在室温下,向配备有温度控制器和锚式搅拌器体系的 60 升间歇式高压釜中引入 2.63kg 乙基苯、6.02kg 苯乙烯单体和 2.13kg 聚丁二烯 INTENE 40 (在 5% 的 SM 溶液中的粘度 = 95CPS)。使搅拌器的转数达到 80rpm。在 1 小时中将体系温度提高到 80°C 并保持恒定另外 4 小时。此后,添加 28.8g 过氧化苯甲酰 (BPO) 和 22.6g 40H-TEMPO。在 3 小时中将温度提高到 105°C 并保持恒定另外 2 小时。此后,在 1 小时内将反应混合物冷却到 40°C 并向该反应混合物中添加到 23.6kg 苯乙烯单体和 0.64kg INTENE 40。在 30 分钟内将反应浴温度重新提高到 80°C 的温度并在 80°C 下保持 3 小时。当弹性体的第二部分的溶解结束时,在 30 分钟内将温度提高到 125°C。将温度保持在该值下 5 个半小时。此后,将该反应混合物转移到 100 升配备有 Pfaudler 搅拌器的高压釜中,该高压釜含有 31.5kg 软化水 (在 103°C 的温度下)、40.5g ETHAPOL 1000、93g 磺化的 Naphtalen 钠和 33g 氯化钠。在该反应混合物的转移结束之后,添加 30g 过氧化二叔丁基并将搅拌器的转数提高到 270rpm。在 45 分钟内将混合物的温度提高到 120°C 并保持恒定 1 小时;此后在 30 分钟内提高到 140°C 并保持恒定 2 小时;最后提高到 155°C 并保持恒定 3 小时。当经过 3 小时,在随后的 40 分钟内冷却到 115°C,将水和有机材料的混合物气提 (5 升 / 小时,重新加入 5 升软化水),在 3 小时内将高压釜加热到 145°C。保持所述温度 8 小时,连续每小时气提 5 升水 / 有机材料混合物 (重新加入 5 升软化水)。此后,冷却到 40°C,接着给高压釜出料。过滤所获得的聚合物并在 80°C 下干燥 5 小时。

[0090] 聚合物的激光粒度计分析显示具有 57% 大的 3.1 μm 颗粒和 43% 小的 0.36 μm 颗

粒的双峰弹性相（图 5）。

[0091] 实施例 6

[0092] 在室温下，向配备有温度控制器和锚式搅拌器体系的 60 升间歇式高压釜中引入 2.61kg 乙基苯、6.09kg 苯乙烯单体和 2.15kg 聚丁二烯 INTENE 40（在 5% 的 SM 溶液中的粘度 = 95CPS）。使搅拌器的转数达到 80rpm。在 1 小时中将体系温度提高到 80℃ 并保持恒定另外 4 小时。此后，添加 28.5 g 过氧化苯甲酰 (BPO) 和 22.8g 40H-TEMPO。在 3 小时中将温度提高到 105℃ 并保持恒定另外 2 小时。此后，在 1 小时内将该反应混合物冷却到 40℃ 并向该反应混合物中添加到 23.9kg 苯乙烯单体和 0.21kg INTENE 60（在 5% 的 SM 溶液中的粘度 = 250CPS）。在 30 分钟内将反应浴温度重新提高到 80℃ 的温度并在 80℃ 下保持 3 小时。当弹性体的第二部分的溶解结束时，在 30 分钟内将温度提高到 125℃。将温度保持在该值下 5 个半小时。此后，将该反应混合物转移到 100 升配备有 Pfau dler 搅拌器的高压釜中，该高压釜含有 31.5kg 软化水（在 103℃ 的温度下）、40.5g ETHAPOL 1000、93g 磺化的 Naphtalen 钠和 33g 氯化钠。在该反应混合物的转移结束之后，添加 30g 过氧化二叔丁基并将搅拌器的转数提高到 270rpm。在 45 分钟内将该混合物的温度提高到 120℃ 并保持恒定 1 小时。此后，在 30 分钟内将温度提高 140℃ 并保持恒定 2 小时，最后在 45 分钟内提高到 155℃ 并保持恒定 3 小时。当经过 3 小时，在随后的 40 分钟内冷却到 115℃，将水和有机材料的混合物气提（5 升 / 小时，重新加入 5 升软化水），在 3 小时内将高压釜加热到 145℃。保持所述温度 8 小时，连续每小时气提 5 升水 / 有机材料混合物（重新加入 5 升软化水）。此后，冷却到 40℃，接着给高压釜出料。过滤所获得的聚合物并在 80℃ 下干燥 5 小时。

[0093] 聚合物的激光粒度计分析显示具有 38% 大的 3.6 μ m 颗粒和 62% 小的 0.36 μ m 颗粒的双峰弹性相（图 6）。

[0094] 以下一些对比试验证明使用基于聚丁二烯和苯乙烯 - 丁二烯嵌段共聚物的混合物不会实现获得具有严格双峰直径分布的弹性颗粒。

[0095] 试验 1

[0096] 在配备有温度控制器和锚式搅拌器体系的 60 升间歇式高压釜中，在 24.9 苯乙烯单体中使用 4.2kg 苯乙烯丁二烯 40/60 BUNA BL 6533 TC (BAYER)（在 5% 的 SM 溶液中的粘度 = 40CPS）、0.90kg 凡士林油 PRIMOL352 (ESSO) 和 30g 抗氧化剂 ANOX PP18 制备溶液，并在 85℃ 下搅拌 5 小时。然后，添加 24g 转移剂 TDM，进行具有接枝和转相的预聚合，在 120℃ 下加热和搅拌所获得的溶液 5 小时 30 分钟。在预聚合期间，从加热到 120℃ 开始，在 3 小时之后和在 5 小时之后分别添加二份 3g TDM。最后，将预聚合物转移到配备有 Pfau dler 搅拌器的第二 100 升高压釜中并将它悬浮在水相（水 / 有机材料比例 = 1/1）中，该水相的 NaCl (0.11wt%)、萘磺酸钠 (0.31wt%) 和 ETHAPOL 1000 (0.13wt%)。添加 30g 过氧化二叔丁基，并通过在搅拌下在 120℃ 下加热 1 小时，在 140℃ 下加热 2 小时，在 155℃ 下加热 3 小时进行聚合，直至单体完全转化和弹性体相完全成网状结构。当经过 3 小时，在随后的 40 分钟内冷却到 115℃，将水和有机材料的混合物气提（5 升 / 小时，重新加入 5 升软化水），在 3 小时内将高压釜加热在 145℃。保持所述温度 8 小时，连续每小时气提 5 升混合水 / 有机材料混合物（重新加入 5 升软化水）。此后，冷却在 40℃，接着给高压釜出料。洗涤呈珠子形式的聚合物，在 80℃ 下干燥 5 小时并在挤出机中造粒。

[0097] 激光粒度计分析显示具有 $D(4,3) = 0.38 \mu m$ 的颗粒的单峰弹性相（图 7）。

[0098] 试验 2

[0099] 重复试验 1, 唯一区别是使用由 3.6kg 共聚物 BXMA BL 6533 TC 和 0.6kg 聚丁二烯 INTENE 60 AF (在 5% 的 SM 溶液中的粘度 = 250CPS) 构成的混合物, 而不是仅使用共聚物 BUNA 6533 TC。

[0100] 聚合物的激光粒度计分析显示具有 $D(4,3) = 0.43 \mu\text{m}$ 的颗粒的单峰弹性相 (图 8)。

[0101] 试验 3

[0102] 重复试验 1, 唯一区别是使用由 2.9kg 共聚物 BUNA BL 6533 TC 和 1.3kg 聚丁二烯 INTENE 60 AF (在 5% 的 SM 溶液中的粘度 = 250CPS) 构成的混合物, 而不是仅使用共聚物 BUNA BL 6533 TC。

[0103] 聚合物的激光粒度计分析显示具有 $D(4,3) = 0.61 \mu\text{m}$ 的颗粒的单峰弹性相 (图 9)。

[0104] 试验 4

[0105] 重复试验 2, 唯一区别是不是使用共聚物 BUNA BL 6533 TC, 而是使用具有相同组成但在溶液中具有显著更低的粘度的共聚物 (NS 318 SNippon Zeon) (在 5% 的 SM 溶液中的粘度 = 10CPS)。

[0106] 聚合物的激光粒度计分析显示具有 $D(4,3) = 0.43 \mu\text{m}$ 的颗粒的单峰弹性相 (图 10)。

[0107] 试验 5

[0108] 重复试验 3, 唯一区别是不是使用共聚物 BUNA BL 6533 TC, 而是使用具有相同组成但在溶液中具有显著更低的粘度的共聚物 (NS 318 SNippon Zeon) (在 5% 的 SM 溶液中的粘度 = 10CPS)。

[0109] 聚合物的激光粒度计分析显示具有 $D(4,3) = 0.65 \mu\text{m}$ 的颗粒的单峰弹性相 (图 11)。

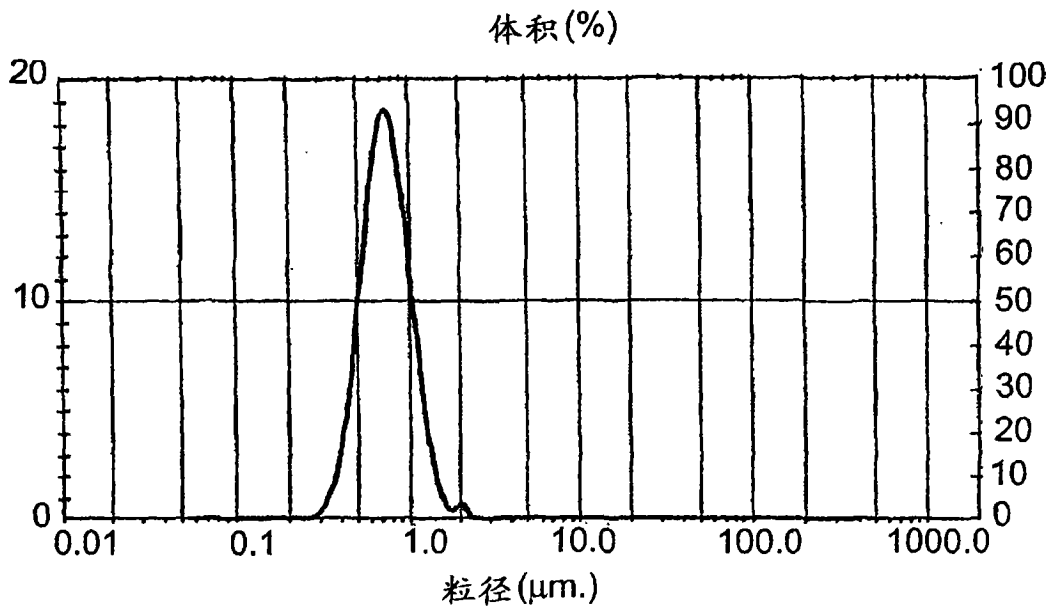


图 1

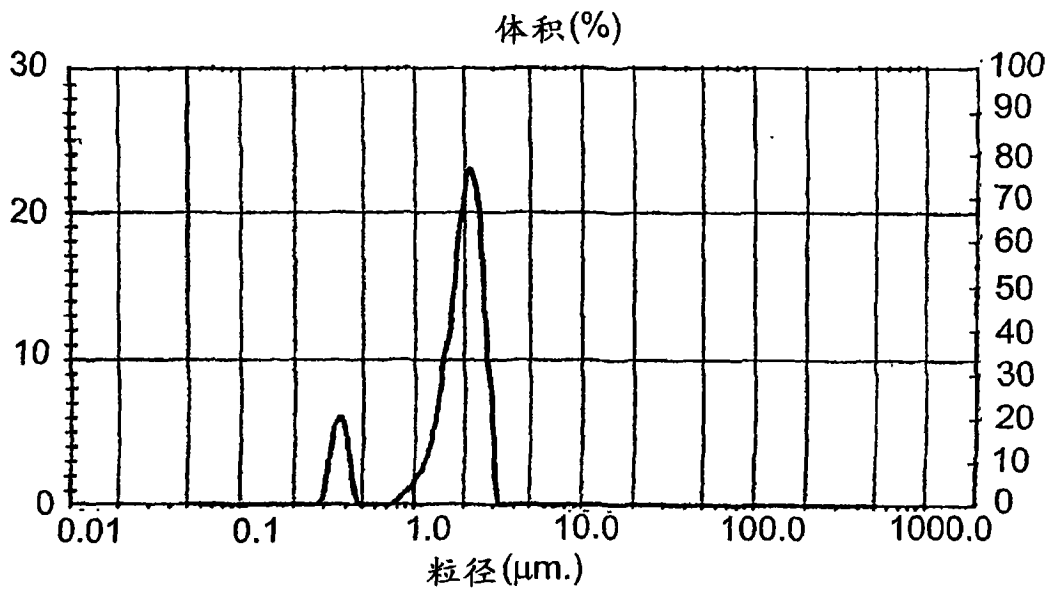


图 2

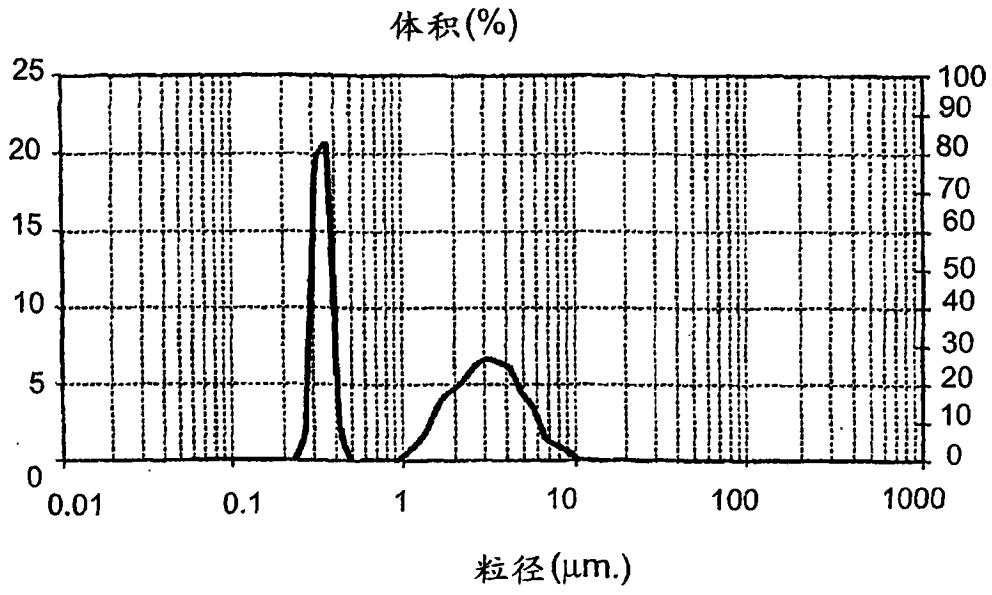


图 3

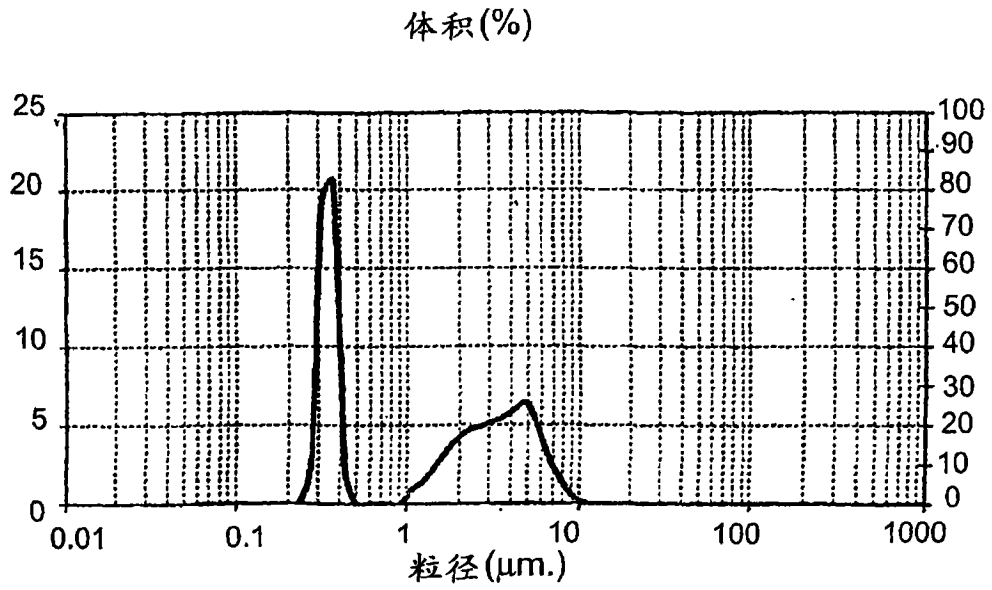


图 4

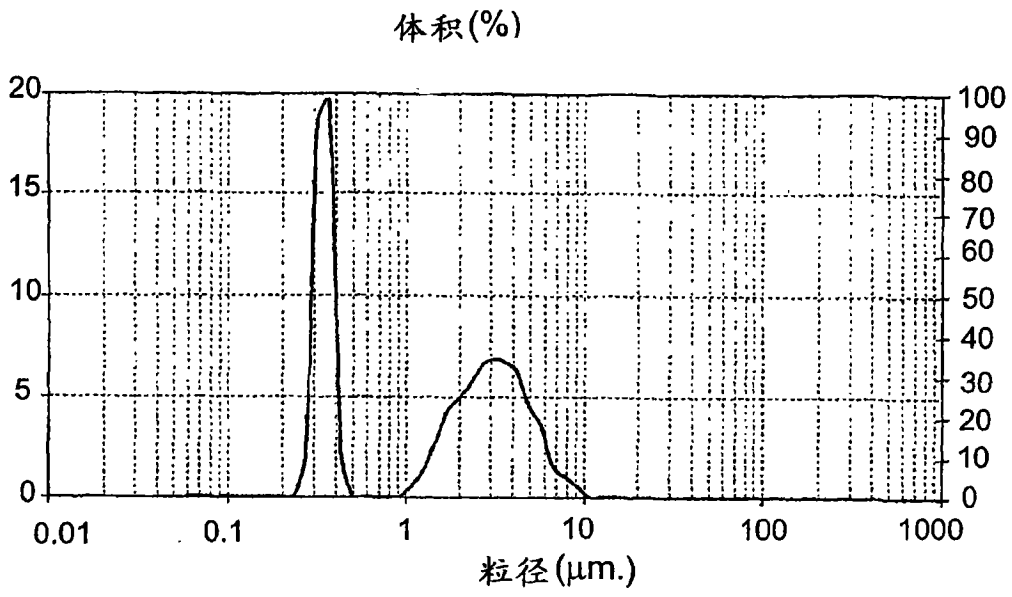


图 5

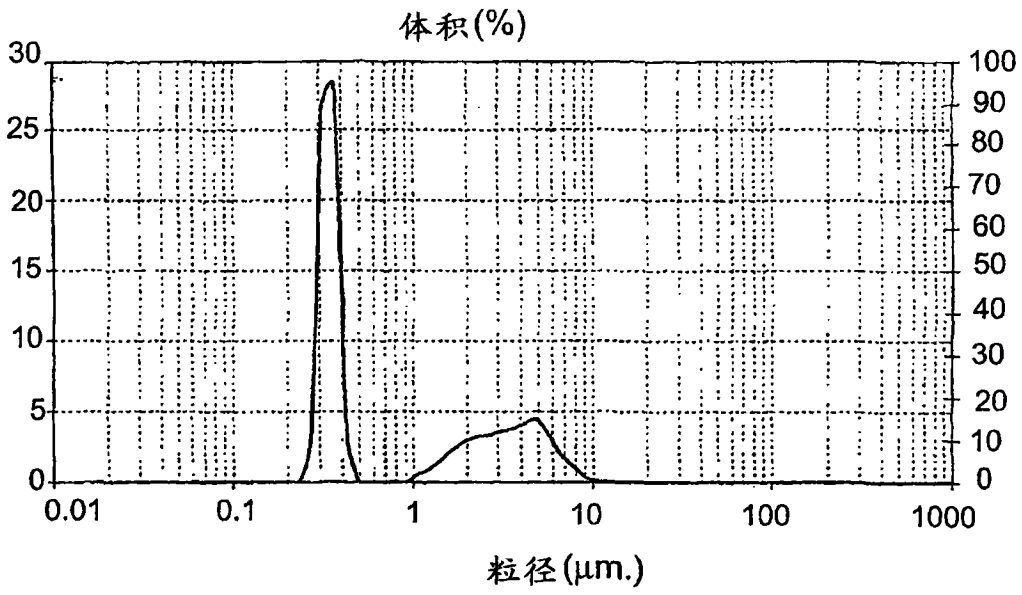


图 6

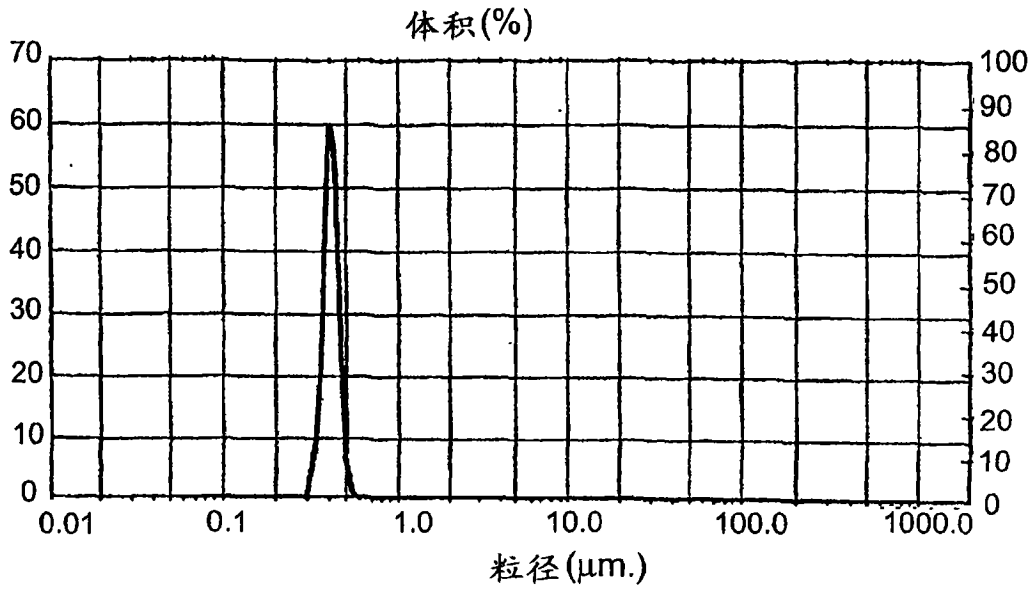


图 7

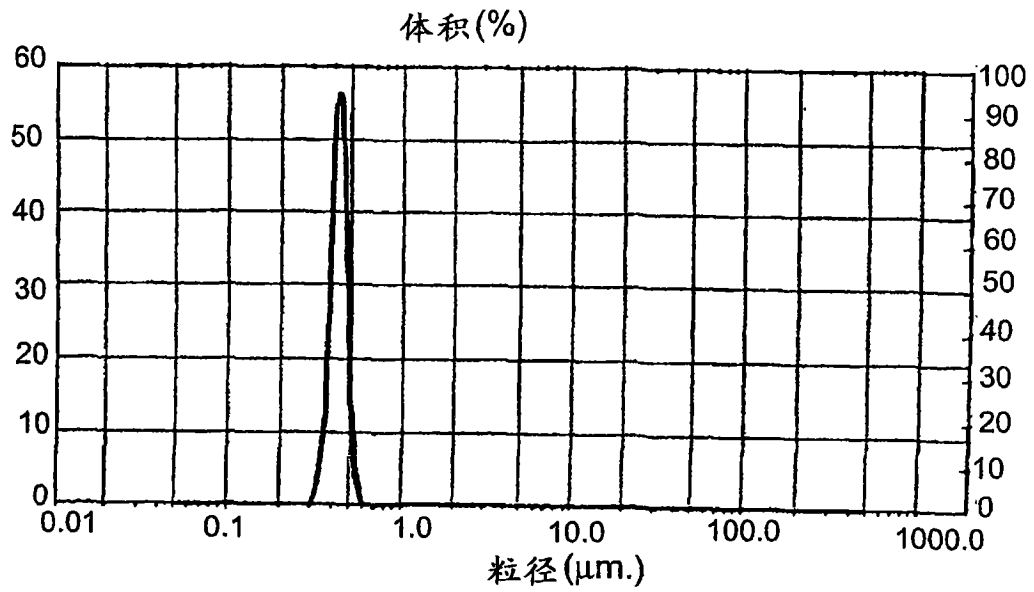


图 8

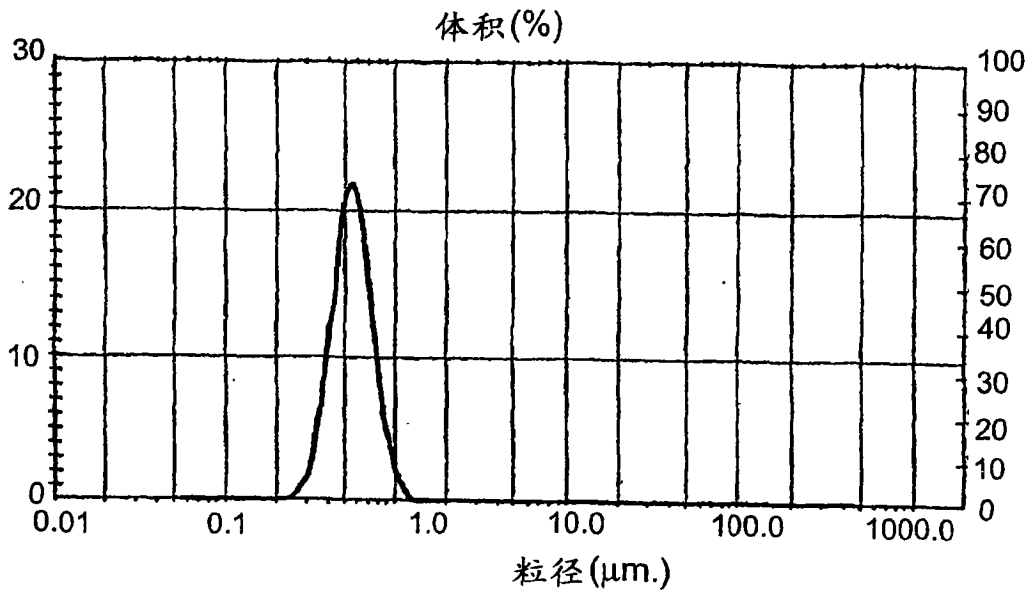


图 9

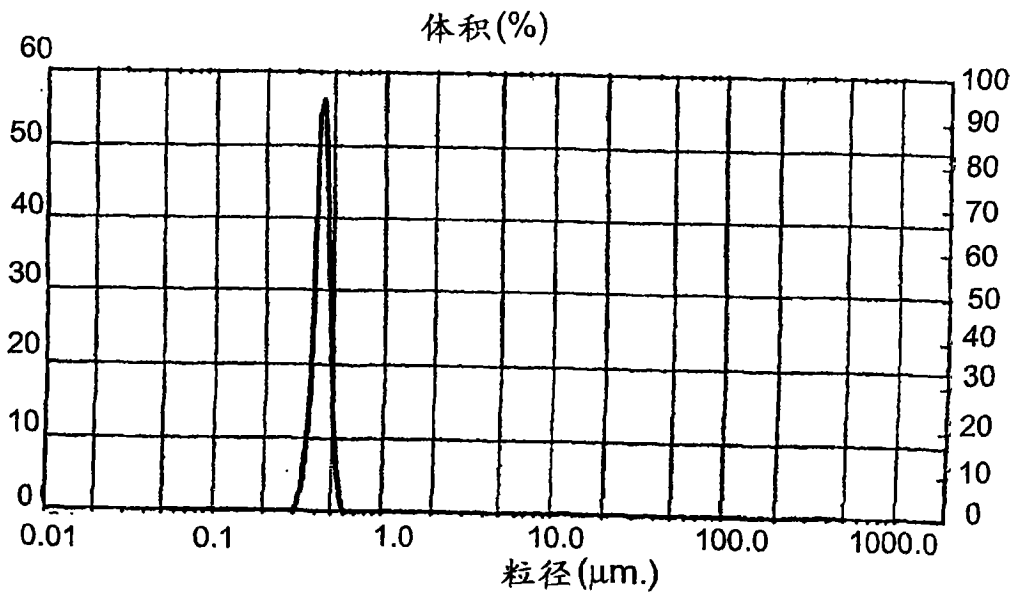


图 10

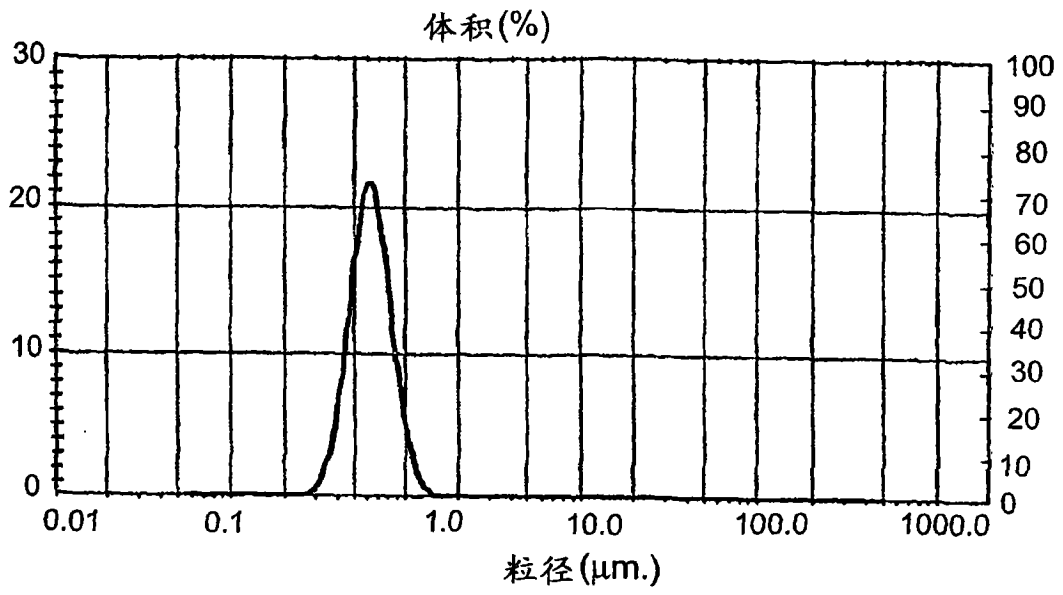


图 11