(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118355043 A
(43)申请公布日 2024.07.16

(21)申请号 202280080511.1

(22)申请日 2022.12.05

(30)优先权数据
102021000031067 2021.12.10 IT

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.04

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2022/061776 2022.12.05

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/105386 EN 2023.06.15

(71)申请人 维尔萨利斯股份公司
地址 意大利

(72)发明人 莱昂纳多·基耶齐
尼古拉·菲奥罗托
莱昂纳多·卡斯泰拉尼

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司 11332
专利代理师 刘明海 胡彬

(51)Int.Cl.
C08F 279/04(2006.01)
C08F 2/00(2006.01)
C08C 19/22(2006.01)
C08L 55/02(2006.01)

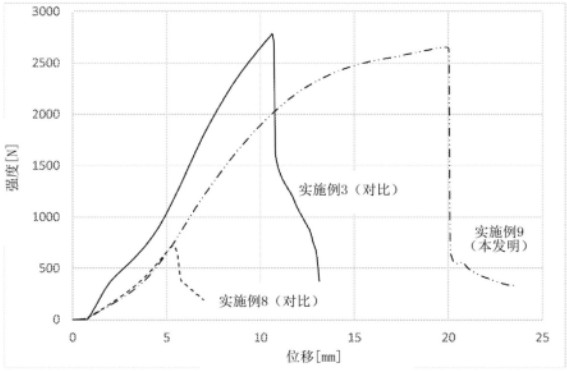
权利要求书5页 说明书46页 附图3页

(54)发明名称

橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物及其制备方法

(57)摘要

橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物,其包含:(a)包含至少一种乙烯基芳族单体和至少一种共聚单体的聚合物基质;(b)分散在所述聚合物基质中的通过连续本体方法由官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)获得的橡胶颗粒,其特征在于:(i)所述橡胶颗粒的平均体积直径在0.25μm至0.37μm之间、优选在0.26μm至0.36μm之间、更优选在0.27μm至0.35μm之间;(ii)直径大于0.40μm的橡胶颗粒的体积在20%至50%之间、优选在25%至45%之间、更优选在30%至40%之间,相对于分散的橡胶颗粒的总体积;(iii)含有包藏物的橡胶颗粒与没有包藏物的橡胶颗粒之间的比率(含有包藏物的颗粒/没有包藏物的颗粒)在0.9至1.9之间、优选在1.0至1.8之间、更优选在1.2至1.7之间。上述橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物具有高美学性能,特别是在光泽度和光泽敏感度方面,以及机械性能,特别是在抗冲击性和抗穿刺性方面。上述橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物可以有利地用于各种应用,例如注射成型。



CN 118355043 A

1.橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物,其包含:

(a)包含至少一种乙烯基芳族单体和至少一种共聚单体的聚合物基质;

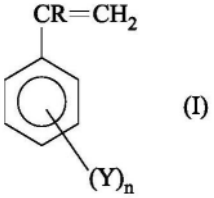
(b)分散在所述聚合物基质中的通过连续本体方法由官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)获得的橡胶颗粒,其特征在于:

(i)所述橡胶颗粒的平均体积直径在0.25μm至0.37μm之间、优选在0.26μm至0.36μm之间、更优选在0.27μm至0.35μm之间;

(ii)直径大于0.40μm的所述橡胶颗粒的体积在20%至50%之间、优选在25%至45%之间、更优选在30%至40%之间,相对于分散的橡胶颗粒的总体积;

(iii)含有包藏物的橡胶颗粒与没有包藏物的橡胶颗粒之间的比率(含有包藏物的颗粒/没有包藏物的颗粒)在0.9至1.9之间、优选在1.0至1.8之间、更优选在1.2至1.7之间。

2.根据权利要求1所述的橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物,其中所述乙烯基芳族单体选自具有通式(I)的乙烯基芳族单体:



(I)

其中R是氢原子或甲基,n是零或1至5之间的整数,Y是卤素原子,如氯、溴,或具有1至4个碳原子的烷基或烷氧基。

3.根据权利要求2所述的橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物,其中所述具有通式(I)的乙烯基芳族单体选自:苯乙烯、α-甲基苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、丁基苯乙烯、二甲基苯乙烯、一氯苯乙烯、二氯苯乙烯、三氯苯乙烯、四氯苯乙烯和五氯苯乙烯、溴苯乙烯、甲氧基苯乙烯、乙酰氧基苯乙烯或其混合物;优选选自苯乙烯、α-甲基苯乙烯。

4.根据前述权利要求中任一项所述的橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物,其中所述共聚单体选自:(甲基)丙烯酸;(甲基)丙烯酸的C_1-C_4烷基酯,例如丙烯酸甲酯、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,例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈;酰亚胺,例如N-苯基马来酰亚胺;二乙烯基芳族单体,例如二乙烯基苯;酸酐,例如马来酸酐;或其混合物;优选选自丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯。

5.根据前述权利要求中任一项所述的橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物,其中在所述橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物中,包含至少一种乙烯基芳族单体和至少一种共聚单体的所述聚合物基质的重均分子量(M_w)小于或等于145000g/摩尔、优选小于或等于140000g/摩尔、更优选在90000g/摩尔至135000g/摩尔之间。

6.根据前述权利要求中任一项所述的橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物,其中在所述橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物中,所述官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)以在5重量%至35重量%之间、优选在8重量%至30重量%之间、更优选在10重量%至25重量%之间的量存在,相对于所述橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物的总重量。

7.根据前述权利要求中任一项所述的橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物,其中在所述橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物中,通过连续本体方法由官能化低顺式聚丁二烯橡胶

(LCBR)获得的橡胶颗粒是由具有以下特征的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)获得的:

-重均分子量(M_w)在40000g/摩尔至110000g/摩尔之间、优选在50000g/摩尔至100000g/摩尔之间、甚至更优选在55000g/摩尔至95000g/摩尔之间;

-多分散性指数(PDI),即重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之间的比率(M_w/M_n),小于或等于1.4、优选小于或等于1.3、更优选小于或等于1.2;

-橡胶链中双键的异构组成(微观结构):1,4-顺式单元的含量在10重量%至70重量%之间、优选在20重量%至60重量%之间、更优选在30重量%至50重量%之间;1,4-反式单元的含量在20重量%至80重量%之间、优选在30重量%至70重量%之间、更优选在40重量%至60重量%之间;1,2-乙烯基单元含量在0重量%至25重量%之间、优选在0重量%至20重量%之间;更优选在5重量%至15重量%之间;

所述低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)用能够促进由稳定的硝酰自由基介导的链可控自由基聚合的官能团官能化;并且所述低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的每个橡胶聚合物链的官能团数量小于或等于1、优选在0.05至1之间、更优选在0.2至0.8之间、甚至更优选在0.3至0.7之间。

8.根据前述权利要求中任一项所述的橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物,其中在所述橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物中:

-游离官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的重均分子量(M_w)在8000g/摩尔至70000g/摩尔之间、优选在10000g/摩尔至60000g/摩尔之间、更优选在15000g/摩尔至50000g/摩尔之间;

-游离官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的多分散性指数(PDI),即重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之间的比率(M_w/M_n)大于或等于1.3、优选大于或等于1.4、更优选大于或等于1.5;

-游离官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的双键异构组成(微观结构)为:1,4-顺式单元的含量在10重量%至70重量%之间、优选在20重量%至60重量%之间、更优选在30重量%至50重量%之间;1,4-反式单元的含量在20重量%至80重量%之间、优选在30重量%至70重量%之间、更优选在40重量%至60重量%之间;1,2-乙烯基单元含量在0重量%至25重量%之间、优选在0重量%至20重量%之间;更优选在5重量%至15重量%之间。

9.根据前述权利要求中任一项所述的橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物,其中在所述橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物中,游离官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的重均分子量(M_w)(M_w $LCBR_l$,以g/摩尔表示)、橡胶颗粒的平均体积直径(D_{vm},以μm表示)、直径大于0.40μm的橡胶颗粒的体积(%颗粒$_{>0.4\mu m}$)、含有包藏物的橡胶颗粒与没有包藏物的橡胶颗粒的比率(比率$_{包藏部分/非包藏部分}$)和聚合物基质的重均分子量(M_w)(M_w SAN,以g/摩尔表示)通过以下关系联系起来:

$$0.15\ \mu m^3 \leq \frac{Mw\ LCBR_l * \frac{4}{3} * \pi * (D_{vm})^3 * \%颗粒_{>0.4\ \mu m} * NSG}{Mw\ SAN * 比率_{包藏部分/非包藏部分}} \leq 0.75\ \mu m^3,$$

优选地:

$$0{,}20\ \mu m^3 \leq \frac{Mw\ LCBR_l * \frac{4}{3} * \pi * (D_{vm})^3 * \%颗粒_{>0{,}4\ \mu m} * NSG}{Mw\ SAN * 比率_{包藏部分/非包藏部分}} \leq 0{,}65\ \mu m^3,$$

更优选地：

$$0.25\ \mu m^3 \leq \frac{Mw\ LCBR_l * \frac{4}{3} * \pi * (D_{vm})^3 * \%颗粒_{>0.4\ \mu m} * NSG}{Mw\ SAN * 比率_{包藏部分/非包藏部分}} \leq 0.50\ \mu m^3,$$

π等于3.14,术语NSG根据以下公式定义：

$$NSG = \frac{含有硝酰自由基(NO\bullet)(III)的稳定自由基的摩尔数}{LCBR\ 的摩尔数}$$

。

10.根据前述权利要求中任一项所述的橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物,其中所述橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物具有以下性能：

-在20°测量的光泽度值,大于或等于50、优选大于或等于55、甚至更优选大于或等于60；

-光泽敏感度,小于或等于0.7、优选小于或等于0.6、更优选小于或等于0.5；

-在23℃下测量的抗冲击性,大于或等于12kJ/m^2、优选大于或等于14kJ/m^2、更优选大于或等于16kJ/m^2；

-抗穿刺性,计算为破裂位移(以mm表示)与破裂能量(以J表示)的乘积,大于或等于400J*mm、优选大于或等于450J*mm、更优选大于或等于500J*mm。

11.一种制备橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物的方法,包括以下步骤：

(a)获得在低沸点溶剂中的重均分子量(M_w)在40000g/摩尔至110000g/摩尔之间、优选在50000g/摩尔至100000g/摩尔之间、甚至更优选在60000g/摩尔至95000g/摩尔之间的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)；

(b)用乙烯基芳族单体不连续地交换低沸点溶剂；

(c)根据获得的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)等级,将在乙烯基芳族单体中的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的溶液储存在缓冲罐中；

(d)将储存在缓冲罐中的乙烯基芳族单体中的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的溶液的试样进料至容器中,并添加乙烯基芳族单体的另外的试样以达到反应混合物中橡胶的期望浓度,添加至少一种溶剂、至少一种自由基聚合引发剂、至少一种链转移剂和其他常规添加剂；

(e)将步骤(d)中获得的溶液连续地进料至第一塞流式反应器(PFR)(R1)中,并在即将进入所述第一反应器(R1)之前进料含有至少一种共聚单体的料流；

(f)将离开所述第一反应器(R1)的反应混合物连续地进料至第二塞流式反应器(PFR)(R2),还向其中连续地进料至少一种在溶剂中的链转移剂的溶液；

(g)从聚合设备回收橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物；

其特征在于,所述官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的重均分子量(M_w)(以g/摩尔表示)、进料至所述第一塞流式反应器(PFR)(R1)[步骤(e)]的链转移剂的量(以ppm表示,即相对于所述[步骤(e)]中进料的化合物的总重量,进料的链转移剂的重量)和所述官能化的低

顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)颗粒的平均体积直径(以μm表示)通过以下关系联系起来:

$$0.5\ \frac{(g/摩尔)*ppm}{\mu m^3} \leq \frac{(M_W)LCBR*R1\ 中的链转移剂}{(橡胶颗粒的平均体积直径)^3} \leq 1.6\ \frac{(g/摩尔)*ppm}{\mu m^3},$$

优选地

$$0.55\ \frac{(g/摩尔)*ppm}{\mu m^3} \leq \frac{(M_W)LCBR*R1\ 中的链转移剂}{(橡胶颗粒的平均体积直径)^3} \leq 1,5\ \frac{(g/摩尔)*ppm}{\mu m^3},$$

更优选地

$$0.6\ \frac{(g/摩尔)*ppm}{\mu m^3} \leq \frac{(M_W)LCBR*R1\ 中的链转移剂}{(橡胶颗粒的平均体积直径)^3} \leq 1.0\ \frac{(g/摩尔)*ppm}{\mu m^3}。$$

12.根据权利要求11所述的制备橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物的方法,其中:

-在所述步骤(d)中,所述溶剂选自芳族溶剂,如乙苯、甲苯、二甲苯或其混合物;或选自脂族溶剂,如己烷、环己烷或其混合物;或其混合物;优选为乙苯;和/或

-在所述步骤(d)中,所述至少一种自由基引发剂以在0重量%至0.7重量%之间、优选在0重量%至0.6重量%之间、更优选在0.02重量%至0.5重量%之间的量加入,相对于反应混合物的总重量;和/或

-在所述步骤(d)中,所述至少一种自由基引发剂选自活化温度在40℃至170℃之间、优选在50℃至150℃之间、更优选在70℃至140℃之间的那些自由基引发剂,如4,4'-双-(二异丁腈)、4,4'-双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐;过氧化物;氢过氧化物;过碳酸盐;过酸酯;或其混合物;优选地,选自过氧化物,如单过氧碳酸叔丁基异丙基酯、单过氧碳酸叔丁基2-乙基己基酯、过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物、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(二叔丁基过氧环己烷)、过氧化乙酸叔丁酯、过氧化叔丁基异丙基苯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯,或其混合物;和/或

-在所述步骤(d)中,所述至少一种链转移剂以在0.01重量%至1重量%之间、优选在0.1重量%至0.8重量%之间、更优选在0.15重量%至0.6重量%之间的量加入,相对于反应混合物的总重量;和/或

-在所述步骤(d)中,所述至少一种链转移剂选自硫醇,如正辛硫醇、正十二烷基硫醇(NDM)、叔十二烷基硫醇、巯基乙醇或其混合物;优选正十二烷基硫醇(NDM);和/或

-所述步骤(d)在30℃至90℃之间、优选在40℃至80℃之间的温度下进行。

13.根据权利要求11或12所述的制备橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物的方法,其中:

-在所述步骤(e)中,所述至少一种共聚单体以在5重量%至35重量%之间、优选在10重量%至30重量%之间、更优选在17重量%至27重量%之间的量加入,相对于反应混合物的总重量,和/或

-所述步骤(e)在100℃至130℃之间、优选在110℃至125℃之间的温度下进行。

14.根据权利要求11至13中任一项所述的制备橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物的方法,其中:

-在所述步骤(f)中,所述至少一种链转移剂以0.5重量%至2.5重量%之间、优选在0.7

重量%至2.2重量%之间、更优选在0.9重量%至2重量%之间的量加入,相对于反应混合物的总重量;和/或

-所述步骤(f)在120℃至160℃之间、优选在130℃至155℃之间的温度下进行。

橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物及其制备方法

[0001] 本发明涉及橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物。

[0002] 更具体地,本发明涉及橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物,其包含:(a)包含至少一种乙烯基芳族单体和至少一种共聚单体的聚合物基质;分散在聚合物基质中的橡胶颗粒,橡胶颗粒通过连续本体方法由官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)获得,其在尺寸和形态方面具有特定特征。

[0003] 上述橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物具有高美学性能,特别是在光泽度和光泽敏感度方面,以及机械性能,特别是在抗冲击性和抗穿刺性方面。

[0004] 上述橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物可以有利地用于各种应用,例如注射成型。

[0005] 本发明的另一个目的还在于一种制备上述橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物的方法。

[0006] 众所周知,橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物的美学和机械性能的平衡取决于最终(共)聚合物中的橡胶浓度以及分散在聚合物基质中的橡胶颗粒的平均体积直径分布。

[0007] 例如,为了获得具有良好机械性能和高表面光泽度的橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物,例如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物,共聚物中的橡胶的浓度必须高于13质量%,并且橡胶颗粒必须具有小于0.5μm的平均体积直径且具有在0.1μm至0.5μm之间的体积直径的宽分布,优选双峰。如果这些参数之一不满足要求,则将不能获得期望的机械性能和表面光泽度,并且因此获得的(共)聚合物将不适合最终应用。例如,橡胶颗粒含量为15质量%、颗粒的平均体积直径为0.2μm且具有在0.1μm至0.3μm之间的体积直径的窄分布的橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物将具有高表面光泽度,但不会具有良好的机械性能。

[0008] 分散在聚合物基质中的橡胶颗粒的形态在确定橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物的美学和机械性能中也非常重要。为了精确调节这些性能,分散在聚合物基质中的弹性体相(即橡胶颗粒)必须包含具有小到中等体积直径(通常小于0.3μm)和球形或胶囊形态(具有单包藏物(occlusion))的颗粒,和具有较大平均体积直径(0.3μm至0.5μm之间)以及“萨拉米(salami)”(或多包藏物)形态的颗粒。

[0009] 例如,EP专利0390781和US专利4,713,420涉及包含三种不同类型的橡胶颗粒的橡胶改性的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物。具体地,所述橡胶颗粒为:1)通过乳液法生产的橡胶颗粒,其具有0.05μm至0.25μm之间的小平均体积直径;2)通过乳液法生产的橡胶颗粒,其具有0.4μm和2μm之间的大平均体积直径;3)通过本体法生产的橡胶颗粒,其具有0.5μm至10μm之间的大平均体积直径。特别地,所述专利示出了具有大于0.5μm的平均体积直径的橡胶颗粒如何促进共聚物的机械性能,但损害其美学性能,特别是其光泽度。因此,为了确保机械和美学性能的正确平衡,在所述专利中,橡胶改性的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物通过精确混合各种组分(特别是基于其平均体积直径和形态的各种橡胶颗粒)来获得。上述专利的橡胶改性的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物据称具有美学和机械性能的优异平衡。

[0010] US专利6,211,298涉及一种改进的橡胶改性的聚合物组合物,其包含:(a)连续相

基质,其包含单亚乙烯基芳族单体和烯属不饱和腈单体的互聚物;和(b)相对于所述聚合物组合物的总重量,5重量%至40重量%的分散在所述基质中的离散橡胶颗粒,其中所述分散的橡胶颗粒包含:(1)相对于总橡胶含量至少33重量%的通过本体法生产的橡胶颗粒,其具有0.15μm至0.40μm之间的平均体积直径;(2)相对于总橡胶含量为15重量%至67重量%的通过乳液法生产的橡胶颗粒,其具有0.05μm至0.30μm之间的小平均体积直径;(3)相对于总橡胶含量为0重量%至35重量%的通过乳液法生产的橡胶颗粒,其具有大于0.30μm且至多2.0μm的大平均体积直径;其中所述橡胶颗粒具有低于1.4的平均光吸收比。含有高百分比的本体生产的具有小至中等体积直径的橡胶颗粒的上述组合物,据称更便宜并且能够保持优异的光泽度和良好的冲击性能。据称,与具有相似光泽度和光泽敏感度的类似组合物相比,上述组合物还具有改善的热稳定性和颜色稳定性。

[0011] 如本领域已知的,橡胶颗粒可以通过两类方法生产,即乳液聚合方法和连续本体聚合方法。

[0012] 众所周知,在乳液聚合方法中,在该方法的早期阶段,通过丁二烯在水乳液中的自由基聚合来随意调节橡胶颗粒的尺寸。然后用苯乙烯和丙烯腈对具有限定尺寸的橡胶颗粒进行接枝。该反应的产物称为接枝丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物,其特征在于高浓度的聚丁二烯:化学接枝到聚丁二烯颗粒上的苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物的存在对于聚丁二烯在苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物中的增容作用至关重要,因为两种聚合物彼此不相容。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物的乳液生产方法包括接枝丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物与单独生产的苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物的混合步骤,以获得期望产品。关于所述乳液聚合方法的更多细节可以在例如由Wiley&Sons的J.Scheirs和D.B.Priddy编辑的Bouquet G.,“Rubber Particle Formation in Mass ABS,Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers”(2003),第十四章,第305-319页中找到。

[0013] 另一方面,在连续本体聚合方法中,分散在基质中的橡胶颗粒的形成是从溶解在单体(苯乙烯)和稀释剂(通常是乙苯)混合物中的聚丁二烯溶液开始进行的,在即将进行连续本体聚合反应之前向该溶液中加入第二单体(丙烯腈)。这种预防是必要的,因为在橡胶进行溶解的温度下,丙烯腈的存在将导致橡胶沉淀。一旦制备了反应混合物,就对其进行自由基聚合过程:随着自由基聚合反应的进行,在聚丁二烯-单体-稀释剂的混合物中形成苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物域,其中主聚合物相是聚丁二烯相。在一定的单体转化程度下,反应体系中聚丁二烯相的体积和苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物相的体积将相等:这一时刻称为相反转(phase inversion)。随着单体转化形成苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物,反应混合物中主相将由苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物构成,分散相由分散在苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物主相中的聚丁二烯颗粒构成。在相反转现象发生后的瞬间,确定了分散的橡胶颗粒的直径和形态。

[0014] 还已知影响橡胶颗粒的直径和形态的主要参数有:

[0015] -施加在反应混合物上的剪切应力(或“剪切力”);

[0016] -反应混合物中存在的两个聚合物相[聚丁二烯和苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物]之间的界面张力;

[0017] -聚丁二烯相与苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物相之间的粘度比。

[0018] 此外,在连续本体聚合方法中,为了获得含有平均体积直径小于0.5μm的橡胶颗粒

的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物,并使最终产品的光泽度和机械性能最大化,有必要:

[0019] -通过机械搅拌使施加在反应混合物上的剪切应力(剪切力)最大化;

[0020] -适当调节接枝共聚物的形成以精确调节界面张力;

[0021] -使聚丁二烯相与苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物相之间的粘度比最小化,因此需要使用低粘度橡胶,并使反应过程中形成的苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物的粘度最大化。

[0022] 在文献中,有各种通过连续本体聚合方法合成丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物的技术方案,其中橡胶颗粒具有小于0.5μm的颗粒平均体积直径,这些方案与低粘度橡胶的使用相结合提供了接枝反应的最大化。

[0023] 事实上,已知在聚合反应的早期阶段,在低于115℃的温度下使用双官能自由基聚合引发剂,既增加了接枝到聚丁二烯上的苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物,又产生了高分子量的苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物相。然而,对于在初始反应混合物中大于9%的低重均分子量(M_w)聚丁二烯和在相反转之前形成的高重均分子量(M_w)的苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物的浓度,满足了弹性体相(即橡胶颗粒)部分交联的条件,因为苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物的聚合物链可以接枝到两个不同橡胶颗粒的聚丁二烯的两个聚合物链上。

[0024] 例如,US专利5,414,045涉及一种通过连续本体聚合方法获得的组合物,该方法通过包含乙烯基芳族单体、不饱和腈单体和溶解在所述单体中的二烯聚合橡胶的连续相的反应,所述组合物包含接枝共聚物和游离橡胶共聚物,所述接枝共聚物包含二烯橡胶基底,其中乙烯基芳族/不饱和腈共聚物接枝到所述基底上,所述橡胶基底具有小于0.3μm的平均粒径,所述橡胶基底具有内表面和外表面,并且具有被定义为橡胶膜网络的巢室(cell)形态,所述橡胶膜网络具有在橡胶基底内含有乙烯基芳族/不饱和腈共聚物包藏的球形表面,所述乙烯基芳族/不饱和腈共聚物被接枝到橡胶基底的内表面和外表面,其中所述组合物在60°下用"分级光泽度仪"测量的光泽度大于90%。聚合反应在推流式反应器(PFR)中进行,离开所述反应器的反应混合物被进料至连续搅拌槽反应器(CSTR),其乙烯基芳族/不饱和腈共聚物的含量高于完成相反转所必需的含量。

[0025] US专利7,132,474涉及一种用于制备丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物的连续本体方法,包含以下步骤:a)通过在反应溶剂中加入5重量%-10重量%的苯乙烯单体和丙烯酸单体的混合物来制备含有苯乙烯单体和丙烯腈单体的溶液;b)通过将丁二烯橡胶溶解在含有苯乙烯单体和丙烯腈单体的所述溶液中来制备聚合溶液;c)通过在接枝反应器中连续注射步骤b)中制备的溶液和引发剂进行聚合;d)通过在相反转反应器中加入相对于苯乙烯单体和丙烯酸类单体的反应混合物的总重量为90重量%-95重量%来聚合步骤c)中获得的反应混合物;和e)在130℃-160℃下进一步聚合步骤d)中获得的反应混合物。上述组合物据称具有优异的抗冲击性和优异的光泽度。

[0026] 然而,上述方法复杂且涉及使用连续搅拌槽反应器(CSTR),其一般不建议在丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物的生产中使用,因为它们需要频繁清洗且不能保证最终产品的质量。

[0027] 在通过连续本体方法生产橡胶增强的苯乙烯(共)聚合物(例如高抗冲聚苯乙烯(HIPS))中提高接枝聚合物浓度的另一种方法是使用二嵌段橡胶。

[0028] 事实上,在高抗冲聚苯乙烯(HIPS)的生产中,已知进料相对于聚合物总重量含有

60重量%的聚丁二烯的苯乙烯-聚丁二烯嵌段聚合物,以获得具有小于0.5μm的平均体积直径和高光泽度的胶囊形态(单包藏)的弹性体相的橡胶颗粒。不幸的是,在丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物的合成中,聚丁二烯-苯乙烯-丙烯腈嵌段共聚物(聚丁二烯-SAN)的使用是不可能的,因为丙烯腈不进行阴离子聚合。

[0029] 然而,在已知技术中报道了在聚丁二烯、苯乙烯和丙烯腈混合物的聚合过程中强调和促进“原位”形成接枝共聚物聚丁二烯-苯乙烯-丙烯腈(聚丁二烯-SAN)的方法。为了强调聚丁二烯与苯乙烯和丙烯腈单体的混合物之间的反应,使用在其分子结构中含有在自由基聚合过程中使用的温度下能够活化的活性自由基位点的橡胶。

[0030] 例如,EP专利1,592,722涉及一种本体/溶液方法,该方法使用官能化橡胶来生产用乙烯基芳族单体改性的聚合物橡胶,该方法包括使用一个或多个聚合反应器在橡胶的存在下通过线性方法聚合乙烯基芳族单体,其中橡胶包含官能化的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物,其具有:a)5cps至小于50cps的溶液粘度(20℃下苯乙烯中5%);和b)每个橡胶聚合物链至少一个能够控制自由基聚合的官能团,使得接枝的橡胶颗粒形成并分散在包含聚合的乙烯基芳族单体的基质中,并具有宽的单模尺寸分布,并且其中橡胶以在5重量%至25重量%之间的量存在,相对于聚合混合物的总重量。据称如此获得的改性聚合橡胶具有高光泽度和高硬度。

[0031] US专利7,115,684涉及一种通过连续本体聚合获得的橡胶改性的聚合物组合物,其包含:由连续相组成的基质和分散在所述基质中的离散的橡胶颗粒,所述连续相包含单亚乙烯基芳族单体和任选的烯属不饱和腈单体的聚合物,所述橡胶颗粒由包含5重量%至10重量%的具有每个橡胶聚合物链的至少一个能够控制自由基聚合的官能团的官能化二烯橡胶的橡胶组分生产;其中该组合物的特征进一步在于:a)橡胶颗粒的平均体积直径为大约0.15μm至0.35μm;橡胶相的总体积为12重量%至45重量%,相对于基质和橡胶颗粒的总重量;c)橡胶相的部分体积在2%至20%之间,其特征在于橡胶颗粒具有大于0.40μm的平均体积直径;和d)交联橡胶部分为至少85重量%,相对于橡胶颗粒的总重量。据称上述组合物具有高光泽度和高光泽敏感度,同时保持良好的硬度性能。

[0032] 在如上所述的EP专利1,592,722和US专利7,115,684中,通过聚丁二烯和苯乙烯的阴离子聚合获得了具有每个橡胶聚合物链至少一个能够促进接枝共聚物形成的官能团的官能化的橡胶。阴离子反应的终止反应是用含有硝酰基官能团的化合物(即包含氮-氧键的有机化合物)进行的,使得苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)含有该基团作为聚合物链末端。当所述橡胶用于生产丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物的连续本体聚合方法中时,硝酰基官能团解离,在苯乙烯-丁二烯橡胶链(SBR)上产生能够与苯乙烯和丙烯腈单体反应的末端自由基位点,来“原位”形成接枝聚丁二烯-苯乙烯-丙烯腈共聚物(聚丁二烯-SAN)。用含有硝酰基团的聚合物链末端终止的橡胶的合成方法的描述例如描述在如上所述的EP专利1,592,722和US专利7,115,684中引用的US专利5,721,320中。

[0033] 然而,上述EP专利1,592,722和US专利7,115,684的工业应用受到官能化橡胶的商业不可得性的限制。此外,为了使聚丁二烯相与苯乙烯-丙烯腈(SAN)基质之间的粘度比最小化(这是获得具有小于0.5μm的平均体积直径的橡胶颗粒的另一个基本参数),在所述专利中使用了官能化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物。这种需求确切地来自于所述专利中使用的方法,该方法实际上提供了单体混合物中的橡胶溶液的制备,其必须经过聚合过程。在工业

上,这种混合物的制备要求聚丁二烯必须经过在单体混合物中的溶解过程:因此生产聚丁二烯然后经过整理(finishing)过程(在该阶段中,合成它的溶剂被除去),随后研磨以经受溶解过程是必要的。当橡胶的粘度特别低时,如上述专利中描述的那样,整理步骤和随后的研磨步骤即使不是不可能的,也是技术上困难的。因此,需要通过在聚合物链中插入聚苯乙烯嵌段来对橡胶进行结构改性,以增加橡胶本身的稠度并允许整理阶段和随后的研磨。

[0034] 然而,正如上文所述的US专利5,721,320中描述的,在合成丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中使用苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)在经济上是不利的,原因有两个:苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)的固有成本,以及因为在生产丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物的过程中,与聚丁二烯橡胶相比,它被迫进料更多的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)。事实上,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物的性能取决于最终产品中聚丁二烯的浓度:由于在苯乙烯-丁二烯嵌段橡胶(SBR)中聚丁二烯的含量小于100%,因此进料更多的苯乙烯-丁二烯(SBR)橡胶块是必要的,以达到丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中所需的聚丁二烯浓度。最后,有必要考虑到的事实是,如果需要调节由使用所述橡胶"原位"产生的接枝共聚物的数量,则有必要提供官能化苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)与非官能化橡胶的混合。事实上,如上述专利EP 1,592,722和US 7,115,684中所述的,官能化橡胶必须含有每个橡胶聚合物链至少一个官能团。如果以这种方式使用官能化橡胶形成的接枝共聚物的量过量,则有必要(如上述专利的示例中提到的)通过添加非官能化橡胶来降低反应混合物中活性位点的浓度,以这种方式,平均而言,橡胶链含有的活性位点数量少于一。使用两种橡胶会使生产过程复杂化并增加生产成本。

[0035] 也已知可用于获得具有能够促进后续接枝反应的硝酰基团的官能化的聚合物的其他方法。

[0036] 例如,US专利6,525,151涉及一种制备接枝聚合物的方法,其中在第一步骤A)中将稳定的硝酰自由基接枝到聚合物中,所述步骤包含在适合于混合熔融聚合物的反应器中在150℃至300℃之间的温度下加热聚合物和稳定的硝酰自由基(NO•);在第二步骤B)中,在烯属不饱和单体或低聚物的存在下加热步骤A)的接枝聚合物至硝酰基-聚合物键发生断裂且引发烯属不饱和单体或低聚物在聚合物自由基上聚合的温度;维持所述温度以继续聚合并随后冷却至低于60℃的温度。

[0037] 上述US专利6,525,151中描述的官能化方法非常有效,并且还允许随意调节用于单个橡胶聚合物链形成的硝酰基键的量。在需要使用含有每个聚合物链少于一个活性位点的聚丁二烯聚合物链的情况下,因此不强制使用两种橡胶(一种官能化的和一种非官能化的)。然而,上述专利中描述的官能化方法规定官能化反应在熔融聚合物上进行:在工业水平上,这涉及额外的过程,因此与标准方法相比,成本增加。

[0038] US专利6,335,401涉及含有具有通式(I)的接枝基团的接枝共聚物:

[0039] $-O-PM_1-(PM_2)-T$ (I)

[0040] 其中:

[0041] $-PM_1$代表由至少一种单体M_1的自由基(共)聚合获得的聚合物嵌段;

[0042] -任选存在的PM_2代表由至少一种单体M_2通过自由基方式的(共)聚合获得的聚合物嵌段;和

[0043] -T代表稳定自由基T^*的残基。

[0044] 所述(共)聚合物从与臭氧反应的聚合物(例如聚乙烯)开始合成,然后在稳定的硝酰自由基存在下与单体(例如苯乙烯)一起生长。然而,尽管这种方法非常有效,也难以进行工业应用。

[0045] 在溶液中可用于获得具有能够促进后续接枝反应的硝酰基的官能化的聚合物的其他方法是已知的。

[0046] 例如,US专利6,255,402涉及一种用于合成官能化橡胶,特别是具有产生稳定自由基(例如,硝酰基团)的基团的高抗冲聚苯乙烯(HIPS)的方法,包含在稳定自由基、能够从弹性体中提取质子的自由基引发剂和溶剂的存在下并且在不存在乙烯基芳族单体的情况下的弹性体热处理,使得橡胶官能化,平均具有每个橡胶聚合物链0.1至10个能够产生稳定自由基的官能团。由此获得的官能化橡胶,例如具有硝酰基团的官能化的聚丁二烯,随后在乙烯基芳族单体(例如苯乙烯)存在下进行自由基聚合,以“原位”形成接枝聚丁二烯-聚苯乙烯共聚物。官能化反应是在自由基引发剂和含有稳定的硝酰自由基的化合物存在下,通过将聚丁二烯溶解在随后合成高抗冲聚苯乙烯(HIPS)所使用的稀释剂(通常为乙苯)中进行的。这样制备的反应混合物被加热到足以有利于自由基引发剂分解的温度。在加入苯乙烯和添加剂后,稀释剂中的官能化橡胶溶液经历自由基聚合过程,以获得最终高抗冲聚苯乙烯(HIPS)。就机械和美学性能的平衡而言,高抗冲聚苯乙烯(HIPS)的最终性能通过改变稀释剂中橡胶的官能化反应中自由基引发剂/稳定的硝酰自由基体系的量而改变。

[0047] 聚丁二烯在溶液中的官能化反应是一种有效的技术,并且还允许随意调节通过稳定的硝酰自由基和聚丁二烯之间的反应为单个聚合橡胶链产生的硝酰基官能团的量。在需要使用含有每个橡胶聚合链少于一个活性位点的聚丁二烯的情况下,因此不强制使用两种橡胶(一种官能化的和一种非官能化的)。然而,由于最终聚合物中可以达到的聚丁二烯的最大量,所述方法也具有缺点。事实上,在上述US专利6,255,402中所述的示例中,橡胶的官能化反应是通过将聚丁二烯以20重量%溶解在稀释剂中来进行的。随后加入苯乙烯使得反应中聚丁二烯的浓度为6%,而反应中稀释剂的量为24%。这些量的试剂与高抗冲聚苯乙烯(HIPS)的合成相容,但与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物的合成不相容。事实上,具有高机械强度/美学性能平衡的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中的橡胶的最低浓度必须至少为13%。假设使用相同量的稀释剂(24%),橡胶溶解/官能化阶段的聚丁二烯浓度应至少为40%。由于稀释剂中橡胶溶液的高粘度,这种橡胶浓度在连续本体生产设备中是技术上无法控制的。此外,反应中稀释剂的浓度为24%会导致设备本身的生产能力降低,从而导致生产成本增加。

[0048] 在稳定的硝酰自由基存在下,在无任何官能化反应的情况下生产橡胶增强的苯乙烯聚合物的方法也是已知的。然而,在这种情况下,总是获得橡胶颗粒的平均体积直径的宽分布。

[0049] 例如,US专利6,262,179涉及一种生产包含其中分散有橡胶颗粒的基质的组合物的方法,所述基质包含乙烯基芳族聚合物或共聚物,所述方法包括在至少一种乙烯基芳族单体和至少一种橡胶存在下的聚合步骤,在该步骤期间发生相反转,导致橡胶颗粒的形成,所述聚合是热引发的或通过聚合引发剂,其特征在于,在聚合步骤中稳定自由基(例如,硝酰自由基)以相对于乙烯基芳族单体(例如,苯乙烯)的总量的至少10ppm的量存在,并且与不存在稳定自由基时相比,橡胶颗粒的尺寸分布是宽的。以此方式,获得橡胶颗粒的宽尺寸

分布,所述橡胶颗粒的平均尺寸总是高于保证丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物a的性能所必要的尺寸(即小于或等于0.5μm)。

[0050] US专利6,815,500涉及一种制备包含乙烯基芳族聚合物基质的组合物的方法,所述组合物包含橡胶颗粒,该方法包括在橡胶、聚合引发剂和稳定自由基的存在下的至少一种乙烯基芳族单体的聚合步骤,所述步骤使得以下比率:

[0051] $[F_{SFR}x(SFR)]:[F_{AMO}x(AMO)]$

[0052] 在0.05至1的范围内,其中F_{FSR}和F_{AMO}分别代表稳定自由基和自由基引发剂的官能度,并且(SFR)和(AMO)分别代表稳定自由基和引发剂自由基的摩尔量。前述组合物据称是抗冲击的和/或有光泽的。上述聚合物组合物可以包含至少90%的单包藏橡胶颗粒(胶囊),其具有0.1μm至1.0μm之间的当量直径。或者,上述组合物也可以包含具有多包藏的"萨拉米状"颗粒,并且优选:1)由当量直径在0.1μm至1.0μm之间的橡胶颗粒组成的橡胶颗粒占据总面积的20%至60%;2)由当量直径在1.0μm至1.6μm之间的橡胶颗粒组成的橡胶颗粒占据总面积的5%至20%;3)由当量直径大于1.6μm的橡胶颗粒组成的橡胶颗粒占据总面积的20%至75%。在所有这些情况下,橡胶颗粒的尺寸都不适合保证所得丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物的机械和美学性能的平衡。

[0053] 橡胶官能化反应也可以在自由基引发剂和稳定的硝酰自由基的存在下,在含有稀释剂和单体的溶液中进行,例如,如专利申请WO 2005/100425和WO 2006/063719中所述的,以便降低该方法步骤中的橡胶浓度。然而,即使在这种情况下,最终产品中可获得的聚丁二烯的最大浓度与高抗冲聚苯乙烯(HIPS)的合成相容,但与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物的合成不相容。

[0054] 橡胶官能化反应也可以通过促进聚丁二烯链与溴代烷烃和稳定的硝酰自由基的终止反应直接在丁二烯阴离子聚合反应的下游进行,例如在专利申请WO 2010/020374中所述的。然而,即使在这种情况下,最终产品中可获得的聚丁二烯的最大浓度也受到限制,其与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物的合成不相容。

[0055] 由于具有高美学性能和高机械性能的橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物,特别是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物仍然引起极大的兴趣,因此新的橡胶增强的乙烯基(共)聚合物的研究仍然引起极大的兴趣。

[0056] 因此,申请人提出了寻找新的橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物,特别是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物的问题,其具有高美学性能,特别是在光泽度和光泽敏感度方面,以及机械性能,特别是在抗冲击性和抗穿刺性方面。

[0057] 申请人现已发现一种橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物,其包含:(a)包含至少一种乙烯基芳族单体和至少一种共聚单体的聚合物基质;(b)分散在聚合物基质中的通过连续本体方法由官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)获得的橡胶颗粒,其在尺寸和形态方面具有特定特征。

[0058] 上述橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物具有高美学性能,特别是在光泽度和光泽敏感度方面,以及机械性能,特别是在抗冲击性和抗穿刺性方面。

[0059] 上述橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物可以有利地用于各种应用,例如注射成型。

[0060] 因此,本发明的主题是橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物,其包含:

[0061] (a)包含至少一种乙烯基芳族单体和至少一种共聚单体的聚合物基质;

[0062] (b)分散在聚合物基质中的通过连续本体方法由官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)获得的橡胶颗粒,其特征在于:

[0063] (i)所述橡胶颗粒的平均体积直径在0.25μm至0.37μm之间、优选在0.26μm至0.36μm之间、更优选在0.27μm至0.35μm之间;

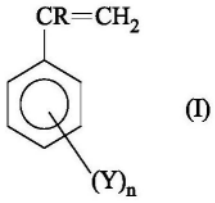
[0064] (ii)直径大于0.40μm的所述橡胶颗粒的体积在20%至50%之间、优选在25%至45%之间、更优选在30%至40%之间,相对于分散的橡胶颗粒的总体积;

[0065] (iii)含有包藏物的橡胶颗粒与没有包藏物的橡胶颗粒之间的比率(含有包藏物的颗粒/没有包藏物的颗粒)在0.9至1.9之间、优选在1.0至1.8之间、更优选在1.2至1.7之间。

[0066] 为了本说明书和所附权利要求的目的,数值范围的定义总是包括极端值,除非另有说明。

[0067] 为了本说明书和所附权利要求的目的,术语"包含"也包括术语"基本上由……组成"或"由……组成"。

[0068] 根据本发明的一个优选实施方案,所述乙烯基芳族单体可以选自例如具有通式(I)的乙烯基芳族单体:

[0069] 

(I)

[0070] 其中R是氢原子或甲基,n是零或1至5之间的整数,Y是卤素原子,例如氯、溴,或具有1至4个碳原子的烷基或烷氧基。

[0071] 根据本发明的一个优选实施方案,所述具有通式(I)的乙烯基芳族单体可以选自例如:苯乙烯、α-甲基苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、丁基苯乙烯、二甲基苯乙烯、一氯苯乙烯、二氯苯乙烯、三氯苯乙烯、四氯苯乙烯和五氯苯乙烯、溴苯乙烯、甲氧基苯乙烯、乙酰氧基苯乙烯或其混合物。优选苯乙烯、α-甲基苯乙烯。

[0072] 为了本发明的目的,具有通式(I)的乙烯基芳族单体可以单独使用或以至多50重量%与其他可共聚单体的混合物使用。

[0073] 根据本发明的一个优选实施方案,所述共聚单体可以选自例如:(甲基)丙烯酸;(甲基)丙烯酸的C_1-C_4烷基酯,例如丙烯酸甲酯、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,例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈;酰亚胺,例如N-苯基马来酰亚胺;二乙烯基芳族单体,例如二乙烯基苯;酸酐,例如马来酸酐;或其混合物。优选丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯。

[0074] 根据本发明的一个优选实施方案,在所述橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物中,包含至少一种乙烯基芳族单体和至少一种共聚单体的聚合物基质的重均分子量(M_w)小于或等于145000g/摩尔、优选小于或等于140000g/摩尔、更优选在90000g/摩尔至135000g/摩尔之间。

[0075] 根据本发明的一个优选实施方案,在所述橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物中,

官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)以5重量%至35重量%之间、优选8重量%至30重量%之间、更优选10重量%至25重量%之间的量存在,相对于橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物的总重量。

[0076] 根据本发明的一个优选实施方案,在所述橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物中,通过连续本体方法由官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)获得的橡胶颗粒是从具有以下特征的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)获得的:

[0077] -重均分子量(M_w)在40000g/摩尔至110000g/摩尔之间、优选在50000g/

[0078] 摩尔至100000g/摩尔之间、甚至更优选在55000g/摩尔至95000g/摩尔之间;

[0079] -多分散性指数(PDI),即重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之间的比率(M_w/M_n),小于或等于1.4、优选小于或等于1.3、更优选小于或等于1.2;

[0080] -橡胶链中双键的异构组成(微观结构):1,4-顺式单元的含量在10重量%至70重量%之间、优选在20重量%至60重量%之间、更优选在30重量%至50重量%之间;1,4-反式单元的含量在20重量%至80重量%之间、优选在30重量%至70重量%之间、更优选在40重量%至60重量%之间;1,2-乙烯基单元含量在0重量%至25重量%之间、优选在0重量%至20重量%之间;更优选在5重量%至15重量%之间;

[0081] 所述低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)用能够促进由稳定的硝酰自由基介导的链可控自由基聚合的官能团官能化;并且所述低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的每个橡胶聚合物链的官能团数量小于或等于1、优选在0.05至1之间、更优选在0.2至0.8之间、甚至更优选在0.3至0.7之间。

[0082] 根据本发明的一个优选实施方案,在所述橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物中:

[0083] -游离官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的重均分子量(M_w)在8000g/

[0084] 摩尔至70000g/摩尔之间、优选在10000g/摩尔至60000g/摩尔之间、更优选在15000g/摩尔至50000g/摩尔之间;

[0085] -游离官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的多分散性指数(PDI),即重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之间的比率(M_w/M_n)大于或等于1.3、优选大于或等于1.4、更优选大于或等于1.5;

[0086] -游离官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的双键异构组成(微观结构)为:

[0087] 1,4-顺式单元的含量在10重量%至70重量%之间、优选在20重量%至60重量%之间、更优选在30重量%至50重量%之间;1,4-反式单元的含量在20重量%至80重量%之间、优选在30重量%至70重量%之间、更优选在40重量%至60重量%之间;1,2-乙烯基单元含量在0重量%至25重量%之间、优选在0重量%至20重量%之间;更优选在5重量%至15重量%之间。

[0088] 根据本发明的一个优选实施方案,在所述橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物中,游离官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的重均分子量(M_w) (M_w $LCBR_1$,以g/摩尔表示)、橡胶颗粒的平均体积直径(D_{vm},以μm表示)、直径大于0.40μm的橡胶颗粒的体积(%颗粒$_{>0.4\mu m}$)、含有包藏物的橡胶颗粒与没有包藏物的橡胶颗粒的比率(比率$_{包藏部分/非包藏部分}$)和聚合物基质的重均分子量(M_w) (M_w SAN,以g/摩尔表示)通过以下关系联系起来:

[0089] $$0.15\ \mu m^3 \leq \frac{Mw\ LCBR_l * \frac{4}{3} * \pi * (D_{vm})^3 * \%颗粒_{>0.4\ \mu m} * NSG}{Mw\ SAN * 比率_{包藏部分/非包藏部分}} \leq 0.75\ \mu m^3,$$

[0090] 优选地：

[0091] $$0{,}20\ \mu m^3 \leq \frac{Mw\ LCBR_l * \frac{4}{3} * \pi * (D_{vm})^3 * \%颗粒_{>0{,}4\ \mu m} * NSG}{Mw\ SAN * 比率_{包藏部分/非包藏部分}} \leq 0{,}65\ \mu m^3,$$

[0092] 更优选地：

[0093] $$0.25\ \mu m^3 \leq \frac{Mw\ LCBR_l * \frac{4}{3} * \pi * (D_{vm})^3 * \%颗粒_{>0.4\ \mu m} * NSG}{Mw\ SAN * 比率_{包藏部分/非包藏部分}} \leq 0.50\ \mu m^3,$$

[0094] π等于3.14,术语NSG根据以下公式定义：

[0095] $$NSG = \frac{含有硝酰自由基(NO\cdot)(III)的稳定自由基的摩尔数}{LCBR\ 的摩尔数}$$

[0096] 根据本发明的一个优选实施方案,所述橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物具有以下性能：

[0097] -在20°测量的大于或等于50、优选大于或等于55、甚至更优选大于或等于60的光泽度值；

[0098] -小于或等于0.7、优选小于或等于0.6、更优选小于或等于0.5光泽敏感度；

[0099] -在23℃下测量的大于或等于12kJ/m^2、优选大于或等于14kJ/m^2、更优选大于或等于16kJ/m^{2}的抗冲击性；

[0100] -抗穿刺性,计算为破裂位移(以mm表示)乘以破裂能量(以J表示)的乘积,大于或等于400J*mm、优选大于或等于450J*mm、更优选大于或等于500J*mm。

[0101] 如上所述,本发明还涉及一种制备上述橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物的方法。

[0102] 因此,本发明的另一个的目的是一种制备橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物的方法,包括以下步骤：

[0103] (a)获得在低沸点溶剂中的重均分子量(M_w)在40000g/摩尔至110000g/摩尔之间、优选在50000g/摩尔至100000g/摩尔之间、甚至更优选在60000g/

[0104] 摩尔至95000g/摩尔之间的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)；

[0105] (b)用乙烯基芳族单体不连续地交换低沸点溶剂；

[0106] (c)根据获得的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)等级,将在乙烯基芳族单体中的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的溶液储存在缓冲罐中；

[0107] (d)将储存在缓冲罐中的乙烯基芳族单体中的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的溶液的试样进料至容器中,并添加乙烯基芳族单体的另外的试样以达到反应混合物中橡胶的期望浓度,添加至少一种溶剂、至少一种自由基聚合引发剂、至少一种链转移剂和其他常规添加剂；

[0108] (e)将步骤(d)中获得的溶液连续地进料至第一塞流式反应器(PFR)(R1)中,并在

即将进入所述第一反应器(R1)之前进料含有至少一种共聚单体的料流;

[0109] (f)将离开所述第一反应器(R1)的反应混合物连续地进料至第二塞流式反应器(PFR)(R2),还向反应器(R2)中连续地进料至少一种在溶剂中的链转移剂的溶液;

[0110] (g)从聚合设备回收橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物;

[0111] 其特征在于,官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的重均分子量(M_w)(以g/摩尔表示)、进料至第一塞流式反应器(PFR)(R1)的链转移剂的量[步骤(e)](以ppm表示,即相对于所述[步骤(e)]中进料的化合物的总重量,进料的链转移剂的量)和官能化的低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)颗粒的平均体积直径(以μm表示)通过以下关系联系起来:

[0112] $$0.5\ \frac{(g/摩尔)*ppm}{\mu m^3} \leq \frac{(M_w)LCBR*R1\ 中的链转移剂}{(橡胶颗粒的平均体积直径)^3} \leq 1.6\ \frac{(g/摩尔)*ppm}{\mu m^3},$$

[0113] 优选地

[0114] $$0.55\ \frac{(g/摩尔)*ppm}{\mu m^3} \leq \frac{(M_w)LCBR*R1\ 中的链转移剂}{(橡胶颗粒的平均体积直径)^3} \leq 1{,}5\ \frac{(g/摩尔)*ppm}{\mu m^3},$$

[0115] 更优选地

[0116] $$0.6\ \frac{(g/摩尔)*ppm}{\mu m^3} \leq \frac{(M_w)LCBR*R1\ 中的链转移剂}{(橡胶颗粒的平均体积直径)^3} \leq 1.0\ \frac{(g/摩尔)*ppm}{\mu m^3}。$$

[0117] 需要注意的是,如果上述关系:

[0118] $$\frac{(M_w)LCBR*R1\ 中的链转移剂}{(橡胶颗粒的平均体积直径)^3}$$

[0119] 具有小于或等于0.5的值,获得的橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物具有低美学性能,特别是在光泽度和光泽敏感度方面,以及高机械性能,特别是在抗冲击性方面;反之亦然,如果上述比率具有大于1.6的值,则获得的橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物具有高美学性能,特别是在光泽度和光泽敏感度方面,以及低机械性能,特别是在抗冲击性方面。

[0120] 获得官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的上述方法的步骤(a)可以如本领域所述的进行。

[0121] 为此目的,在至少一种脂族或脂环族低沸点溶剂或其混合物,和至少一种引发剂(优选烷基锂)的存在下,聚(1,3-二烯烃)、优选1,3-聚丁二烯通过至少一种1,3-二烯烃单体、优选1,3-丁二烯的阴离子自由基聚合获得。

[0122] 为了保证对于本发明目的有用的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的性能,上述聚合在间歇式反应器中进行。在所述类型的反应器中,将引发剂(通常是伯丁基锂或仲丁基锂)添加到反应混合物中,所述反应混合物包含至少一种脂族或脂环族低沸点溶剂(例如环己烷)或其混合物和至少一种1,3-二烯烃单体,优选1,3-丁二烯,其量使得在聚合结束时,反应混合物中固体的总量不超过20重量%,相对于反应混合物的总重量。

[0123] 还已知的是,所述聚合可以在至少一种路易斯碱的存在下进行,所述路易斯碱或多或少的量取决于要在聚合物链中获得的1,2-乙烯基单元的含量。所述路易斯碱通常选自醚或叔胺,特别是四氢呋喃(THF),其在溶剂中的量已经等于100ppm,能够显著加速聚合反应同时保持1,2-乙烯基单元的含量在低于12%(以摩尔计)的水平。在存在较高量四氢呋喃

(THF)的情况下,微观结构会渐进地改变,直至1,2-乙烯基单元含量高于40%[例如,对于四氢呋喃(THF)量等于5000ppm]:然而,在塑料材料改性领域中使用聚合物(例如聚丁二烯)的情况下,如果无害的话,大量的1,2-乙烯基单元不是必要的,并且为此目的,优选所述1,2-乙烯基单元的含量小于或等于25%。

[0124] 还已知在不存在醚或叔胺的情况下进行的聚合反应足够快,以保证单体在不超过1小时的时间内的完全聚合,最终温度不超过120℃,并且聚合反应在任何情况下都由反应混合物的初始温度调节,该温度不能低于35℃-40℃,否则导致开始反应不够快,并且与正常生产周期不相容。

[0125] 在间歇式反应器中进行聚合决定了具有单峰分子量分布的聚合物的形成,其中多分散性指数(PDI),即重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之间的比率(M_w/M_n)非常接近于1并且通常在1至1.2之间,在任何情况下不高于1.4。

[0126] 在聚合结束时获得的聚合物是线性聚合物并且具有仍有活性的聚合物链端基,所述端基由锂-聚二烯基物质(在1,3-丁二烯单体的情况下为聚丁二烯基)构成。可能添加的给质子剂(protogen agent)(例如,醇或羧酸)或硅卤代衍生物(silicon aloderivative),其中卤素和硅之间的比率等于1[例如,三甲基氯硅烷(TMCS)],决定了锂-丁二烯基端基的终止,同时保留了分子的线性宏观结构。

[0127] 因此,为了使仍有活性的聚合物链端基失活,通常加入至少一种终止剂,优选选自具有通式(I)或(II)的化合物:

[0128] R^1-OH(I)

[0129] 其中R^1代表C_1-C_{18}烷基;

[0130] R^2-OH(II)

[0131] 其中R^2代表C_6-C_{18}烷基。

[0132] 在前述聚合结束时,获得低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)在低沸点脂族或环脂族溶剂中的溶液。

[0133] 为了官能化所述低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR),将催化聚合体系加入到所述溶液中,该体系由至少一种能够从上述聚丁二烯橡胶的聚合链中提取质子的具有官能度F的自由基引发剂(G)和至少一种含有硝酰自由基(NO•)(III)的稳定自由基引发剂组成,在硝酰自由基(NO•)(III)/(G)*F的摩尔比低于4、优选在1至2之间操作,F等于每分子自由基引发剂(G)的官能团数,该引发剂(G)通过分解产生两个自由基。

[0134] 将如此获得的反应混合物加热至引起自由基引发剂(G)发生分解的温度,并在所述温度下保持必要的时间,以确保至少95%的含有硝酰自由基(NO•)(III)的稳定自由基引发剂结合到所述低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的聚合物链上。

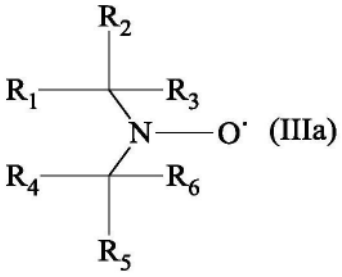
[0135] 为了本发明的目的,根据下式计算每低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)结合的含有硝酰自由基(NO•)(III)的稳定自由基引发剂的摩尔数,定义为NSG:

[0136] $$NSG = \frac{\text{含有硝酰自由基(NO•)(III)的稳定自由基引发剂的摩尔数}}{\text{LCBR 的摩尔数}}$$

[0137] 它必须小于或等于1、优选在0.05至1之间、更优选在0.2至0.8之间、甚至更优选在0.3至0.7之间。

[0138] 能够从聚丁二烯橡胶聚合物链中提取质子的自由基引发剂(G)可选自例如:偶氮衍生物,例如4,4'-双-(二异丁腈)、4,4'-双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐或其混合物;过氧化物;氢过氧化物;过碳酸盐;过酸酯;过酸盐(persals),例如过硫酸盐(例如过硫酸钾、过硫酸铵);或其混合物。优选地,自由基引发剂(G)选自过氧化物,例如单过氧碳酸叔丁基异丙基酯、单过氧碳酸叔丁基2-乙基已基酯、过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物、1,1-二(叔丁基过氧)环已烷、1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环已烷、过氧化乙酸叔丁酯、过氧化叔丁基异丙基苯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化-2-乙基已酸叔丁酯、过氧化二苯甲酰,或其混合物。

[0139] 含有硝酰自由基(NO•)(III)的稳定自由基引发剂可以选自具有通式(IIIa)的那些:

[0140] 

(IIIa)

[0141] 其中:

[0142] -R_1、R_2、R_5和R_6,彼此相同或不同,代表直链或支链的、取代或未取代的C_1-C_{20}烷基、烷基-(C_1-C_4)-芳族基团;

[0143] -R_3和R_4彼此相同或不同,代表直链或支链的、取代或未取代的C_1-C_{20}烷基、烷基-(C_1-C_4)-芳族基团,或者R_3-CNC-R_4可以是一部分环状结构,例如具有4或5个碳原子,任选地与芳环或与含有3至20个碳原子的饱和环稠合。

[0144] 关于含有硝酰自由基(NO•)(III)的稳定自由基引发剂以及它们的制备方法的进一步细节可以在例如US专利4,581,429中找到。

[0145] 为了本发明的目的,优选地,含有硝酰自由基(NO•)(III)的稳定自由基引发剂选自2,2,5,5-四甲基-1-吡咯烷基氧基(2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy)、2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧化物(已知商品名TEMPO)、4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧化物(已知商品名4OH-TEMPO)、1,1,3,3,-四乙基异吲哚啉-2-氧基(已知以商品名TEDIO):关于所述含有硝酰自由基(NO•)(III)的稳定自由基引发剂以及它们的制备方法的进一步细节可以在例如专利申请WO 2004/078720中找到。

[0146] 在步骤(a)结束时,可以如下进行用乙烯基芳族单体交换低沸点溶剂的步骤(b)。

[0147] 为此目的,除去低沸点溶剂并用乙烯基芳族单体(例如,苯乙烯)代替,以将苯乙烯中的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的最终浓度保持在5重量%至45重量%之间、优选5重量%至40重量%之间、更优选5重量%至35重量%之间,相对于苯乙烯中的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的总重量。

[0148] 如上所述,在步骤(d)中,向步骤(b)中获得的,储存在缓冲罐中[步骤(c)]之后的乙烯基芳族单体中的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的溶液中添加乙烯基芳族单体的另外的试样以达到反应混合物中橡胶的期望浓度,添加至少一种溶剂、至少一种自由基聚合引发剂、至少一种链转移剂和其它常规添加剂。

[0149] 乙烯基芳族单体(例如,苯乙烯)可以选自如上所述的那些。

[0150] 根据本发明的一个优选实施方案,在所述步骤(d)中,溶剂可以选自芳族溶剂,例如乙苯、甲苯、二甲苯或其混合物;或选自脂族溶剂,例如己烷、环己烷或其混合物;或其混合物。优选乙苯。

[0151] 根据本发明的一个优选实施方案,在所述步骤(d)中,所述至少一种自由基引发剂可以以0重量%至0.7重量%之间、优选0重量%至0.6重量%之间、更优选0.02重量%至0.5重量%之间的量加入,相对于反应混合物的总重量。

[0152] 根据本发明的一个优选实施方案,在所述步骤(d)中,所述至少一种自由基引发剂可以选自活化温度在40℃至170℃之间、优选在50℃至150℃之间、更优选在70℃至140℃之间的那些,例如4,4'-双-(二异丁腈)、4,4'-双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐;过氧化物;氢过氧化物;过碳酸盐;过酸酯;或其混合物。优选地,所述至少一种自由基引发剂选自过氧化物,例如单过氧碳酸叔丁基异丙基酯、单过氧碳酸叔丁基2-乙基己基酯、过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物、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(二叔丁基过氧环己烷)、过氧化乙酸叔丁酯、过氧化叔丁基异丙基苯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯,或其混合物。

[0153] 根据本发明的一个优选实施方案,在所述步骤(d)中,所述至少一种链转移剂可以以0.01重量%至1重量%之间、优选0.1重量%至0.8重量%之间、更优选0.15重量%至0.6重量%之间的量加入,相对于反应混合物的总重量。

[0154] 根据本发明的一个优选实施方案,在所述步骤(d)中,所述至少一种链转移剂可以选自例如硫醇,例如正辛硫醇、正十二烷基硫醇(NDM)、叔十二烷基硫醇、巯基乙醇或其混合物。优选正十二烷基硫醇(NDM)。

[0155] 可在所述步骤(d)中加入的其它常规添加剂可以选自例如抗氧化剂、UV稳定剂、增塑剂、脱模剂、防热剂(athermans)、阻燃剂、发泡剂、抗静电剂、染料、稳定剂,根据所得橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物的应用而适合和不同。

[0156] 根据本发明的一个优选实施方案,所述步骤(d)可以在30℃至90℃之间、优选在40℃至80℃之间的温度下进行。

[0157] 根据本发明的一个优选实施方案,在所述步骤(e)中,所述至少一种共聚单体可以以5重量%至35重量%之间、优选10重量%至30重量%之间、更优选17重量%至27重量%之间的量加入,相对于反应混合物的总重量。

[0158] 根据本发明的一个优选实施方案,所述步骤(e)可以在100℃至130℃之间、优选在110℃至125℃之间的温度下进行。

[0159] 在所述步骤(f)中,所述至少一种链转移剂可以选自如上所述的那些。

[0160] 根据本发明的一个优选实施方案,在所述步骤(f)中,所述至少一种链转移剂可以以0.5重量%至2.5重量%之间、优选0.7重量%至2.2重量%之间、更优选0.9重量%至2重量%之间的量加入,相对于反应混合物的总重量。

[0161] 根据本发明的一个优选实施方案,所述步骤(f)可以在120℃至160℃之间、优选在130℃至155℃之间的温度下进行。

[0162] 本发明的方法目的可以有利地在连续本体聚合设备中进行,以便获得期望的橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物;关于所述设备的进一步细节可以在例如EP专利0400479中

找到。

[0163] 为了更好地理解本发明并将其付诸实践,下面给出了一些说明性且非限制性的实施例。

实施例

[0164] 使用如下所述的分析和表征方法。

[0165] a)分子量分布(MWD)的测定

[0166] 分子量分布(MWD)的测定通过凝胶渗透色谱法(GPC),也称为尺寸排阻色谱法(SEC)进行,通过使待分析的四氢呋喃(THF)中的(共)聚合物的溶液在一系列含有由具有不同尺寸孔的交联聚苯乙烯组成的固相的柱上流动来进行。

[0167] 使用的仪器包括:

[0168] -Waters 2695注射泵系统;

[0169] -Waters 2414示差折光率检测器(“检测器RI”);

[0170] -UV/Vis Waters 2489检测器。

[0171] 该分析在4根具有5μm粒径和可变孔隙率的Phenogel柱上进行:10^3、10^4、10^5和10^6A。将待分析的(共)聚合物样品溶解在四氢呋喃(THF)中至少5小时以获得在官能化和非官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的情况下的1mg/ml的浓度,在游离苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物的情况下的2.5mg/ml浓度,随后在0.45μm聚四氟乙烯(PTFE)过滤器上过滤。用四氢呋喃(THF)作为洗脱液以1ml/min进行分析。

[0172] 该仪器使用30个重均分子量(M_w)在7000000至1000道尔顿之间的单分散聚苯乙烯(PS)标准品校准。

[0173] 为了获得官能化和非官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)和游离苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物的分子量,通过Mark-Houwink方程参考通用校准理论,使用常数如下表所示:

[0174]

	K (dl/g)	a	参考文献
聚苯乙烯	$1.6e^{-4}$	0.706	(i)
LCBR	$4.57e^{-4}$	0.693	(Ii)
SAN (24% AN)	$1.46e^{-4}$	0.739	(Iii)

[0175] 参考文献

[0176] (i)Mori S.and Barth,H.G.in“Size Exclusion Chromatography”(1999),第199-229页,Springer Ed.;

[0177] (ii)Evans J.M.,in“Polymer Engineering and Science”(1973),第13(6)卷,第401-408页;

[0178] (iii)Hamielec A.E.,MacGregor J.F.,Garcia Rubio,L.H.in“Advanced in Chemistry Series”(1963),第203卷,第311-344页.

[0179] 使用Waters Empower 2软件获得和处理色谱图。为了计算分子量,使用检测器RI

获得的色谱图。

[0180] 对终止反应后采集的环己烷中的所述橡胶样品进行非官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的重均分子量(M_w)的测定。将样品干燥(通过轻轻除去环己烷)并将干燥的残余物在室温(25℃)下溶解在四氢呋喃(THF)中至少4小时,使用甲苯作为内标。

[0181] 对官能化反应后采集的环己烷中的所述橡胶样品进行官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的重均分子量(M_w)的测定。将样品干燥(通过轻轻除去环己烷)并将干燥的残余物在室温(25℃)下溶解在四氢呋喃(THF)中至少4小时,使用甲苯作为内标。

[0182] 在获得的增强的乙烯基芳族共聚物丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)中,官能化和非官能化游离低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的重均分子量(M_w)是对通过下述方法获得的所述共聚物样品进行测定的:方法f)丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中的官能化和非官能化游离低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的分离,将所述样品在室温(25℃)下溶解在四氢呋喃(THF)中至少4小时,使用甲苯作为内标。

[0183] 游离苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物的重均分子量(M_w)是对通过下述方法获得的样品进行测定的:方法e)丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物的溶胀指数的测定,通过将该样品在室温(25℃)下溶解在四氢呋喃(THF)中至少4小时,使用甲苯作为内标。

[0184] b)丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中的官能化和非官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的微观结构的测定以及官能化和非官能化游离低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的微观结构的测定

[0185] 在300K(26.85℃)的探头温度下,通过Bruker Avance 300MHz光谱仪测定丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中的官能化和非官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的微观结构,以及测定官能化和非官能化游离低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的微观结构。

[0186] 样品制备如下:在分析天平上称重约100mg样品(如上所述获得的样品)并转移至直径为10mm的硼硅酸盐NMR管(Wilmad®)中。随后,添加约3ml氘代氯仿($CDCl_3$)(Sigma-Aldrich 99.96原子%D+TMS~0.1%v/v),获得粘性悬浮液,将其在热板上加热至50℃并维持在所述温度2小时,直至完全溶解。

[0187] 然后总共记录了2个NMR谱:一个质子和一个碳-13,获得的参数如下表所示:

[0188]

探头	具有 z-梯度的 10 mm BBO 300MHz S1	
	^{1}H - 300 MHz	^{13}C - 75 MHz
方法	zg30	zgpg30
扫描次数（ns）	256	16k
N°数据点(TD)	64k	32k
p1(μs)	9.00	18.50
d1(s)	7.0	3.0
谱窗	16 ppm	239 ppm
O1P	4.0 ppm	100.0 ppm
溶剂	$CDCl_3$ 99.96 原子% D + TMS ~0.1% v/v	

[0189] 获得的FID通过带有零填充校正(SI:128k)的傅里叶变换进行处理。^{1}H-NMR谱图的处理无需FID变迹(WDW:无),而^{13}C-NMR谱图则用指数乘法变迹处理(WDW:EM),线增宽为2.0Hz。

[0190] 相位校正可以自动或手动完成,同时可以通过软件算法优化基线。化学位移值是指四甲基硅烷(TMS)在0.000ppm处的单线态共振(在^{1}H-NMR谱图和^{13}C-NMR谱图中)。

[0191] 测定丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中的官能化和非官能化游离低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的完整微观结构,需要处理质子谱以进行定量1,2丁二烯基团(1,2乙烯基单元)和1,4丁二烯(1,4-顺式单元和1,4-反式单元)的摩尔百分比,以及处理^{13}C-NMR谱,后者对于1,4-顺式和1,4-反式单元的异构现象的测定至关重要。

[0192] ^{1}H-NMR谱图的处理根据ISO 21561-1:2015标准(主要适用于苯乙烯-丁二烯聚合物,但仅适用于聚丁二烯的微观结构分析)进行。具体地,通过对4.97ppm(在下述的公式中用字母A指定的信号:积分范围从4.80-5.15ppm)和5.42ppm(在下述的公式中用字母B表示的信号:积分范围从5.20-5.75ppm)处的共振进行积分,可以通过式(1)和(2)来计算1,2丁二烯(1,2乙烯基单元)和1,4丁二烯(1,4-顺式单元和1,4-反式单元)基团的总摩尔百分比分布:

[0193] $$C_{1,2\ 乙烯基}\,mol\% = \frac{A/2}{B/2 + A/4} \times 100 \quad (1)$$

[0194] $$C_{1,4\ 总计}\,mol\% = \frac{B/2 - A/4}{B/2 + A/4} \times 100 \quad (2)。$$

[0195] 1,4-顺式单元和1,4-反式单元的百分比的测定是通过对^{13}C-NMR谱图的操作进行的,如Sato H.,Takebayashi K.,Tanaka Y.,在“Macromolecules”(1987年),第20卷,第2418-2423页的文献中所报道的,根据下式(3)和(4),使用与顺式构型(在24.90ppm和27.42ppm处)中双键相邻的亚甲基碳相关的两个信号和与反式构型(在30.15ppm和32.71ppm处)中双键相邻的亚甲基碳相关的两个信号的相对积分:

[0196] $$C_{1,4-顺式}\,mol\% = \frac{I_{24.90ppm}+I_{27.42ppm}}{I_{24.90ppm}+I_{27.42ppm}+I_{30.15ppm}+I_{32.71ppm}} \times 100 \quad (3)$$

[0197] $$C_{1,4-顺式}\,mol\% = \frac{I_{30.15ppm}+I_{32.71ppm}}{I_{24.90ppm}+I_{27.42ppm}+I_{30.15ppm}+I_{32.71ppm}} \times 100 \quad (4)$$

[0198] 其中字母I表示与信号有关的积分值:积分的范围,以ppm表示,在下标中表示。

[0199] c)苯乙烯中的官能化和非官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的浓度的测定,

[0200] 本发明的方法目的的步骤(b)(用苯乙烯交换低沸点非极性溶剂)结束时得到的苯乙烯中的官能化和非官能化低顺式丁二烯橡胶(LCBR)的浓度的测定使用Sartorius MA50型热天平进行热重分析。

[0201] 为此目的,将3g苯乙烯中的官能化和非官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)放置在先前校准的容器中,加热到200℃持续30分钟,以除去苯乙烯。一旦冷却,就对装有干燥的残余物的容器进行称重,并通过两个称重(干燥/溶液)之间的比率来确定官能化和非官能化低顺式丁二烯橡胶(LCBR)的百分比。

[0202] d)丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中的官能化和非官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的浓度的测定

[0203] 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中的官能化低顺式丁二烯橡胶(LCBR)的浓度,根据Wys J.J.A.,在“Berichte”(1898年),第31卷,第750-752页中报道的Wys方法,通过碘量滴定法测定。

[0204] e)溶胀指数的测定

[0205] 通过测定共聚物的溶胀指数值来测量丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中的橡胶相(即橡胶颗粒)的交联水平。

[0206] 为此目的,遵循以下过程:准备两个用于离心机的50ml钢管,每个钢管含有0.5g丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物和25ml丙酮:将管在室温(25℃)下静置过夜以完全溶解。用棒混合溶液后,用丙酮将体积调至约30ml,并使用带有SA300转子的Sorvall Evolution RC实验室超级离心机将整体以20000rpm(45000g)离心20分钟。在离心结束时,倾析出上清液并储存用于如下所述的游离苯乙烯-丙烯腈共聚物的重均分子量(M_w)的分析。

[0207] 除去丙酮后,通过添加10ml四氢呋喃(THF)稀释挤满在管底部的橡胶相,用四氢呋喃(THF)将体积调至约30ml,并将整体以20000rpm(45000g)离心20分钟并倾析所得上清液。

[0208] 同时,将配备有干燥多孔过滤古氏(gooch)隔膜的坩埚进行称重(第1重量=P1),其随后浸入含有四氢呋喃(THF)的器皿中至少一小时:四氢呋喃(THF)的液位与坩埚的多孔隔膜的高度相同,并将器皿保存在密闭容器中。随后,取出坩埚,在不接触湿多孔隔膜的情况下干燥玻璃壁上的溶剂,并快速称重整体(第2重量=P2)。

[0209] 使用抹刀,在不接触壁的情况下将从两个测试管中回收的固体残余物沉积在坩埚的多孔隔膜上,然后以完全覆盖多孔隔膜的方式分散:在密闭容器内的器皿中在室温(25

℃)下让所有物质溶胀5小时。再次取出坩埚,在不接触湿多孔隔膜或沉积在其上的固体的情况下干燥玻璃壁上的溶剂,并再次快速称重整体(第3重量=P3)。

[0210] 此时,将乙醇逐滴添加至坩埚中存在的固体残余物中,直至坩埚完全填满并将整体进行过滤。将坩埚中剩余的固体残余物在烘箱中在真空下、在40℃下干燥12小时:最后对装有干燥凝胶的坩埚进行称重(第4重量=P4)。

[0211] 溶胀指数值根据下式(5)计算:

[0212] $$IR = \frac{P3 - P2}{P4 - P1} \quad (5).$$

[0213] 将第一次离心后获得的上清液进行如下处理:完全除去丙酮后,将获得的固体残留物溶解在最少量的四氢呋喃(THF)中,在乙醇中再沉淀,经过过滤,在烘箱中在真空下、在40℃下干燥12小时,并且随后进行凝胶渗透色谱法(GPC),所述操作如上文方法a)分子量分布(MWD)的测定中所述。

[0214] f)丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中的官能化和非官能化游离低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的分离

[0215] 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中的官能化和非官能化游离(非交联)低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的重均分子量(M_w)和微观结构的测定,通过修改文献Turner R.R.,Carlson D.W.,Altenau A.G.,在“Journal of Elastomers and Plastics”(1974年),第6卷,第94-102页所述的方法来确定。

[0216] 为此目的,准备八个用于离心机的50ml钢管,每个钢管含有0.5g丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物和25ml丙酮:将管在室温(25℃)下静置过夜以完全溶解。用棒混合溶液后,用丙酮将体积调至约30ml,并使用带有SA300转子的Sorvall Evolution RC实验室超级离心机将整体以20000rpm(45000g)离心30分钟。在离心结束时,倾析出上清液。除去丙酮后,通过添加10ml丙酮稀释挤满在管底部的橡胶相,用丙酮将体积调至约30ml,并将整体以20000rpm(45000rpm)离心30分钟并倾析所得上清液:重复该过程两次。回收沉积在管底部的固体残余物(橡胶相)并置于Kumagawa提取器的套管中。将200ml环己烷加入到提取器中并将整体回流24小时。通过蒸发环己烷使环己烷溶液干燥,并且将获得的固体残余物进行凝胶渗透色谱法(GPC)操作,操作如上文在方法a)分子量分布(MWD)的测定中所述,以测定重均值分子量(M_w)且NMR分析,其操作如上文在方法b)丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中的官能化和非官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的微观结构的测定以及官能化和非官能化游离低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)微观结构的测定中所述。

[0217] g)透射电子显微镜(TEM)和图像分析

[0218] 通过透射电子显微镜(TEM)测定了低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的粒径和橡胶相的体积。

[0219] 为此目的,将苯乙烯-丁二烯-丙烯腈(ABS)共聚物样品(颗粒)放入夹具中并适当修整,为随后的超薄切割准备合适的表面。随后,在室温(25℃)下将样品浸入4%四氧化锇(OsO_4)(Sigma-Aldrich)溶液中约48小时(“染色”)。经过这种处理后,样品具有足够的硬度,可以在室温(25℃)下通过超薄切片法进行切片,获得厚度约为120nm的切片(由切片在切割后在水中呈现的干涉色确定),这收集在铜网上并用透射电子显微镜TEM PHILIPS CM120在80KV下观察。

[0220] 然后在等倍放大(iso-magnification)下对样品的一系列图像进行数字化,以获得统计上显著的计数颗粒的数量(通常约为1000)。使用AnalySIS图像分析软件对图像进行分析:图像分析允许从图像中提取数值参数,如面积、周长、直径、消光、光密度、透射比、拓扑参数等。它使用数学算法,图像通过适当的获取和处理系统以数字形式简化后,可以从图像中获得信息。按照US专利7115,684(从第11列,第22行到第13列,第65行)中描述的方法进行分散的橡胶相数值测定的图像分析。特别是,表2a-2d中所述的“分散性系数I”的值是根据上述US专利7,115,684第13栏第54-60行测定的,而橡胶颗粒的平均体积直径是根据上述US专利7,115,684第13栏第35-30行中所述测定的。

[0221] 所有图像和表观原始数据都已存储,可用于任何进一步的体视学性质处理,旨在重建苯乙烯-丁二烯-丙烯腈(ABS)共聚物样品中颗粒的实际直径和体积分布。

[0222] h)测量含有包藏物的橡胶颗粒/没有包藏物的橡胶颗粒的比率

[0223] 没有包藏物的橡胶颗粒[以下简称球]和含有包藏物的橡胶颗粒[以下简称帽(cap)和“萨拉米”]之间的比率先验地假定了由上述方法g)透射电子显微镜(TEM)和图像分析提供的颗粒总数。

[0224] 具体而言,定义了以下内容:

[0225] -球:内部不含有任何基质包藏物的橡胶颗粒;

[0226] -帽:其中单基质包藏物所占面积至少等于颗粒本身总表面积的85%的橡胶颗粒;

[0227] -“萨拉米”:含有两个或更多个基质包藏物的橡胶颗粒;在这种类型的颗粒中,没有基质包藏物所占面积大于颗粒本身总表面积的85%。

[0228] 包藏物被识别为橡胶颗粒内部颜色较浅且面积至少为$0.01\mu m^2$的表面。

[0229] 为了定义没有包藏物的橡胶颗粒(球)和含有包藏物的橡胶颗粒[帽和“萨拉米”]之间的关系,在上述获得的图像上,用不同的颜色突出具有上述定义的形态的颗粒类型。

[0230] 这种分析也在统计上显著量的颗粒(通常在1000左右)上进行。在计算阶段,软件能够通过单色进行处理和分析,计算每一种类型的识别颗粒的数据、百分比和相对比率。各种类型颗粒的百分比以相对于所分析颗粒的总数表示,并表示某种类型颗粒相对于总数的数量。

[0231] 含有包藏物的颗粒与没有包藏物的颗粒的比率定义如下:

[0232] $$含有包藏物的颗粒/没有包藏物的颗粒=\frac{\%帽+\%"萨拉米"}{\%球}。$$

[0233] 同样在这种情况下,图像和数据被存储用于将来处理。

[0234] i)熔体流动指数(MFI)测量

[0235] 熔体流动指数(MFI)根据ISO 1133-1:2011标准,在220℃下,重量为10Kg下测量。

[0236] l)IZOD测量(抗冲击性)

[0237] 带缺口(notch)的Izod值(根据ISO 294:1-2017标准的注射成型样品)是根据ISO 180/1A-2020测定的,值以kJ/m^2表示。

[0238] m)拉伸强度

[0239] 拉伸强度性能(根据ISO 294:1-2017标准的注射成型样品)是根据ISO 527-1:2019标准测定的,数值如下所示:

- 弹性模量： MPa；

- 屈服应力： MPa；

[0240] - 断裂应力： MPa；

- 屈服伸长率： %；

- 断裂伸长率： %。

[0241] n)光泽度测量

[0242] 苯乙烯-丁二烯-丙烯腈(ABS)共聚物的光泽度根据标准ASTM D523-14:2018标准使用BYG Gardner型号4563光泽度计在20°的读取角度下测定。

[0243] 测量是对“三步”样品(参见图1,其示出了用于测定所获得的共聚物的光泽度@20°的“三步”板的尺寸)进行的,该样品是根据ISO 294:1-2017标准使用Negri&Bossi型号注射成型机NB60通过注射成型获得的。特别地,光泽度的测量是在板的中心部分(第二步,尺寸为93x75x3 mm)在注射点的高度处进行的。测量的光泽度值是在以下条件下操作的至少10个样品的平均读数值:

[0244] -熔融温度:240℃;

[0245] -成型温度:25℃。

[0246] o)光泽敏感度测量

[0247] 光泽敏感度的测定是根据ASTM D523-14:2018标准使用GARD PLUS型号4725光泽度计在20°的读取角度下进行的。

[0248] 测量是在尺寸为60x60x3 mm的扁平样品上进行的,该样品是根据ISO 294-3:2002标准使用ENGEL ES型号150/50注射成型机通过注射成型获得的。

[0249] 不同点光泽度值(至少10个样品的平均值)在以下不同操作条件下的印板中心测量:

[0250] -熔融温度:240℃;

[0251] -注射速度:100mm/s或300mm/s;

[0252] -成型温度:30℃或60℃.

[0253] 确定了注射速度(例如100mm/s)后,在不同的模具温度(30℃或60℃)下模制10个板。通过改变注射速度重复相同的操作。以此方式,我们根据下面的公式(11)定义2x2值的矩阵:

[0254] $$\begin{pmatrix} 光泽度@20°_{30°C}^{100\ mm/s} & 光泽度@20°_{30°C}^{300\ mm/s} \\ 光泽度@20°_{60°C}^{100\ mm/s} & 光泽度@20°_{60°C}^{300\ mm/s} \end{pmatrix} \quad (11)。$$

[0255] 光泽敏感度值按下式(12)定义:

[0256] $$光泽敏感度 = \frac{光泽度@20°_{60°C}^{300\ mm/s} - 光泽度@20°_{30°C}^{100\ mm/s}}{光泽度@20°_{30°C}^{100\ mm/s}} \quad (12)。$$

[0257] p)双轴弯曲测量(抗穿刺性)

[0258] 使用配备符合ISO 7500-1:2018标准的上部移动十字头(crosshead)的INSTRON型

号4400R万能试验机(使用Bluehill 2.35控制软件)进行双轴弯曲测量(抗穿刺性):万能试验机能够在测试期间保持恒定的等于50mm/min,公差为±10%的十字头速度。万能试验机配备有冲压头,其具有曲率半径R=10mm的半球形头部和用于支撑样品的外径等于148mm的圆形支撑物。在支撑物的上表面上有一个直径等于85mm的与支撑物同心的外壳:该外壳用于将样品保持在正确的位置。圆形支撑物还提供有直径等于40mm的同心孔以允许试样在测试过程中变形。将冲压头插入并固定到移动十字头中,并将圆形支撑物固定到万能试验机的基板上,使得冲压头的垂直轴与圆形支架的垂直轴一致。

[0259] 图2示出了所用的测试的几何构造,其示出:下方为侧视图,示出半球形头部冲压头;上方为俯视图(尺寸以mm计)("Provino"="样品")。图2中描述的双轴弯曲几何构造在测试过程中确定了样本中极其复杂的应力状态:事实上,通过将应力分离为径向、周向和法向分量(在原点位于试样中心、法线轴平行于试样厚度的坐标系中),在装载冲压头相对的面的中心存在双轴牵引,而在与冲压头接触的面的中心存在双轴压缩,朝圆形支撑物移动,发现周向应力增大且径向应力减小,从而产生剪应力状态。样品上产生的应力状态的这种复杂性使得使用以下样品方便:各向同性的样品或其中分子取向状态(例如由于注射成型)在几何上尽可能简单和可控的样品,并且可能不是非常依赖于材料的热学和流变学特性。为此目的,使用注射成型测试样品,该测试样品由根据ISO 294-3:2002标准模制的尺寸为60x60x2(mm)的方形板组成。注射成型条件根据ISO 19062-2:2019标准选择:将由此获得的样品放置在下部支撑物的外壳中,使得冲压头可以从其中心部分穿透它:固定在十字头上的上部冲压头以50mm/min的速度移动。万能试验机软件获取并绘制力(N)与位移(mm)数据,并从每次测试运行中获得以下输出参数:

[0260] -破裂位移(mm):与检测到样品破裂的开始点(当两个连续获取的点之间测得的力下降等于或大于20%时,检测到样品破裂的开始)相对应的十字头位移值;

[0261] -破裂强度(N):检测到样品破裂的开始点处(见上文)的力值;

[0262] -破裂能量(J):直至破裂的开始的整个曲线所包围的面积值,它代表使样品变形直至破裂的开始的能量。

[0263] 如上所述,抗穿刺性计算为破裂位移(以mm表示)乘以破裂能量(以J表示)的乘积,测量单位以J*mm表示。

[0264] 如上所述,本发明还涉及一种制备橡胶增强的乙烯基芳族(共)聚合物的方法。

[0265] 作为实施例,一些测试结果如图3示出,其中实线表示实施例3(对比),虚线表示实施例8(对比),点划线表示实施例9(本发明)。

[0266] 下表A示出了以下实施例中使用的试剂列表,以及它们的特性和供应商。

[0267] 表A

[0268]

试剂	商品名称（首字母缩略词）	供应商	特性
丁二烯	(BDE)	Versalis	纯度>99.5%
环已烷	-	Cepsa	纯度>99.5%
正丁基锂*	(*n*BL)	Albemarle	活性锂=15%
庚酸	-	Sigma-Aldrich	纯度>97%
乙醇	-	Sigma-Aldrich	纯度>96%
过氧化二苯甲酰	Perkadox L-W75 (BPO)	Akzo Nobel	75%的水溶液
4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基	(4OH-TEMPO)	Sigma-Aldrich	纯度>97%
苯乙烯	(SM)	Versalis	纯度>99.7%
乙苯	(EB)	Versalis	纯度>99.0%
丙烯腈	(ACN)	Ineos	纯度>99.4%
Europrene® SOL B183	(SBR)	Versalis	粘合聚苯乙烯：8-12% 粘度（5%的苯乙烯溶液）：32 cPs
1,1-二(叔丁基过氧)环已烷	Trigonox 22-E50 (Tx22E50)	Akzo Nobel	50%的矿物油溶液
正十二烷基硫醇	(NDM)	Arkema	纯度>97.8%
3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷酯	Irganox® 1076	BASF	纯度>98.0%

[0269] *正丁基锂在使用前用无水环已烷(Cepsa)从15％稀释至2％。

[0270] 实施例1(对比)

[0271] 在配备有搅拌器的50升容器中,装入以下物质:21.4Kg的苯乙烯、3.7Kg的乙苯、4.9Kg的SBR Europrene® SOL B183橡胶、11.5g的1,1-二(叔丁基过氧)环已烷[Trigonox 22-E50(Tx22E50)](自由基引发剂)和55.6g的3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷酯(Irganox® 1076)(抗氧化剂)。将由此获得的溶液以3.8Kg/h的流速连续进料至配备有搅拌器和温度调节系统的第一10升塞流式反应器(PFR)(R1)中。在即将进入第一塞流式反应器(PFR)(R1)之前,将丙烯腈料流以0.7Kg/h的流速添加到溶液中。反应器的热分布(thermal profile)从113℃增加到122℃并且搅拌速度保持恒定在80rpm。在所述第一塞流式反应器(PFR)(R1)中,进行具有接枝和相反转的预聚合。向离开所述第一塞流式反应器(PFR)(R1)的混合物中连续添加(0.15Kg/h)乙苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)(链转移剂)溶液[0.940Kg的(EB)中60.0g NDM,相当于乙苯中的NDM的浓度等于6.0％]并进料至第二塞流式反应器(PFR)(R2)中,该反应器(R2)也配备有搅拌器和温度调节系统,反应器热分布从139℃增加到150℃并且搅拌速度保持恒定在10rpm。

[0272] 将获得的混合物送入在255℃的温度下真空操作的脱挥发分器中,以从共聚物中除去未反应的苯乙烯和溶剂,从而获得最终共聚物。该过程中使用的反应条件在表1a中示

出。所得产品的特性在表2a中示出。

[0273] 实施例2(对比)

[0274] 在氮气流中,向300升反应器中按顺序进料以下物质,该反应器保持无水,配备有搅拌器和加热套,在加热套中以50℃的温度循环导热油:124.4Kg的无水环已烷,22.0Kg的无水丁二烯(不含抑制剂和炔属烃),当反应混合物温度达到40℃时,进料1208.0g的环已烷中的2重量%的正丁基锂(nBL)的溶液。转化完成时,在115℃的温度下,将反应混合物进料至第二300升反应器中,该反应器配备有搅拌器和加热套,在加热套中以25℃的温度循环导热油,同时还进料等于22.0g的乙醇试样,以完成链端终止。

[0275] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的分子量分布的测定,操作如上所述,得到重均分子量值(M_w)等于60206g/摩尔和多分散性指数(PDI)值(M_w/M_n)等于1.02。

[0276] 将如上所述获得的包含低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)和环已烷的反应混合物转移至800升间歇式高压釜中,该高压釜配备有温度调节器、搅拌系统、真空调节系统和冷凝物收集系统:将高压釜恒温在25℃并置于70mbar压力的真空下。一旦在冷凝物收集系统中观察到液体的存在,就缓慢添加248.8Kg的苯乙烯,同时将高压釜的温度升高至66℃:一旦收集到313.1Kg的冷凝物,即完成溶剂交换操作。苯乙烯溶液中环已烷的浓度小于500ppm:最终溶液储存在缓冲罐中,并且溶剂交换操作结束时苯乙烯中的低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的浓度等于26.8%。

[0277] 将等于16.6Kg的苯乙烯中的26.8%的低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的试样转移至配备有搅拌器的50升容器中,随后向其中进料:9.7Kg的苯乙烯、3.7Kg的乙苯、11.5g的1,1-二(叔丁基过氧)环已烷[Trigonox 22-E50(Tx22E50)](自由基引发剂)和55.6g的3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷酯(Irganox® 1076)(抗氧化剂)。将由此获得的溶液以3.8Kg/h的流速连续进料至配备有搅拌器和温度调节系统的第一10升塞流式反应器(PFR)(R1)中。在即将进入第一塞流式反应器(PFR)(R1)之前,将丙烯腈料流以0.7Kg/h的流速添加到溶液中。反应器的热分布从113℃增加到122℃并且搅拌速度保持恒定在80rpm。在所述第一塞流式反应器(PFR)(R1)中,进行具有接枝和相反转的预聚合。向离开所述塞流式反应器(PFR)(R1)的混合物中连续添加(0.15Kg/h)乙苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)链转移剂溶液[0.940Kg的(EB)中60.0g NDM,相当于乙苯中的NDM的浓度等于6.0%]并进料至第二塞流式反应器(PFR)(R2)中,该反应器也配备有搅拌器和温度调节系统,反应器热分布从139℃增加到150℃并且搅拌速度保持恒定在10rpm。

[0278] 将获得的混合物进料至在255℃的温度下真空操作的脱挥发分器中,以从共聚物中除去未反应的苯乙烯和溶剂,从而获得最终共聚物。该过程中使用的反应条件在表1a中示出。所得产品的特性在表2a中示出。

[0279] 实施例3(对比)

[0280] 在氮气流中,向300升反应器中按顺序进料以下物质,该反应器保持无水,配备有搅拌器和加热套,在加热套中以50℃的温度循环导热油:124.4Kg的无水环已烷、22.0Kg的无水丁二烯(不含抑制剂和炔属烃),当反应混合物温度达到40℃时,进料967.0g的环已烷中的2重量%的正丁基锂(nBL)的溶液。转化完成时,在113℃的温度下,将反应混合物进料至第二300升反应器中,该反应器配备有搅拌器和加热套,在加热套中以25℃的温度循环导

热油,同时还进料等于51.0g的庚酸试样,以完成链端终止。

[0281] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的分子量分布的测定,操作如上所述,得到重均分子量值(M_w)等于77561g/摩尔和多分散性指数(PDI)值(M_w/M_n)等于1.04。

[0282] 将如上所述获得的包含低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)和环己烷的反应混合物转移至800升间歇式高压釜中,该高压釜配备有温度调节器、搅拌系统、真空调节系统和冷凝物收集系统:将高压釜恒温在25℃并置于70mbar压力的真空下。一旦在冷凝物收集系统中观察到液体的存在,就缓慢添加248.8Kg的苯乙烯,同时将高压釜的温度升高至66℃:一旦收集到301.2Kg的冷凝物,即完成溶剂交换操作。苯乙烯溶液中环己烷的浓度小于500ppm:最终溶液储存在缓冲罐中,并且溶剂交换操作结束时苯乙烯中的低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的浓度等于23.4%。

[0283] 将等于19.0Kg的苯乙烯中的23.4%的低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)溶液的试样转移至配备有搅拌器的50升容器中,随后向其中进料:7.3Kg的苯乙烯、3.7Kg的乙苯、11.5g的1,1-二(叔丁基过氧)环己烷[Trigonox 22-E50(Tx22E50)](自由基引发剂)和55.6g的3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷酯(Irganox®1076)(抗氧化剂)。将由此获得的溶液以3.8Kg/h的流速连续进料至配备有搅拌器和温度调节系统的第一10升塞流式反应器(PFR)(R1)中。在即将进入第一塞流式反应器(PFR)(R1)之前,将丙烯腈料流以0.7Kg/h的流速添加到溶液中。反应器的热分布从113℃增加到122℃并且搅拌速度保持恒定在80rpm。在所述第一塞流式反应器(PFR)(R1)中,进行具有接枝和相反转的预聚合。向离开所述塞流式反应器(PFR)(R1)的混合物连续添加(0.15Kg/h)乙苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)链转移剂溶液[0.955Kg的(EB)中45.0g NDM,相当于乙苯中的NDM的浓度等于4.5%]并进料至第二塞流式反应器(PFR)(R2)中,该反应器也配备有搅拌器和温度调节系统,反应器热分布从139℃增加到150℃并且搅拌速度保持恒定在10rpm。

[0284] 将获得的混合物进料至在255℃的温度下真空操作的脱挥发分器中,以从共聚物中除去未反应的苯乙烯和溶剂,从而获得最终共聚物。该过程中使用的反应条件在表1a中示出。所得产品的特性在表2a中示出。

[0285] 实施例4(对比)

[0286] 在氮气流中,向300升反应器中按顺序进料以下物质,该反应器保持无水,配备有搅拌器和加热套,在加热套中以50℃的温度循环导热油:124.4Kg的无水环己烷,22.0Kg的无水丁二烯(不含抑制剂和炔属烃),当反应混合物温度达到40℃时,进料806.0g的环己烷中的2重量%的正丁基锂(nBL)的溶液。转化完成时,在111℃的温度下,将反应混合物进料至第二300升反应器中,该反应器配备有搅拌器和加热套,在加热套中以25℃的温度循环导热油,同时还进料等于42.0g的庚酸试样,以完成链端终止。

[0287] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的分子量分布的测定,操作如上所述,得到重均分子量值(M_w)等于91586g/摩尔和多分散性指数(PDI)值(M_w/M_n)等于1.06。

[0288] 将如上所述获得的包含低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)和环己烷的反应混合物转移至800升间歇式高压釜中,该高压釜配备有温度调节器、搅拌系统、真空调节系统和冷凝物

收集系统:将高压釜恒温在25℃并置于70mbar压力的真空下。一旦在冷凝物收集系统中观察到液体的存在,就缓慢添加248.8Kg的苯乙烯,同时将高压釜的温度升高至66℃:一旦收集到289.4Kg的冷凝物,即完成溶剂交换操作。苯乙烯溶液中环已烷的浓度小于500ppm:最终溶液储存在缓冲罐中,并且溶剂交换操作结束时苯乙烯中的低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的浓度等于20.8%。

[0289] 将等于21.4Kg的苯乙烯中的20.8%的低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的试样转移至配备有搅拌器的50升容器中,随后向其中进料:4.9Kg的苯乙烯、3.7Kg的乙苯、11.5g的1,1-二(叔丁基过氧)环已烷[Trigonox 22-E50(Tx22E50)](自由基引发剂)和55.6g的3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷酯(Irganox® 1076)(抗氧化剂)。将由此获得的溶液以3.8Kg/h的流速连续进料至配备有搅拌器和温度调节系统的第一10升塞流式反应器(PFR)(R1)中。在即将进入第一塞流式反应器(PFR)(R1)之前,将丙烯腈料流以0.7Kg/h的流速添加到溶液中。反应器的热分布从113℃增加到122℃并且搅拌速度保持恒定在80rpm。在所述第一塞流式反应器(PFR)(R1)中,进行具有接枝和相反转的预聚合。向离开所述塞流式反应器(PFR)(R1)的混合物连续添加(0.15Kg/h)乙苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)链转移剂溶液[0.955Kg的(EB)中45.0g NDM,相当于乙苯中的NDM的浓度等于4.5%]并进料至第二塞流式反应器(PFR)(R2)中,该反应器也配备有搅拌器和温度调节系统,反应器热分布从139℃增加到150℃并且搅拌速度保持恒定在10rpm。

[0290] 将获得的混合物进料至在255℃的温度下真空操作的脱挥发分器中,以从共聚物中除去未反应的苯乙烯和溶剂,从而获得最终共聚物。该过程中使用的反应条件在表1a中示出。所得产品的特性在表2a中示出。

[0291] 实施例5(对比)

[0292] 在氮气流中,向300升反应器中按顺序进料以下物质,该反应器保持无水,配备有搅拌器和加热套,在加热套中以50℃的温度循环导热油:124.4Kg的无水环已烷,22.0Kg的无水丁二烯(不含抑制剂和炔属烃),当反应混合物温度达到40℃时,进料1208.0g的环已烷中的2重量%的正丁基锂(nBL)的溶液。转化完成时,在115℃的温度下,将反应混合物进料至第二300升反应器中,该反应器配备有搅拌器和加热套,在加热套中以25℃的温度循环导热油,同时还进料等于64.0g的庚酸试样,以完成链端终止。

[0293] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的分子量分布的测定,操作如上所述,得到重均分子量值(M_w)等于59731g/摩尔和多分散性指数(PDI)值(M_w/M_n)等于1.02。

[0294] 向如上所述获得的包含低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)和环已烷的反应混合物中添加38.1g的过氧化二苯甲酰[Perkadox 1-W75(BPO)]和31.5g的4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(4OH-TEMPO):将由此获得的混合物恒温在105℃并在搅拌下保持所述温度3小时,直至低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)链用4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(4OH-TEMPO)完成官能化。

[0295] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的分子量分布的测定,操作如上所述,得到重均分子量值(M_w)等于59254g/摩尔和多分散性指数(PDI)值(M_w/M_n)等于1.02。

[0296] 将如上所述获得的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)溶液转移至800升间歇式高

压釜中,该高压釜配备有温度调节器、搅拌系统、真空调节系统和冷凝物收集系统:将高压釜恒温在25℃并置于70mbar压力的真空下。一旦在冷凝物收集系统中观察到液体的存在,就缓慢添加248.8Kg的苯乙烯,同时将高压釜的温度升高至66℃:一旦收集到315.2Kg的冷凝物,即完成溶剂交换操作。苯乙烯溶液中环己烷的浓度小于500ppm:最终溶液储存在缓冲罐中,并且溶剂交换操作结束时苯乙烯中的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的浓度等于27.5%。

[0297] 将等于16.2Kg的苯乙烯中的27.5%的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的试样转移至配备有搅拌器的50升容器中,随后向其中进料:10.1Kg的苯乙烯、3.7Kg的乙苯、11.5g的1,1-二(叔丁基过氧)环己烷[Trigonox 22-E50(Tx22E50)](自由基引发剂)、55.6g的3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷酯(Irganox® 1076)(抗氧化剂)和9.3g的正十二烷基硫醇(NDM)链转移剂。将由此获得的溶液以3.8Kg/h的流速连续进料至配备有搅拌器和温度调节系统的第一10升塞流式反应器(PFR)(R1)中。在即将进入第一塞流式反应器(PFR)(R1)之前,将丙烯腈料流以0.7Kg/h的流速添加到溶液中。反应器的热分布从113℃增加到122℃并且搅拌速度保持恒定在80rpm。在所述第一塞流式反应器(PFR)(R1)中,进行具有接枝和相反转的预聚合。向离开所述塞流式反应器(PFR)(R1)的混合物连续添加(0.15Kg/h)乙苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)链转移剂溶液[0.946Kg的(EB)中54.0g NDM,相当于乙苯中的NDM的浓度等于5.4%]并进料至第二塞流式反应器(PFR)(R2)中,该反应器也配备有搅拌器和温度调节系统,反应器热分布从139℃增加到150℃并且搅拌速度保持恒定在10rpm。

[0298] 将获得的混合物进料至在255℃的温度下真空操作的脱挥发分器中,以从共聚物中除去未反应的苯乙烯和溶剂,从而获得最终共聚物。该过程中使用的反应条件在表1b中示出。所得产品的特性在表2b中示出。

[0299] 实施例6(本发明)

[0300] 在氮气流中,向300升反应器中按顺序进料以下物质,该反应器保持无水,配备有搅拌器和加热套,在加热套中以50℃的温度循环导热油:124.4Kg的无水环己烷,22.0Kg的无水丁二烯(不含抑制剂和炔属烃),当反应混合物温度达到40℃时,进料1208.0g的环己烷中的2重量%的正丁基锂(nBL)的溶液。转化完成时,在115℃的温度下,将反应混合物进料至第二300升反应器中,该反应器配备有搅拌器和加热套,在加热套中以25℃的温度循环导热油,同时还进料等于22.0g的乙醇试样,以完成链端终止。

[0301] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的分子量分布的测定,操作如上所述,得到重均分子量值(M_w)等于61001g/摩尔和多分散性指数(PDI)值(M_w/M_n)等于1.03。

[0302] 向如上所述获得的包含低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)和环己烷的反应混合物添加38.1g的过氧化二苯甲酰[Perkadox 1-W75(BPO)]和31.5g的4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(4OH-TEMPO):将由此获得的混合物恒温在105℃并在搅拌下保持所述温度3小时,直至低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)链用4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(4OH-TEMPO)完成官能化。

[0303] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的分子量分布的测定,操作如上所述,得到重均分子量值t(M_w)等于61256g/摩尔和多分散性指数

(PDI)值(M_w/M_n)等于1.03。

[0304] 将如上所述获得的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)溶液转移至800升间歇式高压釜中,该高压釜配备有温度调节器、搅拌系统、真空调节系统和冷凝物收集系统:将高压釜恒温在25℃并置于70mbar压力的真空下。一旦在冷凝物收集系统中观察到液体的存在,就缓慢添加248.8Kg的苯乙烯,同时将高压釜的温度升高至66℃:一旦收集到313.7Kg的冷凝物,即完成溶剂交换操作。苯乙烯溶液中环已烷的浓度小于500ppm:最终溶液储存在缓冲罐中,并且溶剂交换操作结束时苯乙烯中的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的浓度等于27.0%。

[0305] 将等于16.5Kg的苯乙烯中的27.0%的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的试样转移至配备有搅拌器的50升容器中,随后向其中进料:9.8Kg的苯乙烯、3.7Kg的乙苯、11.5g的1,1-二(叔丁基过氧)环已烷[Trigonox 22-E50(Tx22E50)](自由基引发剂)、55.6g的3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷酯(Irganox®1076)(抗氧化剂)和17.0g的正十二烷基硫醇(NDM)链转移剂。将由此获得的溶液以3.8Kg/h的流速连续进料至配备有搅拌器和温度调节系统的第一10升塞流式反应器(PFR)(R1)中。在即将进入第一塞流式反应器(PFR)(R1)之前,将丙烯腈料流以0.7Kg/h的流速添加到溶液中。反应器的热分布从113℃增加到122℃并且搅拌速度保持恒定在80rpm。在所述第一塞流式反应器(PFR)(R1)中,进行具有接枝和相反转的预聚合。向离开所述塞流式反应器(PFR)(R1)的混合物中连续添加(0.15Kg/h)乙苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)链转移剂溶液[0.955Kg的(EB)中45.0g NDM,相当于乙苯中的NDM的浓度等于4.5%]并进料至第二塞流式反应器(PFR)(R2)中,该反应器也配备有搅拌器和温度调节系统,反应器热分布从139℃增加到150℃并且搅拌速度保持恒定在10rpm。

[0306] 将获得的混合物进料至在255℃的温度下真空操作的脱挥发分器中,以从共聚物中除去未反应的苯乙烯和溶剂,从而获得最终共聚物。该过程中使用的反应条件在表1b中示出。所得产品的特性在表2b中示出。

[0307] 实施例7(对比)

[0308] 在氮气流中,向300升反应器中按顺序进料以下物质,该反应器保持无水,配备有搅拌器和加热套,其中以50℃的温度循环导热油:124.4Kg的无水环已烷,22.0Kg的无水丁二烯(不含抑制剂和炔属烃),当反应混合物温度达到40℃时,进料1208.0g的环已烷中的2重量%的正丁基锂(nBL)的溶液。转化完成时,在115℃的温度下,将反应混合物进料至第二300升反应器中,该反应器配备有搅拌器和加热套,在加热套中以25℃的温度循环导热油,同时还进料等于22.0g的乙醇试样,以完成链端终止。

[0309] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的分子量分布的测定,操作如上所述,得到重均分子量值(M_w)等于60986g/摩尔和多分散性指数(PDI)值(M_w/M_n)等于1.03。

[0310] 向如上所述获得的包含低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)和环已烷的反应混合物中添加38.1g的过氧化二苯甲酰[Perkadox 1-W75(BPO)]和31.5g的4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(4OH-TEMPO):将由此获得的混合物恒温在105℃并在搅拌下保持所述温度3小时,直至低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)链用4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(4OH-TEMPO)完成官能化。

[0311] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的分子量分布的测定,操作如上所述,得到重均分子量值(M_w)等于60138g/摩尔和多分散性指数(PDI)值(M_w/M_n)等于1.02。

[0312] 将如上所述获得的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)溶液转移至800升间歇式高压釜中,该高压釜配备有温度调节器、搅拌系统、真空调节系统和冷凝物收集系统:将高压釜恒温在25℃并置于70mbar压力的真空下。一旦在冷凝物收集系统中观察到液体的存在,就缓慢添加248.8Kg的苯乙烯,同时将高压釜的温度升高至66℃:一旦收集到314.6Kg的冷凝物,即完成溶剂交换操作。苯乙烯溶液中环已烷的浓度小于500ppm:最终溶液储存在缓冲罐中,并且溶剂交换操作结束时苯乙烯中的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的浓度等于27.3%。

[0313] 将等于16.3Kg的苯乙烯中的27.3%的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的试样转移至配备有搅拌器的50升容器中,随后向其中进料:10.0Kg的苯乙烯、3.7Kg的乙苯、11.5g的1,1-二(叔丁基过氧)环已烷[Trigonox 22-E50(Tx22E50)](自由基引发剂)、55.6g的3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷酯(Irganox® 1076)(抗氧化剂)和22.2g的正十二烷基硫醇(NDM)链转移剂。将由此获得的溶液以3.8Kg/h的流速连续进料至配备有搅拌器和温度调节系统的第一10升塞流式反应器(PFR)(R1)中。在即将进入第一塞流式反应器(PFR)(R1)之前,将丙烯腈料流以0.7Kg/h的流速添加到溶液中。反应器的热分布从113℃增加到122℃并且搅拌速度保持恒定在80rpm。在所述第一塞流式反应器(PFR)(R1)中,进行具有接枝和相反转的预聚合。向离开所述塞流式反应器(PFR)(R1)的混合物中连续添加(0.15Kg/h)乙苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)链转移剂溶液[0.961Kg的(EB)中39.0g NDM,相当于乙苯中的NDM的浓度等于3.9%]并进料至第二塞流式反应器(PFR)(R2)中,该反应器也配备有搅拌器和温度调节系统,反应器热分布从139℃增加到150℃并且搅拌速度保持恒定在10rpm。

[0314] 将获得的混合物进料至在255℃的温度下真空操作的脱挥发分器中,以从共聚物中除去未反应的苯乙烯和溶剂,从而获得最终共聚物。该过程中使用的反应条件在表1b中示出。所得产品的特性在表2b中示出。

[0315] 实施例8(对比)

[0316] 在氮气流中,向300升反应器中按顺序进料以下物质,该反应器保持无水,配备有搅拌器和加热套,在加热套中以50℃的温度循环导热油:124.4Kg的无水环已烷,22.0Kg的无水丁二烯(不含抑制剂和炔属烃),以及当反应混合物温度达到40℃时,进料967.0g的环已烷中的2重量%的正丁基锂(nBL)的溶液。转化完成时,在113℃的温度下,将反应混合物进料至第二300升反应器中,该反应器配备有搅拌器和加热套,其中以25℃的温度循环导热油,同时还进料等于18.0g的乙醇试样,以完成链端终止。

[0317] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的分子量分布的测定,操作如上所述,得到重均分子量值(M_w)等于73791g/摩尔和多分散性指数(PDI)值(M_w/M_n)等于1.03。

[0318] 向如上所述获得的包含低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)和环已烷的反应混合物添加30.5g的过氧化二苯甲酰[Perkadox 1-W75(BPO)]和25.2g的4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(4OH-TEMPO):将由此获得的混合物恒温在105℃并在搅拌下保持所述温度3小时,直

至低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)链用4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(4OH-TEMPO)完成官能化。

[0319] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的分子量分布的测定,操作如上所述,得到重均分子量值(M_w)等于73578g/摩尔和多分散性指数(PDI)值(M_w/M_n)等于1.04。

[0320] 将如上所述获得的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)溶液转移至800升间歇式高压釜中,该高压釜配备有温度调节器、搅拌系统、真空调节系统和冷凝物收集系统:将高压釜恒温在25℃并置于70mbar压力的真空下。一旦在冷凝物收集系统中观察到液体的存在,就缓慢添加248.8Kg的苯乙烯,同时将高压釜的温度升高至66℃:一旦收集到303.9Kg的冷凝物,即完成溶剂交换操作。苯乙烯溶液中环己烷的浓度小于500ppm:最终溶液储存在缓冲罐中,并且溶剂交换操作结束时苯乙烯中的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的浓度等于24.1%。

[0321] 将等于18.5Kg的苯乙烯中的24.1%的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的试样转移至配备有搅拌器的50升容器中,随后向其中进料:7.8Kg的苯乙烯、3.7Kg的乙苯、11.5g的1,1-二(叔丁基过氧)环己烷[Trigonox 22-E50(Tx22E50)](自由基引发剂)、55.6g的3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷酯(Irganox®1076)(抗氧化剂)和5.6g的正十二烷基硫醇(NDM)链转移剂。将由此获得的溶液以3.8Kg/h的流速连续进料至配备有搅拌器和温度调节系统的第一10升塞流式反应器(PFR)(R1)中。在即将进入第一塞流式反应器(PFR)(R1)之前,将丙烯腈料流以0.7Kg/h的流速添加到溶液中。反应器的热分布从113℃增加到122℃并且搅拌速度保持恒定在80rpm。在所述第一塞流式反应器(PFR)(R1)中,进行具有接枝和相反转的预聚合。向离开所述塞流式反应器(PFR)(R1)的混合物中连续添加(0.15Kg/h)乙苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)链转移剂溶液[0.955Kg的(EB)中45.0g NDM,相当于乙苯中的NDM的浓度等于4.5%]并进料至第二塞流式反应器(PFR)(R2)中,该反应器也配备有搅拌器和温度调节系统,反应器热分布从139℃增加到150℃并且搅拌速度保持恒定在10rpm。

[0322] 将获得的混合物进料至在255℃的温度下真空操作的脱挥发分器中,以从共聚物中除去未反应的苯乙烯和溶剂,从而获得最终共聚物。该过程中使用的反应条件在表1c中示出。所得产品的特性在表2c中示出。

[0323] 实施例9(本发明)

[0324] 在氮气流中,向300升反应器中按顺序进料以下物质,该反应器保持无水,配备有搅拌器和加热套,在加热套中以50℃的温度循环导热油:124.4Kg的无水环己烷,22.0Kg的无水丁二烯(不含抑制剂和炔属烃),以及当反应混合物温度达到40℃时,进料967.0g的环己烷中的2重量%的正丁基锂(nBL)的溶液。转化完成时,在113℃的温度下,将反应混合物进料至第二300升反应器中,该反应器配备有搅拌器和加热套,在加热套中以25℃的温度循环导热油,同时还进料等于18.0g的乙醇试样,以完成链端终止。

[0325] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的分子量分布的测定,操作如上所述,得到重均分子量值(M_w)等于78736g/摩尔和多分散性指数(PDI)值(M_w/M_n)等于1.05。

[0326] 向如上所述获得的包含低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)和环己烷的反应混合物中添加30.5g的过氧化二苯甲酰[Perkadox 1-W75(BPO)]和25.2g的4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌

啶1-氧基(4OH-TEMPO):将由此获得的混合物恒温在105℃并在搅拌下保持所述温度3小时,直至低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)链用4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(4OH-TEMPO)完成官能化。

[0327] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的分子量分布的测定,操作如上所述,得到重均分子量值(M_w)等于78201g/摩尔和多分散性指数(PDI)值(M_w/M_n)等于1.04。

[0328] 将如上所述获得的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)溶液转移至800升间歇式高压釜中,该高压釜配备有温度调节器、搅拌系统、真空调节系统和冷凝物收集系统:将高压釜恒温在25℃并置于70mbar压力的真空下。一旦在冷凝物收集系统中观察到液体的存在,就缓慢添加248.8Kg的苯乙烯,同时将高压釜的温度升高至66℃:一旦收集到298.7Kg的冷凝物,即完成溶剂交换操作。苯乙烯溶液中环己烷的浓度小于500ppm:最终溶液储存在缓冲罐中,并且溶剂交换操作结束时苯乙烯中的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的浓度等于22.8%。

[0329] 将等于19.5Kg的苯乙烯中的22.8%的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的试样转移至配备有搅拌器的50升容器中,随后向其中进料:6.8Kg的苯乙烯、3.7Kg的乙苯、11.5g的1,1-二(叔丁基过氧)环己烷[Trigonox 22-E50(Tx22E50)](自由基引发剂)和55.6g的3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷酯(Irganox®1076)(抗氧化剂)和13g的正十二烷基硫醇(NDM)链转移剂。将由此获得的溶液以3.8Kg/h的流速连续进料至配备有搅拌器和温度调节系统的第一10升塞流式反应器(PFR)(R1)中。在即将进入第一塞流式反应器(PFR)(R1)之前,将丙烯腈料流以0.7Kg/h的流速添加到溶液中。反应器的热分布从113℃增加到122℃并且搅拌速度保持恒定在80rpm。在所述第一塞流式反应器(PFR)(R1)中,进行具有接枝和相反转的预聚合。向离开所述塞流式反应器(PFR)(R1)的混合物中连续添加(0.15Kg/h)乙苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)链转移剂溶液[0.961Kg的(EB)中39.0g NDM,相当于乙苯中的NDM的浓度等于3.9%]并进料至第二塞流式反应器(PFR)(R2)中,该反应器也配备有搅拌器和温度调节系统,反应器热分布从139℃增加到150℃并且搅拌速度保持恒定在10rpm。

[0330] 将获得的混合物进料至在255℃的温度下真空操作的脱挥发分器中,以从共聚物中除去未反应的苯乙烯和溶剂,从而获得最终共聚物。该过程中使用的反应条件在表1c中示出。所得产品的特性在表2c中示出。

[0331] 实施例10(对比)

[0332] 在氮气流中,向300升反应器中按顺序进料以下物质,该反应器保持无水,配备有搅拌器和加热套,在加热套中以50℃的温度循环导热油:124.4Kg的无水环己烷,22.0Kg的无水丁二烯(不含抑制剂和炔属烃),以及当反应混合物温度达到40℃时,进料967.0g的环己烷中的2重量%的正丁基锂(nBL)的溶液。转化完成时,在113℃的温度下,将反应混合物进料至第二300升反应器中,该反应器配备有搅拌器和加热套,在加热套中以25℃的温度循环导热油,同时还进料等于51.0g的庚酸试样,以完成链端终止。

[0333] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的分子量分布的测定,操作如上所述,得到重均分子量值(M_w)等于77568g/摩尔和多分散性指数(PDI)值(M_w/M_n)等于1.04。

[0334] 向如上所述获得的包含低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)和环己烷的反应混合物中添

加30.5g的过氧化二苯甲酰[Perkadox 1-W75(BPO)]和25.2g的4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(4OH-TEMPO):将由此获得的混合物恒温在105℃并在搅拌下保持所述温度3小时,直至低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)链用4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(4OH-TEMPO)完成官能化。

[0335] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的分子量分布的测定,操作如上所述,得到重均分子量值(M_w)等于77853g/摩尔和多分散性指数(PDI)值(M_w/M_n)等于1.05。

[0336] 将如上所述获得的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)溶液转移至800升间歇式高压釜中,该高压釜配备有温度调节器、搅拌系统、真空调节系统和冷凝物收集系统:将高压釜恒温在25℃并置于70mbar压力的真空下。一旦在冷凝物收集系统中观察到液体的存在,就缓慢添加248.8Kg的苯乙烯,同时将高压釜的温度升高至66℃:一旦收集到302.0Kg的冷凝物,即完成溶剂交换操作。苯乙烯溶液中环己烷的浓度小于500ppm:最终溶液储存在缓冲罐中,并且溶剂交换操作结束时苯乙烯中的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的浓度等于23.7%。

[0337] 将等于19.2Kg的苯乙烯中的23.7%的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的试样转移至配备有搅拌器的50升容器中,随后向其中进料:7.4Kg的苯乙烯、3.7Kg的乙苯、11.5g的1,1-二(叔丁基过氧)环己烷[Trigonox 22-E50(Tx22E50)](自由基引发剂)、55.6g的3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷酯(Irganox® 1076)(抗氧化剂)和16.7g的正十二烷基硫醇(NDM)链转移剂。将由此获得的溶液以3.8Kg/h的流速连续进料至配备有搅拌器和温度调节系统的第一10升塞流式反应器(PFR)(R1)中。在即将进入第一塞流式反应器(PFR)(R1)之前,将丙烯腈料流以0.7Kg/h的流速添加到溶液中。反应器的热分布从113℃增加到122℃并且搅拌速度保持恒定在80rpm。在所述第一塞流式反应器(PFR)(R1)中,进行具有接枝和相反转的预聚合。向离开所述塞流式反应器(PFR)(R1)的混合物中连续添加(0.15Kg/h)乙苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)链转移剂溶液[0.967Kg的(EB)中33.0g NDM,相当于乙苯中的NDM的浓度等于3.3%]并进料至第二塞流式反应器(PFR)(R2)中,该反应器也配备有搅拌器和温度调节系统,反应器热分布从139℃增加到150℃并且搅拌速度保持恒定在10rpm。

[0338] 将获得的混合物进料至在255℃的温度下真空操作的脱挥发分器中,以从共聚物中除去未反应的苯乙烯和溶剂,从而获得最终共聚物。该过程中使用的反应条件在表1c中示出。所得产品的特性在表2c中示出。

[0339] 实施例11(对比)

[0340] 在氮气流中,向300升反应器中按顺序进料以下物质,该反应器保持无水,配备有搅拌器和加热套,在加热套中以50℃的温度循环导热油:124.4Kg的无水环己烷,22.0Kg的无水丁二烯(不含抑制剂和炔属烃),以及当反应混合物温度达到40℃时,进料806.0g的环己烷中的2重量%的正丁基锂(nBL)的溶液。转化完成时,在113℃的温度下,将反应混合物进料至第二300升反应器中,该反应器配备有搅拌器和加热套,在加热套中以25℃的温度循环导热油,同时还进料等于15.0g的乙醇试样,以完成链端终止。

[0341] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的分子量分布的测定,操作如上所述,得到重均分子量值(M_w)等于89882g/摩尔和多分散性指数(PDI)值(M_w/

M_n)等于1.05。

[0342] 向如上所述获得的包含低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)和环己烷的反应混合物中添加25.4g的过氧化二苯甲酰[Perkadox 1-W75(BPO)]和21.0g的4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(4OH-TEMPO):将由此获得的混合物恒温在105℃并在搅拌下保持所述温度3小时,直至低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)链用4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(4OH-TEMPO)完成官能化。

[0343] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的分子量分布的测定,操作如上所述,得到重均分子量值(M_w)等于90026g/摩尔和多分散性指数(PDI)值(M_w/M_n)等于1.06。

[0344] 将如上所述获得的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)溶液转移至800升间歇式高压釜中,该高压釜配备有温度调节器、搅拌系统、真空调节系统和冷凝物收集系统:将高压釜恒温在25℃并置于70mbar压力的真空下。一旦在冷凝物收集系统中观察到液体的存在,就缓慢添加248.8Kg的苯乙烯,同时将高压釜的温度升高至66℃:一旦收集到291.4Kg的冷凝物,即完成溶剂交换操作。苯乙烯溶液中环己烷的浓度小于500ppm:最终溶液储存在缓冲罐中,并且溶剂交换操作结束时苯乙烯中的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的浓度等于21.2%。

[0345] 将等于21.0Kg的苯乙烯中的21.2%的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的试样转移至配备有搅拌器的50升容器中,随后向其中进料:5.3Kg的苯乙烯、3.7Kg的乙苯、11.5g的1,1-二(叔丁基过氧)环己烷[Trigonox 22-E50(Tx22E50)](自由基引发剂)、55.6g的3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷酯(Irganox® 1076)(抗氧化剂)和5.6g的正十二烷基硫醇(NDM)链转移剂。将由此获得的溶液以3.8Kg/h的流速连续进料至配备有搅拌器和温度调节系统的第一10升塞流式反应器(PFR)(R1)中。在即将进入第一塞流式反应器(PFR)(R1)之前,将丙烯腈料流以0.7Kg/h的流速添加到溶液中。反应器的热分布从113℃增加到122℃并且搅拌速度保持恒定在80rpm。在所述第一塞流式反应器(PFR)(R1)中,进行具有接枝和相反转的预聚合。向离开所述塞流式反应器(PFR)(R1)的混合物中连续添加(0.15Kg/h)乙苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)链转移剂溶液[0.955Kg的(EB)中45.0g NDM,相当于乙苯中的NDM的浓度等于4.5%]并进料至第二塞流式反应器(PFR)(R2)中,该反应器也配备有搅拌器和温度调节系统,反应器热分布从139℃增加到150℃并且搅拌速度保持恒定在10rpm。

[0346] 将获得的混合物进料至在255℃的温度下真空操作的脱挥发分器中,以从共聚物中除去未反应的苯乙烯和溶剂,从而获得最终共聚物。该过程中使用的反应条件在表1d中示出。所得产品的特性在表2d中示出。

[0347] 实施例12(本发明)

[0348] 在氮气流中,向300升反应器中按顺序进料以下物质,该反应器保持无水,配备有搅拌器和加热套,在加热套中以50℃的温度循环导热油:124.4Kg的无水环己烷,22.0Kg的无水丁二烯(不含抑制剂和炔属烃),以及当反应混合物温度达到40℃时,进料806.0g的环己烷中的2重量%的正丁基锂(nBL)的溶液。转化完成时,在110℃的温度下,将反应混合物进料至第二300升反应器中,该反应器配备有搅拌器和加热套,在加热套中以25℃的温度循环导热油,同时还进料等于42.0g的庚酸试样,以完成链端终止。

[0349] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的分子量分布的测定,操作如上所述,得到重均分子量值(M_w)等于90566g/摩尔和多分散性指数(PDI)值(M_w/M_n)等于1.06。

[0350] 向如上所述获得的包含低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)和环己烷的反应混合物中添加25.4g的过氧化二苯甲酰[Perkadox 1-W75(BPO)]和21.0g的4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(4OH-TEMPO):将由此获得的混合物恒温在105℃并在搅拌下保持所述温度3小时,直至低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)链用4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(4OH-TEMPO)完成官能化。

[0351] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的分子量分布的测定,操作如上所述,得到重均分子量值(M_w)等于89823g/摩尔和多分散性指数(PDI)值(M_w/M_n)等于1.05。

[0352] 将如上所述获得的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)溶液转移至800升间歇式高压釜中,该高压釜配备有温度调节器、搅拌系统、真空调节系统和冷凝物收集系统:将高压釜恒温在25℃并置于70mbar压力的真空下。一旦在冷凝物收集系统中观察到液体的存在,就缓慢添加248.8Kg的苯乙烯,同时将高压釜的温度升高至66℃:一旦收集到292.9Kg的冷凝物,即完成溶剂交换操作。苯乙烯溶液中环己烷的浓度小于500ppm:最终溶液储存在缓冲罐中,并且溶剂交换操作结束时苯乙烯中的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的浓度等于21.5%。

[0353] 将等于20.7Kg的苯乙烯中的21.5%的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的试样转移至配备有搅拌器的50升容器中,随后向其中进料:5.6Kg的苯乙烯、3.7Kg的乙苯、11.5g的1,1-二(叔丁基过氧)环己烷[Trigonox 22-E50(Tx22E50)](自由基引发剂)、55.6g的3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷酯(Irganox®1076)(抗氧化剂)和9.3g的正十二烷基硫醇(NDM)链转移剂。将由此获得的溶液以3.8Kg/h的流速连续进料至配备有搅拌器和温度调节系统的第一10升塞流式反应器(PFR)(R1)中。在即将进入第一塞流式反应器(PFR)(R1)之前,将丙烯腈料流以0.7Kg/h的流速添加到溶液中。反应器的热分布从113℃增加到122℃并且搅拌速度保持恒定在80rpm。在所述第一塞流式反应器(PFR)(R1)中,进行具有接枝和相反转的预聚合。向离开所述塞流式反应器(PFR)(R1)的混合物中连续添加(0.15Kg/h)乙苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)链转移剂溶液[0.955Kg的(EB)中45.0g NDM,相当于乙苯中的NDM的浓度等于4.5%]并进料至第二塞流式反应器(PFR)(R2)中,该反应器也配备有搅拌器和温度调节系统,反应器热分布从139℃增加到150℃并且搅拌速度保持恒定在10rpm。

[0354] 将获得的混合物进料至在255℃的温度下真空操作的脱挥发分器中,以从共聚物中除去未反应的苯乙烯和溶剂,从而获得最终共聚物。该过程中使用的反应条件在表1c中示出。所得产品的特性在表2d中示出。

[0355] 实施例13(对比)

[0356] 在氮气流中,向300升反应器中按顺序进料以下物质,该反应器保持无水,配备有搅拌器和加热套,在加热套中以50℃的温度循环导热油:124.4Kg的无水环己烷,22.0Kg的无水丁二烯(不含抑制剂和炔属烃),以及当反应混合物温度达到40℃时,进料806.0g的环己烷中的2重量%的正丁基锂(nBL)的溶液。转化完成时,在110℃的温度下,将反应混合物进料至第二300升反应器中,该反应器配备有搅拌器和加热套,在加热套中以25℃的温度循

环导热油,同时还进料等于42.0g的庚酸试样,以完成链端终止。

[0357] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的分子量分布的测定,操作如上所述,得到重均分子量值(M_w)等于91156g/摩尔和多分散性指数(PDI)值(M_w/M_n)等于1.06。

[0358] 向如上所述获得的包含低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)和环已烷的反应混合物添加25.4g的过氧化二苯甲酰[Perkadox 1-W75(BPO)]和21.0g的4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(4OH-TEMPO):将由此获得的混合物恒温在105℃并在搅拌下保持所述温度3小时,直至低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)链用4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(4OH-TEMPO)完成官能化。

[0359] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)样品的分子量分布的测定,操作如上所述,得到重均分子量值(M_w)等于90992g/摩尔和多分散性指数(PDI)值(M_w/M_n)等于1.06。

[0360] 将如上所述获得的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)溶液转移至800升间歇式高压釜中,该高压釜配备有温度调节器、搅拌系统、真空调节系统和冷凝物收集系统:将高压釜恒温在25℃并置于70mbar压力的真空下。一旦在冷凝物收集系统中观察到液体的存在,就缓慢添加248.8Kg的苯乙烯,同时将高压釜的温度升高至66℃:一旦收集到290.9Kg的冷凝物,即完成溶剂交换操作。苯乙烯溶液中环已烷的浓度小于500ppm:最终溶液储存在缓冲罐中,并且溶剂交换操作结束时苯乙烯中的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的浓度等于21.1%。

[0361] 将等于21.1Kg的苯乙烯中的21.1%的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的试样转移至配备有搅拌器的50升容器中,随后向其中进料:5.2Kg的苯乙烯、3.7Kg的乙苯、11.5g的1,1-二(叔丁基过氧)环已烷[Trigonox 22-E50(Tx22E50)](自由基引发剂)、55.6g的3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷酯(Irganox®1076)(抗氧化剂)和16.7g的正十二烷基硫醇(NDM)链转移剂。将由此获得的溶液以3.8Kg/h的流速连续进料至配备有搅拌器和温度调节系统的第一10升塞流式反应器(PFR)(R1)中。在即将进入第一塞流式反应器(PFR)(R1)之前,将丙烯腈料流以0.7Kg/h的流速添加到溶液中。反应器的热分布从113℃增加到122℃并且搅拌速度保持恒定在80rpm。在所述第一塞流式反应器(PFR)(R1)中,进行具有接枝和相反转的预聚合。向离开所述塞流式反应器(PFR)(R1)的混合物中连续添加(0.15Kg/h)乙苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)链转移剂溶液[0.967Kg的(EB)中33.0g NDM,相当于乙苯中的NDM的浓度等于3.3%]并进料至第二塞流式反应器(PFR)(R2)中,该反应器也配备有搅拌器和温度调节系统,反应器热分布从139℃增加到150℃并且搅拌速度保持恒定在10rpm。

[0362] 将获得的混合物进料至在255℃的温度下真空操作的脱挥发分器中,以从共聚物中除去未反应的苯乙烯和溶剂,从而获得最终共聚物。该过程中使用的反应条件在表1c中示出。所得产品的特性在表2d中示出。

[0363] 表1a

[0364]

		实施例 1（对比）	实施例 2（对比）	实施例 3（对比）	实施例 4（对比）
丁二烯	Kg	-	22.0	22.0	22.0
环己烷	Kg	-	124.4	124.4	124.4
*n*BL @2%	g	-	1208.0	967.0	806.0
庚酸	g	-	-	51.0	42.0
庚酸	ppm	-	-	348	287
乙醇	g	-	22.0	-	_-
乙醇	ppm	-	150	-	_-
BPO	g	-	0	0	0
BPO	ppm	-	0	0	0
4OH-TEMPO	g	-	0	0	0
4OH-TEMPO	ppm	-	0	0	0
到溶剂交换的苯乙烯	Kg	-	248.8	248.8	248.8
溶剂交换结束时收集的冷凝物	Kg	-	313.1	301.2	289.4
苯乙烯中的 LCBR 浓度	%	-	26.8	23.4	20.8
苯乙烯中的 LCBR 进料	Kg	-	16.6	19.0	21.4
SBR	Kg	4.9	-	-	-
苯乙烯	Kg	21.4	9.7	7.3	4.9
乙苯	Kg	3.7	3.7	3.7	3.7
Tx22E50	g	11.5	11.5	11.5	11.5
Tx22E50	ppm	310	310	310	310
R1 中的 NDM	g	0	0	0	0
R1 中的 NDM	ppm	0	0	0	0
Irganox® 1076	g	55.6	55.6	55.6	55.6
Irganox® 1076	ppm	1500	1500	1500	1500
丙烯腈	Kg/h	0.7	0.7	0.7	0.7
R1 中的反应混合物流速	Kg/h	4.5	4.5	4.5	4.5
R1 中的 T1	°C	113	113	113	113
R1 中的 T2	°C	122	122	122	122
R1 搅拌器转数	rpm	80	80	80	80
乙苯中的 NDM 溶液在 R2 处的浓度	%	6.0	6.0	4.5	4.5
乙苯中的 NDM 溶液在 R2 处的流速	Kg/h	0.15	0.15	0.15	0.15
R2 中的 NDM 浓度	ppm	2000	2000	1500	1500
R2 中的 T3	°C	139	139	139	139
R2 中的 T4	°C	150	150	150	150
R2 搅拌器转数	rpm	10	10	10	10
脱挥发分温度	°C	255	255	255	255

[0365] 表1b

[0366]

		实施例 5（对比）	实施例 6（本发明）	实施例 7（对比）
丁二烯	Kg	22.0	22.0	22.0
环己烷	Kg	124.4	124.4	124.4
*n*BL @2%	g	1208.0	1208.0	1208.0
庚酸	g	64.0	-	-
庚酸	ppm	437	-	-
乙醇	g	-	22.0	22.0
乙醇	ppm	-	150	150
BPO	g	38.1	38.1	38.1
BPO	ppm	260	260	260
4OH-TEMPO	g	31.5	31.5	31.5
4OH-TEMPO	ppm	215	215	215
到溶剂交换的苯乙烯	Kg	248.8	248.8	248.8
溶剂交换结束时收集的冷凝物	Kg	315.2	313.7	314.6
苯乙烯中的官能化 LCBR 浓度	%	27.5	27.0	27.3
苯乙烯中的官能化 LCBR 进料	Kg	16.2	16.5	16.3
苯乙烯	Kg	10.1	9.8	10.0
乙苯	Kg	3.7	3.7	3.7
Tx22E50	g	11.5	11.5	11.5
Tx22E50	ppm	310	310	310
R1 中的 NDM	g	9.3	17.0	22.2
R1 中的 NDM	ppm	250	450	600
Irganox® 1076	g	55.6	55.6	55.6
Irganox® 1076	ppm	1500	1500	1500
丙烯腈	Kg/h	0.7	0.7	0.7
R1 中的反应混合物流速	Kg/h	4.5	4.5	4.5
R1 中的 T1	°C	113	113	113
R1 中的 T2	°C	122	122	122
R1 搅拌器转数	rpm	80	80	80
乙苯中的 NDM 溶液在 R2 处的浓度	%	5.4	4.5	4.5
乙苯中的 NDM 溶液在 R2 处的流速	Kg/h	0.15	0.15	0.15
R2 中的 NDM 浓度	ppm	1800	1500	1300
R2 中的 T3	°C	139	139	139
R2 中的 T4	°C	150	150	150
R2 搅拌器转数	rpm	10	10	10
脱挥发分温度	°C	255	255	255

[0367] 表1c

[0368]

		实施例 8（对比）	实施例 9（本发明）	实施例 10（对比）
丁二烯	Kg	22.0	22.0	22.0
环己烷	Kg	124.4	124.4	124.4
*n*BL @2%	g	967.0	967.0	967.0
庚酸	g	-	-	51.0
庚酸	ppm	-	-	348
乙醇	g	18.0	18.0	-
乙醇	ppm	123	123	-
BPO	g	30.5	30.5	30.5
BPO	ppm	208	208	208
4OH-TEMPO	g	25.2	25.2	25.2
4OH-TEMPO	ppm	172	172	172
到溶剂交换的苯乙烯	Kg	248.8	248.8	248.8
溶剂交换结束时收集的冷凝物	Kg	303.9	298.7	302.0
苯乙烯中的官能化 LCBR 浓度	%	24.1	22.8	23.7
苯乙烯中的官能化 LCBR 进料	Kg	18.5	19.5	19.2
苯乙烯	Kg	7.8	6.8	7.4
乙苯	Kg	3.7	3.7	3.7
Tx22E50	g	11.5	11.5	11.5
Tx22E50	ppm	310	310	310
R1 中的 NDM	g	5.6	13.0	16.7
R1 中的 NDM	ppm	150	350	450
Irganox® 1076	g	55.6	55.6	55.6
Irganox® 1076	ppm	1500	1500	1500
丙烯腈	Kg/h	0.7	0.7	0.7
R1 中的反应混合物流速	Kg/h	4.5	4.5	4.5
R1 中的 T1	°C	113	113	113
R1 中的 T2	°C	122	122	122
R1 搅拌器转数	rpm	80	80	80
乙苯中的 NDM 溶液在 R2 处的浓度	%	4.5	3.9	3.3
乙苯中的 NDM 溶液在 R2 处的流速	Kg/h	0.15	0.15	0.15
R2 中的 NDM 浓度	ppm	1500	1300	1100
R2 中的 T3	°C	139	139	139
R2 中的 T4	°C	150	150	150
R2 搅拌器转数	rpm	10	10	10
脱挥发分温度	°C	255	255	255

[0369] 表1d

[0370]

		实施例 11（对比）	实施例 12（本发明）	实施例 13（对比）
丁二烯	Kg	22.0	22.0	22.0
环己烷	Kg	124.4	124.4	124.4
*n*BL @2%	g	806.0	806.0	806.0
庚酸	g	-	42.0	42.0
庚酸	ppm	-	287	287
乙醇	g	15.0	-	-
乙醇	ppm	102	-	-
BPO	g	25.4	25.4	25.4
BPO	ppm	173	173	173
4OH-TEMPO	g	21.0	21.0	21.0
4OH-TEMPO	ppm	143	143	143
到溶剂交换的苯乙烯	Kg	248.8	248.8	248.8
溶剂交换结束时收集的冷凝物	Kg	291.4	292.9	290.9
苯乙烯中的官能化 LCBR 浓度	%	21.2	21.5	21.1
苯乙烯中的官能化 LCBR 进料	Kg	21.0	20.7	21.1
苯乙烯	Kg	5.3	5.6	5.2
乙苯	Kg	3.7	3.7	3.7
Tx22E50	g	11.5	11.5	11.5
Tx22E50	ppm	310	310	310
R1 中的 NDM	g	5.6	9.3	16.7
R1 中的 NDM	ppm	150	250	450
Irganox® 1076	g	55.6	55.6	55.6
Irganox® 1076	ppm	1500	1500	1500
丙烯腈	Kg/h	0.7	0.7	0.7
R1 中的反应混合物流速	Kg/h	4.5	4.5	4.5
R1 中的 T1	°C	113	113	113
R1 中的 T2	°C	122	122	122
R1 搅拌器转数	rpm	80	80	80
乙苯中的 NDM 溶液在 R2 处的浓度	%	4.5	4.5	3.3
乙苯中的 NDM 溶液在 R2 处的流速	Kg/h	0.15	0.15	0.15
R2 中的 NDM 浓度	ppm	1500	1500	1100
R2 中的 T3	°C	139	139	139
R2 中的 T4	°C	150	150	150
R2 搅拌器转数	rpm	10	10	10
脱挥发分温度	°C	255	255	255

[0371] 表2a

[0372]

		实施例 1（对比）	实施例 2（对比）	实施例 3（对比）	实施例 4（对比）
标称 M_w LCBR		SBR Europrene SOL B183	60000	75000	90000
NSG	-	0	0	0	0
R1 中的 NDM	ppm	0	0	0	0
M_w SBR	g/摩尔	115477	-	-	-
M_w LCBR		-	60206	77561	91586
M_w/M_n LCBR	-	1.25	1.02	1.04	1.06
1,4-顺式 LCBR	%	40.5	41.2	42.3	42.6
1,4-反式 LCBR	%	50.6	51.7	50.3	49.7
1,2-乙烯基 LCBR	%	8.9	7.1	7.4	7.7
SBR 中%PS		11.3	-	-	-
ABS 中的 LCBR	%	15.3	15.7	14.6	15.2
ABS 中的丙烯腈	%	19.5	19.3	20.5	19.7
溶胀指数	-	13.2	16.0	16.3	13.0
M_w ABS 中的聚合物基质（SAN）	g/摩尔	126588	123584	133183	115243
M_w/M_n ABS 中的聚合物基质（SAN）	-	2.74	2.83	3.03	3.24
M_w ABS 中的游离 SBR	g/摩尔	37000	-	-	-
M_w ABS 中的游离 LCBR		-	21520	26537	29821
M_w/M_n ABS 中的游离 LCBR	-	2.02	1.96	1.96	2.02
ABS 中的 1,4-顺式游离 LCBR	%	40.8	41.6	42.6	42.8
ABS 中的 1,4-反式游离 LCBR	%	50.7	51.1	49.9	49.8
ABS 中的 1,2-乙烯基游离 LCBR	%	8.5	7.3	7.5	7.4
橡胶颗粒的平均体积直径	μm	0.448	0.368	0.450	0.451
橡胶颗粒直径的“分散性系数 1”	-	1.14	1.18	1.23	1.27
体积直径>0.40μm 的橡胶颗粒%	%	64.9	26.2	45.1	55.8
含有包藏物的颗粒/没有包藏物的颗粒	%	2.5	1.0	1.1	1.2
$\frac{(M_w)\text{LCBR} * \text{R1 中的链转移剂}}{(\text{橡胶颗粒的平均体积直径})^3}$	$\frac{(g/mole)*(ppm)}{(\mu m^3)}$	0	0	0	0
MFI@220°C/10 Kg	g/10'	14.2	12.4	14.2	14.7
抗冲击性 IZOD@23°C (ISO 180/1A)	kJ/m^2	16.1	16.1	23.7	17.5
光泽度@20°	-	59	63	58	60
光泽敏感度	-	1.17	1.09	1.33	1.10
弹性模量	MPa	2230	2390	2410	2120
屈服伸长率	%	20.2	14.5	18.8	37.1
断裂应力	MPa	33.1	33.8	33.4	29.8
屈服应力	MPa	45.5	49.3	46.2	40.7

[0373]

		实施例 1（对比）	实施例 2（对比）	实施例 3（对比）	实施例 4（对比）
标称 M_w LCBR		SBR Europrene SOL B183	60000	75000	90000
NSG	-	0	0	0	0
R1 中的 NDM	ppm	0	0	0	0
破裂能量	J	17.3	16.1	18.1	17.6
破裂位移	mm	10.1	9.8	10.7	10.9
抗穿刺性	J * mm	174.7	157.8	193.7	191.8
$\frac{Mw\ LCBR_1 * \frac{4}{3} * \pi * (D_{vm})^3 * \%颗粒_{>0.4\ \mu m} * NSG}{M_w\ SAN * 比率_{包藏部分/非包藏部分}}$	μm^3	0	0	0	0

[0374] 表2b

[0375]

		实施例 5（对比）	实施例 6（本发明）	实施例 7（对比）
标称 M_w LCBR	g/摩尔	60000	60000	60000
NSG	-	0.5	0.5	0.5
R1 中的 NDM	ppm	250	450	600
M_w LCBR	g/摩尔	59731	61001	60986
M_w/M_n LCBR	-	1.02	1.03	1.03
1,4-顺式 LCBR	%	42.1	42.3	41.9
1,4-反式 LCBR	%	50.5	50.3	50.9
1,2-乙烯基 LCBR	%	7.4	7.4	7.2
M_w 官能化 SBR	g/摩尔	59254	61256	60138
M_w/M_n 官能化 LCBR	-	1.02	1.03	1.02
官能化 LCBR 中 1,4-顺式	%	43.5	41.8	42.1
官能化 LCBR 中 1,4-反式	%	49.2	50.8	50.8
官能化 LCBR 中 1,2-乙烯基	%	7.3	7.4	7.1
ABS 中的官能化 LCBR	%	15.5	15.4	15.6
ABS 中的丙烯腈	%	19.7	19.3	19.4
溶胀指数	-	17.1	12.2	10.7
M_w ABS 中的聚合物基质（SAN）	g/摩尔	124981	109987	102986
M_w/M_n ABS 中的聚合物基质（SAN）	-	2.88	2.33	2.52
M_w ABS 中的游离官能化 LCBR	g/摩尔	21385	22687	21986
M_w/M_n ABS 中的游离官能化 LCBR	-	1.99	2.01	2.00
ABS 中的 1,4-顺式游离官能化 LCBR	%	42.5	42.5	42.1
ABS 中的 1,4-反式游离官能化 LCBR	%	50.1	49.9	50.6
ABS 中的 1,2-乙烯基游离官能化 LCBR	%	7.4	7.6	7.3
橡胶颗粒的体积直径	μm	0.165	0.333	0.482
橡胶颗粒直径的“分散性系数 1”	-	1.13	1.27	1.29
体积直径>0.40μm 的橡胶颗粒%	%	0	33.9	48.6

[0376]

		实施例 5（对比）	实施例 6（本发明）	实施例 7（对比）
标称 M_w LCBR	g/摩尔	60000	60000	60000
NSG	-	0.5	0.5	0.5
R1 中的 NDM	ppm	250	450	600
含有包藏物的颗粒/没有包藏物的颗粒	-	0.1	1.5	2.0
$\frac{(M_w)\text{LCBR} * \text{R1 中的链转移剂}}{(\text{橡胶颗粒的平均体积直径})^3}$	$\frac{(\text{g/摩尔}) * (\text{ppm})}{\mu m^3}$	3.3	0.7	0.3
MFI@220°C/10 Kg	g/10'	11.6	15.7	14.7
抗冲击性 IZOD@23°C (ISO 180/1A)	kJ/m^2	3.4	18.0	17.7
光泽度@20°	-	78	71	59
光泽敏感度	-	0.36	0.35	1.14
弹性模量	MPa	2310	2180	2030
屈服伸长率	%	6.9	21.3	22.5
断裂应力	MPa	44.4	29.8	30.5
屈服应力	MPa	50.1	41.5	43.4
破裂能量	J	1.3	29.2	15.8
破裂位移	mm	4.2	19.1	11.1
抗穿刺性	J * mm	5.5	557.7	175.4
$\frac{\text{Mw LCBR}_1 * \frac{4}{3} * \pi * (D_{vm})^3 * \%\text{颗粒}_{>0,4\,\mu m} * NSG}{M_w\ \text{SAN} * \text{比率}_{\text{包藏部分/非包藏部分}}}$	μm^3	0	0.36	1.22

[0377] 表2c

[0378]

		实施例 8（对比）	实施例 9（本发明）	实施例 10（对比）
标称 M_w LCBR	g/摩尔	75000	75000	75000
NSG	-	0.5	0.5	0.5
R1 中的 NDM	ppm	150	350	450
M_w LCBR	g/摩尔	73791	78736	77568
M_w/M_n LCBR	-	1.03	1.05	1.04
1,4-顺式 LCBR	%	42.9	42.5	42.3
1,4-反式 LCBR	%	49.5	50.2	50.1
1,2-乙烯基 LCBR	%	7.6	7.3	7.6
M_w 官能化 LCBR	g/摩尔	73578	78201	77853
M_w/M_n 官能化 LCBR	-	1.04	1.04	1.05
1,4-顺式官能化 LCBR	%	42.2	43.1	42.5
1,4-反式官能化 LCBR	%	50.3	49.3	50.3
1,2-乙烯基官能化 LCBR	%	7.5	7.6	7.2
ABS 中的官能化 LCBR	%	15.4	15.7	15.6
ABS 中的丙烯腈	%	19.3	19.2	19.4

[0379]

		实施例 8（对比）	实施例 9（本发明）	实施例 10（对比）
标称 M_w LCBR	g/摩尔	75000	75000	75000
NSG	-	0.5	0.5	0.5
R1 中的 NDM	ppm	150	350	450
溶胀指数	-	15.3	12.1	14.2
M_w ABS 中的聚合物基质（SAN）	g/摩尔	140770	118392	117123
M_w/M_n ABS 中的聚合物基质（SAN）	-	2.88	2.43	2.33
M_w ABS 中的游离官能化 LCBR	g/摩尔	25842	25981	26087
M_w/M_n ABS 中的游离官能化 LCBR	-	1.93	2.0	1.98
ABS 中的 1,4-顺式游离官能化 LCBR	%	42.8	42.6	42.0
ABS 中的 1,4-反式游离官能化 LCBR	%	49.4	49.9	50.3
ABS 中的 1,2-乙烯基游离官能化 LCBR	%	7.8	7.5	7.7
橡胶颗粒的平均体积直径	μm	0.178	0.332	0.470
橡胶颗粒直径的“分散性系数 1”	-	1.11	1.26	1.29
体积直径>0.40μm 的颗粒%	%	2.6	36.1	53.2
含有包藏物的颗粒/没有包藏物的颗粒	-	0.1	1.4	2.0
$\frac{(M_w)\text{LCBR} * \text{R1 中的链转移剂}}{(\text{橡胶颗粒的平均体积直径})^3}$	$\frac{(\text{g/摩尔}) * (\text{ppm})}{\mu m^3}$	2.0	0.8	0.3
MFI@220°C/10 Kg	g/10'	9.1	14.2	13.6
抗冲击性 IZOD@23°C (ISO 180/1A)	kJ/m^2	3.5	18.9	19.2
光泽度@20°	-	72	70	58
光泽敏感度	-	0.35	0.31	1.20
弹性模量	MPa	2360	2170	2120
屈服伸长率	%	5.7	18.7	21.1
断裂应力	MPa	39.0	33.0	32.5
屈服应力	MPa	48.9	44.7	45.0
破裂能量	J	1.2	30.9	16.9
破裂位移	mm	4.1	19.8	10.2
抗穿刺性	J * mm	4.9	611.8	172.4
$\frac{\text{Mw LCBR}_1 * \frac{4}{3} * \pi * (D_{vm})^3 * \%\text{颗粒}_{>0,4\,\mu m} * NSG}{M_w \text{ SAN} * \text{比率}_{\text{包藏部分/非包藏部分}}}$	μm^3	0.06	0.43	1.29

[0380] 表2d

[0381]

		实施例 11（对比）	实施例 12（本发明）	实施例 13（对比）
标称 M_w LCBR	g/摩尔	90000	90000	90000
NSG	-	0.5	0.5	0.5
R1 中的 NDM	ppm	150	250	450
M_w LCBR	g/摩尔	89882	90566	91156
M_w/M_n LCBR	-	1.05	1.06	1.06
1,4-顺式 LCBR	%	42.8	43.1	42.1
1,4-反式 LCBR	%	49.4	49.4	50.6
1,2-乙烯基 LCBR	%	7.8	7.5	7.3
M_w 官能化 LCBR	g/摩尔	90026	89823	90992
M_w/M_n 官能化 LCBR	-	1.06	1.05	1.06
1,4-顺式官能化 LCBR	%	42.5	42.9	42.5
1,4-反式官能化 LCBR	%	49.8	49.4	50.3
1,2-乙烯基官能化 LCBR	%	7.7	7.7	7.2
ABS 中的官能化 LCBR	%	15.4	15.6	15.4
ABS 中的丙烯腈	%	19.1	19.4	19.3
溶胀指数	-	13.7	10.9	10.6
M_w ABS 中的聚合物基质（SAN）	g/摩尔	126340	124393	109794
M_w/M_n ABS 中的聚合物基质（SAN）	-	3,14	2,86	2,54
M_w ABS 中的游离官能化 LCBR	g/摩尔	30856	30256	30225
M_w/M_n ABS 中的游离官能化 LCBR	-	2.03	1.99	2.03
ABS 中的 1,4-顺式游离官能化 LCBR	%	42.5	42.8	42.6
ABS 中的 1,4-反式游离官能化 LCBR	%	49.8	49.5	49.8
ABS 中的 1,2-乙烯基游离官能化 LCBR	%	7.7	7.7	7.6
橡胶颗粒的平均体积直径	μm	0.195	0.298	0.485
橡胶颗粒直径的“分散性系数 1”	-	1.11	1.21	1.33
体积直径>0.40μm 的橡胶颗粒%	%	1.3	30.9	63.7
含有包藏物的颗粒/没有包藏物的颗粒	-	0.1	1.5	2.1
$\frac{(M_w)\text{LCBR} * \text{R1 中的链转移剂}}{(\text{橡胶颗粒的平均体积直径})^3}$	$\frac{(\text{g/摩尔}) * (\text{ppm})}{\mu m^3}$	1.8	0.9	0.4
MFI@220°C/10 Kg	g/10'	12.4	13.9	15.5
抗冲击性 IZOD@23°C (ISO 180/1A)	kJ/m^2	6.2	17.2	18.1
光泽度@20°	-	67	65	58
光泽敏感度	-	0.36	0.38	1.17
弹性模量	MPa	2340	2120	1970
屈服伸长率	%	11.3	14.4	46.7
断裂应力	MPa	34.1	32.5	31.2
屈服应力	MPa	46.7	44.2	38.9
破裂能量	J	1.2	28.9	17.2
破裂位移	mm	4.1	19.6	11.5

[0382]

		实施例 11（对比）	实施例 12（本发明）	实施例 13（对比）
标称 M_w LCBR	g/摩尔	90000	90000	90000
NSG	-	0.5	0.5	0.5
R1 中的 NDM	ppm	150	250	450
抗穿刺性	J * mm	4.9	566.4	197.8
$\frac{Mw\ LCBR_1 * \frac{4}{3} * \pi * (D_{vm})^3 * \%颗粒_{>0.4\,\mu m} * NSG}{M_w\ SAN * 比率_{包藏部分/非包藏部分}}$	μm^3	0.05	0.028	1.99

[0383] 表2a-2d中示出的结果表明如下。

[0384] 对比例1-4,其中重均分子量(M_w)等于115447的非官能化苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)(对比例1)以及具有不同重均分子量(M_w),即实施例2(对比)中的60206g/摩尔、实施例3(对比)中的77561g/摩尔和实施例4(对比)中的91586g/摩尔的非官能化单分散低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR),获得能够仅表现出本发明的共聚物目标的一些性能:特别是,使用非官能化橡胶,可以获得特征在于良好的光泽度值(即值为58至63)和抗冲击性(即值大于16kJ/m^2)的产品,但光泽敏感度值高(即值大于1)和抗穿刺性值低[即值小于400J*mm]。对于这些共聚物,事实上:

[0385] -颗粒的体积直径太高[大于0.37μm,除了实施例2(对比)之外];

[0386] -平均体积直径大于0.40μm的颗粒的百分比太高[大于50%,除了实施例2(对比)和实施例3(对比)之外];

[0387] -具有包藏物的颗粒/没有包藏物的颗粒之间的比率大于1.9,除了实施例2(对比)、实施例3(对比)和实施例4(对比)之外。

[0388] 应当注意的是,使用具有官能团的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)允许获得具有根据本发明的平均体积直径的橡胶颗粒。还应当指出的是,在所用橡胶的重均分子量(M_w)相同的情况下(参见表2b、2c和2d),可以观察到橡胶颗粒的平均体积直径的分布也受到相反转前添加的[即在第一塞流式反应器(PFR)(R1)中]链转移剂正十二烷基硫醇(NDM)的量的影响。实际上:

[0389] -第一塞流式反应器(PFR)(R1)中正十二烷基硫醇(NDM)的量太低产生具有小至中等体积直径的LCBR橡胶颗粒[实施例5(对比)、实施例8(对比)和实施例11(对比)]并因此产生特征是低抗冲击性值和低抗穿刺性值的产品;

[0390] -通过增加第一塞流式反应器(PFR)(R1)中正十二烷基硫醇(NDM)的量,观察到LCBR橡胶颗粒的平均体积直径如何增加[实施例6(本发明)、实施例9(本发明)和实施例12(本发明)],并且因此观察到机械性能的改善[特别是在抗冲击性和抗穿刺性方面],而没有观察到美学性能的下降[特别是在光泽度和光泽灵敏度方面];

[0391] -通过进一步增加第一塞流式反应器(PFR)(R1)中正十二烷基硫醇(NDM)的量,我们可以观察到LCBR橡胶颗粒的平均体积直径进一步增加[实施例7(对比),实施例10(对比)和实施例13(对比)导致机械性能下降[特别是在抗穿刺性和美学方面。

[0392] 应当指出的是,在相反转时所使用的官能化低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)的重均分子量(M_w)与苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物的重均分子量(M_w)之间的组合[由在所用的第一塞流式反应器(PFR)(R1)中使用的正十二烷基硫醇(NDM)的量确定],允许获得橡胶颗粒的合适体积分布,从而获得如体积直径大于0.40μm的橡胶颗粒的合适百分比,以及含有包藏物

的橡胶颗粒与没有包藏物的橡胶颗粒之间的合适比率(含有包藏物的颗粒/没有包藏物的颗粒)。

[0393] 此外,如上所述的比率,即:

[0394] $$0.15\ \mu m^3 \leq \frac{Mw\ LCBR_l * \frac{4}{3} * \pi * (D_{vm})^3 * \%颗粒_{>0.4\ \mu m} * NSG}{Mw\ SAN * \ 比率_{包藏部分/非包藏部分}} \leq 0.75\ \mu m^3$$

[0395] 仅在根据本发明获得的橡胶增强的乙烯基芳族共聚物的情况下满足,如表2a-2d中示出。

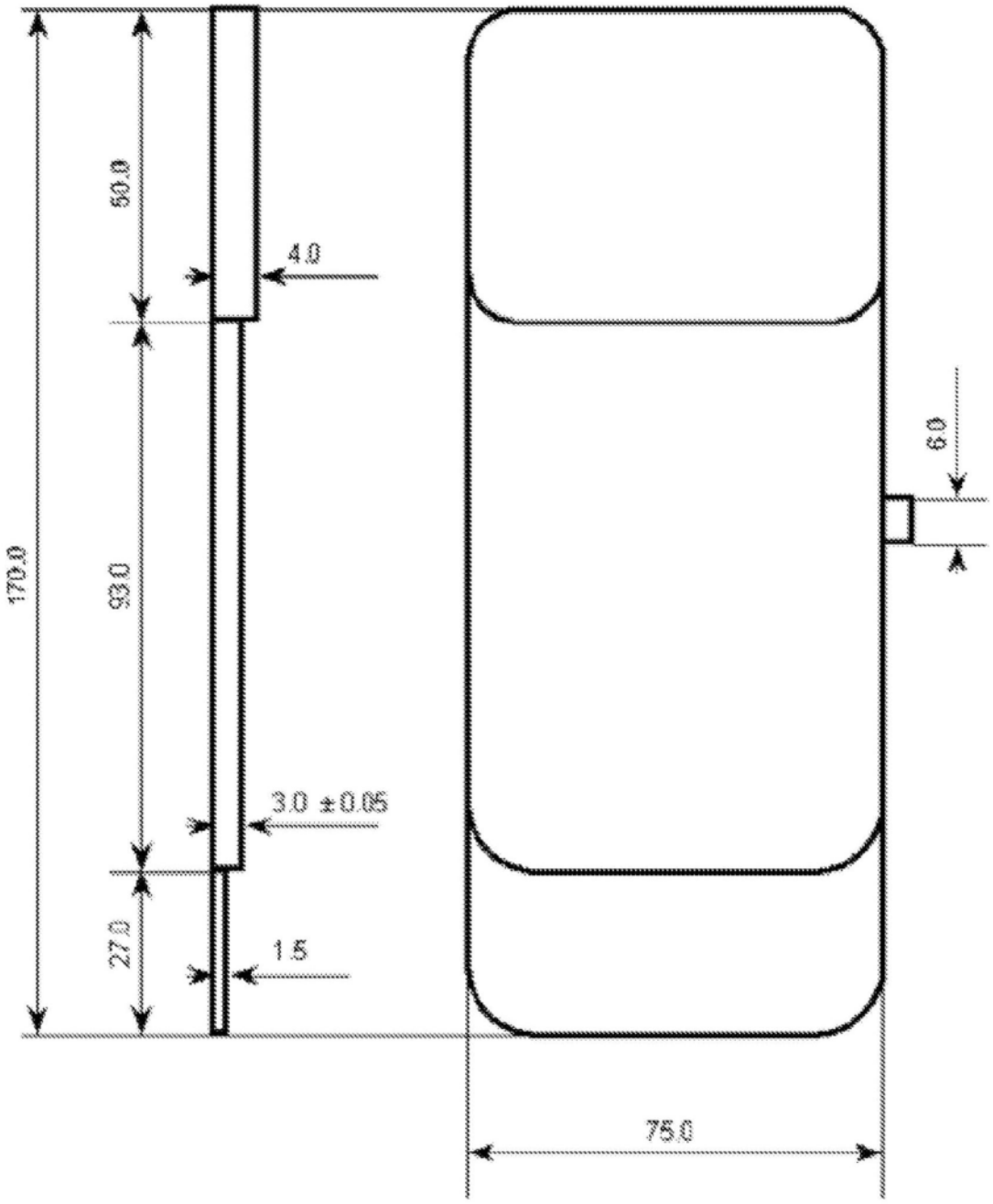


图1

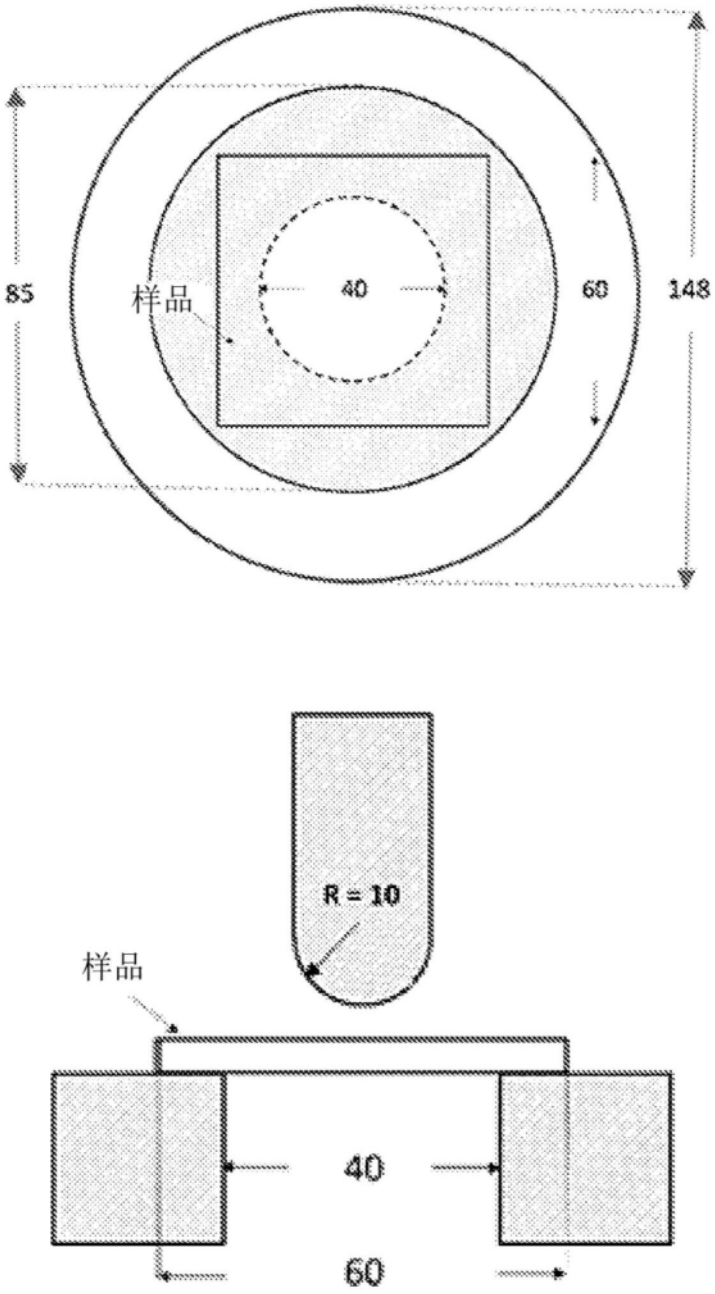


图2

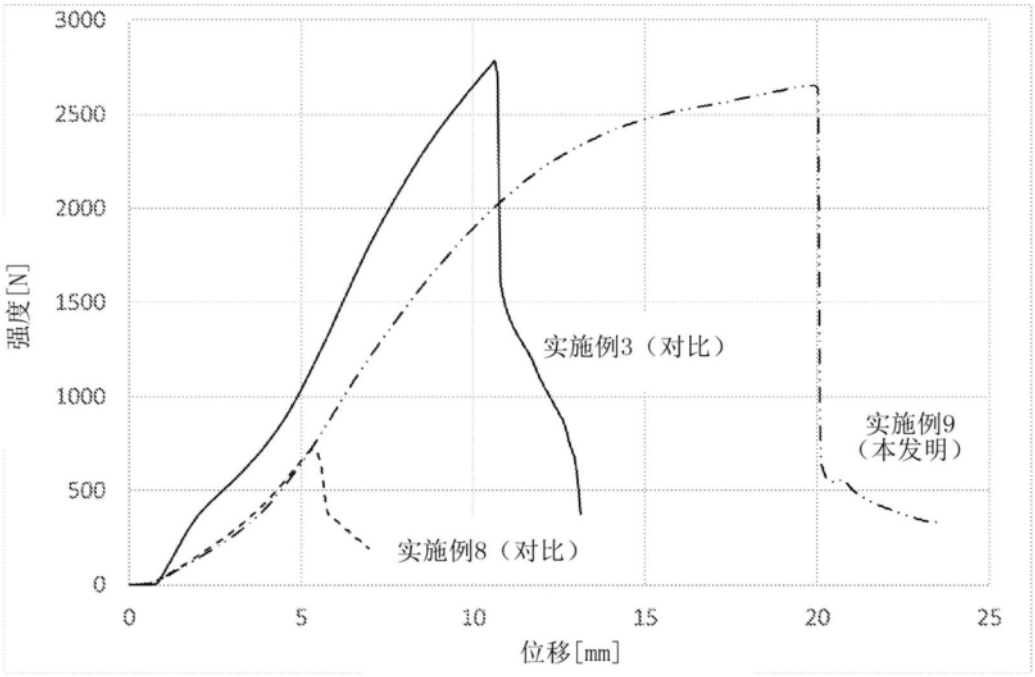

3000
2500
2000
1500
1000
500
0
强度[N]
0
5
10
15
20
25
位移[mm]
实施例3（对比）
实施例8（对比）
实施例9
（本发明）

图3