

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08F 6/06

C08F212/08

// (C08F 212/08,236:06)



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88107170.6

[45]授权公告日 1997 年 1 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1033755C

[22]申请日 88.9.21 [24]颁证日 96.10.19

[21]申请号 88107170.6

[30]优先权

[32]87.9.21 [33]BE[31]8701055

[73]专利权人 拉博菲纳公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72]发明人 伊曼纽尔·兰扎 让·M·M·G·纳沃

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

审查员 曹宪鹏

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 苯乙烯-丁二烯共聚物的脱色方法

[57]摘要

用通式 (I) 的羧酸处理乙烯基芳烃—共轭二烯烃共聚物使其脱色:



其中 X 是 S、S-CH₂-S 或(S-S),Y 和 R 是具有 1—16 个碳原子的烷基, n 是 1 或 2。

其中所说的共聚物是以碱金属为聚合物链末端并且是由至少一种乙烯基芳烃和共轭二烯烃在碱金属催化剂存在下的溶液中聚合得到的。

权 利 要 求 书

1. 苯乙烯- 丁二烯共聚物的脱色方法, 该共聚物是以碱金属为聚合物链末端并且是由至少一种苯乙烯- 丁二烯在基于碱金属的催化剂存在下通过溶液聚合得到的, 该方法包括用通式(I) 的羧酸处理该共聚物:



其中 X 是 S 、 S-CH-S 或(S-S), Y 和 R 是具有 1-16 个碳原子的烷基, n 是 1 或 2 。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中共聚物是用选自辛基硫代丙酸、硫代二丙酸、硫代二乙醇酸、亚甲基双(硫代丙酸) 和亚甲基双(硫代乙酸) 中的酸进行处理。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中共聚物是丁二烯/ 苯乙烯嵌段共聚物, 两者的重量比为 1:99 至 85:15 。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中羧酸的用量为 0.02 份 ~ 2 份/100 份共聚物。

5. 根据权利要求 4 的方法, 其中羧酸的用量为 0.1-0.5 份/100 份共聚物。

6. 根据权利要求 1 的方法, 其中羧酸是直接添加到共聚物溶液中的。

说 明 书

苯乙烯-丁二烯共聚物的脱色方法

本发明涉及一种乙烯基芳烃—共轭二烯烃嵌段共聚物类树脂聚合物的脱色方法，本发明尤其涉及一种含有由聚合或共聚合引发形成的碱金属末端聚合物链的脱色方法。

众所周知，橡胶状氢化聚合物的脱色必须使用无机酸或者单元或多元羧酸，以除去氢化催化剂赋予它的深色，这种处理导致聚合物呈半透明且呈淡黄色。

对于共聚物树脂类，特别是美国专利 3 6 3 9 5 1 7 和 4 0 9 1 0 5 3 中描述的共聚物树脂类，其颜色主要是由于引发剂以及用于使聚合物链（乙烯基芳烃—共轭二烯烃）相互偶联所用试剂的存在而形成的。

不仅对外观，而且也对用于食品的聚合物来说，非常重要的一项是使其淡黄色消失，得到完全透明且无色的共聚物。

用 CO_2 和水处理偶联共聚物溶液得到透明共聚物的方法是已知的，然而，由于这些物质对引发剂起有毒作用，因此，在溶剂重复用于聚合之前，必须将其蒸发，从中分离出水和 CO_2 。

然而，不仅要考虑透明度和脱色，也要考虑保持聚合物全部冲击强度性能的因素，因此，不一定使用建议的溶液。

人们还知道，在聚合物转变过程中，必须将抗氧添加剂加入到这些组分中以稳定丁二烯相。实际上，该过程中所用的温度可能涉及到丁二烯相的降解，然而，所用抗氧添加剂的类型可明显地引起聚合物材料的脱色。

在欧洲专利 8 4 7 9 5 中也已建议用二元羧酸处理共聚物，当然，

用这种方法能特别满足上面所述的所有脱色条件，但没有提供解决抗氧化剂添加问题的方法。

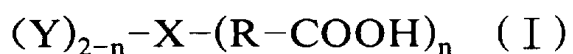
因此，人们期望有一个可行的乙烯基芳烃—共轭二烯烃共聚物的处理方法，以保证共聚物的完全透明性，保持适当的冲击强度，而且满足涉及食品使用时严格要求的条件，并且不要求抗氧化剂达有效量就可给该共聚物以抗氧化活性。

本发明的一个目的是提供一种处理乙烯基芳烃—共轭二烯烃共聚物的方法，该共聚物在某种程度上满足前面所述的标准。

本发明还有一个目的是提供一种乙烯基芳烃—共轭二烯烃共聚物的脱色方法，它产生完全透明的共聚物，该共聚物具有良好的冲击强度并满足食品供应工业制定的要求标准。

本发明的另一个目的是提供一种在减少抗氧化剂量的同时对乙烯基芳烃—共轭二烯烃共聚物进行脱色的方法。

根据本发明，提供一种乙烯基芳烃—共轭二烯烃共聚物脱色方法，这种共聚物是以碱金属为聚合物链末端的，该方法包括用通式(I)的羧酸处理该共聚物：



其中 X 是 S、S-CH₂-S 或(S-S),Y 和 R 是具有 1~16 个碳原子的烷基,n 是 1 或 2。

本发明的方法同样可适用于树脂类共聚物，这样的共聚物是关于在碱金属构成的引发剂存在下，在乙烯基芳烃和共轭二烯烃单体溶液中聚合制备的那些弹性体类，以这样的方法发生聚合来形成嵌段共聚物，当然，可由无规共聚物构成这类嵌段共聚物的一种或多种支化。

一般情况下，这类聚合反应是在溶剂和碱金属化合物引发剂存在的溶液中进行，而且在聚合过程中加入偶联剂，以便偶联聚合物。

这样形成的共聚物常常以线形或辐射形存在，但是它具有不适用于该共聚物最终用途的颜色。

生成适于本发明方法处理的聚合物的典型聚合方法是在美国专利

3619537、4091053 和欧洲专利 84795 中所描述的方法。

在溶剂存在和保持液相介质的足够压力下，在温度为 $-100^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$ 的溶液中进行聚合反应。所用溶剂可以是链烷的、环烷的和芳族的溶剂，最常用的是环己烷或己烷和环己烷的混合物。

这样，首先通过加入规定量的有机锂引发剂和乙烯基芳烃单体形成非弹性聚合物嵌段，来构成有锂原子末端的反应性聚合物长链。

然后，将反应性聚合物链与共轭二烯烃单体接触，形成弹性和非弹性嵌段的聚合物链。

随后，结构为 A—B（A 为乙烯基芳烃，B 为共轭二烯烃）的共聚物与偶联剂接触，在线形结构情况下形成具有结构式为 A—B—C—B—A 的聚合物，其中 C 是偶联剂的衍生部分。当然，可形成辐射形或线形的共聚物，并且嵌段可以是纯均聚物或无规共聚物的形式。

无论所得共聚物可能取决于不同的溶液聚合方法，本发明的方法都适用于这些聚合物的脱色。

适用的共轭二烯烃单体的例子是具有 4~12 个碳原子的那些单体，例如 1, 3-丁二烯、异戊二烯、2, 3-二甲基-1, 3-丁二烯、戊间二烯、3-丁基-1, 3-辛二烯和其它类似物。适用的乙烯基芳烃的例子是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘和其它类似物。

由于该方法同样适用于关于弹性共聚物和树脂共聚物，因此共轭二烯烃 / 乙烯基芳烃的重量比率可在很宽范围内变化，特别是在 1 / 99 到 85 / 15 范围内变化。

偶联剂是从多乙烯基芳烃化合物、聚环氧化合物、多异氰酸酯、多亚胺、多醛、多酮、多卤化物如四卤化硅和卤化硅烷、聚酸酐和多酯中选择，也可使用不同种类偶联剂的混合物。

适用的多乙烯基芳烃化合物的例子包括二乙烯基苯、1, 2, 4, -三乙烯基苯、1, 3-二乙烯基萘、1, 3, 5-三乙烯基萘、2, 4-二乙烯基联苯以及它们的类似物。

同样可使用聚环氧化合物，一般情况下，使用环氧化烃类聚合物，例如环氧化液体聚丁二烯或环氧化植物油如环氧化豆油和环氧化亚麻子油，也可使用其它环氧化合物如 1, 2, 5, 6, 9, 10-三环氧癸烷。

适用的多异氰酸酯是苯-1, 2, 4-三异氰酸酯、萘-1, 2, 5, 7-四异氰酸酯和它们的类似物。

适用的多亚胺的例子是三氮杂环丙烯基磷的氧化物或硫化物，例如，三（1-氧杂环丙烯基）氧化磷、三（2-甲基-1-氮杂环丙烯基）氧化磷、（2-乙基-3-癸基-1-氮杂环丙烯基）硫化磷以及它们的类似物。

适用的多醛的例子是 1, 4, 7-萘三羧醛、1, 7, 9-蒽三羧醛、1, 1, 5-戊三羧醛以及它们的类似物。

适用的多酮的例子是 1, 4, 9, 10-蒽四酮、2, 3-二丙酮基环己酮以及它们的类似物。

适用的聚酸酐的例子是 1, 2, 4, 5-苯四二酸酐、苯乙烯-马来酸酐共聚物以及它们的类似物。

适用的多酯的例子是己二酸二乙酯、柠檬酸三乙酯、1, 3, 5-三乙酯基苯。

适用的多卤化物的例子是硅的四卤化物如 SiCl_4 、 SiBr_4 和 SiI_4 ，三卤硅烷如三氟硅烷、三氯硅烷、三氯乙基硅烷、三溴苄基硅烷和它们的类似物，还有卤代烃如 1, 3, 5-三（溴甲基）苯、2, 5, 6, 9-四氯-3, 7-癸二烯和它们的类似物。

具有多于 1 个官能基的化合物的例子包括 1, 3-二氯-2-丙酮、2, 4-二溴-3-戊酮、1, 2, 4, 5-二环氧-3-戊酮、1, 2, 4, 5-二环氧-3-己酮、1, 2, 11, 12-二环氧-8-十五烷酮、2, 2-二溴-3-癸酮、3, 5, 5-三氟-4-辛酮、1, 3, 18, 19-二环氧-7, 14-二十烷二酮和它们的类似物。

也可使用其它金属卤化物如锡、铅或锆的卤化物，以及金属的多

烷基氧化物如四乙氧基硅。

当希望得到线形聚合物而不是支化聚合物时，可以使用双官能偶联剂。

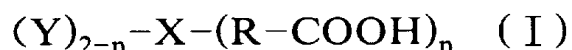
一般情况下，偶联剂的总量在 0.5~1.5 份 / 百分聚合物。

根据本发明的方法，用单羧酸与锂化合物和其它偶联剂反应形成的杂质处理所得到的偶联共聚物使其脱色。

当回收共聚物的方法是以直接除去溶剂为基础时，使用本发明的方法可能是一种很有利的方法。

显然，进行本发明的脱色处理之前可除去聚合溶剂部分。

这样，用通式 (I) 的羧酸处理偶联的聚合物：



其中 X 是 S、S-CH₂-S 或 (S-S)，Y 和 R 是具有 1~16 个碳原子的烷基，n 是 1 或 2。

一般情况下，使用硫代二丙酸或硫代二乙醇酸或亚甲基双（硫代丙酸）或亚甲基双（硫代乙酸）作为通式 (I) 的酸。

酸的用量一般为 0.02~2.0 份 / 100 份聚合物，优选为 0.1~0.5 份 / 100 份聚合物。

根据本发明的方法，酸可以单独加入到聚合物溶液中，如果适当，也可以与溶剂如环己烷混合加入到聚合物溶液中。

申请人现已发现，使用本发明的硫代羧酸或二硫代羧酸，可得到完全透明的聚合物。此外，聚合物获得一定的抗氧活性，这种活性使通常是亚磷酸酯类或类似物的第二抗氧剂用量减少了许多。

为了更清楚地说明本发明，给出下列实施例，但是这些实施例不能以任何方式限制本发明的范围。

例 1

在装有搅拌装置的 100 升容积的反应器中，制备 S / B 型共聚物，其苯乙烯 / 丁二烯的重量比为 75 / 25。

将 400 份的环己烷和不能聚合的 C₄ 烃的混合物引入到反应器

中，再引入 0.07 份的四氢呋喃和 52.5 份的苯乙烯单体。在温度为 50℃ 和 0.0336 份正丁基锂催化剂存在下使苯乙烯聚合 15 分钟。

然后，加入相当于 22.5 份重的新的苯乙烯，在温度为 65℃ 和 0.103 份正丁基锂存在下，使其聚合 10 分钟。

在反应结束时，加入 25 份丁二烯，在温度为 75℃ 下使其与活性聚苯乙烯共聚合 10 分钟。然后加入 0.51 份的环氧化豆油，在温度为 80℃ 下进行反应 15 分钟，使形成的共聚物链偶联。

再用本发明的酸处理这样得到的共聚物，在这种情况下，辛基硫代丙酸的用量为 0.52 份重，在温度 80℃ 下处理 15 分钟。

向溶液中加入如下组分作为抗氧剂，0.3 份 BHT〔2，6-双（1，1-二甲基乙基）-4-甲基酚〕、0.2 份 TNPP〔亚硝酸三（对-壬基苯基）酯〕和 0.3 份 Irganox 1076〔3，5-双-（1，1-二甲基乙基）-4-羟基苯丙酸十八烷基酯的商标〕。所得溶液搅拌 30 分钟后完全无色。然后蒸发除去易挥发溶剂，回收苯乙烯/丁二烯共聚物。

通过蒸发一部分前面得到的溶液制备约 3 毫米厚的聚合物片。

在 160℃ 下将该片处理 20 分钟，然后评价其透明度、颜色和物理性能。

得到结果列于表 1 中，并与含有 0.3 份 BHT，0.7 份 TNPP 和 0.3 份 Irganox 1076 且不用本发明的酸处理的常规树脂的性能比较。

表 1		
拉应力:	例 1 的树脂	未处理的树脂
弹性极限(MPa)	18	19
断裂(MPa)	27	22
延伸(%)	240	190
模量(MPa)	650	675
弯曲:		
最大负载(MPa)	23	24

模量 (M P a)	1 0 9 0	1 1 0 5
冲击强度:		
摆锤式冲击试验		
(带有切口的) (K J / m ²)	1 5	1 2
热流动性:		
MFI (190°C—5 Kg) (g / 10 min)	3 . 5	3 . 0
光性能:		
颜色	无色	黄色
透明度 (%)	9 0 . 5	8 4 . 1
浊度 (Haze)	5 . 0	9 . 4

结果表明, 与普通树脂比较, 按本发明处理的树脂的物理性能得到改善, 而使用的抗氧剂较少 (约少 5 0 %) 。

测试方法

拉应力:

D I N 5 3 4 5 5

延伸率: 5 毫米/分钟

弯曲:

D I N 5 3 4 5 2

形变率: 5 毫米/分钟

5 0 毫米间距支撑

摆锤式冲击试验:

D I N 5 3 4 5 3

熔融流动指数 (M F I):

ASTM D 1238 (190°C—5 Kg)

透明度／浊度 (Haze)

A S T M D 1 0 0 3

颜色:

目测

例 2

按例 1 所描述的方法制备 S / B 型共聚物, 其苯乙烯 / 丁二烯的重量比为 7 5 / 2 5, 不同的是在温度为 8 0 °C 下将共聚物用 0. 20 4 份 3, 3' - 硫代丙酸处理 1 0 分钟, 向该溶液中加入作为抗氧剂的 0. 3 份 B H T, 0. 4 份 T N P P 和 0. 3 份 Irganox 1076。搅拌 3 0 分钟后, 所得溶液完全无色。回收苯乙烯 / 丁二烯共聚物, 用例 1 所示的方法制备聚合物片, 所得的物理性能和透明度示于表 2 中。

表 2

拉应力:

弹性极限 (M P a)	2 0
----------------	-----

断裂 (M P a)	2 8
--------------	-----

延伸 (%)	2 7 5
----------	-------

模量 (M P a)	6 9 8
--------------	-------

弯曲:

最大负载 (M P a)	2 6
----------------	-----

模量 (M P a)	1 1 8 5
--------------	---------

冲击强度:

摆锤式冲击试验 (带有切口的) (K J / m ²)	1 9
--	-----

热流动性:

MFI (190°C—5Kg) (g/min) 4. 3

光性能:

颜色 无色

透明度 91. 8

浊度 (Haze) 4. 5

例 3

按例1所描述的方法制备S/B型嵌段共聚物, 其苯乙烯/丁二烯的重量比为75/25, 不同的是在温度80°C下将共聚物用0.236份亚甲基双(硫代乙酸)处理12分钟, 然后向该溶液中加入0.3份BHT、0.15份TNPP和0.3份Irganox 1076作为抗氧剂。搅拌30分钟后, 所得溶液完全无色。按例1所示的方法回收苯乙烯/丁二烯共聚物并制备聚合物片。所得物理性能和透明度列于表3中。

表 3

拉应力:

弹性极限 (MPa) 17

断裂 (MPa) 26

延伸 (%) 237

模量 (MPa) 640

弯曲:

最大负载 (MPa) 24

模量 (MPa) 1120

冲击强度:

摆锤式冲击试验 (带有切口的) (KJ/m²) 21

热流动性:

MFI (190°C-5Kg) (g/10min) 5. 1

光性能:

颜色 无色

透明度 90. 2

浊度 (Haze) 4. 0

作为比较, 用 0. 720 份硬脂酸/100 份共聚物代替亚甲基双(硫代乙酸)。该聚合物溶液呈清彻的淡黄色, 并且所得聚合物片是不透明的。

这表明, 不在本发明范围内的酸不能给出理想的性能。