

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08F 8/08

C08L 53/02



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96190975.7

[43]公开日 1997年11月12日

[11] 公开号 CN 1164859A

[22]申请日 96.7.3

[30]优先权

[32]95.7.3 [33]JP[31]191230 / 95

[32]95.9.1 [33]JP[31]248450 / 95

[32]95.9.28 [33]JP[31]274673 / 95

[32]95.12.18[33]JP[31]348374 / 95

[32]95.12.18[33]JP[31]348376 / 95

[32]95.12.18[33]JP[31]348377 / 95

[32]96.4.10 [33]JP[31]88500 / 96

[86]国际申请 PCT / JP96 / 01843 96.7.3

[87]国际公布 WO97 / 02296 日 97.1.23

[85]进入国家阶段日期 97.4.28

[71]申请人 大赛璐化学工业株式会社

地址 日本大阪

[72]发明人 大冢喜弘 押野康弘 田中雅纪

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 3 页 说明书 85 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 环氧化嵌段共聚物,其制备及其组合物

[57]摘要

本发明旨在通过环氧化包含主要由乙烯基芳香烃化合物组成的聚合物嵌段(A)和主要由共轭二烯烃化合物组成的聚合物嵌段(B)的嵌段共聚物(C)或该嵌段共聚物(C)的氢化产物(D)提供了一种环氧化嵌段共聚物(E)。该共聚物至少满足一种下述的要求:(1)所含有的羟基与环氧基的摩尔比(R)在0.001~0.1范围内,摩尔比(R)用下式表示: $R = \frac{[\text{羟基}]}{[\text{环氧基}]}$ (其中[羟基]表示每重量单元的环氧化嵌段共聚物中含有的羟基基团摩尔数,[环氧基]表示每重量单元的环氧化嵌段共聚物中含有的环氧基团摩尔数。);(2)凝胶含量不大于5wt%;和(3)氯化物(氯)离子含量不大于7ppm。通过在有机溶剂中环氧化上述嵌段共聚物并蒸发掉有机溶剂可以得到该环氧化嵌段共聚物,含有该共聚物和其它化合物和树脂的组合物是有用的。

(BJ)第 1456 号

# 权 利 要 求 书

1. 一种通过环氧化包含主要由乙烯基芳香烃化合物组成的聚合物嵌段 (A) 和主要由共轭二烯化合物组成的聚合物嵌段 (B) 的嵌段共聚物 (C) 或其氢化产物 (D) 得到的环氧化嵌段共聚物 (E), 该环氧化嵌段共聚物 (E) 至少满足一种下述的要求:

(1) 所含有的羟基与环氧基的摩尔比 (R) 在 0.001 ~ 0.1 范围内, 摩尔比 (R) 用下式表示:

$$R = [\text{羟基}]/[\text{环氧基}]$$

10 其中 [羟基] 表示每重量单元的环氧化嵌段共聚物中含有的羟基基团摩尔数, [环氧基] 表示每重量单元的环氧化嵌段共聚物中含有的环氧基团摩尔数;

(2) 凝胶含量不大于 5wt.%; 和

(3) 氯离子含量不大于 7ppm。

15 2. 如权利要求 1 所述的环氧化嵌段共聚物 (E), 该环氧化嵌段共聚物至少还满足一种如下要求:

(4) 酸值不大于 10mgKOH/g;

(5) 残余有机溶剂含量不大于 5000ppm; 和

(6) 环氧当量为 140 ~ 2700。

20 3. 如权利要求 1 所述的环氧化嵌段共聚物 (E), 其中氢化产物的氢化率为每嵌段 (B) 单元 20 ~ 99 %。

4. 如权利要求 1 所述的环氧化嵌段共聚物 (E), 其中摩尔比 (R) 在 0.001 ~ 0.05 的范围内。

25 5. 如权利要求 2 所述的环氧化嵌段共聚物 (E), 其中酸值不大于 5 mgKOH/g。

6. 如权利要求 1 所述的环氧化嵌段共聚物 (E), 其中每共聚物单元凝胶含量为 0.0001 ~ 1wt. % 范围内。

7. 一种制造环氧化嵌段共聚物的方法, 包括如下步骤:

30 1) 将权利要求 1 所述的嵌段共聚物 (C) 或其氢化产物 (D) 与一种有机溶剂混合以得到有机溶剂溶液或有机溶剂淤浆, 其中聚合物浓

度为 5 ~ 50wt.%;

2) 在有机溶剂溶液中或有机溶剂淤浆中,用环氧化剂环氧化权利要求 1 所述的聚合物嵌段 ( B ) 中含有的不饱和碳键以得到反应混合物;  
和

5 3) 从反应混合物中将有机溶剂蒸发掉以得到环氧化嵌段共聚物。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其中步骤 ( 2 ) 中以溶液或淤浆形式得到的环氧化反应混合物用水洗涤和/或中和以使得溶液或淤浆的酸值在输送到步骤 ( 3 ) 之前不超过 5 mgKOH/g。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的方法,其中所得环氧化嵌段共聚物至少满足  
10 权利要求 1 所述的要求 ( 1 )、( 2 ) 和 ( 3 ) 之一。

10. 如权利要求 7 或 8 所述的方法,其中在步骤 ( 3 ), 将环氧化反应混合物输送到蒸发器中以直接蒸发掉有机溶剂。

11. 如权利要求 7 或 8 所述的方法,其中在步骤 ( 3 ) 中, 将环氧化反应混合物加入到蒸发器中以蒸发有机溶剂使环氧化反应混合物被浓缩, 并将  
15 浓缩物加入到捏合蒸发器中以因此而除去有机溶剂。

12. 如权利要求 7 或 8 所述的方法,其中在步骤 ( 3 ) 中, 将环氧化反应混合物输送到薄膜蒸发器中以蒸发有机溶剂, 因此环氧化反应混合物被浓缩, 并将浓缩物加入到用作一种捏合蒸发器的排气双螺杆挤出机中以因此而除去有机溶剂。

13. 如权利要求 11 所述的方法,其中步骤 ( 3 ) 中每个蒸发器和捏合蒸发器的温度均在 80 ~ 300 °C 之间, 且其内压不大于 500 兆。

14. 如权利要求 7 或 8 所述的方法,其中环氧化反应混合物中加入了酚稳定剂和/或磷稳定剂, 并且有机溶剂从环氧化反应混合物中直接蒸发掉。

15. 如权利要求 7 或 8 所述的方法,其中, 在步骤 ( 3 ) 中向环氧化反应混合物中每 100 重量份最终得到的环氧化嵌段共聚物加入 0.005 ~ 5 重量份酚稳定剂和/或磷稳定剂, 并且将有机溶剂从环氧化反应混合物中除掉。  
25

16. 如权利要求 7 或 8 所述的方法,其中, 在步骤 ( 3 ), 将溶液或淤浆形式的环氧化反应混合物定量地加入到蒸发器中; 然后酚稳定剂和/或磷稳定剂以每 100 重量份最终得到的环氧化嵌段共聚物 0.005 ~ 10 重量份的量加入到环氧化反应混合物中; 并且将有机溶剂从环氧化反应混合物中除掉。  
30

17. 如权利要求 7 或 8 所述的方法,其中, 环氧化剂是不含水的过醋酸

的醋酸酯溶液。

18. 如权利要求 7 或 8 所述的方法，其中，在步骤 (3) 中，将环氧化反应混合物加入到用作蒸发器的排气双螺杆挤出机。

19. 如权利要求 18 所述的方法，其中，此排气双螺杆挤出机具有这样的结构：加热介质可以通过每根螺杆的内部。

20. 一种环氧化嵌段共聚物组合物，包括 100 重量份通过环氧化包含主要由乙烯基芳香烃化合物组成的聚合物嵌段 (A) 和主要由共轭二烯化合物组成的聚合物嵌段 (B) 的嵌段共聚物 (C) 或该嵌段共聚物 (C) 氯化产物 (D) 得到的环氧化嵌段共聚物，0.005 ~ 10 重量份至少一种酚和/或磷稳定剂和/或 0.001 ~ 5 重量份至少一种防粘剂。

21. 如权利要求 20 所述的组合物，其中酚稳定剂选自由下列物质组成的组：四 (甲撑-3- (3', 5'-二-叔丁基-4'-羟苯基) 丙酸酯) 甲烷，1,3,5-三甲基-2,4,6-三 (3,5-二-叔丁基-4'-羟苯基) 苯和 2,6-二-叔丁基-4-甲基酚，磷稳定剂选自由如下物质组成的组：三壬基苯基亚磷酸酯，三 (2,5-二-叔丁基苯基) 亚磷酸酯，防粘剂选自由如下物质组成的组：硅化合物，脂肪酸盐，脂肪酸酯，脂肪酸酰胺和非离子表面活性剂。

22. 如权利要求 20 所述的组合物，其中稳定剂的含量为 0.1 ~ 2 重量份。

23. 如权利要求 20 所述的组合物，其中防粘剂的含量为 0.001 ~ 5 重量份。

24. 一种环氧化嵌段共聚物组合物，包括如权利要求 1 ~ 6 中任一项所要求的环氧化嵌段共聚物 (E) 和至少一种选自由如下物质组成的组的物质：稳定剂，防老剂，交联剂，紫外线吸收剂，无机填料，有机填料，增塑剂和软化剂。

25. 一种环氧化嵌段共聚物组合物，包括 1 ~ 99wt.% 如权利要求 1 ~ 6 中任一项所要求的环氧化嵌段共聚物 (E) 和 99 ~ 1wt.% 至少一种热塑性树脂，热固性树脂或弹性体。

26. 一种包含至少 5wt.% 如权利要求 1 ~ 6 中任一项所要求的环氧化嵌段共聚物 (E) 的粘合剂组合物，密封剂组合物，涂料组合物，沥青材料组合物。

27. 如权利要求 20 所述的组合物，其中环氧化嵌段共聚物是如权利要求 1 ~ 6 中任一项所要求的环氧化嵌段共聚物 (E)。

# 说明书

## 环氧化嵌段共聚物，其制备及其组合物

5

本发明涉及一种环氧化嵌段共聚物，该共聚物适于用作橡胶或树脂聚合物的改性剂或改性助剂，粘合剂，密封剂等。

由乙烯基芳香烃化合物和共轭二烯烃化合物形成的嵌段共聚物及该嵌段共聚物的氢化产物是透明的，在常温下即使未硫化也具有与硫化天然或合成橡胶相同的弹性，并且在高温下表现出与热塑性树脂相同的加工性能。因此，上述嵌段共聚物广泛用于各种改性剂，粘合剂领域。为进一步改善上述嵌段共聚物的上述性能，发明人提出了一些使用通过对嵌段共聚物或者其氢化产物的二烯嵌段的不饱和碳键进行环氧化得到的环氧化嵌段共聚物的建议。

15

JP-A-5-125197 ( 1993 ) 描述了一种含有环氧官能团的聚丁二烯嵌段聚合物的可(辐射)交联粘合剂组合物，并且进一步描述了所得到的聚合物可以在交联前熔融加工，且在交联后具有高的凝胶含量从而改善其耐热性和耐溶剂性。

20

然而，该文描述了由于在酸催化剂的存在下进行环氧化反应，环氧环部分开环，该现有技术中的环氧化嵌段共聚物可以是既含有环氧基又含有羟基酯基团的共聚物。另外，即使在交联前得到具有低凝胶含量的环氧化嵌段共聚物，在后续的通过热融模塑过程中也会发生凝胶作用。这种凝胶作用会导致聚合物的模塑性能受到严重损害。

25

本发明通过环氧化包含主要由乙烯基芳香烃化合物组成的聚合物嵌段 ( A ) 和主要由共轭二烯烃化合物组成的聚合物嵌段 ( B ) 的嵌段共聚物 ( C ) 或其氢化产物 ( D ) 提供了一种环氧化嵌段共聚物 ( E )，该共聚物至少满足一种下述的要求：

( 1 ) 所含有的羟基与环氧基的摩尔比 ( R ) 在 0.001 ~ 0.1 范围内，摩尔比 ( R ) 用下式表示：

30

$$R = [\text{羟基}]/[\text{环氧基}]$$

其中[羟基]表示每重量单元的环氧化嵌段共聚物中含有的羟基基团摩尔数, [环氧基]表示每重量单元的环氧化嵌段共聚物中含有的环氧基团摩尔数。

(2) 凝胶含量不大于5wt.%; 和

5 (3) 氯化物(氯)离子含量不大于7ppm。

所提供的环氧化嵌段共聚物优选还至少满足一种如下要求:

(4) 酸值不大于10mgKOH/g;

(5) 残余有机溶剂含量不大于5000ppm; 和

(6) 环氧当量为140 ~ 2700。

10 部分氢化的氯化产物中嵌段(B)的氯化率优选为20 ~ 99%; 摩尔比(R)优选在0.001 ~ 0.05的范围内; 酸值优选不大于5 mgKOH/g; 凝胶含量优选在每共聚物单元0.0001 ~ 1wt.%范围内。

另外, 本发明提供了一种制造环氧化嵌段共聚物的方法, 包括如下步骤:

15 1) 将上述嵌段共聚物(C)或其氯化产物(D)与一种有机溶剂混合以得到有机溶剂溶液或有机溶剂淤浆(slurry), 其中聚合物浓度为5 ~ 50wt.%;

2) 在有机溶剂溶液或有机溶剂淤浆中, 用环氧化剂环氧化上述聚合物嵌段(B)中含有的不饱和碳键; 和

20 3) 从反应混合物中将有机溶剂蒸发掉以得到环氧化嵌段共聚物。

步骤(2)中以溶液或淤浆形式得到的环氧化反应混合物可以用水洗涤和/或中和以使得溶液或淤浆的酸值在输送到步骤(3)之前不超过5 mgKOH/g。这样, 就可得到上述的环氧化嵌段共聚物, 尤其是可以得到满足上述要求(1)、(2)和(3)至少之一的环氧化嵌段共聚物。

25 在本发明的方法中, 可以在有机溶剂从环氧化反应混合物中直接蒸发掉之前, 向环氧化反应混合物中加入酚稳定剂和/或磷(phosphorous)稳定剂。优选在步骤(3)中, 在有机溶剂从环氧化反应混合物中除掉之前, 向环氧化反应混合物中以每100重量份最终得到的环氧化嵌段共聚物0.005 ~ 5重量份的量加入酚稳定剂和/或磷稳定剂。另外, 步骤(3)优选以这样的方式来进行: 溶液或淤浆形式的环氧化反应混合物定量地加入到蒸发器中; 酚稳定剂和/或磷(phosphorous)稳定剂以每100重量份最终得到的环氧化嵌段共聚物

0.005 ~ 10 重量份的量加入到环氧化反应混合物中；然后从环氧化反应混合物中除去有机溶剂。优选的环氧化剂是含有过醋酸但不含水的醋酸酯溶液。

步骤（3）中，环氧化反应混合物可以加入到蒸发器中以直接蒸发掉有机溶剂。蒸发过程中要加热。此溶剂的去除优选包括一步或两步操作。

5 两步溶剂去除可以以这样的方式来进行：在步骤（3）中，环氧化反应混合物可以加入到蒸发器中以蒸发掉有机溶剂，这样环氧化反应混合物被浓缩，将浓缩物加入到捏合蒸发器(kneading evaporator)中以除去其中的有机溶剂。在步骤（3）中每个蒸发器和捏合蒸发器的温度均可以在 80 ~ 300 °C 之间，其内压不大于 500 毛。步骤（3）中，环氧化反应混合物优选加入到薄膜蒸发器中以蒸发有机溶剂，这样环氧化反应混合物被浓缩，将浓缩物加入  
10 到一种捏合蒸发器的排气双螺杆挤出机中以除去其中的有机溶剂。

一步溶剂去除可以以这样的方式来进行：在步骤（3）中，将环氧化反应混合物加入到蒸发器中，该蒸发器优选是排气双螺杆挤出机。此排气双螺杆挤出机可以具有这样的结构：加热介质可以通过每根螺杆的内部。

15 另外，本发明提供了一种环氧化嵌段共聚物组合物，该组合物包括 100 重量份通过环氧化包含主要由乙烯基芳香烃化合物组成的聚合物嵌段（A）和主要由共轭二烯烃化合物组成的聚合物嵌段（B）的嵌段共聚物（C）或该嵌段共聚物（C）氢化产物（D）得到的环氧化嵌段共聚物（F），0.005 ~ 10 重量份至少一种酚和/或磷稳定剂和/或 0.001 ~ 5 重量份至少一种防粘剂。

20 也就是说，环氧化嵌段共聚物（E）或（F）适于用作粘合剂，密封剂，涂料和沥青的添加剂。

发明人进行了深入的研究，结果发现环氧化嵌段共聚物中羟基与环氧基的比率对所形成的凝胶的量影响很大。本发明的第一种实施方案是在基于这一发现的基础上完成的。

25 作为例子，本发明的第一种实施方案旨在通过环氧化包含主要由乙烯基芳香烃化合物组成的聚合物嵌段（A）和主要由共轭二烯烃化合物组成的聚合物嵌段（B）的嵌段共聚物（C）或该嵌段共聚物（C）的氢化产物（D）得到的环氧化嵌段共聚物（E），该环氧化嵌段共聚物（E）中所含有的羟基与环氧基的摩尔比（R）在 0.001 ~ 0.1 范围内，此摩尔比（R）用下式  
30 表示：

$$R = [\text{羟基}]/[\text{环氧基}]$$

其中[羟基]表示每重量单元的环氧化嵌段共聚物中含有的羟基基团摩尔数，[环氧基]表示每重量单元的环氧化嵌段共聚物中含有的环氧基团摩尔数。另外，本发明的第一种实施方案旨在提供制造上述环氧化嵌段共聚物（E）的方法及由此环氧化嵌段共聚物（E）得到的组合物。

5 在本发明的第一种实施方案中，得到具有低的凝胶含量和良好的模塑性能的环氧化嵌段共聚物。该环氧化嵌段共聚物最适于用于热塑性树脂和橡胶组合物，涂料组合物，密封剂组合物，热固性组合物，粘合剂，沥青改性剂和类似物中，因为尤其是在加热熔融捏合过程中，所形成的凝胶的量小。

10 本发明的第一种实施方案中使用的术语“嵌段共聚物”是指包括主要由乙烯基芳香烃化合物组成的聚合物嵌段（A）和主要由共轭二烯烃化合物组成的聚合物嵌段（B）的嵌段共聚物（C）。术语“该嵌段共聚物的氢化产物（D）”是指通过氢化反应部分氢化嵌段共聚物的聚合物嵌段（B）中含有的不饱和碳键得到的聚合物。本发明的第一种实施方案中使用的术语“环氧化嵌段共聚物（E）”是指通过环氧化嵌段共聚物（C）或其氢化产物  
15 （D）的聚合物嵌段（B）中含有的不饱和碳键得到的聚合物。

可用于形成嵌段共聚物（C）的乙烯基芳香烃化合物的代表性的例子包括：苯乙烯，各种烷基取代的苯乙烯如 $\alpha$ -苯乙烯，烷氧基取代的苯乙烯，乙烯基萘，烷基取代的乙烯基萘，二乙烯基苯和乙烯基甲苯。其中，苯乙烯是特别优选的。这些化合物可以单独使用，也可以联合使用。

20 可用于形成嵌段共聚物（C）的共轭二烯烃化合物的代表性的例子包括：1,3-丁二烯，异戊二烯，1,3-戊二烯，2,3-二甲基-1,3-丁二烯，戊间二烯，3-丁基-1,3-辛二烯和苯基-1,3-丁二烯。其中，优选1,3-丁二烯和异戊二烯，因为这两种化合物便宜而且易于得到。这些化合物可以单独使用，也可以联合使用。

25 嵌段共聚物（C）中，所用形成嵌段共聚物（C）的乙烯基芳香烃化合物和共轭二烯烃化合物的使用重量比率优选为5/95 ~ 80/20，更优选的比率为10/90 ~ 60/40。适于用于本发明的嵌段共聚物的数均分子量优选在5000 ~ 500,000的范围内，尤其是10,000 ~ 100,000的范围内。如果数均分子量比此值低，难以体现橡胶弹性体的性能。相反，如果数均分子量比此值  
30 高，不利的是，熔融变得困难。此处，数均分子量是指采用GPC，以标准苯乙烯为参照物测定的分子量。



嵌段共聚物 (C) 的结构没有特别限定, 但是它可能是, 例如, 以下式表示的乙烯基芳香烃化合物/共轭二烯化合物嵌段共聚物: A-B-A, B-A-B 和 A-B-A-B-A。分子结构本身可以是线型, 支化和星型构型或这些构型的任意一种组合。嵌段共聚物中, 乙烯基芳香烃化合物可以均匀地或以递变形式 (intapered form) 分布。共聚物部分, 乙烯基芳香烃化合物均匀分布的部分和/或乙烯基芳香烃化合物以递变形式分布的部分各自都可以以多数量共存。

制造未环氧化嵌段共聚物 (C) 的方法没有特别的限定, 任何已知的方法都可以使用。例如, 可以提到日本专利公告号 23798/1965, 3252/1972, 2423/1973 和 2892/1981 中描述的方法, 其中, 生产是在, 例如, 锂催化剂的存在下于惰性溶液中进行的。

制造嵌段共聚物氢化物 (D) 的方法没有特别的限定, 任何已知的方法都可以使用。例如, 可以提到日本专利公告号 8074/1967 和 6636/1968 中描述的方法, 其中, 嵌段共聚物 (C) 是在氢化催化剂的存在下于惰性溶液中氢化的。氢化的程度没有特别的限定, 但在后续环氧化反应时, 要求能与环氧化剂发生反应的不饱和碳键保留在氢化产物 (D) 的分子中。这是因为被环氧化剂环氧化的位置是存在于聚合物嵌段 (B) 中的不饱和键。

下面叙述根据本发明的第一种实施方案制造环氧化嵌段共聚物 (E) 的方法。

根据本发明的第一种实施方案的方法, 对上面得到的嵌段共聚物 (C) 或其氢化产物 (D) 进行如下第一至第四步的操作, 制造环氧化嵌段共聚物。

在根据本发明的第一种实施方案的第一步中, 向嵌段共聚物 (C) 或其氢化产物 (D) 中加入一种有机溶剂并将它们混合在一起以得到聚合物浓度为 5 ~ 50wt.% 的有机溶剂溶液。合适的有机溶剂的代表性的例子包括线型或支链烃如戊烷, 己烷, 庚烷和辛烷及其烷基取代衍生物, 脂环烃如环戊烷, 环己烷和环庚烷及其烷基取代衍生物, 芳香烃如苯, 萘, 甲苯和二甲苯及其烷基取代衍生物, 脂族羧酸酯如甲基, 乙基和丙基醋酸酯和卤代烃如氯仿。其中, 从嵌段共聚物 (C) 或其氢化产物 (D) 的溶解性和后续的溶剂回收的容易程度方面看, 优选使用环己烷, 醋酸乙酯, 氯仿, 甲苯, 二甲苯和己烷。

如果嵌段共聚物 (C) 或其氢化产物 (D) 的浓度小于 5wt.%, 那么, 实际上必须使用太多的溶剂, 这在经济上是不利的。相反, 如果嵌段共聚物

(C) 或其氢化产物 (D) 的浓度大于 50wt.%, 不利的是, 熔体粘度太高, 以至于第二步中环氧化剂与有机溶剂溶液或淤浆的混合不能令人满意, 并且反应热难以消除。

5 在本发明的第一种实施方案的第二步中, 有机溶剂溶液中的聚合物中存在的饱和键用环氧化剂环氧化。

嵌段共聚物 (C) 或其氢化产物 (D) 的环氧化可以通过与常规环氧化剂反应来进行。

10 环氧化反应中可用的环氧化剂的例子包括有机过酸如过醋酸, 过苯甲酸, 过甲酸和三氟过醋酸, 过氧化氢及过氧化氢和低分子量脂肪酸的混合物。其中, 过醋酸是最合适的环氧化剂, 因为过醋酸不仅是工业上大量生产的, 从而可以以低成本获得, 而且其稳定性相对较高。特别优选在溶剂如醋酸乙酯中以其溶液的形式使用过醋酸。尤其以过醋酸/醋酸乙酯溶液为最合适。视情况需要环氧化反应中可用使用催化剂。

15 对所加的环氧化剂的量没有特别限定, 可以根据, 例如, 环氧化剂的反应活性, 所希望的环氧化程度和所用嵌段共聚物或其氢化产物中所含有的饱和键的量自由选择, 但是优选确定环氧化剂的用量, 这样最终得到的环氧化嵌段共聚物 (E) 的环氧当量在 140 ~ 2700 的范围内。

20 环氧当量特别优选在 200 ~ 2000 之间。此处, 环氧当量是按下式计算的: 环氧当量 =  $1600 / [\text{环氧化的嵌段共聚物中环氧乙烷基氧的浓度 (wt.\%)}]$ , 环氧当量表示每摩尔环氧乙烷基氧的环氧化嵌段共聚物的重量。

环氧乙烷基氧的浓度用醋酸的溴化氢溶液滴定测定。环氧当量越大, 环氧乙烷基氧的浓度越低。相反, 环氧当量越小, 环氧乙烷基氧的浓度越高。如果环氧当量小于 140, 不利的是, 聚合物的弹性性能难以体现。相反, 如果环氧当量大于 2700, 不利的是, 环氧化带来的特定性能难以体现。

25 环氧化反应温度随, 例如, 所用的环氧化剂, 所用的有机溶剂以及嵌段共聚物及其氢化产物的类型和量而变化, 并没有特别限定。例如, 如果使用过醋酸作为环氧化剂, 反应温度优选在 0 ~ 70 °C 范围内。如果反应温度低于 0 °C, 反应速率太低。相反, 如果反应温度超过 70 °C, 不利的是, 形成的环氧环开环并且促进了过醋酸的分解。为改善过醋酸的稳定性, 可以在环氧化  
30 反应前向反应系统中加入磷酸盐。从产率方面来看, 环氧化时间优选在 0.1 ~ 72hr 范围内选取, 尤其是 0.2 ~ 10hr。

在本发明的第一种实施方案的第三步中，环氧化反应混合物用水洗涤和/或中和以使反应混合物的酸值不超过 5 mgKOH/g。此处，酸值是指中和 1g 由环氧化反应得到的初始反应混合物中含有的酸所需要的氢氧化钾的重量，该重量是通过滴定测量的。

5 水洗和/或中和的目的是为了除去酸及其它前一步进行环氧化反应时附带形成的副产品。如果酸值大于 5mgKOH/g，不利的是，环氧化嵌段共聚物的环氧环开环，环氧化嵌段共聚物的性能受到损害。

水洗可以连续进行也可以间歇进行。如果间歇水洗，优选每 100 重量份环氧化反应形成的粗反应混合物用 50 ~ 1000 重量份水重复洗涤几次。尤其是，如果使用大量的环氧化剂，相应地会附带地形成大量的酸。因此，优选，  
10 例如，增加洗涤频率以满意地除去酸。水洗过程中，可以加入无机盐如氯化钠或硫酸钠以有效地从水相中分离有机相。

可用于上述中和反应的碱金属水溶液的代表性的例子包括氢氧化锂，氢氧化钠，氢氧化钾，氢氧化钙，碳酸锂，碳酸钠，碳酸钾，碳酸钙，碳酸氢  
15 锂，碳酸氢钠，碳酸氢钾，醋酸钠和醋酸钾的水溶液。上述碱金属以中和存在于反应混合物中的酸所需的摩尔量使用。如果碱金属的量太大，不利的是环氧环开环形成羟基。相反，如果碱金属的量太小，不利的是酸剩余会引起劣化从而导致差的性能。为抑制由于放热中和反应引起的环氧环开环，优选在进行中和反应的过程中冷却起始反应混合物。进行中和反应是为了使所  
20 含有的羟基与环氧的摩尔比 (R) 在 0.001 ~ 0.1 范围内，优选在 0.001 ~ 0.05 的范围内。

在本发明的第一种实施方案的第四步中，将所得的含有环氧化嵌段共聚物 (E) 的环氧化反应混合物定量地用，例如，泵加入到蒸发器中，在此处有机溶剂从反应混合物中直接蒸发掉，从而回收环氧化嵌段共聚物。在此步，  
25 调节环氧化嵌段共聚物 (E) 中有机溶剂的含量以使其不大于 5000ppm。

本发明的第一种实施方案中可用的蒸发器包括闪蒸器，搅拌蒸发器，薄膜蒸发器，湿壁柱式蒸发器，纵向螺纹状蒸发器和可以得到一阶或至少两阶即多阶浓度的排气挤出机(vented extruder)。可以从上述蒸发器中选出至少两种联合使用以增大生产能力。至于蒸发器，从去除溶剂的能力大以及烧焦的  
30 树脂少的方面来看，特别优选使用排气挤出机。

下面叙述实施本发明的第一种实施方案优选使用的排气挤出机。该排气

挤出机具有至少一个，优选1~10个，更特别优选1~5个除气通风部分。挤出机中，螺杆的数量至少是一，优选至少是二。其中，从可以通用方面看，排气双螺杆挤出机是特别优选的。

至于上述结构的排气挤出机，优选L/D（L表示螺杆的长度，D表示螺杆的外径）在大约2~50的范围内，尤其是在大约4~40的范围内。螺杆的结构是否相互啮合，以及它们是相向旋转还是相对旋转是无所谓的。

在可得到的品种中，加热介质可以通过每根螺杆的内部这样的结构的排气双螺杆挤出机是最合适的。从在蒸发有机溶剂的同时带走的大量的热可以通过热供给满意地补偿这一点来看，这种结构的挤出机是优选的。另外，从有效去除有机溶剂这一点来看，挤出机内部上部具有连续气相区的挤出机是优选的。

蒸发器的内部温度和内部压力是根据，例如，加工能力，聚合物的性能（粘度，热稳定性，等），有机溶剂的类型和浓度以及产物性能设定的。蒸发器内部温度优选在80~300℃的范围内，尤其是120~250℃。如果蒸发器的内部温度低于80℃，不能满意地除去有机溶剂，从而导致低粘度。相反，如果蒸发器的内部温度高于300℃，不利的是，聚合物中形成大量的凝胶。尤其是，如果环氧化嵌段共聚物在高温下停留在第四步所用的蒸发器中，导致形成大量的凝胶，不利的是，不仅熔体粘度太高，而且很有可能会形成鱼眼从而导致模塑缺陷。凝胶含量优选不大于5wt.%，尤其是不大于3wt.%，更优选是不大于1wt.%。

确定蒸发器的内压以使其优选不大于500毛，更优选在1~400毛的范围内。蒸发器的内压是指蒸发器中与树脂相接触的气相区中呈现最低压力时的压力。至于挤出机，通常上述内压是指安装在排气部分的压力表上显示的数字。如果蒸发器的内压高于500毛，不利的是，有机溶剂不能满意地除去。使用排气挤出机时，螺杆的旋转速率在20~500rpm，优选在30~400rpm。

有机溶剂优选根据上述操作（后面也称为“溶剂直接去除”）从环氧化反应混合物中直接蒸发掉，以使最终得到的环氧化嵌段共聚物中残余有机溶剂的含量不大于5000ppm，优选不大于2000ppm，更优选不大于1000ppm。有机溶剂包括制造嵌段共聚物（C）或其氢化产物（D）所用的有机溶剂，环氧化反应过程中所用的有机溶剂和其它步骤所用的有机溶剂。如果残余有机溶剂的含量大于5000ppm，不利的是在将环氧化嵌段共聚物模塑成产品形

状的过程中导致起泡和气味。残余有机溶剂的含量可以通过改变如蒸发器的温度，蒸发器的内压和生产速度等条件容易地加以调节。

经过蒸发器直接除去溶剂的环氧化嵌段共聚物可以以发泡粉状(foamed crumb)，粒状和粉状等任何一种形状得到，也可以以线状(strand)或粒料(pellet)

5 形式得到。优选以粒状形式得到。

在本发明的第一种实施方案的实施过程中，第四步可以以这样的方式进行：将所得的含有嵌段共聚物(C)或其氢化产物(D)的有机溶剂溶液(完成上述第三步所得到的产品)定量地用，例如，泵加入到蒸发器中，然后，向环氧化反应混合物中加入酚稳定剂和/或磷稳定剂，最后，将有机溶剂  
10 从环氧化反应混合物中直接蒸发掉。用上述方法得到的环氧化嵌段共聚物(E)呈现出显著改善的热稳定性，即使是在高温下静置也只具有较小的凝胶倾向，并且能显著地抑制色彩变坏。另外，为向塑料或橡胶中加入稳定剂，一般需要采用如捏合机等设备将稳定剂捏合进共聚物中。然而，根据本发明的第一种实施方案的上述方法，只需要将稳定剂放入含环氧化嵌段共聚物  
15 (E)的环氧化反应混合物中，从而没有必要进行捏合稳定剂的操作。这就保证了操作和经济优势。

可用于本发明的第一种实施方案的酚稳定剂的代表性的例子包括四(甲  
撑-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯)甲烷，1,3,5-三甲基-2,4,6-三  
(3,5-二叔丁基-4'-羟基苯基)苯，2,6-二叔丁基-4-甲基酚，4-羟基甲基-2,6-二-  
20 叔丁基酚，2,4-双(正辛硫基)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-1,3,5-三  
嗪，丙酸十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)酯，双(3-(3-叔丁基-5-  
甲基-4-羟基苯基)丙酸三甘醇酯，1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苯  
基)异氰脲酸，2,2'甲撑双(4-甲基-6-叔丁基酚)，3,9-双(2-(3-(3-  
叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基)-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺  
25 [5.5]十一烷，2,6-二叔丁基-4-乙基酚，丁基化羟基茴香醚，2,2'-二羟基-  
3,3'二环己基-5,5'-二甲基二苯基甲烷，1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁  
基苯基)丁烷，4,4'-亚丁基-双(6-叔丁基-m-甲酚)，双(3-环己基-2-羟  
基-5-甲基苯基)甲烷，2,2'-甲撑双(4-乙基-6-叔丁基酚)和1,1-甲撑双  
(2'-甲基-4'-羟基-5'-叔丁基苯基)丁烷。这些酚稳定剂可以联合使用。

30 可用于本发明的第一种实施方案的磷稳定剂的代表性的例子包括三壬  
基苯基亚磷酸酯，三(2,5-二叔丁基苯基)亚磷酸酯，三(2-二叔丁基苯基)

亚磷酸酯和三(2,4-双(1,1-二甲基丙基)苯基)亚磷酸酯。这些磷稳定剂可以联合使用。

在本发明的第一种实施方案中，酚稳定剂和磷稳定剂可以单独使用也可以联合使用。酚稳定剂和/或磷稳定剂的加入量，以每100重量份去除溶剂后最终得到的环氧化嵌段共聚物所用的稳定剂计算，为0.005~10重量份，优选0.05~3重量份，更优选0.1~2重量份。从溶液中嵌段共聚物的浓度及所希望的浓度可以很容易地计算将要加入的稳定剂的量。如果所加入的稳定剂的量低于0.005重量份，热稳定性会受到损害。相反，即使加入量大于10重量份，进一步的热稳定性改善效果也是微小的。因此，从经济方面看，并不希望以如此大的量使用稳定剂。

在本发明的第一种实施方案的实施过程中，第四步可以包括用第一蒸发器(第一阶段浓缩)从所得到的含有环氧化嵌段共聚物(C)或其氢化产物(D)的有机溶剂溶液(完成上述第三步所得到的产品)中除去有机溶剂，然后，用捏合型的第二蒸发器(第二阶段浓缩)蒸发掉剩余的挥发性组份，这样，可以在聚合物的停留时间较短的情况下，蒸发掉有机溶剂，即可以不经受漫长的受热，生产残余有机溶剂浓度不高于500ppm的聚合物。

此步骤的第一阶段浓缩可用的蒸发器(第一蒸发器)包括壳管蒸发器，液膜蒸发器，离心薄膜蒸发器，和板式蒸发器。其中，优选壳管蒸发器，离心薄膜蒸发器和板式蒸发器。这些蒸发器具有大的面积可与环氧化嵌段共聚物相接触，因而适用于进行高溶剂含量的浓缩。进行第一阶段的浓缩以使有机溶剂的含量(挥发性组份的含量)在5~70wt.%的范围内，优选20~30wt.%范围内。第一阶段蒸发器的使用可以缩小第二蒸发器的尺寸。

可用于第二阶段浓缩的捏合蒸发器(第二蒸发器)的例子包括各自都具有捏合轴的表面更新，自动清洗型的双螺杆蒸发器和排气挤出机。为得到大的加热面积，优选使用加热介质可以通过每根螺杆的内部的捏合蒸发器。具有这种结构的蒸发器可以满意地补充蒸发有机溶剂所需的大量热。另外，从没有回混的活塞流性能从而保证了优良的混合效率及蒸发面积可以很大方面来看，这种捏合蒸发器是特别优选的。至于捏合蒸发器的结构，优选L/D(L表示螺杆的长度，D表示螺杆的外径)在2~50的范围内，尤其是在4~40的范围内。螺杆的结构是否相互啮合，以及它们是相向旋转还是相对旋转是无所谓的。捏合蒸发器可以从环氧化反应混合物中除去有机溶剂而不损害

环氧化产物的稳定性，即使是在因为有机溶剂含量的减少而导致混合物粘度增高的情况下。

油和其它加热介质，蒸汽和电加热器可以用作每个蒸发器的热源。

在此方法的实际实施方案中，首先，环氧化反应混合物用齿轮泵连续输送到第一蒸发器，在此，溶剂在闪蒸罐中在不低于溶剂沸点的加热温度下蒸馏掉。环氧化反应混合物可以先用水洗涤。水洗可以连续进行也可以间歇进行。如果间歇水洗，优选每100重量份环氧化反应形成的粗反应混合物用50 ~ 1000重量份水重复洗涤几次。

环氧化反应混合物中含有的大量的有机溶剂可以在第一蒸发器中容易地加热蒸发除去。

在此方法中，挥发性组份用第一蒸发器结合第二蒸发器的使用从通过蒸发得到的浓缩物中蒸馏除去，从而将环氧化嵌段共聚物与有机溶剂分离开。用第二蒸发器可以在浓缩物的停留时间较短，即不经受长时间受热，就能生产出环氧化嵌段共聚物的情况下，稳定地蒸馏掉浓缩物中剩余的挥发性组份。

所得到的环氧化嵌段共聚物可以按常规方法挤塑成如下任意的形状：带状，粒料(pellet)、发泡粉状，粒状和粉状，优选粒料。

蒸发器和捏和蒸发器的内部温度和内部压力是根据，例如，加工能力，聚合物的性能（粘度，热稳定性，等），有机溶剂的类型和浓度以及产物的品质设定的。两种蒸发器各自的内部温度都优选在80 ~ 300 °C的范围内，尤其是120 ~ 250 °C。如果蒸发器的内部温度低于80 °C，粘度增加，结果难以除去有机溶剂，除非增大压力降低的程度。相反，如果蒸发器的内部温度高于300 °C，不利的是，聚合物中形成凝胶。尤其是，如果环氧化嵌段共聚物停留在蒸发器中从而导致形成大量的凝胶，不利的是，不仅熔体粘度太高，而且很有可能会形成鱼眼从而导致模塑缺陷。凝胶含量优选不大于5wt.%，尤其是不大于3wt.%，更尤其是不大于1wt.%。凝胶含量是以四氢呋喃（THF）中不溶物的重量百分比来表示的。

本发明的第一种实施方案的特征在于用上述方法得到的环氧化嵌段共聚物（E）中所含有的羟基与环氧的摩尔比（R）在0.001 ~ 0.1范围内，此摩尔比（R）用下式表示：

$$R = [\text{OH}]/[\text{环氧基}]$$

其中[OH]以摩尔数表示每重量单元的环氧化嵌段共聚物中含有的羟基基团数，[环氧基]以摩尔数表示每重量单元的环氧化嵌段共聚物中含有的环氧基团数。

5 羟基主要是在，例如，酸或碱的作用下，通过环氧环的开环形成的。摩尔比（R）优选在0.001 ~ 0.05范围内。如果比率R大于0.1,不利的是聚合物中可能形成凝胶。

已经发现用下面这些方法来将羟基与环氧基的比率控制在上述的低值是有效的。（1）使用过乙酸为环氧化剂，这样反应可以在较温和的温度条件下进行。（2）使用过乙酸/醋酸乙酯环氧化剂，从而能比使用含强酸如硫酸  
10 或对-甲苯磺酸和/或水的环氧化剂更有效地抑制环氧环的开环反应（形成羟基基团，等），从而R值变小。（3）通过水洗和中和除去乙酸以使能够在除去溶剂的过程中抑制环氧环在高温下开环，因此，R值变小。

环氧化嵌段共聚物的酸值优选不大于10 mgKOH/g。此处，环氧化嵌段共聚物的酸值是指中和1g经过环氧化反应，溶剂去除和干燥所得到的环氧化  
15 嵌段共聚物中含有的酸所需氢氧化钾的重量，该重量是通过滴定测量的。这些酸主要是在环氧化反应过程中形成的副产品。例如，在使用过乙酸作为环氧化剂时，环氧化反应中会形成乙酸副产物。另外，由于原材料不纯和在上述生产环氧化嵌段共聚物的过程中所用的各种添加剂所带来的酸，根据本发明的第一种实施方案，只要其量是用氢氧化钾滴定来测量的，就包括在酸  
20 值之内。如果酸值大于10mgKOH/g，最终得到的环氧化嵌段共聚物中凝胶含量太高以至于熔体流动加工性能受到不利的损害。尤其是在环氧化嵌段共聚物与其它树脂或橡胶一起在高温下熔融捏合时，如果酸值太高，熔体捏合过程中会形成大量的凝胶，从而组合物的模塑性能(moldability)受到严重损害。

25 环氧化嵌段共聚物中氯离子的含量优选不大于7ppm。降低环氧化嵌段共聚物中氯离子的含量的一个方法是使用不含氯离子的过乙酸环氧化剂作为环氧化剂。

根据本发明的第一种实施方案的环氧化嵌段共聚物可以以液体，发泡粉末，线状，粒料形式和粉状等任何一种形状得到。环氧化嵌段共聚物优选以  
30 粒料形式得到。

视情况需要，根据本发明的第一种实施方案的环氧化嵌段共聚物可以在



使用前与各种添加剂，如，热稳定剂，防老剂，交联剂，紫外线吸收剂，无机填料如硅石，滑石，碳或玻璃纤维，有机填料，增塑剂和软化剂如油混合。添加的时间没有特别限定，添加剂可以在最终得到环氧化嵌段共聚物前的任何时间混入。

5 在本发明的第一种实施方案中，每 100 重量份环氧化嵌段共聚物 (E) 可以加入 0.001 ~ 5 重量份，优选 0.01 ~ 2 重量份，更优选 0.05 ~ 1 重量份的防粘剂以阻止根据本发明的第一种实施方案的环氧化嵌段共聚物 (E) 的相互粘结。如果所加防粘剂的量少于 0.001 重量份，不利的是不能达到理想的防粘效果。相反，如果所加防粘剂的量多于 5 重量份，同样不利的是，虽然避免了粘结，但环氧化嵌段共聚物固有的性能，尤其是其透明度受到严重  
10 损害。所得环氧化嵌段共聚物组合物的相互粘结被显著阻止，不仅粉状或粒状组合物本身是这样，由其制成的不同膜或片状产品也是这样。

合适的防粘剂的例子包括硅化合物，脂肪酸盐，脂肪酸酯，脂肪酸酰胺和非离子表面活性剂。硅化合物的代表性的例子包括氧化硅，硅油，聚硅酮  
15 乳液和其它硅油。这些硅油包括每个单元具有 0 ~ 12 个碳原子的烷基，芳基和环烷基取代的聚硅酮化合物。其中，特别优选氧化硅和聚二甲基硅氧烷。氧化硅的平均直径优选为 0.005 ~ 25  $\mu\text{m}$ 。

用作防粘剂构成脂肪酸盐或脂肪酸酯的脂肪酸基中，每个分子的碳原子数在 10 ~ 20 范围内选取，优选在 12 ~ 18 之间选取。如果碳原子数少于 10  
20 或大于 20，不利的是，不能达到有效的防粘效果。脂肪酸盐的代表性的例子包括由属于周期表第 I，II，III 和 IV 族的金属和酸如月桂酸，十四烷酸，十六烷酸，硬脂酸和油酸组成的盐。其中，硬脂酸钙是特别优选的。脂肪酸酯的代表性的例子包括单硬脂酸甘油酯，二硬脂酸甘油酯和三硬脂酸甘油酯。单硬脂酸甘油酯是特别优选的。脂肪酸盐和脂肪酸酯都可以单独使用或联合  
25 使用。

用作防粘剂的脂肪酸酰胺的代表性的例子包括硬脂酰胺，油酸酰胺和亚乙基双硬脂酰胺。用作防粘剂的非离子表面活性剂的代表性的例子包括脱水山梨醇酯，丙二醇脂肪酸酯，蔗糖脂肪酸酯，柠檬酸单(二或三)硬脂酸酯，季戊四醇脂肪酸酯，三羟甲基脂肪酸酯，聚甘油脂肪酸酯，聚氧乙烯甘油脂  
30 肪酸酯，聚酯，聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯，聚乙二醇脂肪酸酯，聚丙二醇脂肪酸酯，聚氧乙烯醇脂族醇醚，聚氧乙烯烷基苯基醚，N,N-二(2-羟基

亚乙基)脂肪胺, 脂肪酸/二乙醇胺缩合物, 聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段聚合物, 聚乙二醇和聚丙二醇。特别优选的非离子表面活性剂是具有聚氧乙烯单元的化合物, 如聚氧乙烯甘油脂肪酸酯, 聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯, 聚氧乙烯脂族醇醚, 聚氧乙烯烷基苯基醚和聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段聚合物。

- 5 可以从上述防粘剂组中选出至少一种或, 有时, 至少两种用于混合物中。也可以从由硅化合物, 脂肪酸盐, 脂肪酸酯, 脂肪酸酰胺和非离子表面活性剂组组成的不同防粘剂组中选出的几组, 然后从这几组中选出几种并用于混合物中。

10 至于混合防粘剂的方法, 从经济方面考虑, 优选将防粘剂沉积在环氧化嵌段共聚物(E)的粒料的表面。这些方法的例子包括(1)在粒料上直接覆盖防粘剂或将粒料用防粘剂涂层和视情况需要, 干燥的方法; (2)从挤出机模挤出的线材在其中预先溶有或悬浮有防粘剂的水中切割, 并将所得到的湿粒料干燥从而将防粘剂沉积到粒料的表面上的方法; 和(3)将聚合物(E)和防粘剂用通用挤出机干混, 捏合和造粒的方法。

- 15 根据本发明的第一种实施方案的环氧化嵌段共聚物也可以以含有热塑性树脂和/或橡胶的热塑性树脂组合物的形式使用。根据本发明的第一种实施方案的热塑性树脂组合物包含99~1wt.%的环氧化嵌段共聚物(a)和1~99wt.%的热塑性树脂和/或橡胶聚合物(b)。

20 作为组份(b)的用于本发明的第一种实施方案的热塑性树脂通常指通过加热熔融并可模塑成任何所希望的形状的树脂。热塑性树脂的例子包括聚烯烃树脂如聚乙烯和聚丙烯; 聚酰胺树脂如尼龙46, 尼龙6和尼龙66; 聚酯树脂如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯; 结晶热塑性聚合物如聚酰胺弹性体和聚酯弹性体; 橡胶改性的聚合物如ABS, AES, AAS和MBS树脂; 非结晶性热塑性聚合物如丙烯腈/苯乙烯共聚物, 苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物, 聚苯乙烯, 聚甲基丙烯酸甲酯, 聚碳酸酯和聚苯醚; 包含其主要重复结构单元由具有2~8个碳原子的 $\alpha$ -单烯烃组成的聚合物单元(聚合物单元用另一种聚合物接枝)的接枝聚合物, 如包含用丙烯腈/苯乙烯共聚物接枝的乙烯/丙烯共聚物的接枝聚合物, 包含用丙烯腈/苯乙烯共聚物接枝的乙烯/丁烯共聚物的接枝聚合物, 包含用丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯共聚物接枝的乙烯/丁烯共聚物的接枝共聚物和包含用甲基丙烯酸甲酯共聚物接枝的乙烯/丁烯共聚物的接枝共聚物。作为能改善组合物的耐热性的组

25

30

份，聚酰胺树脂，聚酯树脂和聚碳酸酯是特别优选的。

构成上述组份 ( b ) 的另一组份的橡胶聚合物通常是指天然和合成橡胶。橡胶聚合物的代表性的例子包括苯乙烯/丁二烯橡胶及其氢化产物；异戊二烯橡胶，丁腈橡胶及其氢化产物；和氯丁二烯橡胶，丁基橡胶，乙丙橡胶，  
5 乙烯/丙烯/二烯橡胶，乙烯/丁烯橡胶，乙烯/丁烯/二烯橡胶，丙烯酸橡胶， $\alpha$ ， $\beta$ -不饱和腈/丙烯酸酯/共轭二烯三元橡胶，氯化聚乙烯橡胶，氟橡胶，硅橡胶，聚氨酯橡胶，表氯醇橡胶，聚硫橡胶，苯乙烯/丁二烯嵌段聚合物及其氢化产物。

其中，优选的橡胶聚合物是其饱和度或不饱和度非常低的聚合物，如苯  
10 乙烯/丁二烯橡胶的氢化产物；乙丙橡胶，乙烯/丙烯/二烯橡胶，乙烯/丁烯橡胶，乙烯/丁烯/二烯橡胶，丙烯酸橡胶，氯化聚乙烯橡胶，氟橡胶，硅橡胶，聚氨酯橡胶，表氯醇橡胶，聚硫橡胶，苯乙烯/丁二烯嵌段聚合物的氢化产物；和 $\alpha$ ， $\beta$ -不饱和腈/丙烯酸酯/共轭二烯三元橡胶，和包含这些橡胶且与官能团键合的改性橡胶。

15 根据本发明的第一种实施方案的热塑性树脂组合物或弹性体组合物以环氧化嵌段共聚物 ( a ) 和热塑性树脂和/或橡胶聚合物 ( b ) 为主要组份。组合物中，组份 ( a ) 以 99 ~ 1wt.%，优选 95 ~ 5 wt.%和，更优选 90 ~ 10 wt.%的量与 1 ~ 99 wt.%，优选 5 ~ 95 wt.%和，更优选 10 ~ 90 wt.%的组份 ( b ) 混合。

20 如果组份 ( a ) 的量超过 99 wt.%，性能改善效果不理想，相反，如果组份 ( a ) 的量少于 1wt.%，不利的是弹性体的各种性能受到损害。如果组份 ( b ) 的量少于 1wt.%，组份 ( b ) 的添加对性能的改善效果不明显，相反，如果组份 ( b ) 的量超过 99 wt.%，不利的是热塑性弹性体的特性丧失。

25 用于本发明的第一种实施方案的组合物 ( b ) 的范围很广。这是因为作为组份 ( a ) 的环氧化嵌段共聚物在从高弹性橡胶到硬的树脂很广的范围内变化。

因此，是否使用热塑性树脂，橡胶聚合物或其混合物作为组份 ( b ) 主要依赖于组份 ( a ) 的性能和将得到的组合物的目的。

30 具体而一般地说，如果组份 ( a ) 中乙烯基芳香化合物的含量不大于 40 wt.%，组份 ( a ) 具有橡胶的柔性性能。因此，希望通过设计将热塑性树脂作为组份 ( b ) 混合以得到充分平衡的热塑性聚合物组合物。

相反，如果组份（a）中乙烯基芳香化合物的含量大于60 wt.%，组份（a）呈现出相当的树脂性能。因此，希望通过加入橡胶聚合物作为组份（b）将组合物设计成热塑性弹性体。如果组份（a）中乙烯基芳香化合物的含量大于40 wt.% 而小于60 wt.%，希望通过同时使用热塑性树脂和橡胶聚合物作为组份（b）将组合物设计成整体上充分平衡的热塑性弹性体。

另外，在本发明的第一种实施方案的中，组合物设计可以利用用作组份（a）的环氧化嵌段共聚物的固有性能，即，在彼此不同的聚合物间担当相容化剂的性能。使用嵌段聚合物作为相容化剂时，嵌段聚合物的加入量通常只需几个重量百分点就够了。考虑到将组份（a）用作相容化剂，本发明中组份（a）的最低用量大约1wt.%。

也就是说，在将组份（a）用作相容化剂时，同时使用热塑性树脂和橡胶聚合物作为组份（b）和，例如，热固性树脂作为组份（c）。

可以提到特定热塑性树脂和特定橡胶聚合物的组合以使组份（a）具有有效的相容化作用。

这些特定热塑性树脂的例子包括苯乙烯树脂（如聚苯乙烯，AS树脂，ABS树脂，AAS树脂，AES树脂，ACS树脂，MBS树脂，HIPS树脂和苯乙烯/丁二烯共聚物），芳香聚醚（如聚苯醚），聚碳酸酯树脂，聚烯烃树脂如聚乙烯，聚丙烯和聚丁烯-1，包含主要由具有2~8个碳原子的 $\alpha$ -单烯烃组成的并用另一种聚合物接枝的接枝聚合物及其混合物。

上述橡胶聚合物的例子包括单烯烃聚合物橡胶如乙丙橡胶，乙烯/丙烯/二烯橡胶，乙烯/丁烯橡胶，乙烯/丁烯/二烯橡胶，氯化聚乙烯橡胶，苯乙烯/丁二烯橡胶的氢化产物，丁腈橡胶的氢化产物，苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物的氢化产物。上述热塑性树脂和橡胶聚合物的组合是具有聚苯乙烯结构的聚合物的组合，该结构是根据本发明的第一种实施方案的环氧化嵌段共聚物的基本结构，与聚烯烃结构相似，与芳香乙烯基聚合物具有相溶性。然而，根据本发明的第一种实施方案的环氧化嵌段共聚物具有环氧基团，因此它通过官能团间的相溶性和化学反应，在通常不相容的聚合物间担当聚合物的相容化剂。与环氧基团（该环氧基团使本发明的环氧化嵌段共聚物有效地担当聚合物的相容化剂）具有相溶性和反应性（此处所用术语“与环氧基团具有相溶性和反应性”是指树脂中存在残基（如，羧基，羟基或氨基）或键（如，酯键或酰胺键））的热塑性树脂的例子包括聚酰胺树脂如尼龙6，尼龙66，尼龙

46, 尼龙 11 和尼龙 12, 聚酯树脂如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯, 聚碳酸酯, 聚酰亚胺, 聚酰胺-亚胺, 羧化聚烯烃 (如乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物和用马来酸改性的聚丙烯), 聚醋酸乙烯酯, 乙烯/醋酸乙烯共聚物及其混合物。

5 另外, 与能有效地担当相容化剂的环氧有反应性的橡胶聚合物的例子包括聚酰胺弹性体, 聚酯弹性体, 表氯醇橡胶和聚氨酯橡胶。

即使在组份 (a) 被用作相容化剂时, 除上面提到的外, 其它热塑性树脂和/或橡胶聚合物也可以混合到组合物中。

10 另外, 例如, 酚, 环氧, 蜜胺, 不饱和聚酯和醇酸树脂可以作为组份 (c) 混合到组合物中。

至于上述的组份 (a) 和 (b) 的特定组合, 已有关于组份 (a) 和用作组份 (b) 的聚合物的性质间的关系的一般化的描述。本发明的组合物并不限于上述的特例, 而且可以根据目的选用特定组份 (b)。

15 用作组份 (b) 的聚合物可以由几种热塑性树脂和/或几种橡胶聚合物的混合物组成。

如果联合使用热塑性树脂和橡胶聚合物作为组份 (b), 它们可以根据所希望的最终组合物的性能以任意比例使用。

20 根据本发明的第一种实施方案的上述包含组份 (a) 和组份 (b) 热塑性聚合物组合物可以用常规捏合设备如橡胶磨, Brabernder 混炼机, Banbury 混炼机, 压力捏合机和双螺杆挤出机捏合。这些设备可以是气密的或开放型的但优选能用惰性气体闪蒸的。

25 捏合是在所有混合组份均被熔融的温度下进行的, 该温度通常优选在 140 ~ 300 °C 范围内, 尤其是在 160 ~ 280 °C 范围内。捏合可以采用同时将所有的组份捏合在一起也可以采用多阶段分步捏合 (先捏合任意组份, 然后加入剩余组份, 然后进一步捏合) 的方法。

根据本发明的第一种实施方案的热塑性树脂组合物可以在使用前, 视情况需要与各种添加剂, 如, 防老剂, 交联剂, 热稳定剂, 紫外线吸收剂, 无机填料如硅石, 滑石, 碳或玻璃纤维, 增塑剂和软化剂如油混合。

30 另外, 根据本发明的第一种实施方案的环氧化嵌段共聚物可以以热固性树脂组合物的形式使用。可以用于本发明的第一种实施方案的能与环氧化嵌段共聚物混合的热固性树脂的例子包括酚醛树脂, 环氧树脂, 蜜胺树脂, 不

饱和聚酯树脂和醇酸树脂。其中，从易于混合方面看，优选酚醛树脂，环氧树脂，不饱和聚酯树脂。

虽然环氧化嵌段共聚物与热固性树脂的混合比例根据目的而变化，但组合中环氧化嵌段共聚物的含量在1~80wt.%的范围内，优选在1~50wt.%的范围内，更优选在2~25wt.%范围内。

如果环氧化嵌段共聚物的含量小于1wt.%，对抗冲击性能的改善效果轻微。相反，如果超过80wt.%，无法维持热固性树脂的高强度这一内在性能。

混合根据本发明的第一种实施方案的热固性树脂组合物的方法没有特别限定，但优选组合物被加热捏合。可以使用气密性密闭的混炼机如Banbury混炼机，辊炼机或挤出机。

根据本发明的第一种实施方案的热固性树脂组合物可以在使用前，视情况需要加入各种添加剂，如，防老剂，稳定剂，增塑剂，软化剂，无机和有机填料，增强剂和固化剂。

通常使用的用来固化环氧树脂的固化剂可在本发明的第一种实施方案中用作固化剂。这些固化剂的例子包括胺，聚酰胺树脂，酸酐，聚硫醇树脂，线型酚醛树脂，双氰胺和胺的三氟化硼络合物。胺类的例子包括脂族多元胺，如二亚乙基三胺，三亚乙基四胺，薄荷烯二胺，间二甲苯二胺和双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷；胺类与常规环氧化合物反应得到的加合物和脂族多元胺与丙烯腈和酮中任一种反应的产物；芳香族多元胺如间苯二胺，二氨基二苯基甲烷，二氨基二苯基砷和二氨基二苯基硫醚，芳香族多元胺与常规环氧化合物反应的加合物；仲或叔胺如三(二甲基氨基)酚，哌啶，咪唑及其衍生物和其盐；和上述胺类的混合物。

聚酰胺树脂的例子包括脂肪酸(包括二聚和三聚酸)与脂族多元胺反应的产物。

酸酐的例子包括邻苯二甲酸酐，偏苯三酸酐，1,2,4,5-苯四酸酐，苯酮四羧酸二酐，四氢化邻苯二甲酸酐，六氢化邻苯二甲酸酐，甲基四氢化邻苯二甲酸酐，甲基六氢化邻苯二甲酸酐，甲基裸菑酸酐，琥珀酸酐，十二碳烯基琥珀酸酐，和其混合物。

线型酚醛树脂(novalak resin)的例子包括甲醛与酚或酚，甲酚和二羟基苯的混合物缩合得到的低分子量树脂产物。

胺的三氟化硼络合物的例子包括三氟化硼与低分子量胺化合物如一乙

胺，哌啶，苯胺，丁胺，二丁胺，环己胺，二环己胺，三丁胺和三乙醇胺的络合物。

也可以使用别的固化剂，如，盐如重氮盐，三价碘盐，三价溴盐和硫盐 (sulfinium)，超强酸的盐如四氟化硼，六氟化磷和六氟化砷。

5 根据本发明的第一种实施方案的方法得到的环氧化嵌段共聚物不仅可以用作不同模塑件如片，膜，各种形状注塑件和中空成型制品，还可以用作各种热塑性树脂的改性剂，压敏粘合剂，粘合剂原材料，沥青改性剂和家用电器，汽车部件，工业部件，家用物件和玩具的原材料。

10 上述用途中，根据本发明的第一种实施方案的环氧化嵌段共聚物用作粘合剂（包括压敏粘合剂，接触粘合剂，层压粘合剂和装配粘合剂），密封剂，涂料，沥青改性剂，薄膜和印刷板是特别有用的。更特别的是根据本发明的环氧化嵌段共聚物可以合适地用于粘合剂组合物，密封剂组合物，涂料组合物，沥青组合物。

15 根据本发明的第一种实施方案的每一种组合物不仅含有环氧化嵌段共聚物和固化助剂或固化剂（如上所述）还含有各种包括粘合促进剂或增粘剂，增塑剂，填料，溶剂，稳定剂和别的组份（如沥青）等组份的各种组合以符合每种使用所要求的性能。

一般增粘剂的例子包括由哌啶和 2-甲基-2-丁烯制成的二烯/烯烃共聚物和由 1,3-戊二烯制成的脂肪烃树脂。

20 如果能与组合物中所用的特定聚合物混合的话，也可以使用芳香树脂作为增粘剂。通常，虽然可以使用高软化点芳香树脂与低软化点芳香树脂的混合物，但是这些树脂应该同时具有 80 ~ 118 °C 的环球软化点。合适的树脂的例子包括苯并呋喃/茛树脂，聚苯乙烯树脂，乙烯基甲苯/ $\alpha$ -甲基苯乙烯共聚物和聚茛树脂。

25 别的同样适用于根据本发明的第一种实施方案的组合物的增粘剂有，例如，氢化松香，松香酯，多萜烯，萜烯酚树脂和聚合混合烯烃，低软化点树脂和液体树脂。液体树脂的例子有由 Hercules 生产的 Adtac LV 树脂（Adtac 是商标）。增粘剂从饱和树脂，氢化二环戊二烯树脂，氢化聚苯乙烯和聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯中选取以得到优良的耐热氧化性能和颜色稳定性。增粘剂的用量  
30 为 0 ~ 400 重量份，优选 20 ~ 350 重量份和最好 20 ~ 150 重量份每 100 重量份环氧化嵌段共聚物。特定增粘剂主要根据相关粘合剂组合物中所用的特

定聚合物选择。

根据本发明的第一种实施方案的组合物可以含有增塑剂如橡胶辅助增塑剂，复合油，有机或无机颜料和染料。复合油是专家所熟知的，既包括高饱和含量的油又包括高芳香含量的油。合适的增塑剂有高饱和油（如由 Arco 生产的 Tufflo 6056 和 6204 油（Tufflo 是商标））和加工油（如由 Shell 生产的 Shellflex 371（Shellflex 是商标））。也可以使用邻苯二甲酯，脂族二元酸酯和磷酸酯等增塑剂。在根据本发明的第一种实施方案的组合物中橡胶复合油的用量为 0 ~ 500 重量份，优选 0 ~ 100 重量份和最好 0 ~ 60 重量份每 100 重量份环氧化嵌段共聚物。

10 可以向涂料或密封剂化合物中混入多种填料和颜料。作为其例子，尤其是，可以提到向外用涂料和密封剂中加入填料，以不仅达到所希望的效果而且改善涂料和密封剂的性能，如耐候性。可以使用不同的填料，其例子包括碳酸钙，粘土，滑石，硅石，玻璃纤维，氧化锌和二氧化钛。通常，填料的用量以组合物中非溶剂组份的重量为基准，在 0 ~ 65wt.% 的范围内，根据所用填料的类型和所预定的涂料和密封剂的用途而定。特别适合的填料是二氧化钛。

在涂料和密封剂以溶剂中的溶液形式的应用中，复合物中的有机组份溶于溶剂或溶剂混合物中。芳香烃溶剂（如，甲苯，二甲苯或 Shell Cyclo Sol 53）是合适的。也可以使用脂肪烃溶剂如己烷，石脑油和松香水。视情况需要，20 也可以使用由烃溶剂和极性溶剂组成的溶剂混合物。合适的极性溶剂的例子包括酯（如醋酸异丙酯），酮（如，甲基异丁基酮）和醇（如异丙醇）。极性溶剂的用量依赖于所选特定极性溶剂和用于组合物中的特定聚合物的结构。总的来说，极性溶剂的用量以溶剂混合物为基准，在 0 ~ 50wt.% 的范围内。

可以向组合物中加入抗氧化剂以防止组合物在生产和使用过程中由于氧化而变质。第一抗氧化剂和第二抗氧化剂的组合是合适的。该组合是，例如，空间位阻酚衍生物和亚磷酸酯或硫醚的组合，例如，羧苯基丙酸酯和芳基磷酸酯或硫醚的组合或氨基酚和芳基磷酸酯的组合。有利的抗氧化剂组合的例子包括 3-（3,5-二-叔丁基-4-羧苯基）丙酸酯）甲烷（Ciba-Geigy 生产的 Irganox 1010（Irganox 是商标））和三（壬基苯基）亚磷酸酯（Uniroyal 生产的 Polygard HR（Polygard 是商标））的组合和 Irganox 1010 与双（2,4-二-叔丁基）季戊四醇二亚磷酸酯（Borg-Warner 生产的 Ultrinox 626（Ultrinox



是商标))的组合。

基于本发明的第一种实施方案的环氧化嵌段共聚物的所有粘合剂,涂料和密封剂组合物都包括此处揭示的不同化合物组份的特定组合。要使用那些组份并没有特别限定。可以选择特定类型的组份并控制其浓度以使该组合物可靠地兼有与特定粘合剂,涂料和密封剂的任意用途相一致各种性能。上述组合物中,环氧化嵌段共聚物的含量优选为至少 5wt.%。

粘合剂,涂料和密封剂各自都必须使用的两种组份是环氧化嵌段共聚物和固化剂。固化剂可以从上面的大量种类中选取。除这两种组份外,可以决定是否使用各种树脂,填料,颜料,增塑剂,反应性齐聚物,稳定剂和/或溶剂。

涂料主要是非粘性的颜料填充的稀组合物,应用于载体上以保护或装饰该载体。因此,可能要求使用氢化(以产生耐久性)的环氧化嵌段共聚物。选择树脂以保证最大限度的耐久性和最小限度的灰尘集积。慎重地选择填料和颜料以使使其具有最佳的耐久性和颜色。涂料主要包含一种相对高浓度的溶剂以方便使用和提供光滑的干燥涂层。

密封剂是一种填充沟槽的物质。因此,密封剂以相对厚层使用以使得两个载体之间的空间能被充满。由于两载体经常作相对运动,密封剂通常是低模量组合物以满足此相对运动。由于密封剂经常暴露在空气中,所以,常常使用氢化环氧化嵌段共聚物。选择树脂和增塑剂以在保持低模量的同时减少灰尘集积。选择填料和颜料以提供合适的耐久性和颜色。密封剂以相对厚层使用,这样使得溶剂浓度尽可能低以减少收缩。

本发明的第一种实施方案的粘合剂,涂料和密封剂组合物可以通过在高温下(优选 50 ~ 200 °C)混合各组份直至得到均匀的混合物(通常少于 3 小时)。从现有技术已知有多种混合方法,只要能形成均匀的混合物,任何一种混合方法都可以使用。所得到的组合物可以用在不同领域。做为选择,各组份可以在溶剂中混合。

本发明的第一种实施方案的粘合剂组合物可以用作很多种粘合剂,例如,层状粘合剂,压敏粘合剂,粘合胶(bonding adhesive),热熔粘合剂,溶剂型粘合剂和水溶液型粘合剂(固化前水被除去)。虽然每种粘合剂可能仅仅由环氧化嵌段共聚物组成,但是,通常是由包括作为有效成分的环氧化嵌段共聚物和其它公知的粘合剂组合物组份的复合组合物组成的。如果热熔是在

100 °C 或更高温度下进行的，可以减少水和别的低分子量阳离子阻聚剂的存在所带来的影响。因此，最佳热熔应用是在 100 °C 或更高温度下进行的。固化前和固化后对粘合剂的加热可以进一步促进固化或后固化。

5 根据本发明的第一种实施方案的组合物合适地用于生产压敏胶带和标签。该压敏胶带由软包装片材并在其一主要表面涂有的一层本发明的粘合剂组合物组成。包装片材可以由塑料膜，纸或任意别的合适的材料组成。上述胶带可以包括通常用于生产压敏胶带的其它不同层或涂层（如底漆，剥离涂层及类似层）。如果不加增粘剂，用作粘合剂的根据本发明的第一种实施方案的组合物不损害，例如，纸和成型物件。

10 根据本发明的第一种实施方案的涂料组合物，根据其硬度，粘性，耐久性和混合者所选择的固化条件，可以用于大量不同的领域。为低粘性而混合的特别软的涂料可用作可塑化保护涂层。为高粘性而混合的特别软的涂料可用作碳酸饮料玻璃瓶的破裂保护涂层。为高粘性和长期耐久性而混合的特别硬的涂料可用于人造草坪或汽车上的金属的防腐涂料等。

15 根据本发明的第一种实施方案的密封剂组合物可用于大量不同领域。最适合用作建筑的缝隙充填剂。使用后，密封剂组合物被烤干（如，在涂料炉中）。这一点包括在汽车和用具制品方面的使用。密封剂组合物另一种合适的用途是用作，如食品和饮料容器盖的垫圈材料。

20 沥青是另一种与根据本发明的第一种实施方案的环氧化嵌段共聚物有利地混合使用常用的材料。此处所用术语“沥青”是指沥青材料如直馏沥青，稀释沥青，氧化沥青，天然沥青，焦油沥青和石油沥青。这些沥青或单独使用或联合使用。相容的沥青适于用于本发明的第一种实施方案。相容的沥青是指即使在静置的情况下也能提供没有相分离的混合物的沥青。混合物中沥青的用量可以根据特定用途所要求的性能大范围地变化。然而，沥青通常以  
25 5 ~ 95wt.%，优选 5 ~ 90wt.% 的量混入混合物中。

发明人进行了深入研究，结果发现环氧化嵌段共聚物的酸值对所形成的凝胶量影响很大。本发明的第二种实施方案是基于这一发现的基础上完成的。

30 作为例子，本发明的第二种实施方案旨在通过环氧化包含主要由乙烯基芳香烃化合物组成的聚合物嵌段（A）和主要由共轭二烯烃化合物组成的聚合物嵌段（B）的嵌段共聚物或该嵌段共聚物的氢化产物得到的环氧化嵌段

共聚物，该环氧化嵌段共聚物的酸值不大于 10mgKOH/g。

本发明的第二种实施方案中使用的术语“嵌段共聚物”是指包括主要由乙烯基芳香烃化合物组成的聚合物嵌段 (A) 和主要由共轭二烯烃化合物组成的聚合物嵌段 (B) 的嵌段共聚物。术语“该嵌段共聚物的氢化产物”是指通过氢化反应部分氢化嵌段共聚物的聚合物嵌段 (B) 中含有的不饱和碳键得到的聚合物。本发明的第二种实施方案中使用的术语“环氧化嵌段共聚物”是指通过环氧化嵌段共聚物或其氢化产物的聚合物嵌段 (B) 中含有的不饱和碳键得到的聚合物。

可用于形成嵌段共聚物的乙烯基芳香烃化合物的代表性的例子包括：苯  
10 乙烯，各种烷基取代的苯乙烯如  $\alpha$ -苯乙烯，烷氧基取代的苯乙烯，乙烯基萘，  
烷基取代的乙烯基萘，二乙烯基苯和乙烯基甲苯。其中，苯乙烯是特别优选  
的。这些化合物可以单独使用，也可以联合使用。可用于形成嵌段共聚物的  
共轭二烯烃化合物的代表性的例子包括：1,3-丁二烯，异戊二烯，1,3-戊二  
烯，2,3-二甲基-1,3-丁二烯，戊间二烯，3-丁基-1,3-辛二烯和苯基-1,3-丁二  
15 烯。其中，优选 1,3-丁二烯，异戊二烯，因为这两种化合物便宜而且易于得  
到。这些化合物可以单独使用，也可以联合使用。

嵌段共聚物中，可用于形成嵌段共聚物的乙烯基芳香烃化合物和共轭二  
烯化合物的使用重量比率优选为 5/95 ~ 70/30，更优选的比率为 10/90 ~  
60/40。适于用于本发明的嵌段共聚物的数均分子量优选在 5000 ~ 60,000  
20 的范围内，尤其是 10,000 ~ 50,000 的范围内。如果数均分子量比此值  
低，难以体现橡胶弹性体的性能。相反，如果数均分子量比此值高，不利  
的是，熔融变得困难。虽然嵌段共聚物的结构没有特别限定，但是它可能是，  
例如，以下式表示的乙烯基芳香烃化合物/共轭二烯化合物嵌段共聚物：A-  
B-A，B-A-B-A 和 A-B-A-B-A。分子本身的结构可以是线型，接枝和星型构  
25 型或这些构型的任意一种组合。制造未环氧化嵌段共聚物的方法没有特别  
的限定，任何已知的方法都可以使用。

例如，可以提到日本专利公告号 23798/1965, 3252/1972, 2423/1973 和  
28925/1981 中描述的方法，其中，生产是在，例如，锂催化剂的存在下于惰  
性溶液中进行的。制造嵌段共聚物氢化物的方法没有特别的限定，任何已知  
30 的方法都可以使用。

例如，可以提到日本专利公告号 8074/1967 和 6636/1968 中描述的方法，

其中，嵌段共聚物是在氢化催化剂的存在下于惰性溶液中氢化的。氢化的程度没有特别的限定，但在随后发生环氧化反应时，要求氢化产物的分子中剩余的不饱和键能与环氧化剂发生反应。嵌段共聚物或其氢化产物在合适的溶剂中被溶解或制成淤浆，然后被环氧化。被环氧化剂环氧化的位置是存在于

5 聚合物嵌段（B）中的不饱和键。

合适的有机溶剂的代表性的例子包括线型或支链烃如戊烷，己烷，庚烷和辛烷及其烷基取代衍生物，脂环烃如环戊烷，环己烷和环庚烷及其烷基取代衍生物，芳香烃如苯，萘，甲苯和二甲苯及其烷基取代衍生物，脂族羧酸酯如甲基，乙基和丙基醋酸酯和卤代烃如氯仿。其中，从嵌段共聚物或其氢

10 化产物的溶解性和后续的溶剂回收的容易程度方面看，优选使用环己烷，醋酸乙酯，氯仿，甲苯，二甲苯和己烷。环氧化反应中可用的环氧化剂的代表性的例子包括有机过酸如过醋酸，过苯甲酸，过甲酸和三氟过醋酸，过氧化氢及过氧化氢与低分子量脂肪酸的混合物。

视情况需要环氧化反应中可用使用催化剂。上述环氧化剂中，过醋酸是

15 最合适的，因为过醋酸不仅是工业上大量生产的，从而可以以低成本获得，而且其稳定性相对较高。对所加的环氧化剂的量没有特别限定，可以根据，例如，环氧化剂的反应活性，所希望的环氧化程度和所用嵌段共聚物或其氢化产物中所含有的不饱和键的量自由选择。环氧化反应温度随，例如，所用的环氧化剂，所用的有机溶剂以及嵌段共聚物及其氢化产物的类型和量而变化，并没有特别限定。

20

例如，如果使用过醋酸作为环氧化剂，反应温度优选在 0 ~ 70 °C 范围内。如果反应温度低于 0 °C，反应速率太低。相反，如果反应温度超过 70 °C，不利的是，形成的环氧环开环并且促进了过醋酸的分解。为改善过醋酸的稳定性，可以在环氧化反应前向反应系统中加入磷酸盐。然后去除溶剂和

25 进行干燥，从而回收环氧化嵌段共聚物。

溶剂去除可以采用，例如，在表面活性剂的存在下进行汽提(steam stripping)的方法或通过加热直接除去溶剂的方法。汽提的方法包括在阳离子，阴离子，两性或非离子表面活性剂的存在下在不低于有机溶剂的沸点的温度下或，当有机溶剂与水形成共沸物时，不低于共沸温度但不高于 120 °C

30 （以因此而得到粉末聚合物分散于水中的淤浆）的温度下汽提溶剂。直接去除溶剂的方法包括使用，例如，真空干燥器去除溶剂。

然后，进行脱水干燥以得到环氧化嵌段共聚物。脱水干燥的方法没有特别的限定，任何惯常的方法都可以使用。

5 本发明的第二种实施方案的特征在于上面得到的环氧化嵌段共聚物的酸值不大于 10 mgKOH/g。此处，环氧化嵌段共聚物的酸值是指中和 1g 经过环氧化反应，溶剂去除和干燥所得到的环氧化嵌段共聚物中含有的酸所需氢氧化钾的重量，该重量是通过滴定测量的。这些酸主要是在环氧化反应过程中形成的副产品。例如，在使用过醋酸作为环氧化剂时，环氧化反应中会形成乙酸副产物。

10 另外，由于原材料不纯和在上述生产环氧化嵌段共聚物的过程中所用的各种添加剂所带来的酸，根据本发明的第二种实施方案，只要其量是用氢氧化钾滴定来测量的，就包括在酸值之内。如果酸值大于 10mgKOH/g，最终得到的环氧化嵌段共聚物中凝胶含量太高以至于熔体流动加工性能受到不利的损害。

尤其是在环氧化嵌段共聚物与其它树脂或橡胶一起在高温下熔融捏合时，如果酸值太高，熔体捏合过程中会形成大量的凝胶，从而组合物的模塑性能受到严重损害。通过中和和/或水洗通过环氧化反应得到的环氧化嵌段共聚物溶液以因此而除去酸，可以将酸值控制在 10mgKOH/g 或以下。如果接着进行汽提，不仅可以完成溶剂的蒸汽蒸馏，而且酸被溶于水中并除去，结果可以得到酸值特别低的环氧化嵌段共聚物。

20 可用于上述中和反应的碱金属水溶液的代表性的例子包括氢氧化锂，氢氧化钠，氢氧化钾，氢氧化钙，碳酸锂，碳酸钠，碳酸钾，碳酸钙，碳酸氢锂，碳酸氢钠，碳酸氢钾，醋酸钠，醋酸钾和氨的水溶液。上述碱金属以中和存在于反应混合物中的酸所需的摩尔量使用。如果碱金属的量太大，不利的是环氧环开环。

25 相反，如果碱金属的量太小，不利的是酸剩余并且凝胶含量增加从而损害环氧化嵌段共聚物的性能。水洗可以连续进行也可以间歇进行。如果间歇水洗，优选每 100 重量份环氧化反应形成的粗反应混合物用 50 ~ 1000 重量份水重复洗涤几次。

30 尤其是，如果使用大量的环氧化剂，相应地会附带地形成大量的酸。因此，优选，例如，增加洗涤频率以满意地除去酸。水洗过程中，可以加入无机盐如氯化钠或硫酸钠以有效地从水相中分离有机相。

本发明的第二种实施方案得到的环氧化嵌段共聚物的分子量分布优选为 10 或 10 以下。此处所用术语“分子量分布”是指用 GPC，以标准苯乙烯为参照物测定的重均分子量 ( Mw ) 和数均分子量 ( Mn ) 的比率 ( Mw/Mn )。

5 分子量分布更优选为 5 或 5 以下，最好为 3 或 3 以下。如果分子量分布大于 10，不利的是树脂的熔融流动性能严重受到损害而引起差的模塑性能。有可能形成的凝胶的量越大，分子量分布越大。视情况需要，本发明的环氧化嵌段共聚物可以在使用前与各种添加剂，如，防老剂，交联剂，热稳定剂，紫外线吸收剂，无机填料如硅石，滑石或碳，增塑剂和软化剂如油混合。

10 由于其特殊的骨架结构和低凝胶含量等性质，根据本发明的第二种实施方案的环氧化嵌段共聚物具有优良的模塑性能。因此，该环氧化嵌段共聚物可以以，例如，热塑性树脂组合物，橡胶聚合物组合物，沥青组合物，粘合剂组合物，密封剂组合物或阻尼材料组合物形式使用。另外，该环氧化嵌段共聚物可以用于树脂相容化剂，抗冲击强度改性剂，乳胶，乳剂和树脂填料。

15 通过降低酸值可以得到低凝胶含量和优良模塑性能的环氧化嵌段共聚物。该环氧化嵌段共聚物中，加热熔融捏合过程中所形成的凝胶的量非常小。因此，该环氧化嵌段共聚物可以非常合适地与热塑性树脂或橡胶聚合物，沥青组合物，粘合剂，树脂填料及类似物一起用于组合物。

20 发明人研究了获得具有优良热稳定性和色彩的环氧化嵌段共聚物的方法，结果发现通过加入任何一种特定的稳定剂可以达到该目的。本发明的第三种实施方案是在基于这一发现的基础上完成的。

作为例子，本发明的第三种实施方案提供了一种环氧化嵌段共聚物的组合物，该组合物包括 100 重量份环氧化嵌段共聚物（后面将简单地称为“聚合物”）和， 0.005 ~ 10 重量份一种酚和/或磷稳定剂（加入到上述聚合物中），该环氧化嵌段共聚物是通过环氧化包含主要由乙烯基芳香烃化合物组成的聚合物嵌段 ( A ) 和主要由共轭二烯烃化合物组成的聚合物嵌段 ( B ) 的嵌段共聚物或该嵌段共聚物的氢化产物得到的。另外，本发明的第三种实施方案提供了上面定义的环氧化嵌段共聚物的组合物，其中酚稳定剂是从如下物质组中选取的一种：四 ( 甲撑-3- ( 3', 5' -二-叔丁基-4' -羟苯基 ) 丙酸酯 ) 甲烷， 1,3,5-三甲基-2,4,6-三 ( 3,5-二-叔丁基-4' -羟苯基 ) 苯和 2,6-

二-叔丁基-4-甲基酚和其中磷稳定剂是从如下物质组中选取的一种: 三壬基苯基亚磷酸酯和三(2,5-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯。

本发明的第三种实施方案的最主要特征在于向环氧化嵌段共聚物中添加酚稳定剂和/或磷稳定剂以得到具有优良热稳定性和色彩的环氧化嵌段共聚物。这些稳定剂的添加能显著地抑制加热对环氧化嵌段共聚物的损害。

可用于本发明的第三种实施方案的酚稳定剂的代表性的例子包括四(甲撑-3-(3', 5'-二-叔丁基-4'-羟苯基)丙酸酯)甲烷, 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4'-羟苯基)苯, 2,6-二-叔丁基-4-甲基酚, 4-羟甲基-2,6-二-叔丁基酚, 2,4-双(正辛硫基)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪, 丙酸十八烷基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)酯, 双(3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟苯基)丙酸三甘醇酯, 1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苯基)异氰脲酸, 2,2' 甲撑双(4-甲基-6-叔丁基酚), 3,9-双(2-(3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基)-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷, 2,6-二-叔丁基-4-乙基酚, 丁基化羟基茴香醚, 2,2'-二羟基-3,3' 二环己基-5,5'-二甲基二苯基甲烷, 1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷, 4,4'-亚丁基-双(6-叔丁基-m-甲酚), 双(3-环己基-2-羟基-5-甲基苯基)甲烷, 2,2'-甲撑双(4-乙基-6-叔丁基酚)和1,1-甲撑双(2'-甲基-4'-羟基-5'-叔丁基苯基)丁烷。这些酚稳定剂可以联合使用。

可用于本发明的第三种实施方案的磷稳定剂的代表性的例子包括三壬基苯基亚磷酸酯, 三(2,5-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯, 三(2-二叔丁基苯基)亚磷酸酯和三(2,4-双(1,1-二甲基丙基)苯基)亚磷酸酯。这些磷稳定剂可以联合使用。

在本发明的第三种实施方案中, 酚稳定剂和磷稳定剂可以单独使用也可以联合使用。在本发明的第三种实施方案中, 酚稳定剂和/或磷稳定剂的加入量, 以每100重量份环氧化嵌段共聚物所用的稳定剂计算, 为0.005~10重量份, 优选0.05~3重量份, 更优选0.1~2重量份。如果所加入的稳定剂的量低于0.005重量份, 热稳定性会受到损害。相反, 即使加入量大于10重量份, 进一步的热稳定性改善效果也是微小的。因此, 从经济方面看, 并不希望以如此大的量使用稳定剂。稳定剂添加的时间没有特别限定, 稳定剂可以在最终得到环氧化嵌段共聚物前的任何步骤混入。例如, 热稳定剂可以在汽提之前加入到环氧化嵌段共聚物的有机溶液或淤浆中。热稳定剂也可以在

汽提后脱水干燥含水粉末的同时用挤出机加入。另外，热稳定剂也可以用捏合挤出机捏合进干燥的聚合物中。

5 常规使用的硫和胺稳定剂可以加入到本发明的第三种实施方案的共聚物组合物中。另外，视情况需要，根据本发明的第三种实施方案的共聚物组合物可以在使用前加入各种添加剂，如，防老剂，交联剂，紫外线吸收剂，无机填料如硅石，滑石，碳或玻璃纤维，增塑剂和软化剂如油。添加的时间没有特别限定，添加剂可以在最终得到环氧化嵌段共聚物前的任何步骤混入。根据本发明的第三种实施方案的方法得到的具有优良的热稳定性的环氧化嵌段共聚物组合物不仅可以用作不同模塑件如片，膜，各种形状注塑件和中空成型制品，还可以用作各种热塑性树脂的改性剂，压敏粘合剂，粘合剂

10 原材料，沥青改性剂和家用电器，汽车部件，工业部件，家用物件和玩具的原材料。

本发明的第三种实施方案可以提供具有优良热稳定性能和色彩的环氧化嵌段共聚物组合物，该环氧化嵌段共聚物是通过环氧化包含主要由乙烯基芳香烃化合物组成的聚合物嵌段（A）和主要由共轭二烯烃化合物组成的聚合物嵌段（B）的嵌段共聚物或该嵌段共聚物的氢化产物得到的。

15

发明人进一步进行了深入的研究，结果发现通过加入特定的化合物，可以有效地抑制相互粘结性能而不损害环氧化嵌段共聚物固有的性能。本发明的第四种实施方案是在基于这一发现的基础上完成的。

20 作为例子，本发明的第四种实施方案提供了一种环氧化嵌段共聚物的组合物，该组合物包括 100 重量份环氧化嵌段共聚物（E）和，0.001 ~ 5 重量份防粘剂（加入到环氧化嵌段共聚物中），该环氧化嵌段共聚物是通过环氧化包含主要由乙烯基芳香烃化合物组成的聚合物嵌段（A）和主要由共轭二烯烃化合物组成的聚合物嵌段（B）的嵌段共聚物或该嵌段共聚物的氢化产物

25 （D）得到的。

本发明的第四种实施方案的组合物中，每 100 重量份环氧化嵌段共聚物（E）加入了 0.001 ~ 5 重量份，优选 0.01 ~ 2 重量份，更优选 0.05 ~ 1 重量份的防粘剂以阻止根据本发明的第四种实施方案的环氧化嵌段共聚物（E）的相互粘结。如果所加防粘剂的量少于 0.001 重量份，不利的是不能

30 达到理想的防粘效果。相反，如果所加防粘剂的量多于 5 重量份，同样不利的是，虽然避免了粘结，但环氧化嵌段共聚物固有的性能，尤其是其透明度



受到严重损害。所得环氧化嵌段共聚物组合物的相互粘结被显著阻止，不仅粉状或粒状组合物本身是这样，由其制成的不同膜或片状产品也是这样。

可以用于形成根据本发明的第四种实施方案的组合物的防粘剂的例子包括硅化合物，脂肪酸盐，脂肪酸酯，脂肪酸酰胺和非离子表面活性剂。硅化合物的代表性的例子包括氧化硅，硅油，聚硅酮乳液和其它硅油。这些硅油包括每个单元具有0~12个碳原子的烷基，芳基和环烷基取代的硅(silicone)化合物。其中，特别优选氧化硅和聚二甲基硅氧烷。氧化硅的平均直径优选为0.005~25 μm。

用作防粘剂构成脂肪酸盐或脂肪酸酯的脂肪酸基中，每个分子的碳原子数在10~20范围内选取，优选在12~18之间选取。如果碳原子数少于10或大于20，不利的是，不能达到有效的防粘效果。脂肪酸盐的代表性的例子包括由属于周期表第I，II，III和IV族的金属和酸如月桂酸，十四烷酸，十六烷酸，硬脂酸和油酸组成的盐。其中，硬脂酸钙是特别优选的。脂肪酸酯的代表性的例子包括单硬脂酸甘油酯，二硬脂酸甘油酯和三硬脂酸甘油酯。单硬脂酸甘油酯是特别优选的。脂肪酸盐和脂肪酸酯都可以单独使用或联合使用。

用作防粘剂的脂肪酸酰胺的代表性的例子包括硬脂酰胺，油酸酰胺和亚乙基双硬脂酰胺。用作防粘剂的非离子表面活性剂的代表性的例子包括脱水山梨醇酯，丙二醇脂肪酸酯，蔗糖脂肪酸酯，柠檬酸单(二或三)硬脂酸酯，季戊四醇脂肪酸酯，三羟甲基脂肪酸酯，聚甘油脂肪酸酯，聚氧乙烯甘油脂肪酸酯，聚酯，聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯，聚乙二醇脂肪酸酯，聚丙二醇脂肪酸酯，聚氧乙烯醇脂族醇醚，聚氧乙烯烷基苯基醚，N,N-二(2-羟基亚乙基)脂肪胺，脂肪酸/二乙醇胺缩合物，聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段聚合物，聚乙二醇和聚丙二醇。特别优选的非离子表面活性剂是具有聚氧乙烯单元的化合物，如聚氧乙烯甘油脂肪酸酯，聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯，聚氧乙烯脂族醇醚，聚氧乙烯烷基苯基醚和聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段聚合物。

可以从上述防粘剂组中选出至少一种或，有时，至少两种用于混合物中以得到根据本发明的第四种实施方案的组合物。也可以从由硅化合物，脂肪酸盐，脂肪酸酯，脂肪酸酰胺和非离子表面活性剂组组成的不同防粘剂组中选出的几组，然后从这几组中选出几种并用于混合物中。

至于混合防粘剂的方法，从经济方面考虑，优选将防粘剂沉积在环氧化

嵌段共聚物 (E) 的粒料的表面。这些方法的例子包括 (1) 在粒料上直接覆盖防粘剂或将粒料用防粘剂涂层和视情况需要, 干燥的方法; (2) 从挤出机模挤出的线材在预先溶有或悬浮有防粘剂的水中切割, 并将所得到的湿粒料干燥从而将防粘剂沉积到粒料的表面上的方法; 和 (3) 将聚合物 (E) 和防粘剂用通用挤出机干混, 捏合和造粒的方法。

视情况需要, 根据本发明的第四种实施方案的环氧化嵌段共聚物中可以混入其它各种树脂添加剂。其它树脂添加剂的例子包括防老剂, 交联剂, 稳定剂, 紫外线吸收剂, 无机填料如硅石, 滑石, 碳, 增塑剂和软化剂如油混合。

10 添加的时间没有特别限定, 添加剂可以在制备环氧化嵌段共聚物方法的任何步骤混入。例如, 热稳定剂可以在汽提前加入到环氧化嵌段共聚物的有机溶液或淤浆中。

15 本发明的第四种实施方案得到的环氧化嵌段共聚物组合物可以使用热塑性树脂的模塑技术, 如注塑, 挤塑, 吹塑, 模压或旋转模塑模塑成各种制品, 如片, 膜, 各种形状的注射模塑件和中空成型制品。例如, 该环氧化嵌段共聚物组合物不仅可以用作模塑家用电器产品, 汽车部件, 工业部件, 家用物件, 玩具及类似物的原材料, 而且可以用作各种热塑性树脂的改性剂, 压敏粘合剂, 粘合剂原材料, 沥青改性剂及类似物。

20 本发明的第四种实施方案具有如下特别有利的效果, 因此其工业价值是非常高的。

1) 根据本发明的第四种实施方案的环氧化嵌段共聚物组合物具有显著抑制的相互粘结性能, 不管其形状如何。例如, 粉末或颗粒互不粘结, 由此组合物制造的产品, 如膜, 片和其它模塑件也互不粘结。

25 2) 根据本发明的第四种实施方案的环氧化嵌段共聚物组合物只含有少量的防粘剂, 因此共聚物组合物的透明度和其它性能没有受到损害。

发明人进一步进行了深入的研究, 结果发现环氧化嵌段共聚物可以通过一个简单方法回收而不带来任何经济问题, 该方法是将环氧化嵌段共聚物的有机溶剂溶液加入到一个蒸发器中并在其中直接蒸发掉有机溶剂而不是采用汽提的方法。本发明的第五种实施方案是在基于这一发现的基础上完成的。

30 作为例子, 本发明的第五种实施方案提供了一种回收环氧化嵌段共聚物的方法, 该方法包括从有机溶剂溶液中回收通过环氧化包含主要由乙烯基芳

香烃化合物组成的聚合物嵌段 (A) 和主要由共轭二烯烃化合物组成的聚合物嵌段 (B) 的嵌段共聚物 (C) 或该嵌段共聚物的氢化产物 (D) 得到的环氧化嵌段共聚物 (E), 其中, 有机溶剂溶液加入到一个蒸发器中从而直接蒸发掉有机溶剂。根据上述的方法, 通过降低残余有机溶剂含量到不大于 5000ppm, 可以提供不会出现气味及外观缺陷 (模塑步骤中出现的如起泡) 环氧化嵌段共聚物。

下面详细叙述本发明的第五种实施方案。

本发明的第五种实施方案的特征在于将所得到的环氧化嵌段共聚物 (E) 的有机溶剂溶液定量地用, 例如, 泵加入到蒸发器中, 在此处有机溶剂从有机溶剂溶液中直接蒸发掉, 从而回收环氧化嵌段共聚物 (E)。这种蒸发器的例子包括闪蒸器, 搅拌蒸发器, 薄膜蒸发器, 湿壁柱式蒸发器, 纵向螺纹状蒸发器和可以得到一阶或至少两阶即多阶浓度的排气挤出机。可以从上述蒸发器中选出至少两种联合使用以增大生产能力。这些蒸发器中, 从去除溶剂的能力大以及烧焦的树脂少的方面来看, 特别优选使用排气挤出机。

下面叙述实施本发明的第五种实施方案优选使用的排气挤出机。该排气挤出机具有至少一个, 优选 1 ~ 10 个, 更特别优选 1 ~ 5 个除气通风部分。挤出机中, 螺杆的数量至少是一, 优选至少是二。其中, 从可以通用方面看, 排气双螺杆挤出机是特别优选的。

至于上述结构的排气挤出机, 优选  $L/D$  ( $L$  表示螺杆的长度,  $D$  表示螺杆的外径) 在大约 2 ~ 50 的范围内, 尤其是在大约 4 ~ 40 的范围内。螺杆的结构是否相互啮合, 以及它们是相向旋转还是相对旋转是无所谓的。

在可得到的品种中, 加热介质可以通过每根螺杆的内部这样的结构的排气双螺杆挤出机是最合适的。从在蒸发有机溶剂的同时带走的大量的热可以通过热供给满意地补偿这一点来看, 这种结构的挤出机是优选的。另外, 从有效去除有机溶剂这一点来看, 挤出机内部上部具有连续气相区的挤出机是优选的。

蒸发器的温度和内部压力是根据, 例如, 加工能力, 聚合物的性能 (粘度, 热稳定性, 等), 有机溶剂的类型和浓度以及产物质量设定的。蒸发器温度优选在 80 ~ 300 °C 的范围内, 尤其是 120 ~ 250 °C。如果蒸发器的内部温度低于 80 °C, 不能满意地除去有机溶剂。相反, 如果高于 300 °C, 不利的是,

5 聚合物中形成大量的凝胶。固定蒸发器的内压以使其优选不大于 500 毛，更优选在 1 ~ 400 毛的范围内。蒸发器的内压是指蒸发器中与树脂相接触的气相区中呈现最低压力时的压力。至于挤出机，通常上述内压是指安装在排气部分的压力表上显示的数字。如果蒸发器的内压高于 500 毛，不利的是，有机溶剂不能满意地除去。使用排气挤出机时，螺杆的旋转速率在 20 ~ 500rpm，优选在 30 ~ 400rpm。

10 有机溶剂优选根据上述操作（后面也称为“溶剂直接去除”）从环氧化反应混合物中直接蒸发掉，以使最终得到的环氧化嵌段共聚物中残余有机溶剂的含量不大于 5000ppm，优选不大于 2000ppm，更优选不大于 1000ppm。如果残余有机溶剂的含量大于 5000ppm，不利的是在将环氧化嵌段共聚物模塑成产品形状的过程中导致起泡和气味的形成。残余有机溶剂的含量可以通过改变如蒸发器的温度，蒸发器的内压和生产速度等条件容易地加以调节。

经过蒸发器直接除去溶剂的环氧化嵌段共聚物可以以发泡粉状，粒状和粉状等任何一种形状得到，也可以以线状或粒料得到。优选以粒料得到。

15 视情况需要，根据本发明的第五种实施方案的环氧化嵌段共聚物可以在使用前加入各种添加剂，如，热稳定剂，防老剂，交联剂，紫外线吸收剂，无机填料如硅石，滑石，碳，增塑剂和软化剂如油。添加的时间没有特别限定，添加剂可以在最终得到环氧化嵌段共聚物前的任何步骤混入。

20 根据本发明的第五种实施方案的方法得到的环氧化嵌段共聚物本身不仅可以用作不同模塑件如片，膜，各种形状注塑件和中空成型制品，还可以用作各种热塑性树脂的改性剂，压敏粘合剂，粘合剂原材料，沥青改性剂和家用电器，汽车部件，工业部件，家用物件和玩具的原材料。

25 本发明的第五种实施方案使得可以通过简单经济的方法，从有机溶剂溶液中回收通过环氧化包含主要由乙烯基芳香烃化合物组成的聚合物嵌段（A）和主要由共轭二烯烃化合物组成的聚合物嵌段（B）的嵌段共聚物（C）或该嵌段共聚物的氢化产物（D）得到的环氧化嵌段共聚物（E）。

发明人更进一步深入的研究了制造环氧化嵌段共聚物的方法，结果发现上述问题可以通过用蒸发器对环氧化反应混合物进行第一阶段浓缩和用捏合蒸发器进行第二阶段浓缩（两阶段浓缩）从而有效地去除溶剂的方法解决。

30 本发明的第六种实施方案是在基于这一发现的基础上完成的。

作为例子，本发明的第六种实施方案提供了一种制造环氧化嵌段共聚物

的方法，该方法包括如下步骤：

将其分子中不仅包含主要由乙烯基芳香烃化合物组成的聚合物嵌段 (A) 还包含主要由共轭二烯烃化合物组成的聚合物嵌段 (B) 的嵌段共聚物 (C) 或该嵌段共聚物的氢化产物 (D) 与一种有机溶剂混合以得到聚合物浓度为 5 ~ 50wt.% 的有机溶剂溶液或有机溶剂淤浆 (后面, “溶液” 包括淤浆);

用环氧化剂进行环氧化反应以得到环氧化反应混合物;

将环氧化反应混合物输送到蒸发器中以蒸发掉有机溶剂, 这样环氧化反应混合物得到浓缩; 和

10 将浓缩物输送到捏合蒸发器中以除去有机溶剂。而且, 所提供的制造环氧化嵌段共聚物的方法中每个蒸发器和捏合蒸发器的温度在 80 ~ 300 °C 间, 其内压不大于 500 毛。进一步, 所提供的制造环氧化嵌段共聚物的方法中, 所得到的环氧化嵌段共聚物 (E) 的环氧当量在 140 ~ 2700 范围内。更进一步, 所提供的制造环氧化嵌段共聚物的方法中, 所得到的环氧化嵌段共聚物的残余有机溶剂浓度不大于 500ppm。下面详细叙述本发明的第六种实施方案。

本本发明的第六种实施方案的特征在于用第一蒸发器从上面得到的含有环氧化嵌段共聚物的环氧化反应混合物中除去有机溶剂 (第一阶段浓缩), 然后用捏合型的第二蒸发器蒸馏掉剩余的挥发性组份 (第二阶段浓缩), 这样, 20 可以在聚合物的停留时间较短的情况下, 蒸发掉有机溶剂, 即可以不经受长时间受热, 生产残余有机溶剂浓度不高于 500ppm 的聚合物。

可用于本发明的第六种实施方案的第一阶段浓缩的蒸发器 (第一蒸发器) 的例子包括壳管蒸发器, 液膜蒸发器, 离心薄膜蒸发器, 和板式蒸发器。其中, 优选壳管蒸发器, 离心薄膜蒸发器和板式蒸发器。这些蒸发器具有大的面积可与环氧化反应混合物相接触, 因而适于用于进行高溶剂含量的浓缩。进行第一阶段的浓缩以使有机溶剂的含量 (挥发性组份的含量) 在 5 ~ 70wt.% 的范围内, 优选 20 ~ 30wt.% 范围内。第一阶段蒸发器的使用可以缩小第二蒸发器的尺寸。

30 可用于第二阶段浓缩的捏合蒸发器 (第二蒸发器) 的例子包括各自都具有捏合轴的表面更新, 自动清洗型的双螺杆蒸发器和排气挤出机。为得到大的加热面积, 优选使用加热介质可以通过每根螺杆的内部捏合蒸发器。具

有这种结构的蒸发器可以满意地提供蒸发有机溶剂所需的大量的热。另外，从没有回混的活塞流性能从而保证了优良的混合效率及蒸发面积可以很大方面来看，这种结构的挤出机是特别优选的。至于捏合蒸发器的结构，优选 L/D (L 表示螺杆的长度，D 表示螺杆的外径) 在 2 ~ 50 的范围内，尤其是在 4 ~ 50 的范围内。螺杆的结构是否相互啮合，以及它们是相向旋转还是相对旋转是无所谓的。捏合蒸发器可以从环氧化反应混合物中稳定地除去溶剂，即使是在因为有机溶剂含量的减少而导致混合物粘度增高的情况下。

油和其它加热介质，蒸汽和电加热器可以用作每个蒸发器的热源。

10 在根据本发明的第六种实施方案的制造环氧化嵌段共聚物的方法的实际实施方式中，首先，环氧化反应混合物用齿轮泵连续输送到第一蒸发器，在此，溶剂在闪蒸罐中在不低于溶剂沸点的加热温度下蒸馏掉。环氧化反应混合物可以先用水洗涤。水洗可以连续进行也可以间歇进行。如果间歇水洗，优选每 100 重量份环氧化反应形成的粗反应混合物用 50 ~ 1000 重量份水重复洗涤几次。

15 环氧化反应混合物中含有的大量的有机溶剂可以在第一蒸发器中容易地加热蒸发除去。

在本发明的第六种实施方案中，挥发性组份通过使用第二蒸发器从用第一蒸发器蒸发得到的浓缩物中蒸馏除去，从而将环氧化嵌段共聚物与有机溶剂分离开。用第二蒸发器可以在浓缩物的停留时间较短，即不经受长时间受 20 热就能生产出环氧化嵌段共聚物的情况下，稳定地蒸馏掉浓缩物中剩余的挥发性组份。

所得到的环氧化嵌段共聚物可以按常规方法挤塑成任意下列的形状：带状，粒料，发泡粉状，无定形粒状和粉状，优选粒料。

25 蒸发器和捏合蒸发器的内部温度和内部压力均是根据，例如，加工能力，聚合物的性能（粘度，热稳定性，等），有机溶剂的类型和浓度以及产物质量设定的。两个蒸发器各自的内部温度都优选在 80 ~ 300 °C 的范围内，尤其是 120 ~ 250 °C。如果蒸发器的内部温度低于 80 °C，粘度增加，结果难以除去有机溶剂，除非增大压力降低的程度。相反，如果蒸发器的内部温度高于 300 °C，不利的是，聚合物中形成凝胶。尤其是，如果环氧化嵌段共聚物 30 停留在蒸发器中从而导致形成大量的凝胶，不利的是不仅熔体粘度太高，而且产品中很有可能会形成鱼眼从而导致模塑缺陷。凝胶含量优选不大于

5wt.%, 尤其是不大于3wt.%, 更尤其是不大于1wt.%. 凝胶含量是以四氢呋喃(THF)中不溶物的重量百分比来表示的。

固定每个蒸发器的内压以使其优选不大于500毛, 更优选在1~400毛的范围内。如果蒸发器的内压高于500毛, 不利的是, 有机溶剂不能满意地  
5 除去。

最终得到的环氧化嵌段共聚物中残余有机溶剂的含量优选不大于5000ppm, 优选不大于2000ppm, 更优选不大于1000ppm, 最优选不大于500ppm。如果残余有机溶剂的含量太高, 不利的是环氧化嵌段共聚物的模塑过程中导致起泡和气味的形成。

10 视情况需要, 根据本发明的第六种实施方案的环氧化嵌段共聚物可以在使用前与各种添加剂, 如, 热稳定剂, 防老剂, 交联剂, 紫外线吸收剂, 无机填料如硅石, 滑石, 碳, 增塑剂和软化剂如油混合。添加的时间没有特别限定, 添加剂可以在最终得到环氧化嵌段共聚物前的任何步骤混入。

根据本发明的第六种实施方案的方法得到的环氧化嵌段共聚物适于用  
15 作橡胶或树脂聚合物的改性剂或改性助剂, 粘合剂, 密封剂, 沥青改性剂及类似物。

本发明的第六种实施方案通过两阶段浓缩从环氧化反应混合物中去除溶剂的方法, 可以将环氧化嵌段共聚物从有机溶剂中分离出来, 而环氧化嵌段共聚物不经受长时间受热, 从而得到其热损害轻微环氧化嵌段共聚物。

20 发明人更进一步深入的研究了从环氧化反应混合物中直接除去溶剂的方法, 结果发现通过将特定稳定剂与环氧化反应混合物混合, 然后除去有机溶剂的方法, 可以以低成本容易地得到具有优良热稳定性的环氧化嵌段共聚物。本发明的第七种实施方案是在基于这一发现的基础上完成的。

作为例子, 本发明的第七种实施方案提供了一种制造环氧化嵌段共聚物  
25 的方法, 该方法包括如下步骤:

在有机溶剂中环氧化包含主要由乙烯基芳香烃化合物组成的聚合物嵌段(A)和主要由共轭二烯烃化合物组成的聚合物嵌段(B)的嵌段共聚物(C)或该嵌段共聚物的氢化产物(D)从而得到含环氧化嵌段共聚物(E)的环氧化反应混合物;

30 向环氧化反应混合物中每100重量份最终得到的环氧化嵌段共聚物加入0.005~5重量份酚稳定剂和/或磷稳定剂; 和

从环氧化反应混合物中除去有机溶剂。进一步，所提供的制造环氧化嵌段共聚物的方法中，有机溶剂直接从其中加有酚稳定剂和/或磷稳定剂的环氧化反应混合物中蒸发掉。更进一步，所提供的制造环氧化嵌段共聚物的方法中，所得到的环氧化嵌段共聚物的残余有机溶剂浓度不大于 5000ppm。下面  
5 详细叙述本发明的第七种实施方案。

本发明的第七种实施方案的特征在于将所得的含有环氧化嵌段共聚物 (E) 的环氧化反应混合物定量地用，例如，泵加入到蒸发器中，然后，向环氧化反应混合物中加入酚稳定剂和/或磷稳定剂，最后，将有机溶剂从环氧化反应混合物中直接蒸发掉。用上述方法得到的环氧化嵌段共聚物 (E) 呈  
10 现出显著改善的热稳定性，即使是在高温下静置也只具有较小的凝胶倾向，并且能显著地抑制色彩变坏。而且，为向塑料或橡胶中加入稳定剂，通常需要采用如捏合机等设备将稳定剂捏合进共聚物中。然而，根据本发明的第七种实施方案的上述方法，只需要将稳定剂放入含环氧化嵌段共聚物 (E) 的环氧化反应混合物中，从而没有必要进行捏合稳定剂的操作。这就保证了操  
15 作和经济优势。

可用于本发明的第七种实施方案的酚稳定剂的代表性的例子包括四(甲撑-3-(3', 5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯)甲烷, 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4'-羟基苯基)苯, 2,6-二叔丁基-4-甲基酚, 4-羟基甲基-2,6-二叔丁基酚, 2,4-双(正辛硫基)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-  
20 1,3,5-三嗪, 丙酸十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)酯, 双(3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸三甘醇酯), 1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苯基)异氰脲酸, 2,2' 甲撑双(4-甲基-6-叔丁基酚), 3,9-双(2-(3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基)-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷, 2,6-二叔丁基-4-乙基酚, 丁基化羟基茴香醚, 2,2'-  
25 二羟基-3,3' 二环己基-5,5' -二甲基二苯基甲烷, 1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷, 4,4' -亚丁基-双(6-叔丁基-m-甲酚), 双(3-环己基-2-羟基-5-甲基苯基)甲烷, 2,2' -甲撑双(4-乙基-6-叔丁基酚)和 1,1-甲撑双(2'-甲基-4' 羟基-5' 叔丁基苯基)丁烷。其中四(甲撑-3-(3', 5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯)甲烷和 2,6-二叔丁基-4-甲基  
30 酚是优选的。这些酚稳定剂可以联合使用。

可用于本发明的第七种实施方案的磷稳定剂的代表性的例子包括三壬



基苯基亚磷酸酯，三（2,5-二叔丁基苯基）亚磷酸酯，三（2,4-二叔丁基苯基）亚磷酸酯和三（2,4-双（1,1-二甲基丙基）苯基）亚磷酸酯。这些磷稳定剂可以联合使用。

在本发明的第七种实施方案中，酚稳定剂和磷稳定剂可以单独使用也可以联合使用。酚稳定剂和/或磷稳定剂的加入量，以每100重量份去除溶剂后最终得到的环氧化嵌段共聚物计算，为0.005~5重量份，优选0.05~3重量份，更优选0.1~2重量份。从溶液中嵌段共聚物的浓度及所希望的浓度可以很容易地计算将要加入的稳定剂的量。如果所加入的稳定剂的量低于0.005重量份，热稳定性会受到损害。相反，即使加入量大于5重量份，进一步的热稳定性改善效果也是微小的。因此，从经济方面看，并不希望以如此大的量使用稳定剂。

可用于本发明的第七种实施方案的蒸发器的例子包括闪蒸器，搅拌蒸发器，薄膜蒸发器，湿壁柱式蒸发器，纵向螺纹状蒸发器和可以得到一阶或至少两阶即多阶浓度的排气挤出机。可以从上述蒸发器中选出至少两种联合使用以增大生产能力。这些蒸发器中，从去除溶剂的能力大以及烧焦的树脂少的方面来看，特别优选使用排气挤出机。

下面叙述实施本发明的第七种实施方案优选使用的排气挤出机。

该排气挤出机具有至少一个，优选1~10个，更特别优选1~5个除气通风部分。挤出机中，螺杆的数量至少是一，优选至少是二。其中，从可以通用方面看，排气双螺杆挤出机是特别优选的。至于上述结构的排气挤出机，优选 $L/D$ （ $L$ 表示螺杆的长度， $D$ 表示螺杆的外径）在大约2~50的范围内，尤其是在大约4~40的范围内。螺杆的结构是否相互啮合，以及它们是相向旋转还是相对旋转是无所谓的。

在可得到的品种中，加热介质可以通过每根螺杆的内部这样的结构的排气双螺杆挤出机是最合适的。从在蒸发有机溶剂的同时带走的大量的热可以通过热供给满意地补偿这一点来看，这种结构的挤出机是优选的。另外，从有效去除有机溶剂这一点来看，挤出机内部上部具有连续气相区的挤出机是优选的。

蒸发器的内部温度和内部压力是根据，例如，加工能力，聚合物的性能（粘度，热稳定性，等），有机溶剂的类型和浓度以及产物质量设定的。两个蒸发器各自的内部温度都优选在80~300℃的范围内，尤其是120~250

5 50 100 150 200 250 300 350 400 450 500 550 600 650 700 750 800 850 900 950 1000

°C。如果蒸发器的内部温度低于 80 °C，粘度增加，结果难以除去有机溶剂，除非增大减压的程度。相反，如果蒸发器的内部温度高于 300 °C，不利的是，聚合物中形成凝胶。尤其是，如果环氧化嵌段共聚物停留在蒸发器中从而导致形成大量的凝胶，不利的不仅是熔体粘度太高，而且很有可能会形成鱼眼

5 从而导致模塑缺陷。凝胶含量优选不大于 5wt.%，尤其是不大于 3wt.%，更尤其是不大于 1wt.%。

10 固定蒸发器的内压以使其优选不大于 500 毛，更优选在 1 ~ 400 毛的范围内。蒸发器的内压是指蒸发器中与树脂相接触的气相区中呈现最低压力时的压力。至于挤出机，通常上述内压是指安装在排气部分的压力表上显示的数字。如果蒸发器的内压高于 500 毛，不利的是，有机溶剂不能满意地除去。使用排气挤出机时，螺杆的旋转速率在 20 ~ 500rpm，优选在 30 ~ 400rpm。

15 有机溶剂优选从环氧化反应混合物中直接蒸发掉，以使最终得到的环氧化嵌段共聚物中残余有机溶剂的含量不大于 5000ppm，优选不大于 2000ppm，更优选不大于 1000ppm，最优选不大于 500ppm。如果残余有机溶剂的含量大于 5000ppm，不利的是在将环氧化嵌段共聚物模塑成产品形状的过程中导致起泡和气味的形成。残余有机溶剂的含量可以通过改变如蒸发器的温度，蒸发器的内压和生产速度等条件容易地加以调节。

20 经过用蒸发器直接除去溶剂的环氧化嵌段共聚物可以以线状，粒料，发泡粉末，无定形粒状和粉状等任何一种形状得到。环氧化嵌段共聚物优选以粒料得到。

视情况需要，根据本发明的第七种实施方案的环氧化嵌段共聚物可以在使用前加入各种添加剂，如，热稳定剂，防老剂，交联剂，紫外线吸收剂，无机填料如硅石，滑石，碳，增塑剂和软化剂如油。添加的时间没有特别限定，添加剂可以在最终得到环氧化嵌段共聚物前的任何步骤混入。

25 根据本发明的第七种实施方案的方法得到的环氧化嵌段共聚物不仅可以用作不同模塑件如片，膜，各种形状注塑件和中空成型制品，还可以用作各种热塑性树脂的改性剂，压敏粘合剂，粘合剂原材料，沥青改性剂和家用电器，汽车部件，工业部件，家用物件和玩具的原材料。

30 本发明的第七种实施方案通过经济上有利的方法，可以制造具有优良色彩，所形成的凝胶的量微小的环氧化嵌段共聚物。

发明人进一步进行了深入的研究，结果发现通过在制造环氧化嵌段共聚

物的过程中采用特定步骤（包括有机溶剂直接从环氧化反应混合物中除去这一步），可以达到该目的。本发明的第八种实施方案是在基于这一发现的基础上完成的。

5 作为例子，本发明的第八种实施方案提供了一种通过环氧化包含主要由乙烯基芳香烃化合物组成的聚合物嵌段（A）和主要由共轭二烯烃化合物组成的聚合物嵌段（B）的嵌段共聚物（C）或该嵌段共聚物的氢化产物（D）制造环氧化嵌段共聚物（E）的方法，该方法包括如下步骤：

- 10 1) 将上述嵌段共聚物（C）或其氢化产物（D）与一种有机溶剂混合以得到聚合物浓度为 5 ~ 50wt.% 的有机溶剂溶液或有机溶剂淤浆（后面将简称为“有机溶剂溶液”）；
- 2) 在有机溶剂溶液中或有机溶剂淤浆中，用环氧化剂环氧化上述聚合物嵌段（B）中含有的不饱和碳键，从而得到反应混合物；
- 15 3) 用水洗涤和/或中和步骤（2）得到的有机溶剂溶液或淤浆（后面将简称为“环氧化反应混合物”）以使得环氧化反应混合物的酸值不超过 5mgKOH/g；和
- 4) 将经过水洗和/或中和的环氧化反应混合物加入到蒸发器中以直接蒸发掉有机溶剂，这样就得到了残余有机溶剂含量不大于 5000ppm，凝胶含量不大于 5wt.% 的环氧化嵌段共聚物。

20 另外，所提供的制造环氧化嵌段共聚物的方法中，环氧化嵌段共聚物（E）的环氧当量在 140 ~ 2700 范围内。下面详细叙述本发明的第八种实施方案。

在本发明的第八种实施方案中，对所得到的嵌段共聚物（C）或其氢化产物（D）进行如下第一至第四步操作从而得到环氧化嵌段共聚物。

25 在根据本发明的第八种实施方案的第一步中，将一种有机溶剂与嵌段共聚物（C）或其氢化产物（D）混合在一起以得到聚合物浓度为 5 ~ 50wt.% 的有机溶剂溶液。合适的有机溶剂的代表性的例子包括线型或支链烃如戊烷，己烷，庚烷和辛烷及其烷基取代衍生物，脂环烃如环戊烷，环己烷和环庚烷及其烷基取代衍生物，芳香烃如苯，萘，甲苯和二甲苯及其烷基取代衍生物，脂族羧酸酯如甲基，乙基和丙基醋酸酯和卤代烃如氯仿。其中，从嵌  
30 段共聚物（C）或其氢化产物（D）的溶解性和后续的溶剂回收的容易程度方面看，优选使用环己烷，醋酸乙酯，氯仿，甲苯，二甲苯和己烷。

如果嵌段共聚物 ( C ) 或其氢化产物 ( D ) 的浓度小于 5wt. % , 那么, 实际上必须使用太多的溶剂, 这在经济上是不利的。相反, 如果嵌段共聚物 ( C ) 或其氢化产物 ( D ) 的浓度大于 50wt. % , 不利的是, 熔体粘度太高, 以至于第二步中环氧化剂与有机溶剂溶液或淤浆的混合不能令人满意, 并且反应热难以消除。

在本发明的第八种实施方案的第二步中, 用环氧化剂环氧化有机溶剂溶液中的聚合物嵌段(B)中存在的饱和键。

嵌段共聚物 ( C ) 或其氢化产物 ( D ) 的环氧化可以通过与, 例如, 有机过酸反应来进行。

10 环氧化反应中可用的环氧化剂的例子包括有机过酸如过醋酸, 过苯甲酸, 过甲酸和三氟过醋酸, 过氧化氢及过氧化氢与低分子量脂肪酸的混合物。其中, 过醋酸是最合适的环氧化剂, 因为过醋酸不仅是工业上大量生产的, 从而可以以低成本获得, 而且其稳定性相对较高。视情况需要环氧化反应中可用使用催化剂。

15 环氧化反应温度随, 例如, 所用的环氧化剂, 所用的有机溶剂以及嵌段共聚物及其氢化产物的类型和量而变化, 并没有特别限定。例如, 如果使用过醋酸作为环氧化剂, 反应温度优选在 0 ~ 70 °C 范围内。如果反应温度低于 0 °C , 反应速率太低。相反, 如果反应温度超过 70 °C , 不利的是, 形成的环氧环开环并且促进了过醋酸的分解。为改善过醋酸的稳定性, 可以在环氧化反应前向反应系统中加入磷酸盐。从产率方面来看, 环氧化时间优选在 0.1 ~ 72hr 范围内选取, 尤其是 0.2 ~ 10hr 。

20 在本发明的第八种实施方案的第三步中, 环氧化反应混合物用水洗涤和/或中和以使反应混合物的酸值不超过 5 mgKOH/g。此处, 酸值是指中和 1g 由环氧化反应得到的初始反应混合物中含有的酸所需氢氧化钾的重量, 该重量是通过滴定测量的。

25 水洗和/或中和的目的是为了除去酸及其它前一步进行环氧化反应时附带形成的副产品。如果酸值大于 5mgKOH/g, 不利的是, 环氧化嵌段共聚物的环氧环开环, 环氧化嵌段共聚物的性能受到损害。

30 水洗可以连续进行也可以间歇进行。如果间歇水洗, 优选每 100 重量份环氧化反应形成的起始反应混合物用 50 ~ 1000 重量份水重复洗涤几次。尤其是, 如果使用大量的环氧化剂, 相应地会附带地形成大量的酸。因此, 优

选，例如，增加洗涤频率以满意地除去酸。水洗过程中，可以加入无机盐如氯化钠或硫酸钠以有效地从水相中分离有机相。

可用于上述中和反应的碱金属水溶液的代表性的例子包括氢氧化锂，氢氧化钠，氢氧化钾，氢氧化钙，碳酸锂，碳酸钠，碳酸钾，碳酸钙，碳酸氢锂，碳酸氢钠，碳酸氢钾，醋酸钠和醋酸钾的水溶液。上述碱金属以中和存在于反应混合物中的酸所需的摩尔量使用。如果碱金属的量太大，不利的是环氧环开环形成羟基。相反，如果碱金属的量太小，不利的是酸剩余会引起劣化从而导致差的性能。为抑制由于放热中和反应引起的环氧环开环，优选在进行中和反应的过程中冷却起始反应混合物。

10 在本发明的第八种实施方案的第四步中，将所得的含有环氧化嵌段共聚物（E）的环氧化反应混合物定量地用，例如，泵加入到蒸发器中，在此处有机溶剂从反应混合物中直接蒸发掉，从而回收环氧化嵌段共聚物。

本发明的第八种实施方案中可用的蒸发器包括闪蒸器，搅拌蒸发器，薄膜蒸发器，湿壁柱式蒸发器，纵向螺纹状蒸发器和可以得到一阶或至少两阶即多阶浓度的排气挤出机。可以从上述蒸发器中选出至少两种联合使用以增大生产能力。至于蒸发器，从去除溶剂的能力大以及烧焦的树脂少的方面来看，特别优选使用排气挤出机。

下面叙述实施本发明的第八种实施方案优选使用的排气挤出机。

20 该排气挤出机具有至少一个，优选1~10个，更特别优选1~5个除气通风部分。挤出机中，螺杆的数量至少是一，优选至少是二。其中，从可以通用方面看，排气双螺杆挤出机是特别优选的。至于上述结构的排气挤出机，优选L/D（L表示螺杆的长度，D表示螺杆的外径）在大约2~50的范围内，尤其是在大约4~40的范围内。螺杆的结构是否相互啮合，以及它们是相向旋转还是相对旋转是无所谓的。

25 在可得到的品种中，加热介质可以通过每根螺杆的内部这样的结构的排气双螺杆挤出机是最合适的。从在蒸发有机溶剂的同时带走的大量的热可以通过热供给满意地补偿这一点来看，这种结构的挤出机是优选的。另外，从有效去除有机溶剂这一点来看，挤出机内部上部具有连续气相区的挤出机是优选的。

30 蒸发器的内部温度和内部压力是根据，例如，加工能力，聚合物的性能（粘度，热稳定性，等），有机溶剂的类型和浓度以及产物质量设定的。蒸发

器内部温度优选在 80 ~ 300 °C 的范围内, 尤其是 120 ~ 250 °C。如果蒸发器的内部温度低于 80 °C, 不能满意地除去有机溶剂, 从而导致低粘度。相反, 如果蒸发器的内部温度高于 300 °C, 不利的是, 聚合物中形成大量的凝胶。尤其是, 如果环氧化嵌段共聚物在高温下停留在第四步所用的蒸发器中, 导致形成大量的凝胶, 不利的不仅是熔体粘度太高, 而且很有可能会形成鱼眼从而导致模塑缺陷。凝胶含量优选不大于 5wt.%, 尤其是不大于 3wt.%, 更尤其是不大于 1wt.%。

固定蒸发器的内压以使其优选不大于 500 毛, 更优选在 1 ~ 400 毛的范围内。蒸发器的内压是指蒸发器中与树脂相接触的气相区中呈现最低压力时的压力。至于挤出机, 通常上述内压是指安装在排气部分的压力表上显示的数字。如果蒸发器的内压高于 500 毛, 不利的是, 有机溶剂不能满意地除去。使用排气挤出机时, 螺杆的旋转速率在 20 ~ 500rpm, 优选在 30 ~ 400rpm。

有机溶剂优选根据上述操作 (后面也称为“溶剂直接去除”) 从环氧化反应混合物中直接蒸发掉, 以使最终得到的环氧化嵌段共聚物中残余有机溶剂的含量不大于 5000ppm, 优选不大于 2000ppm, 更优选不大于 1000ppm, 最优选不大于 500ppm。如果残余有机溶剂的含量大于 5000ppm, 不利的是在将环氧化嵌段共聚物模塑成产品形状的过程中导致起泡和气味。残余有机溶剂的含量可以通过改变如蒸发器的温度, 蒸发器的内压和生产速度等条件容易地加以调节。

经过蒸发器直接除去溶剂的环氧化嵌段共聚物可以以线状, 粒料, 发泡粉状, 无定形粒状和粉状等任何一种形状得到。优选以粒料得到。

视情况需要, 根据本发明的第八种实施方案的环氧化嵌段共聚物可以在使用前加入各种添加剂, 如, 热稳定剂, 防老剂, 交联剂, 紫外线吸收剂, 无机填料如硅石, 滑石, 碳, 增塑剂和软化剂如油。添加的时间没有特别限定, 添加剂可以在最终得到环氧化嵌段共聚物前的任何步骤混入。

根据本发明的第八种实施方案的方法得到的环氧化嵌段共聚物不仅可以用作不同模塑件如片, 膜, 各种形状注塑件和中空成型制品, 还可以用作各种热塑性树脂的改性剂, 压敏粘合剂, 粘合剂原材料, 沥青改性剂和家用电器, 汽车部件, 工业部件, 家用物件和玩具的原材料。

本发明的第八种实施方案提供了包含上述四个步骤的组的经济而简单的方法, 该方法使得能够通过环氧化包含主要由乙烯基芳香烃化合物组成

的聚合物嵌段 (A) 和主要由共轭二烯烃化合物组成的聚合物嵌段 (B) 的嵌段共聚物 (C) 或该嵌段共聚物的氢化产物 (D) 制造残余有机溶剂含量及凝胶含量低的环氧化嵌段共聚物 (E)。

附图所示为从实施例 1-59 和 6-1 的环氧化反应混合物中除去有机溶剂的流程图。

数 1 表示醋酸乙酯粘稠物供给罐, 数 2 表示加料泵, 数 3 表示壳管蒸发器, 数 4 表示双螺杆捏合蒸发器, 数 5 表示取样齿轮泵, 数 6 表示浓缩树脂和数 7 表示真空泵。

下面结合实施例叙述本发明的第一至第八种实施方案, 这些实施例并不是限定本发明的范围的。

#### 第一种实施方案

##### 实施例 1-1

将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯 (SBS) 嵌段共聚物 (商品名: TR-2000, 日本合成橡胶公司生产) 完全溶解在 1500 重量份醋酸乙酯中。将 169 重量份含 30% 过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中, 在 40℃, 搅拌的条件下进行环氧化反应 3 小时。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水 (其用量与反应混合物的量相同) 洗涤 3 次, 从而得到酸值为 1.5mgKOH/g 的环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯聚合物 (ESBS) 的醋酸乙酯溶液。将该溶液输送到脱气塔中, 在此塔中溶液在真空下被加热以除去醋酸乙酯。所得树脂的总氯浓度为 4.9ppm。表 1-1 给出了所得环氧化嵌段共聚物的 OH 基团与环氧基团的摩尔比 (后面称为 “R-值”), 熔体粘度等。

##### 实施例 1-2

采用与实施例 1-1 相同的方法, 只是在环氧化反应结束后, 将反应混合物用 0.1N 的碳酸钠水溶液而不是纯水洗涤, 得到酸值为 0.9mgKOH/g 的 ESBS 溶液。表 1-1 给出了所得环氧化嵌段共聚物的 R-值, 熔体粘度等。

##### 实施例 1-3

采用与实施例 1-1 相同的方法得到 ESBS, 只是在环氧化反应过程中, 含 30% 过醋酸的醋酸乙酯溶液的用量改变为 422.5 重量份。表 1-1 给出了所得环氧化嵌段共聚物的 R-值, 熔体粘度等。

##### 实施例 1-4

将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物 (商品名: TR-

2000, Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.生产) 在安装有搅拌器和温度计的夹套式反应器中, 溶解于 3000 重量份环己烷中。将 40ml 二-对-甲苯基双(1-环戊二烯基)钛的环己烷溶液(浓度为 1mmol/l)和 8ml 正丁基锂溶液(浓度为 5mmol/l)在 0℃, 氢气压力为 2kg/cm<sup>2</sup>下混合, 加入到上述聚合物的溶液中作为氢化催化剂。反应在氢气分压为 2.5kg/cm<sup>2</sup>下进行 30min。通过真空干燥将溶剂从所得的部分氢化的聚合物的溶液中除去, 从而得到聚合物(丁二烯双键的氢化百分比为 30%)。

将 300 重量份部分氢化的嵌段共聚物溶解在 1500 重量份环己烷中。将 300 重量份的含 30% 过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中, 在 40℃, 搅拌的条件下进行环氧化反应 3 小时。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水(其用量与反应混合物的量相同)洗涤 3 次, 从而得到酸值为 1.2mgKOH/g 的部分氢化的环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯聚合物(ESEBS)的溶液。采用与实施例 1-1 完全相同的方法从该溶液中除去溶剂和回收树脂。表 1-1 给出了所得环氧化嵌段共聚物 R-值, 熔体粘度等。

#### 15 实施例 1-5

将 300 重量份聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯(SIS)嵌段共聚物(商品名: Cariflex TR1111, Shell Chemical Co., Ltd.生产)溶解在 1500 重量份环己烷中。将 222 重量份的含 30% 过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中, 在 40℃, 搅拌的条件下进行环氧化反应 3 小时。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水(其用量与反应混合物的量相同)洗涤 3 次, 从而得到酸值为 1.5mgKOH/g 的部分氢化的环氧化聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯聚合物(ESIS)溶液。采用与实施例 1-1 完全相同的方法从该溶液中除去溶剂和回收树脂。表 1-1 给出了所得环氧化嵌段共聚物 R-值, 熔体粘度等。

#### 对比实施例 1-1

25 采用与实施例 1-1 相同的方法得到聚合物, 只是在环氧化反应过程中, 使用 145 重量份 35% 过醋酸水溶液(过醋酸/醋酸/过氧化氢水溶液/硫酸/水)作为环氧化剂, 而不是含 30% 过醋酸的醋酸乙酯溶液。表 1-1 给出了所得环氧化嵌段共聚物的 R-值, 熔体粘度等。

#### 对比实施例 1-2

30 采用与实施例 1-1 相同的方法得到聚合物, 只是在环氧化反应过程中, 使用 169 重量份含 30% 过醋酸的醋酸乙酯溶液和 20 重量份水的混合物作为



环氧化剂。表 1-1 给出了所得环氧化嵌段共聚物的 R-值，熔体粘度等。

表 1-1

	R-值 <sup>*1</sup>	凝胶含量 ( wt.% )	熔体粘度 <sup>*2</sup> ( P )	环氧当量
实施例 1-1	0.01	0.10	4000	515
实施例 1-2	0.02	0.11	4820	520
实施例 1-3	0.03	0.20	18900	270
实施例 1-4	0.02	0.16	6100	320
实施例 1-5	0.01	0.15	2350	450
对比实施例 1-1	0.22	2.00	6900	620
对比实施例 1-2	0.15	1.01	6500	590

\*1: 用定量 <sup>13</sup>C-NMR 光谱测定的值。

\*2: 在 200 °C, 100kgf 载荷下 (型板: 1mm 直径 × 10mm) 用流量计  
5 (流动试验仪)测定的值。

对比实施例 1-1 和 1-2 的凝胶含量和熔体粘度比实施例 1-1 至 1-5 的要高。凝胶的形成是不利的, 因为凝胶的形成会损害环氧化嵌段共聚物的加工性能, 相容性能和溶解性能。

#### 对比实施例 1-3

10 采用与实施例 1-1 相同的方法得到聚合物, 只是初始反应混合物不用水洗涤。所得聚合物的酸值为 15.2mgKOH/g。聚合物的环氧当量为 540, 因此环氧基团多少有些损失。表 1-2 给出了其测试结果。作为对比, 表中也给出了上述实施例 1-1,1-3 和 1-4 的结果。

#### 对比实施例 1-4

15 采用与实施例 1-1 相同的方法得到聚合物, 只是环氧化反应结束后不用水洗涤。所得聚合物的酸值为 40.3mgKOH/g。聚合物的环氧当量为 610, 因此环氧基团多少有些损失。表 1-2 给出了其测试结果。

#### 对比实施例 1-5

20 采用与实施例 1-1 相同的方法得到聚合物, 只是初始反应混合物用水洗涤得不完全。所得聚合物的酸值为 21.5mgKOH/g。聚合物的环氧当量为 580, 因此环氧基团多少有些损失。表 1-2 给出了其测试结果。

#### 对比实施例 1-6

采用与实施例 1-3 相同的方法得到聚合物，只是环氧化反应结束后不用水洗涤。所得聚合物的酸值为 82.4mgKOH/g。聚合物的环氧当量为 420，因此环氧基团多少有些损失。表 1-2 给出了其测试结果。

对比实施例 1-7

- 5 采用与实施例 1-4 相同的方法得到聚合物，只是初始反应混合物不用水洗涤。所得聚合物的酸值为 15.1mgKOH/g。聚合物的环氧当量为 350，因此环氧基团多少有些损失。表 1-2 给出了其测试结果。

表 1-2

	R-值	酸值* <sup>1</sup> (mgKOH/g)	环氧当量	熔体粘度 ( P )	凝胶含量 ( wt.% )	加热后凝 胶含量 ( wt.% )
实施例 1-1	0.01	1.4	515	4000	0.10	0.19
实施例 1-3	0.03	1.0	270	18900	0.20	0.23
实施例 1-4	0.02	1.3	320	6100	0.16	0.20
对比实施例 1-3	0.11	15.2	540	6500	0.12	4.2
对比实施例 1-4	0.18	40.3	610	7100	0.15	5.3
对比实施例 1-5	0.13	21.5	580	6700	0.08	4.9
对比实施例 1-6	0.50	82.4	420	无法测量	0.35	86.0
对比实施例 1-7	0.22	15.1	350	7100	0.25	66.0

\*1: 中和 1g 环氧化嵌段共聚物中含有的酸所需氢氧化钾的重量，该重量是通过滴定测量的。

可以看出，与实施例 1-1,1-3 和 1-4 的相比，对比实施例 1-3 至 1-7 的每一种聚合物在 180 °C 加热 15min 后都具有增高的凝胶含量。凝胶的形成是不利的，因为凝胶的形成会严重损害共聚物的加工性能。

对比实施例 1-8

- 15 采用与实施例 1-1 相同的方法得到树脂，只是在向 100 重量份酸值为 1.5mgKOH/g 的环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯聚合物 ( ESBS ) 的醋酸乙酯溶液中加入 0.03 重量份氯化钠后除去醋酸乙酯。所得树脂的总氯含量为 1100ppm。

将实施例 1 和对比实施例 1-8 中所得的每一种树脂压片，并测量其体积电阻。实施例 1 的为  $8.5 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ ，对比实施例 1-8 的为  $8.5 \times 10^{13}$

$\Omega \cdot \text{cm}$ 。这表明根据本发明的第一种实施方案的环氧化嵌段共聚物是具有优良电绝缘性能的材料。

#### 实施例 1-6

5 将 70 重量份聚对苯二甲酸丁二醇酯 ( Polyplastics Co., Ltd. 生产的 Duranex 400FP ) 与 30 重量份实施例 1-1 中得到的环氧化嵌段共聚物混合并用双螺杆挤出机熔融捏合, 从而得到粒料 ( 所得组合物在 250 °C 下的熔体粘度为 1950 P )。将组合物用注塑机模塑成成型的测试件并进行测试。其缺口冲击强度为 89kgcm/cm。

10 至于热塑性树脂组合物的评价, 熔体粘度是用 Shimadzu Corporation 生产的流量计 ( 型板孔的直径为 1mm, 长度为 10mm, 载荷为 100kg ) 测量的, 其缺口冲击强度是用模塑缺口样品在室温 23 °C, 50 % 湿度下测量的。

#### 对比实施例 1-9

15 采用与实施例 1-6 相同的评价方法, 只是对比实施例 1-1 中得到的环氧化嵌段共聚物被用作该环氧化嵌段共聚物。组合物的熔体粘度和缺口冲击强度分别为 2010 p(240 °C, 流量计) 和 72kgcm/cm。

结果表明, 与对比实施例 1-9 中的相比, 实施例 1-6 中所得到的热塑性树脂组合物具有较低的熔体粘度和较高的缺口冲击强度。也就是说, 本发明提供了一种不仅具有优良缺口冲击强度而且具有优良注塑性能和其它加工性能的热塑性树脂组合物。

#### 20 实施例 1-7 和对比实施例 1-10

通过将实施例 1-1 和 1-4 和对比实施例 1-1 和 1-7 中得到的环氧化嵌段共聚物与不同的热塑性树脂及弹性体熔融捏合得到树脂组合物。表 1-3 和 1-4 给出了每一种树脂组合物的混合比率和机械性能。

表中各简写的意义分别为:

25 PS: Daicel 化学工业公司生产的 Daicel Styrol R53

PBT: Polyplastics Co.,Ltd. 生产的 Duranex 400FP

PET: Teijin Ltd. 生产的 Teton TR4550BHK

PP: Sumitomo 化学公司生产的 Noblen H501

HSBR: 日本合成橡胶公司生产的 Dynaron 1320P

30 TPU: Nihon Miractran K.K. 生产的 Miractran P480

SEPS: Kuraray Co.,Ltd. 生产的 Septon 2063

TPEE: Du Pont Toray Co.,Ltd. 生产的 Hytrel 4047

Nylon: Ube Industriex, Ltd. 生产的 Ube Nylon 6

PC: Teijin Chemical Co., Ltd. 生产的 Panlite L1225

表 1-3

混合物 ( pts.wt. )			拉伸试验			熔体粘 度 ( P )	模塑件 外观
树脂	环氧化嵌 段共聚物	300 % 应力 (kg/cm <sup>2</sup> )	断裂 强度 (kg/cm <sup>2</sup> )	伸长率 ( % )			
HSBR(70)	PP(30)	实施例 1- 1(20)	25	490	950	2500/230 ℃	良好
TPU(70)	SEPS(30)	实施例 1- 1(20)	35	210	780	3280/230 ℃	良好
SEPS(70)	TPEE(30)	实施例 1- 4(20)	40	380	700	8900/230 ℃	良好
HSBR(70)	PBT(30)	实施例 1- 1(20)	90	410	710	1900/240 ℃	良好
HSBR(70)	PP(30)	对比实施 例 1-1(20)	30	450	780	10800/230 ℃	有鱼眼
TPU(70)	SEPS(30)	对比实施 例 1-1(20)	45	200	610	7800/230 ℃	有鱼眼
SEPS(70)	TPEE(30)	对比实施 例 1-7(20)	45	370	520	19700/230 ℃	有鱼眼
HSBR(70)	PBT(30)	对比实施 例 1-1(20)	120	420	450	6200/240 ℃	有鱼眼

5

10

表 1-4

混合物 (pts.wt.)		环氧树脂嵌段共聚物	悬臂梁冲击强度(缺口) (kg.cm/cm)	熔体粘度(p)	模塑外观
树脂					
PBT(90)	PS(10)	实施例 1 - 1(20)	85	2000/240 °C	良好
PET(80)	PS(20)	实施例 1 - 4(20)	38	1500/270 °C	良好
PC(20)	PS(80)	实施例 1 - 1(20)	18	5300/260 °C	良好
nylon(80)	TPU(20)	实施例 1 - 1(20)	23	1500/230 °C	良好
PBT(80)	SEPS(20)	对比实施例 1 - 7(20)	80	2300/240 °C	良好
PET(80)	PS(20)	对比实施例 1 - 1(20)	25	4600/270 °C	烧焦
PC(20)	PS(80)	对比实施例 1 - 1(20)	13	9800/260 °C	光泽较差
nylon(80)	TPU(20)	对比实施例 1 - 1(20)	18	4900/230 °C	烧焦
PBT(90)	PS(10)	对比实施例 1 - 1(20)	70	3500/240 °C	烧焦

很明显, 根据本发明的第一种实施方案的含有环氧化嵌段共聚物的树脂组合物和弹性体组合物都具有优良的机械性能和流动性能(熔体粘度没有增加)。

5

#### 实施例 1-8

将 10 重量份实施例 1-1 中得到的环氧化嵌段共聚物与 90 重量份脂环环氧化合物 ( Daicel Chemical Industries, Ltd.生产的 Celioxide 2021 ) 混合从而得到透明液体组合物。将该组合物储存在 50 °C 下并测量随时间的粘度的变化。表 1-5 给出了测试结果。

10

#### 对比实施例 1-11

将 10 重量份对比实施例 1-1 中得到的环氧化嵌段共聚物与 90 重量份脂环环氧化合物 ( Daicel Chemical Industries, Ltd.生产的 Celioxide 2021 ) 混合,

并按实施例 1-8 相同的方法测量溶液粘度的变化。表 1-5 给出了测试结果。

#### 实施例 1-9

5 将 10 重量份实施例 1-3 中得到的环氧化嵌段共聚物与 90 重量份 Yuka Shell 生产的 Epikote 828 混合,并测量溶液粘度的变化。表 1-5 给出了测试结果。

表 1-5

液体组合物	50 °C 溶液粘度(cp)	
	起始	50 °C 储存一个月
实施例 1 - 8	1510	1620
对比实施例 1 - 11	1530	7810
实施例 1 - 9	2700	2900

从表 1-5 的结果可以明显看出, 含本发明的环氧化嵌段共聚物和环氧化合物的组合物具有优良的热稳定性和储存稳定性。

#### 10 实施例 1-10 和 1-11 及对比实施例 1-12

将 50 重量份用作固化剂的甲基四氢邻苯二甲酸酐加入到 100 重量份实施例 1-8 和 1-9 和对比实施例 1-11 中得到的每一种环氧组合物中, 在铁板上涂 50  $\mu$  m 厚的膜, 在 90 °C 加热固化 2hr, 然后在 160 °C 固化 2hr。实施例 1-8 和 1-9 的组合物形成的固化薄膜具有良好的外观, 即具有良好的色泽和平整性, 而对比实施例 1-11 的组合物形成的是色泽相对较差的不平的固化薄膜。

15 测量在上述相同固化条件下所制得的样品的断裂韧性。实施例 1-8 的样品条呈现的断裂韧性为 1.7MPa.m<sup>1/2</sup> (玻璃转化温度为 160 °C), 而对比实施例 1-11 的样品条的断裂韧性为 1.0 MPa.m<sup>1/2</sup> (玻璃转化温度为 158 °C)。这些结果说明本发明的环氧化嵌段共聚物可以增强固化环氧树脂的韧性。

而且, 如果该环氧化嵌段共聚物被用作涂料组合物, 可以得到具有优良外观的涂膜。

#### 实施例 1-12

25 将 50 重量份实施例 1-1 的环氧化嵌段共聚物与 50 重量份 Ultrathene 541L ( Tosoh Corporation 生产) 用 T 模挤出机在 180 °C 熔融混合并挤成薄膜。所得薄膜没有鱼眼和凝胶。40  $\mu$  m 厚的薄膜的拉伸强度为 290kgf/cm<sup>2</sup>, 拉伸伸

长率为 900 %。

#### 对比实施例 1-13

将 50 重量份对比实施例 1-1 的环氧化嵌段共聚物与 50 重量份 Ultrathene 541L ( Tosoh Corporation 生产 ) 用 T 模挤出机在 180 °C 熔融混合并挤出成薄膜。所得薄膜中有大量的鱼眼和凝胶。40 μ m 厚的薄膜的拉伸强度为 250kgf/cm<sup>2</sup>, 拉伸伸长率为 550 %。

#### 实施例 1-13 和对比实施例 1-14

将实施例 1-12 和对比实施例 1-13 中得到的两种薄膜置于 0.5mm 厚的两铝箔之间, 在 200 °C 下用 2kg/cm<sup>2</sup> 压力压 1min, 然后进行 T-剥离试验。实施例 1-12 的样品的剥离强度为 3.5kg/25mm, 而对比实施例 1-13 的样品的为 2.0kg/25mm。另外, 将实施例 1-1 中得到的环氧化嵌段共聚物以同样的方法挤出成薄膜并进行 T-剥离试验。其剥离强度为 3.2 kg/25mm。

#### 实施例 1-14 至 1-20 和对比实施例 1-15 和 1-16

将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯 ( SBS ) 嵌段共聚物 ( 商品名: TR-2000, Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd. 生产 ) 溶解在 1500 重量份醋酸乙酯中。将 169 重量份含 30 % 过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中, 在 40 °C, 搅拌的条件下进行环氧化反应 3 小时。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水洗涤, 从而得到酸值为 1.1mgKOH/g 的环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯 ( 共聚物 X ) 的醋酸乙酯溶液。该聚合物的醋酸乙酯溶液的浓度为 20wt.%。将表 1-6 中所列的每一种稳定剂加入到溶液中并充分搅拌。对此聚合物的溶液进行汽提, 其中汽提塔内的水中加有 Asahi Denka Kogyo K.K. 生产的 “ Pluronic F-108 ” 非离子表面活性剂 100ppm, 水温保持在 95 °C。聚合物以粉末 ( crumb ) 的形式稳定地分散在溶液中, 既没有观察到聚合物的相互粘结也没有观察到聚合物粘结到塔壁和搅拌叶片上。

将所得聚合物分散在水中的淤浆加入到旋转筛中, 从而得到含水量为 40wt.% 的含水粉末。将该粉末加入到双螺杆挤出机型的挤压脱水干燥器 ( 该干燥器具有狭缝间距为 0.1mm 的两个狭缝, 及两个排气口 ) 中以同时完成水的去除和干燥。挤出干燥过程中, 机筒温度设定为 180 °C, 螺杆转速为 200rpm, 第一个排气口的压力为大气压, 第二个排气口的压力为 200Torr。从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒 ( 所得粒化树脂的 R-值为 0.01 )。

用下述方法测定所得粒料加热后的凝胶含量及 $\Delta$  YI (表示通过加热所带来的着色程度), 所得结果如表 1-6 所示。

实施例 1-21 至 1-23 和对比实施例 1-17 和 1-18

将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物 (商品名: TR-2000, Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd.生产) 在安装有搅拌器和温度计的夹套式反应器中, 溶解于 3000 重量份环己烷中。将 40ml 二-对-甲苯基双(1-环戊二烯基) 钛的环己烷溶液 (浓度为 1mmol/l) 和 8ml 正丁基锂溶液 (浓度为 5mmol/l) 在 0℃, 氢气压力为 2kg/cm<sup>2</sup> 下混合, 加入到上述聚合物的溶液中作为氢化催化剂。反应在氢气分压为 2.5kg/cm<sup>2</sup> 下进行 30min。通过真空干燥将溶剂从所得的部分氢化的聚合物的溶液中除去, 从而得到聚合物 (丁二烯双键的氢化百分比为 50%)。

将 300 重量份该部分氢化的嵌段共聚物溶解在 1500 重量份环己烷中。将 180 重量份含 30% 过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中, 在 40℃, 搅拌的条件下进行环氧化反应 3 小时。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水 (其用量与反应混合物的量相同) 洗涤 3 次, 从而得到酸值为 1.1mgKOH/g 的部分氢化的环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯 (共聚物 Y) 的醋酸乙酯溶液。对该聚合物的溶液进行汽提, 其中汽提塔内的水中加有 Kao Corp.生产的“Emulgen PP-290”非离子表面活性剂 100ppm, 水温保持在 95℃。聚合物以粉末的形式稳定地分散在溶液中, 既没有观察到聚合物的相互

20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995

20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995

将所得聚合物分散在水中的淤浆加入到旋转筛中, 从而得到含水量为 40wt.%的含水粉末。将该粉末加入到双螺杆挤出机型的挤压脱水干燥器 (该干燥器具有狭缝间距为 0.1mm 的两个狭缝, 及两个排气口) 中以同时完成水的去除和干燥。挤出干燥过程中, 机筒温度设定为 180℃, 螺杆转速为 200rpm, 第一个排气口的压力为大气压, 第二个排气口的压力为 200Torr。从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒 (所得粒化树脂的 R-值为 0.02)。干燥聚合物的残余水含量为 200ppm。

用与测量聚合物 X 相同的方法测量所得粒料的凝胶含量和 $\Delta$  YI, 所得结果如表 1-6 所示。

表 1-6 中, 至于酚稳定剂的类型, 数 1, 2 和 3 分别表示四(甲撑-3-(3', 5'-二-叔丁基-4'-羟苯基)丙酸酯)甲烷, 1, 3, 5-三甲基-2, 4, 6-三(3,5-



二-叔丁基-4'-羟苯基)苯和 2,6-二-叔丁基-4-甲基酚, 至于磷稳定剂的类型, 数 1 和 2 分别表示三壬基苯基亚磷酸酯和三(2,5-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯。

所加酚稳定剂或磷稳定剂以每 100 重量份聚合物表示。

5 加热后的凝胶含量是在指 180 °C 的炉中静置 30min 后粒料中含有的 THF 不溶物的重量百分比。

△ YI 是指用色差仪测定的 YI 的差值, 表示将所制得的 3mm 厚压片静置在 180 °C 的炉中 30min 前后的 YI 的差值。

表 1-6

实施例	环氧化嵌段共聚物	酚稳定剂		磷稳定剂		加热后凝胶含量(%)	△ YI
		类型	量	类型	量		
实施例 1 - 14	X	1	0.5	-	-	0.02	0.8
实施例 1 - 15	X	1	0.5	1	0.2	0.07	0.9
实施例 1 - 16	X	2	1	-	-	0.01	0.7
实施例 1 - 17	X	-	-	1	1.0	0.12	1.0
实施例 1 - 18	X	3	0.2	2	0.3	0.03	0.7
对比实施例 1 - 15	X	-	-	-	-	5.50	5.0
对比实施例 1 - 16	X	1	0.001	-	-	5.45	4.9
实施例 1 - 19	X	1	6.0	-	-	0.02	0.7
实施例 1 - 20	X	1	0.5	1	6.0	0.50	0.7
实施例 1 - 21	Y	1	0.5	-	-	0.03	0.9
实施例 1 - 22	Y	1	0.5	1	0.2	0.06	1.0
对比实施例 1 - 17	Y	-	-	-	-	3.20	3.3
对比实施例 1 - 18	Y	1	0.001	-	-	3.00	3.2
实施例 1 - 23	Y	-	-	1	6.0	0.10	0.7

10

实施例 1-24 至 1-33 和对比实施例 1-19 至 1-23

将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯 (SBS) 嵌段共聚物 (商品名: TR-2000, Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd.生产) 和 1500 重量份环己烷

加入装有搅拌器和温度计的 5L 夹套式反应器中，SBS 溶解于醋酸乙酯中。将反应器内部温度升到 40 °C，在维持此温度的同时，将 169 重量份含 30 % 过醋酸的醋酸乙酯溶液在搅拌的条件下用 3hr 时间连续滴加到共聚物溶液中，从而进行环氧化反应。

5 环氧化反应结束后，将内部温度降低到室温并用纯水洗涤反应混合物，从而得到环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯聚合物的醋酸乙酯溶液。对该聚合物的溶液进行汽提以除去醋酸乙酯。然后，将所得聚合物分散在水中的淤浆用旋转筛脱水并输送到双螺杆挤出机中。聚合物通过模头以丝线(strand)形式熔融挤出。将丝线切粒。

10 除去溶剂后，聚合物的残余水含量为 500ppm，凝胶含量不大于 0.2wt. %，环氧当量为 520，R-值为 0.01。模塑制品中没有观察到起泡。

根据所得粒料（尺寸：直径大约 2mm，长度大约 3mm 的柱形，以下所用相同）的表面用防粘剂覆盖的方法，将表 1-7 所列的每一种防粘剂直接沉积到粒料的表面，其用量如表 1-7 所示（每 100 重量份粒料），从而得到环氧

15 化嵌段共聚物组合物。

每一种所得到的环氧化嵌段共聚物组合物的粘结程度及浊度用下述方法测量。表 1-7 给出了测试结果。

（1）粘结程度：

20 将样品粒料装入直径为 5cm 的塑料筒中。该样品的顶部压有 2kg 的重量并在 40 °C 静置 48hr。取出样品并测量粒料的粘结情况。结果中，“○”表示没有粘结，“△”表示有轻度粘结，“×”表示明显粘结。

（2）浊度：

将样品粒料模塑成 2mm 厚的片材，根据日本工业标准 K-7105 测量其浊度。

25

30

表 1-7

	防粘剂		粘结程度	浊度 (%)
	类型	用量 (%)		
实施例 1-24	氧化硅	0.1	○	4.2
实施例 1-25	硅油	0.1	○	4.3
实施例 1-26	硬脂酸钙	0.1	○	4.3
实施例 1-27	单硬脂酸甘油酯	0.05	○	4.2
实施例 1-28	单硬脂酸甘油酯	0.01	△	4.1
实施例 1-29	硬脂酸钙	0.05	○	4.4
	单硬脂酸甘油酯	0.05		
实施例 1-30	亚乙基双硬脂酰胺	0.1	○	4.2
实施例 1-31	聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段共聚物	0.05	○	4.2
实施例 1-32	单硬脂酸山梨醇酯	0.2	○	4.4
实施例 1-33	氧化硅	0.3	○	4.5
	硬脂酸钠	0.1		
对比实施例 1-19	无	-	×	4.0
对比实施例 1-20	氧化硅	0.0001	×	4.0
对比实施例 1-21	氧化硅	6.0	○	20
对比实施例 1-22	氧化钙	0.1	×	4.5
对比实施例 1-23	硫酸镁	0.1	×	4.5

实施例 1-34 至 1-39 和对比实施例 1-24 至 1-27

- 将 300g 聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯 (SBS) 嵌段共聚物 (商品名: TR-2000, Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd. 生产) 和 3000g 环己烷装入安装有搅拌器和温度计的 10L 夹套式反应器中, SBS 溶解于醋酸乙酯中。将 40ml 二-对-甲苯基双 (1-环戊二烯基) 钛的环己烷溶液 (浓度为 1mmol/l) 和 8ml 正丁基锂溶液 (浓度为 5mmol/l) 在 0℃, 氢气压力为 2kg/cm<sup>2</sup> 下混合, 加入到上述聚合物的溶液中作为氢化催化剂。反应在氢气分压为 2.5kg/cm<sup>2</sup> 下进行 30min。通过真空干燥将溶剂从所得的部分氢化的聚合物的溶液中除去, 从而得到聚合物 (丁二烯双键的氢化百分比为 50%)。

将 300 重量份该部分氢化的嵌段共聚物溶解在 1500 重量份环己烷中。将反应器内部温度升到 40 °C，在维持此温度的同时，将 180 重量份含 30 % 过醋酸的醋酸乙酯溶液在搅拌的条件下用 3hr 时间连续滴加到共聚物溶液中，从而进行环氧化反应。将所得反应混合物降到室温并用纯水（其用量与反应混合物的量相同）洗涤 3 次，从而得到环氧化部分氢化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯聚合物（共聚物 Y）。对该聚合物的溶液进行汽提，其中汽提塔内的水中加有 Kao Corp.生产的“Emulgen PP-290”非离子表面活性剂 100ppm，水温保持在 95 °C。聚合物以粉末的形式稳定地分散，既没有观察到聚合物的相互粘结也没有观察到聚合物粘结到塔壁和搅拌叶片上。通过该汽提操作溶剂被除去，将所得聚合物分散在水中的淤浆输送到旋转筛中进行脱水，然后，将聚合物输送到排气双螺杆挤出机中。聚合物通过模头以丝线形式挤出。将丝线切粒。

根据所得粒料（尺寸：直径大约 2mm，长度大约 3mm 的柱形，以下所用相同）的表面用防粘剂沉积的方法，将表 1-8 所列的每一种防粘剂沉积到粒料的表面，其用量如表 1-7 所示（每 100 重量份粒料），从而得到环氧化嵌段共聚物组合物。

表 1-8

	防 粘 剂		粘结程度	浊度 (%)
	类 型	用 量 (%)		
实施例 1-34	氧化硅	0.2	○	4.5
实施例 1-35	硅油	0.5	○	4.3
实施例 1-36	硬脂酸钙	0.1	○	3.9
实施例 1-37	单硬脂酸甘油酯	0.1	△	4.2
实施例 1-38	亚乙基双硬脂酰胺	0.4	○	4.2
实施例 1-39	硬脂酸钠	0.1	○	4.8
	单硬脂酸甘油酯	0.1		
对比实施例 1-24	无	-	×	3.5
对比实施例 1-25	亚乙基双硬脂酰胺	7	○	12.0
对比实施例 1-26	氧化钙	0.1	×	4.5

对比实施例 1-27	氯化钙	0.1	×	4.3
------------	-----	-----	---	-----

#### 实施例 1-40

将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯 (SBS) 嵌段共聚物 (商品名: TR-2000, Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd.生产) 溶解在 1500 重量份醋酸乙酯中。将 169 重量份含 30 % 过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中, 在 40 °C, 搅拌的条件下进行环氧化反应 3 小时。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水洗涤, 从而得到环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯聚合物 (ESBS) 的醋酸乙酯溶液。该聚合物醋酸乙酯溶液的浓度为 30wt.%。将此上述溶液输送到排气双螺杆两阶段挤出机 (螺杆外径为 40mm, L/D 为 38.5) 中并通过排气口在真空状态下除去溶剂。该排气挤出机的操作条件为: 机筒温度设定为 180 °C, 第一个排气口的压力为 200Torr, 第二个排气口的压力为 50Torr, 螺杆转速为 200rpm。向挤出机中输送溶液以使聚合物的产率为 10kg/h。从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒。除去溶剂后该聚合物的残余溶剂含量为 2300ppm, 环氧当量为 520, R-值为 0.01。模塑制品中没有观察到起泡。至于模塑性能, 将聚合物在 200 °C 下压制以制得 2mm 厚的片材并目测该片材。

#### 实施例 1-41

将按实施例 1-40 完全相同的方法制得的环氧化嵌段共聚物的醋酸乙酯溶液(浓度: 30wt.%)输送到排气双螺杆两阶段挤出机(螺杆外径为 40mm, L/D 为 9, 该排气双螺杆挤出机具有这样的结构: 加热介质可以通过每根螺杆的内部, 且挤出机内部上部具有连续气相区。)中并通过排气口在真空状态下除去溶剂。该排气挤出机的操作条件为: 机筒温度设定为 160 °C, 排气压力为 100Torr, 螺杆转速为 200rpm。向挤出机中输送溶液以使聚合物的产率为 10kg/h。从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒。除去溶剂后, 该聚合物的残余溶剂含量为 420ppm, 环氧当量为 520。象实施例 1-40 中一样, 模塑制品 (压制片) 中没有观察到起泡。

#### 实施例 1-42

将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯 (SBS) 嵌段共聚物 (商品名: TR-2000, Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd.生产) 在安装有搅拌器和温度计的夹套式反应器中, 溶解于 3000 重量份环己烷中。将 0.4 重量份二-对-甲

苯基双(1-环戊二烯基)钛的环己烷溶液(浓度为1mmol/l)和0.08重量份正丁基锂溶液(浓度为5mmol/l)在0℃,氢气压力为2kg/cm<sup>2</sup>下混合,加入到上述聚合物的溶液中作为氢化催化剂。反应在氢气分压为2.5kg/cm<sup>2</sup>下进行30min。通过真空干燥将溶剂从所得的部分氢化的聚合物的溶液中除去,从而得到聚合物(丁二烯双键的氢化百分比为50%)。

将300重量份该部分氢化的嵌段共聚物溶解在1500重量份环己烷中。将180重量份含30%过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中,在40℃,搅拌的条件下进行环氧化反应3小时。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水(其用量与反应混合物的量相同)洗涤3次,从而得到部分氢化的环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯聚合物的溶液(浓度:26%)。将该聚合物的溶液输送到排气双螺杆挤出机(螺杆外径为40mm, L/D为9,该排气双螺杆挤出机具有这样的结构:加热介质可以通过每根螺杆的内部,且挤出机内部上部具有连续气相区。)中并通过排气口在真空状态下除去溶剂。该排气挤出机的操作条件为:机筒温度设定为170℃,排气压力为100Torr,螺杆转速为200rpm。向挤出机中输送溶液以使聚合物的产率为10kg/h。从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒。除去溶剂后,该聚合物的残余溶剂含量为380ppm,环氧当量为285,R-值为0.02。象实施例1-40中一样,模塑制品(压制片)中没有观察到起泡。

#### 实施例 1-43 至 1-45

将按实施例1-40完全相同的方法制得的环氧化嵌段共聚物的醋酸乙酯溶液(浓度:30wt.%)输送到排气双螺杆挤出机(螺杆外径为40mm, L/D为9,该排气双螺杆挤出机具有这样的结构:加热介质可以通过每根螺杆的内部,且挤出机内部上部具有连续气相区。)中,并通过排气口在真空状态下除去溶剂。该排气挤出机的操作条件为:机筒温度和排气压力如表1-9所述,螺杆转速为200rpm。连续向挤出机中输送溶液以使聚合物的产率为10kg/h。从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒。除去溶剂后每一种聚合物的性能集中在表1-9中给出。

#### 对比实施例 1-28

按实施例1-41相同的方法制得环氧化嵌段共聚物,只是进行环氧化反应所用的环氧化剂为145重量份35%过醋酸水溶液(过醋酸/醋酸/过氧化氢水溶液/硫酸/水),而不是含30%过醋酸的醋酸乙酯溶液。除去溶剂后每一种

聚合物的性能如表 1-9 所述。

表 1-9

	蒸发器操作条件			除去溶剂后聚合物的性能			
	聚合物的挤出速率 (kg/h)	机筒温度 (°C)	排气压力 (Torr)	聚合物残余溶剂含量 (ppm) <sup>★1</sup>	聚合物的环氧当量	R-值	模塑制品的起泡和状态 <sup>★2</sup>
实施例 1-43	25	160	50	300	520	0.01	没有起泡
实施例 1-44	40	160	100	1100	520	0.01	没有起泡
实施例 1-45	25	180	100	250	520	0.01	没有起泡
对比实施例 1-28	25	160	50	350	610	0.22	出现鱼眼, 凝胶和焦痕

★ 1: 将聚合物溶解在甲苯中用气相色谱测量的值。

★ 2: 200 °C 压制聚合物得到的压制片的外观是目测的。

5 实施例 1-46

将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯 (SBS) 嵌段共聚物 (商品名: TR-2000, Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd. 生产) 溶解在 1500 重量份醋酸乙酯中 (第一步)。将 169 重量份含 30 % 过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中, 在 40 °C, 搅拌的条件下进行环氧化反应 3 小时 (第二步)。

10 将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水洗涤, 从而得到环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯共聚物 (ESBS) 的醋酸乙酯溶液 (第三步)。该环氧化嵌段共聚物的醋酸乙酯溶液的浓度为 30wt.%。溶液酸值为 1.0mgKOH/g。

将上述溶液输送到排气双螺杆挤出机 (螺杆外径为 40mm, L/D 为 9, 该排气双螺杆挤出机具有这样的结构: 加热介质可以通过每根螺杆的内部, 且挤出机内部上部具有连续气相区。) 中, 并通过排气口在真空状态下除去溶剂。该排气挤出机的操作条件为: 机筒温度设定为 160 °C, 排气压力为 100Torr, 螺杆转速为 200rpm。连续向挤出机中输送溶液以使聚合物的产率为 10kg/h。

15

从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒。除去溶剂后, 该聚合物的残余溶剂含量为 420ppm, 凝胶含量不大于 0.2wt.%, 环氧当量为 520, R-

20

值为 0.01。模塑制品（压制片）中没有观察到起泡。至于模塑性能，将聚合物在 200 °C 下压制以制得 2mm 厚的片材并目测该片材。结果如表 1-10 所示。

#### 实施例 1-47

5 将按实施例 1-46 完全相同的方法制得的环氧化嵌段共聚物的醋酸乙酯溶液（浓度：30wt.%）输送到排气双螺杆两阶段挤出机（螺杆外径为 40mm，L/D 为 38.5）中，并通过排气口在真空状态下除去溶剂。该排气挤出机的操作条件为：机筒温度设定为 160 °C，第一排气口和第二排气口的压力均为 100Torr，螺杆转速为 200rpm。连续向挤出机中输送溶液以使聚合物的产率为 10kg/h。

10 从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒。除去溶剂后，该聚合物的残余溶剂含量为 2300ppm，凝胶含量不大于 0.2wt.%，环氧当量为 520，R-值为 0.01。模塑制品（压制片）中没有观察到起泡。结果如表 1-10 所示。

#### 实施例 1-48

15 将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物（商品名：TR-2000，Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd.生产）在安装有搅拌器和温度计的夹套式反应器中，溶解于 3000 重量份环己烷中。将 40g 二-对-甲苯基双（1-环戊二烯基）钛的环己烷溶液（浓度为 1mmol/l）和 8g 正丁基锂溶液（浓度为 5mmol/l）在 0 °C，氢气压力为 2kg/cm<sup>2</sup> 下混合，加入到上述聚合物的溶液中作为氢化催化剂。反应在氢气分压为 2.5kg/cm<sup>2</sup> 下进行 30min。通过真空干燥  
20 将溶剂从所得的部分氢化的聚合物的溶液中除去，从而得到聚合物（丁二烯双键的氢化百分比为 30 %）。将 300 重量份该部分氢化的嵌段共聚物溶解在 1500 重量份环己烷中（第一步）。将 300 重量份含 30 % 过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中，在 40 °C，搅拌的条件下进行环氧化反应 3 小时（第二步）。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水洗涤，从而得到部分  
25 氢化的环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯共聚物（ESEBS）的溶液（第三步）。该嵌段共聚物溶液的浓度为 22wt.%，酸值为 1.3mgKOH/g。

将该聚合物的溶液输送到与实施例 1-47 中完全相同的排气双螺杆两阶段挤出机中，在与实施例 1-47 中的完全相同的条件下，在真空状态下除去溶剂（第四步）。从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒。

30 除去溶剂后，该聚合物的残余溶剂含量为 1500ppm，凝胶含量不大于 0.2wt.%，环氧当量为 285，R-值为 0.02。结果如表 1-10 所示。



实施例 1-49 至 1-51

将聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物 (SBS) (商品名: TR-2000, Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd.生产) 溶解在醋酸乙酯中 (第一步)。用过醋酸作为环氧化剂进行环氧化反应 (第二步)。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水洗涤, 从而得到环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯共聚物 (ESBS) 的醋酸乙酯溶液 (其性能如表 1-10 所示) (第三步)。

将该溶液输送到排气双螺杆挤出机 (螺杆外径为 40mm, L/D 为 9, 该排气双螺杆挤出机具有这样的结构: 加热介质可以通过每根螺杆的内部, 且挤出机内部上部具有连续气相区。) 中, 并在真空状态下除去溶剂, 操作条件如表 1-10 所示。结果如表 1-10 所示。

对比实施例 1-29

采用与实施例 1-46 相同的方法得到嵌段共聚物, 只是在第三步初始反应混合物不用水洗涤。所得聚合物的残余溶剂含量为 620ppm, 凝胶含量为 5.2wt.%, 环氧当量为 620。结果如表 1-10 所示。

对比实施例 1-30

采用与实施例 1-48 相同的方法得到嵌段聚合物, 只是在第三步初始反应混合物不用水洗涤。所得树脂的残余溶剂含量为 1700ppm, 凝胶含量为 5.3wt.%, 环氧当量为 340。结果如表 1-10 所示。

表 1-10

	树脂类型	溶液性能		蒸发器操作条件		环氧化嵌段共聚物性能				
		酸值	浓度 (wt.%)	温度 (°C)	压力 (Torr)	残余溶剂含量 (ppm)	R-值	凝胶含量 (wt.%)	环氧当量	模塑制品表面状态
实施例 1-46	ESBS	1.0	30	160	100	420	0.01	< 0.2	520	没有起泡
实施例 1-47	ESBS	1.0	30	160	100	2300	0.01	< 0.2	520	没有起泡
实施例 1-48	ESEBS	1.3	22	160	100	1500	0.02	< 0.2	285	没有起泡
实施例 1-49	ESBS	1.0	30	160	50	300	0.01	< 0.2	520	没有起泡

实施例 1-50	ESBS	1.0	35	160	100	720	0.01	< 0.2	520	没有起泡
实施例 1-51	ESBS	1.0	35	180	100	350	0.01	< 0.2	520	没有起泡
对比实施例 1-29	ESBS	5.5	30	160	100	620	0.15	5.2	540	有鱼眼
对比实施例 1-30	ESEBS	5.3	20	160	100	1700	0.20	5.3	340	有鱼眼

实施例 1-52 至 1-56 和对比实施例 1-31 和 1-32

将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物 (SBS) (商品名: TR-2000, Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. 生产) 溶解在 1500 重量份醋酸乙酯中。将 169 重量份含 30% 过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中, 在 40 °C, 搅拌的条件下进行环氧化反应 3 小时。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水洗涤, 从而得到环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯聚合物 (环氧化 SBS 共聚物) 的醋酸乙酯溶液。该聚合物的醋酸乙酯溶液的浓度为 30wt.%。将表 1-11 中所列的每一种稳定剂 (其与最终得到的聚合物的比率如表 1-11 所示) 加入到溶液中, 并充分搅拌。

将所得有机溶液输送到排气双螺杆挤出机 (螺杆外径为 40mm, L/D 为 9, 该排气双螺杆挤出机具有这样的结构: 加热介质可以通过每根螺杆的内部, 且挤出机内部上部具有连续气相区。) 中并通过排气口在真空状态下除去溶剂。该排气挤出机的操作条件为: 机筒温度设定为 160 °C, 排气压力为 100Torr, 螺杆转速为 200rpm。连续向挤出机中输送溶液以使聚合物的产率为 10kg/h。从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒。表 1-11 给出了除去溶剂后, 该聚合物的残余溶剂含量, 凝胶含量, R-值和色彩变化。测量方法如下所述。

测量方法:

- (1) 残余溶剂含量: 将聚合物溶解在甲苯中用气相色谱测量的。
- (2) 加热后凝胶含量: 以 180 °C 炉中静置 30min 后粒料中含有的 THF 不溶物的重量百分比表示。
- (3) 黄度指数: 是指 YI 的差值 ( $\Delta YI$ ), 表示将所制得的 3mm 厚压片静置在 180 °C 的炉中 30min 前后的 YI 的差。

表 1-11

	酚稳定剂		磷稳定剂		残余溶 剂含量 (ppm)	R-值	加热后凝 胶含量 (wt.%)	$\Delta$ YI
	类 型	添加量	类型	添加量				
实施例 1-52	A	0.5	-	-	480	0.01	< 0.2	0.9
实施例 1-53	A	0.5	X	0.2	470	0.01	< 0.2	0.8
实施例 1-54	B	1	-	-	480	0.01	< 0.2	0.8
实施例 1-55	-	-	X	1.0	480	0.02	< 0.2	1.0
实施例 1-56	C	0.2	Y	0.3	500	0.01	< 0.2	0.8
对比实施例 1-31	-	-	-	-	490	0.01	5.49	5.1
对比实施例 1-32	A	0.001	-	-	500	0.01	5.45	4.8

A: Ciba-Geigy 生产的 Irganox 1010: 四(甲撑-3-(3', 5'-二叔丁基-4'-羟苯基)丙酸酯)甲烷

B: Ciba-Geigy 生产的 Irganox 1330: 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)苯

C: 2,6-二-叔丁基-4-甲基酚

X: 三壬基苯基亚磷酸酯

Y: 三(2,5-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯

实施例 1-57, 1-58 和对比实施例 1-33, 1-34

10 将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物 (SBS; 商品名: TR-2000, Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. 生产) 在安装有搅拌器和温度计的夹套式反应器中, 溶解于 3000 重量份环己烷中。将 40g 二-对-甲苯基双(1-环戊二烯基)钛的环己烷溶液(浓度为 1mmol/l)和 8g 正丁基锂溶液(浓度为 5mmol/l)在 0℃, 氢气压力为 2kg/cm<sup>2</sup> 下混合, 加入到上述聚合物的溶  
15 液中作为氢化催化剂。反应在氢气分压为 2.5kg/cm<sup>2</sup> 下进行 30min。通过真空干燥将溶剂从所得的部分氢化的聚合物的溶液中除去, 从而得到聚合物(丁二烯双键的氢化百分比为 50%)。

将 300 重量份该部分氢化的嵌段共聚物溶解在 1500 重量份环己烷中。将 180 重量份的含 30 % 过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中，在 40 °C，搅拌的条件下进行环氧化反应 3 小时。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水（其用量与反应混合物的量相同）洗涤 3 次，从而得到部分氢化的环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯共聚物的溶液（浓度：30wt.%）。

将该有机溶液输送到排气双螺杆挤出机（螺杆外径为 40mm，L/D 为 9，该排气双螺杆挤出机具有这样的结构：加热介质可以通过每根螺杆的内部，且挤出机内部上部具有连续气相区）中，并通过排气口在真空状态下除去溶剂。该排气挤出机的操作条件为：机筒温度设定为 160 °C，排气压力为 100Torr，螺杆转速为 200rpm。调节有机溶液进料速度以使聚合物的产率为 10kg/h。从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒。表 1-12 给出了除去溶剂后，该聚合物的残余溶剂含量，凝胶含量，R-值和色彩变化。

表 1-12

环氧化部分氢化 SBS 共聚物性能

	酚稳定剂		磷稳定剂		残余溶剂含量 (ppm)	R-值	加热后凝胶含量 (wt.%)	Δ YI
	类型	添加量	类型	添加量				
实施例 1-57	A	0.5	-	-	550	0.02	< 0.2	0.9
实施例 1-58	A	0.5	X	0.2	520	0.03	< 0.2	1.0
对比实施例 1-33	-	-	-	-	600	0.02	3.20	3.3
对比实施例 1-34	A	0.001	-	-	490	0.02	3.00	3.2

15 A: Ciba-Geigy 生产的 Irganox 1010：四（甲撑-3-（3', 5'-二叔丁基-4'-羟苯基）丙酸酯）甲烷

X: 三壬基苯基亚磷酸酯

实施例 1-59

20 将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物（SBS；Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. 生产的 TR-2000；苯乙烯与丁二烯的重量比：40/60）溶解在 1500 重量份醋酸乙酯中。将 169 重量份含 30 % 过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中，在 40 °C，搅拌的条件下进行环氧化反应 3 小时。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水洗涤，从而得到环氧化

聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯聚合物 (ESBS) 的醋酸乙酯溶液。该溶液中聚合物的浓度为 20wt.% (以后称为“醋酸乙酯粘稠物”)。

5 将该醋酸乙酯粘稠物以 60 ~ 80 kg/h (ESBS: 18.0 ~ 22.5kg/h) 的速度用齿轮泵输送到加热面积为 7.80m<sup>2</sup> 的壳管式热交换器 (以后称为“壳管”) 中。加热介质加入壳管的温度为 160 °C, 壳管系统的内压为 460Torr。结果, 环氧树脂段共聚物中挥发性组份的含量被浓缩到 20wt.%(环氧树脂段共聚物的浓度: 80wt.%)。

10 将该浓缩物以 20 ~ 25kg/h (ESBS: 18.0 ~ 22.5kg/h) 的速度加入排气双螺杆捏合蒸发器 (加热面积: 1m<sup>2</sup>, L/D: 9) 中。加热介质加入双螺杆捏合蒸发器的温度为 150 ~ 160 °C, 双螺杆捏合蒸发器系统的内压为 200Torr。图 1 给出了流程图。

15 结果, 环氧树脂段共聚物中挥发性组份的含量减少到 0.04wt.%(环氧树脂段共聚物的浓度: 99.6wt.%)。表 1-13 列出了操作条件, 环氧树脂段共聚物中残余有机溶剂的含量等。表中, 第一阶段浓缩是指用壳管浓缩, 第二阶段浓缩是指用双螺杆捏合蒸发器浓缩。测定所得环氧树脂段共聚物中的凝胶含量, 其结果也在表 1-13 中给出。

表 1-13

	温度 (°C)	压力 (Torr)	残余溶剂含量 (wt.%)	凝胶含量 (wt.%)	R-值
实施例 1-59					
第一阶段浓缩	160	460	20.00	-	-
第二阶段浓缩	160	200	0.44	0.20	0.02

### 第二种实施方案

#### 20 实施例 2-1

25 将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯 (SBS) 嵌段共聚物 (商品名: TR-2000, Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd.生产) 完全溶解在 1500 重量份醋酸乙酯中。将 169 重量份含 30 % 过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中, 在 40 °C, 搅拌的条件下进行环氧化反应 3 小时。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水 (其用量与反应混合物的量相同) 洗涤 3 次, 从而得到环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯聚合物 (ESBS) 的醋酸乙酯溶

液。对该聚合物的溶液进行汽提，其中从汽提塔的底部吹入含有 100ppm 表面活性剂的水蒸汽，水温保持在 90℃。所得直径为 3 ~ 6mm 的聚合物粉末通过过滤回收。将粉末输送到压榨机中进行脱水并用干燥器干燥。该聚合物以及下述实施例中的聚合物的酸值，环氧当量，熔体粘度，分子量分布等集中在表 2-1 中给出。

#### 实施例 2-2

采用与实施例 2-1 相同的方法得到 ESBS，只是在环氧化反应结束后，将反应混合物用 0.1N 的碳酸氢钠水溶液而不是纯水洗涤。表 2-1 给出了所得环氧化嵌段共聚物的 R-值，熔体粘度等。

#### 10 实施例 2-3

采用与实施例 2-1 相同的方法得到 ESBS，只是在环氧化反应过程中，含 30% 过醋酸的醋酸乙酯溶液的用量改变为 422.5 重量份。

#### 实施例 2-4

15 将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物（商品名：TR-2000，Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd.生产）在安装有搅拌器和温度计的夹套式反应器中，完全溶解于 3000 重量份环己烷中。将 40ml 二-对-甲苯基双（1-环戊二烯基）钛的环己烷溶液（浓度为 1mmol/l）和 8ml 正丁基锂溶液（浓度为 5mmol/l）在 0℃，氢气压力为 2kg/cm<sup>2</sup> 下混合，加入到上述聚合物的溶液中作为氢化催化剂。反应在氢气分压为 2.5kg/cm<sup>2</sup> 下进行 30min。

20 通过真空干燥将溶剂从所得的部分氢化的聚合物的溶液中除去，从而得到聚合物（丁二烯双键的氢化百分比为 30%）。

将 300 重量份部分氢化的嵌段共聚物溶解在 1500 重量份环己烷中。将 300 重量份的含 30% 过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中，在 40℃，搅拌的条件下进行环氧化反应 3 小时。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水（其用量与反应混合物的量相同）洗涤 3 次，从而得到环氧化部  
25 分氢化的聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯共聚物（ESEBS）的溶液。采用与实施例 2-1 完全相同的方法从该溶液中除去溶剂和回收树脂。

#### 实施例 2-5

30 将 300 重量份聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯（SIS）嵌段共聚物（商品名：Cariflex TR1111,Shell Chemical Co.,Ltd.生产）溶解在 1500 重量份环己烷中。将 222 重量份的含 30% 过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液

中，在 40 °C 搅拌的条件下进行环氧化反应 3 小时。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水（其用量与反应混合物的量相同）洗涤 3 次，从而得到部分氢化的环氧化聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯聚合物（ESIS）溶液。采用与实施例 2-1 完全相同的方法从该溶液中除去溶剂和回收树脂。表 2-1 注 1：

5 环氧当量是指 1600/环氧乙烷氧浓度（%）。

环氧乙烷氧浓度是通过用溴化氢的醋酸溶液滴定，测量嵌段共聚物中环氧基团的环氧乙烷氧的重量百分比而定的。注 2：指环氧化嵌段共聚物中所含的氯仿不溶物（用 3 μ m 过滤器分离）的重量百分比。注 3：指用流量计（型模：直径 1mm × 10mm，载荷：100kgf）在 190 °C 测得的值。注 4：

10 指用 GPC 测得的值。注 5：指在 140 °C 烘箱静置 20min 后环氧化嵌段共聚物中所含的氯仿不溶物的重量百分比。

表 2-1

	A	B	C	D	E	F	G
实施例 2-1	用水洗涤	1.4	470	< 0.05	4850	1.15	< 0.05
实施例 2-2	中和	0.8	470	< 0.05	4820	1.15	< 0.05
实施例 2-3	用水洗涤	1.0	230	< 0.05	18900	1.17	< 0.05
实施例 2-4	用水洗涤	1.3	295	< 0.05	2050	1.21	< 0.05
实施例 2-5	用水洗涤	1.3	360	< 0.05	12300	1.20	< 0.05

A：除酸方法。

B：酸值[mgKOH/g]。

15 C：环氧当量[1600/环氧乙烷氧浓度（%）]。环氧乙烷氧浓度是通过用溴化氢的醋酸乙酯溶液滴定，测量嵌段共聚物中环氧基团的环氧乙烷氧的重量百分比而定的。

D：凝胶含量[wt.%]

20 指环氧化嵌段共聚物中所含的氯仿不溶物（用 3 μ m 过滤器分离）的重量百分比。

E：熔体粘度[P]

指用流量计（型模：直径 1mm × 10mm，载荷：100kgf）在 190 °C 测得的值。

F：分子量分布[Mw/Mn]

25 指用 GPC 测得的值。

G 加热后凝胶含量[wt.%]

指 140 °C 烘箱静置 20min 后环氧化嵌段共聚物中所含的氯仿不溶物的重量百分比。

对比实施例 2-1

5 采用与实施例 2-1 相同的方法得到聚合物，只是不用水洗涤起始环氧化反应混合物。所得聚合物的酸值为 15.2mgKOH/g。聚合物的环氧当量为 502，因此环氧基团多少有些损失。该实施例以及下述对比实施例的测试结果集中在表 2-2 中给出。表 2-2 的详细测试说明与表 1-1 的注解一样。作为对比，表 1-2 中也给出了上述实施例 1-1,1-3 和 1-4 的测试结果。

10 对比实施例 2-2

采用与实施例 2-1 相同的方法得到聚合物，只是环氧化反应结束后不用水洗涤，溶剂去除采用的是溶剂直接去除法（0.1Torr，50 °C，2hr）而不是汽提法。所得聚合物的酸值为 40.3mgKOH/g。聚合物的环氧当量为 510，因此环氧基团多少有些损失。

15 对比实施例 2-3

采用与实施例 2-1 相同的方法得到聚合物，只是初始环氧化反应混合物用水洗涤得不完全，以有意保留一些酸，而且，溶剂去除采用的是溶剂直接去除法（0.1Torr，50 °C，2hr）而不是汽提法。所得聚合物的酸值为 21.5mgKOH/g。聚合物的环氧当量为 492，因此环氧基团多少有些损失。

20 对比实施例 2-4

采用与实施例 2-3 相同的方法得到聚合物，只是环氧化反应后不用水洗涤，而且，溶剂去除采用的是溶剂直接去除法（0.1Torr，50 °C，2hr）而不是汽提法。所得聚合物的酸值为 82.4mgKOH/g。聚合物的环氧当量为 270，因此环氧基团多少有些损失。

25 对比实施例 2-5

采用与实施例 2-4 相同的方法得到聚合物，只是初始环氧化反应混合物不用水洗涤。所得聚合物的酸值为 15.1mgKOH/g。聚合物的环氧当量为 330，因此环氧基团的损失多少是有些显著的。对比实施例 2-1 至 2-5 中所得聚合物的熔体粘度和分子量分布无一例外地都比实施例 2-1 的要高。尤其是，已经发现受热聚合物的凝胶含量明显受酸值的影响。凝胶的形成是不利的，因为凝胶会严重损害加工性能。

30



表 2-2

	B	C	D	E	F	G
对比实施例 2-1	15.2	502	0.12	6500	1.34	5.50
对比实施例 2-2	40.3	510	0.15	7100	1.36	7.30
对比实施例 2-3	21.5	492	0.08	5500	1.28	6.05
对比实施例 2-4	82.4	270	0.35	无法测量	1.35	80.8
对比实施例 2-5	15.1	330	0.25	2200	1.34	4.90

B 至 G 的含义与表 2-1 的相同。

### 第三种实施方案

#### 5 实施例 3-1 至 3-7 和对比实施例 3-1 和 3-2

将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯 (SBS) 嵌段共聚物 (商品名: TR-2000, Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd.生产) 溶解在 1500 重量份醋酸乙酯中。将 169 重量份含 30 % 过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中, 在 40 °C, 搅拌的条件下进行环氧化反应 3 小时。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水洗涤, 从而得到环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯共聚物 (共聚物 X) 的醋酸乙酯溶液。该醋酸乙酯溶液的聚合物浓度为 20wt.%。将表 3-1 中所列的每一种稳定剂加入到溶液中并充分搅拌。对该聚合物的溶液进行汽提, 其中汽提塔内的水中加有 Asahi Denka Kogyo K.K. 生产的 “Pluronic F-108” 非离子表面活性剂 100ppm, 水温保持在 95 °C。聚  
10 合物以粉末的形式稳定地分散, 既没有观察到聚合物的相互粘结也没有观察到聚合物粘结到塔壁和搅拌叶片上。

将所得聚合物分散在水中的淤浆加入到旋转筛中, 从而得到含水量为 40wt.% 的含水粉末。将该粉末加入到双螺杆挤出机型的挤压脱水干燥器 (该干燥器具有狭缝间距为 0.1mm 的两个狭缝, 及两个排气口) 中以同时完成水的去除和干燥。挤出干燥过程中, 机筒温度设定为 180 °C, 螺杆转速为 200rpm, 第一个排气口的压力为大气压, 第二个排气口的压力为 200Torr。从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒。

用下述方法测定加热后的凝胶含量及  $\Delta YI$  (表示通过加热所带来的着色程度), 所得结果如表 3-1 所示。

#### 25 实施例 3-8 至 3-10 和对比实施例 3-3 和 3-4

将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物 (商品名: TR-2000, Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd.生产)在安装有搅拌器和温度计的夹套式反应器中,溶解于 3000 重量份环己烷中。将 40ml 二-对-甲苯基双(1-环戊二烯基)钛的环己烷溶液(浓度为 1mmol/l)和 8ml 正丁基锂溶液(浓度为 5mmol/l)在 0℃,氢气压力为 2kg/cm<sup>2</sup>下混合,加入到上述聚合物的溶液中作为氢化催化剂。反应在氢气分压为 2.5kg/cm<sup>2</sup>下进行 30min。通过真空干燥将溶剂从所得的部分氢化的聚合物的溶液中除去,从而得到聚合物(丁二烯双键的氢化百分比为 50%)。将 300 重量份该部分氢化的嵌段共聚物溶解在 1500 重量份环己烷中。将 180 重量份含 30%过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中,在 40℃,搅拌的条件下进行环氧化反应 3 小时。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水(其用量与反应混合物的量相同)洗涤 3 次,从而得到部分氢化的环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯共聚物(共聚物 Y)的溶液。对该聚合物的溶液进行汽提,其中汽提塔内的水中加有 Kao Corp.生产的“Emulgen PP-290”非离子表面活性剂 100ppm,水温保持在 95℃。聚合物以粉末的形式稳定地分散,既没有观察到聚合物的相互粘结也没有观察到聚合物粘结到塔壁和搅拌叶片上。

将所得分散在水中的聚合物的淤浆加入到旋转筛中,从而得到含水量为 40wt.%的含水粉末。将该粉末加入到双螺杆挤出机型的挤压脱水干燥器(该干燥器具有狭缝间距为 0.1mm 的两个狭缝,及两个排气口)中以同时完成水的去除和干燥。挤出干燥过程中,机筒温度设定为 180℃,螺杆转速为 200rpm,第一个排气口的压力为大气压,第二个排气口的压力为 200Torr。从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒。干燥聚合物的残余水含量为 200ppm。

用测量聚合物 X 的相同的方法测量所得粒料的凝胶含量和  $\Delta YI$ , 所得结果如表 3-1 所示。

表 3-1 中,至于酚稳定剂的类型,数 1, 2 和 3 分别表示四(甲撑-3-(3', 5'-二-叔丁基-4'-羟苯基)丙酸酯)甲烷, 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)苯和 2,6-二-叔丁基-4-甲基酚。至于磷稳定剂的类型,数 1 和 2 分别表示三壬基苯基亚磷酸酯和三(2,5-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯。

所加酚稳定剂或磷稳定剂的量以每 100 重量份聚合物表示。

加热后的凝胶含量是在指 180℃的炉中静置 30min 后粒料中含有的 THF

不溶物的重量百分比。

$\Delta$  YI 是指用色差仪测定的 YI 的差值，表示将所制得的 3mm 厚压片静置在 180 °C 的炉中 30min 前后的 YI 的差值。

表 3-1

实施例	环氧化嵌段共聚物	酚稳定剂		磷稳定剂		加热后凝胶含量(%)	$\Delta$ YI
		类型	量	类型	量		
实施例 3 - 1	X	1	0.5	-	-	0.02	0.8
实施例 3 - 2	X	1	0.5	1	0.2	0.07	0.9
实施例 3 - 3	X	2	1	-	-	0.01	0.7
实施例 3 - 4	X	-	-	1	1.0	0.12	1.0
实施例 3 - 5	X	3	0.2	2	0.3	0.03	0.7
对比实施例 3 - 1	X	-	-	-	-	5.50	5.0
对比实施例 3 - 2	X	1	0.001	-	-	5.45	4.9
实施例 3 - 6	X	1	6.0	-	-	0.02	0.7
实施例 3 - 7	X	1	0.5	1	6.0	0.50	0.7
实施例 3 - 8	Y	1	0.5	-	-	0.03	0.9
实施例 3 - 9	Y	1	0.5	1	0.2	0.06	1.0
对比实施例 3 - 3	Y	-	-	-	-	3.20	3.3
对比实施例 3 - 4	Y	1	0.001	-	-	3.00	3.2
实施例 3 - 10	Y	-	-	1	6.0	0.10	0.7

5

#### 第四种实施方案

以下，措辞“份”和“%”都是以重量为基准的。

每一种所得到的环氧化嵌段共聚物组合物的粘结程度及浊度用下述方法测量。表 4-1 给出了测试结果。

10

#### (1) 粘结程度:

将样品粒料装入直径为 5cm 的塑料筒中。该样品的顶部压有 2kg 的重量并在 40 °C 静置 48hr。取出样品并测量粒料的粘结情况。结果中，“○”表示没有粘结，“△”表示有轻度粘结，“×”表示有明显粘结。

(2) 浊度:

将样品粒料压塑成 2mm 厚的片材, 根据日本工业标准 K-7105 测量其浊度。

实施例 4-1 至 4-10 和对比实施例 4-1 至 4-5

5 将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯 (SBS) 嵌段共聚物 (商品名: TR-2000, Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. 生产) 和 1500 重量份乙酸乙酯装入安装有搅拌器和温度计的 5L 夹套式反应器中, SBS 溶解于醋酸乙酯中。将反应器内部温度升到 40 °C, 在维持此温度的同时, 将 169 重量份含 30% 过醋酸的醋酸乙酯溶液在搅拌的条件下用 3 小时时间连续滴加到共聚物  
10 溶液中, 从而进行环氧化反应。

环氧化反应结束后, 将内部温度降低到室温并用纯水洗涤反应混合物, 从而得到环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯聚合物的醋酸乙酯溶液。对该聚合物的溶液进行汽提以除去醋酸乙酯。然后, 将所得分散在水中的聚合物淤浆用旋转筛脱水并输送到排气双螺杆挤出机中。聚合物通过模头以丝线形  
15 式熔融挤出。将丝线切粒。

根据所得粒料 (尺寸: 直径大约 2mm, 长度大约 3mm 的柱形, 以下所用相同) 的表面用防粘剂覆盖的方法, 表 4-1 所列的每一种防粘剂均直接被沉积到粒料的表面, 其用量如表 4-1 所示 (每 100 重量份粒料), 从而得到环氧化嵌段共聚物组合物。

20

表 4-1

	防粘剂		粘结程度	浊度 (%)
	类型	用量 (%)		
实施例 4-1	氧化硅	0.1	○	4.2
实施例 4-2	硅油	0.1	○	4.3
实施例 4-3	硬脂酸钙	0.1	○	4.3
实施例 4-4	单硬脂酸甘油酯	0.05	○	4.2
实施例 4-5	单硬脂酸甘油酯	0.01	△	4.1
实施例 4-6	硬脂酸钙	0.05	○	4.4
	单硬脂酸甘油酯	0.05		
实施例 4-7	亚乙基双硬脂酰胺	0.1	○	4.2

实施例 4-8	聚氧乙烯/聚氧丙烯 嵌段聚合物	0.05	○	4.2
实施例 4-9	单硬脂酸山梨醇酯	0.2	○	4.4
实施例 4-10	氧化硅	0.3	○	4.5
	硬脂酸钠	0.1		
对比实施例 4-1	无	-	×	4.0
对比实施例 4-2	氧化硅	0.0001	×	4.0
对比实施例 4-3	氧化硅	6.0	○	20
对比实施例 4-4	氧化钙	0.1	×	4.5
对比实施例 4-5	氧化镁	0.1	×	4.5

实施例 4-11 至 4-16 和对比实施例 4-6 至 4-9

将 300g 聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯 (SBS) 嵌段共聚物 (商品名: TR-2000, Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd. 生产) 和 3000g 环己烷装入安装有搅拌器和温度计的 10L 夹套式反应器中, SBS 溶解于环己烷中。将 40ml 二-  
5 对-甲苯基双 (1-环戊二烯基) 钛的环己烷溶液 (浓度为 1mmol/l) 和 8ml 正丁基锂溶液 (浓度为 5mmol/l) 在 0℃, 氢气压力为 2kg/cm<sup>2</sup> 下混合, 加入到上述聚合物的溶液中作为氢化催化剂。反应在氢气分压为 2.5kg/cm<sup>2</sup> 下进行 30min。通过真空干燥将溶剂从所得的部分氢化的聚合物的溶液中除去, 从而得到聚合物, 丁二烯双键的氢化百分比为 50%。

10 将 300 重量份该部分氢化的嵌段共聚物溶解在 1500 重量份环己烷中。将反应器内部温度升到 40℃, 在维持此温度的同时, 将 180 重量份含 30% 过醋酸的醋酸乙酯溶液在搅拌的条件下用 3 小时时间连续滴加到共聚物溶液中, 进行环氧化反应。将所得反应混合物降到室温并用纯水 (其用量与反应混合物的量相同) 洗涤 3 次, 从而得到部分氢化的环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯  
15 -聚苯乙烯聚合物溶液。

对该聚合物的溶液进行汽提, 其中汽提塔内的水中加有 Kao Corp. 生产的 “Emulgen PP-290” 非离子表面活性剂 100ppm, 水温保持在 95℃。聚合物以粉末的形式稳定地分散, 既没有观察到聚合物的相互粘结也没有观察到  
20 聚合物粘结到塔壁和搅拌叶片上。通过该汽提操作溶剂被除去, 将所得分散在水中聚合物的淤浆输送到旋转筛中进行脱水, 然后, 将聚合物输送到排气双螺杆挤出机中。聚合物被熔融捏合并通过模头以丝线形式挤出。将丝线切

粒。

根据所得粒料表面防粘剂沉积的方法，将表 4-2 所列的每一种防粘剂直接沉积到粒料的表面，其用量如表 4-2 所示（每 100 重量份粒料），从而得到环氧化嵌段共聚物组合物。

5

表 4-2

	防粘剂		粘结程度	浊度 (%)
	类型	用量 (%)		
实施例 4-11	氧化硅	0.2	○	4.5
实施例 4-12	硅油	0.5	○	4.3
实施例 4-13	硬脂酸钙	0.1	○	3.9
实施例 4-14	单硬脂酸甘油酯	0.1	△	4.2
实施例 4-15	亚乙基双硬脂酰胺	0.4	○	4.2
实施例 4-16	硬脂酸钠	0.1	○	4.8
	单硬脂酸甘油酯	0.1		
对比实施例 4-6	无	-	×	3.5
对比实施例 4-7	亚乙基双硬脂酰胺	7	○	12.0
对比实施例 4-8	氧化钙	0.1	×	4.5
对比实施例 4-9	氧化钙	0.1	×	4.3

### 第五种实施方案

#### 实施例 5-1

- 10 将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯（SBS）嵌段共聚物（商品名：TR-2000，Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd.生产）溶解在 1500 重量份醋酸乙酯中。将 169 重量份含 30% 过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中，在 40℃，搅拌的条件下进行环氧化反应 3 小时。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水洗涤，从而得到环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯
- 15 聚合物（ESBS）的醋酸乙酯溶液。该醋酸乙酯溶液的聚合物浓度为 30wt.%。

将此上述溶液输送到排气双螺杆两阶段挤出机（螺杆外径为 40mm，L/D 为 38.5）中并通过排气口在真空状态下除去溶剂。该排气挤出机的操作条件为：机筒温度设定为 160℃，第一个排气口的压力为 200Torr，第二个排气口的压力为 50Torr，螺杆转速为 200rpm。连续向挤出机中输送溶液以使聚合物的产率为 10kg/h。从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒。除去溶剂后，该聚合物的残余溶剂含量为 2300ppm，环氧当量为 520。模塑制品中没有观察到起泡。至于模塑性能，将聚合物在 200℃下压制以制得 2mm 厚的片材并目测该片材。

#### 实施例 5-2

10 将按实施例 5-1 完全相同的方法制得的环氧化嵌段共聚物的醋酸乙酯溶液（浓度：30wt.%）输送到排气双螺杆挤出机（螺杆外径为 40mm，L/D 为 9，该排气双螺杆挤出机具有这样的结构：加热介质可以通过每根螺杆的内部，且挤出机内部上部具有连续气相区。）中并通过排气口在真空状态下除去溶剂。该排气挤出机的操作条件为：机筒温度设定为 160℃，排气压力为 15 100Torr，螺杆转速为 200rpm。连续向挤出机中输送溶液以使聚合物的产率为 10kg/h。从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒。除去溶剂后，该聚合物的残余溶剂含量为 420ppm，环氧当量为 520。象实施例 5-1 中一样，模塑制品（压制片）中没有观察到起泡。

#### 实施例 5-3

20 将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物（商品名：TR-2000，Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd.生产）在安装有搅拌器和温度计的夹套式反应器中，溶解于 3000 重量份环己烷中。将 0.4 重量份二-对-甲苯基双（1-环戊二烯基）钛的环己烷溶液（浓度为 1mmol/l）和 0.08 重量份正丁基锂溶液（浓度为 5mmol/l）在 0℃，氢气压力为 2kg/cm<sup>2</sup>下混合，加入到上述聚合物的溶液中作为氢化催化剂。反应在氢气分压为 2.5kg/cm<sup>2</sup>下进行 30min。通过真空干燥将溶剂从所得的部分氢化的聚合物的溶液中除去，从而得到聚合物（丁二烯双键的氢化百分比为 50%）。将 300 重量份该部分氢化的嵌段共聚物溶解在 1500 重量份环己烷中。将 180 重量份含 30% 过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中，在 40℃，搅拌的条件下进行环氧化反应 3 25 小时。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水（其用量与反应混合物的量相同）洗涤 3 次，从而得到部分氢化的环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙 30

烯共聚物的醋酸乙酯溶液（浓度：26wt.%）。将该聚合物的溶液输送到排气双螺杆挤出机（螺杆外径为40mm，L/D为9，该排气双螺杆挤出机具有这样的结构：加热介质可以通过每根螺杆的内部，且挤出机内部上部具有连续气相区。）中并通过排气口在真空状态下除去溶剂。该排气挤出机的操作条件为：机筒温度设定为170℃，排气压力为100Torr，螺杆转速为200rpm。连续向挤出机中输送溶液以使聚合物的产率为10kg/h。从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒。除去溶剂后，该聚合物的残余溶剂含量为380ppm，环氧当量为285。象实施例5-1中一样，模塑制品（压制片）中没有观察到起泡。

#### 10 对比实施例 5-1

对按实施例5-1完全相同的方法制得的环氧化嵌段共聚物的醋酸乙酯溶液（浓度：30wt.%）进行汽提以因此而除去溶剂。汽提水温为90℃，其中汽提塔内的水中加有100ppm Kao Corp.生产的“Emanon 3199”非离子表面活性剂（聚甘醇单硬脂酸酯，HLB值：19.1），蒸汽从汽提塔的底部吹入。然而，大部分聚合物粘结在塔内壁和搅拌叶片上，因而，环氧化嵌段共聚物没能得到回收。

#### 对比实施例 5-2

对按实施例5-1完全相同的方法制得的环氧化嵌段共聚物的醋酸乙酯溶液（浓度：30wt.%）进行汽提以因此而除去溶剂。汽提水温为95℃，其中汽提塔内的水中加有100ppm Asahi Denka Kogyo K.K.生产的“Pluronic F108”非离子表面活性剂。聚合物以粉末的形式稳定地分散，既没有观察到聚合物的相互粘结也没有观察到聚合物粘结到塔壁和搅拌叶片上。将所得分散在水中聚合物的淤浆加入到旋转筛中，从而得到含水量为40wt.%的含水粉末。将该粉末加入到双螺杆挤出机型的挤压脱水干燥器（该干燥器具有间距为0.05mm的一个狭缝），从而得到脱水聚合物。所得聚合物中水的含量为15wt.%。然后，将所得聚合物输送到排气双螺杆一阶段挤出机中。挤出干燥过程中，机筒温度设定为180℃，螺杆转速为200rpm，排气压力为200Torr。在此操作过程中，粉末没有捏合进挤出机中，因而大部分的产品没能得到蒸发处理。另外，没蒸发掉从而残余在聚合物中的水会引起聚合物起泡，因此得到性能差的产品。

实施例5-1至5-3和对比实施例5-1和5-2的对比表明，汽提法包括几个



步骤, 因此耗时而且遇到不仅降低聚合物回收率而且降低产品的脱水效率的问题, 而溶剂直接去除法减少了步骤因而容易操作。

实施例 5-4 至 5-6 和对比实施例 5-3 至 5-5

5 将按实施例 5-1 完全相同的方法制得的环氧化嵌段共聚物的醋酸乙酯溶液 (浓度: 30wt.%) 输送到排气双螺杆挤出机 (螺杆外径为 40mm, L/D 为 9, 该排气双螺杆挤出机具有这样的结构: 加热介质可以通过每根螺杆的内部, 且挤出机内部上部具有连续气相区。) 中并通过排气口在真空状态下除去溶剂。该排气挤出机的操作条件为: 机筒温度和排气压力如表 5-1 所述, 螺  
10 杆转速为 200rpm。向挤出机中输送溶液以使聚合物的产率为 10kg/h。从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒。除去溶剂后每一种聚合物的性能集中在表 5-1 中给出。

表 5-1

	蒸发器操作条件			除去溶剂后聚合物的性能		
	聚合物的挤出速率 (kg/h)	机筒温度 (°C)	排气压力 (Torr)	聚合物残余溶剂含量 (ppm) <sup>*1</sup>	聚合物的环氧当量	模塑制品的起 泡和状态 <sup>*2</sup>
实施例 5-4	25	160	50	300	520	没有起泡
实施例 5-5	40	160	100	1100	520	没有起泡
实施例 5-6	25	180	100	250	520	没有起泡
对比实施例 5-3	25	160	700	80000	520	严重起泡
对比实施例 5-4	25	310	100	50	520	凝胶含量太高, 无法模塑
对比实施例 5-5	25	70	100	250000	520	溶剂含量太高, 无法模塑

★ 1: 是将聚合物溶解在甲苯中用气相色谱测量的值。

★ 2: 200 °C 压制聚合物得到的压片的外观是目测的。

15 第六种实施方案

(样品制备方法)

将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物 (SBS; Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd.生产的 TR-2000; 苯乙烯与丁二烯的重量比:

40/60)完全溶解在1500重量份醋酸乙酯中。将169重量份含30%过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中,并搅拌,在40℃的条件下进行环氧化反应3小时。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水洗涤,从而得到环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯聚合物(ESBS)的醋酸乙酯溶液。该溶液中聚合物的浓度为20wt.%(以后称为“醋酸乙酯粘稠物”)。

#### 实施例 6-1

将该醋酸乙酯粘稠物以60~80kg/h(ESBS:18.0~22.5kg/h)的速度用齿轮泵输送到加热面积为7.80m<sup>2</sup>的壳管式热交换器(以后称为“壳管”)中。加热介质加入壳管的温度为160℃,壳管系统的内压为460Torr。结果,环氧化嵌段共聚物中挥发性组份的含量被浓缩到20wt.%(环氧化嵌段共聚物的浓度:80wt.%)。

将该浓缩物以20~25kg/h(ESBS:18.0~22.5kg/h)的速度加入排气双螺杆捏合蒸发器(加热面积:1m<sup>2</sup>,L/D:9)中。加热介质加入双螺杆捏合蒸发器的温度为150~160℃,双螺杆捏合蒸发器系统的内压为200Torr。图6-1给出了流程图。

结果,环氧化嵌段共聚物中挥发性组份的含量减少到0.04wt.%(环氧化嵌段共聚物的浓度:99.6wt.%)。表6-1给出了操作条件,环氧化嵌段共聚物中残余有机溶剂的含量等。表中,第一阶段浓缩是指用壳管浓缩,第二阶段浓缩是指用双螺杆捏合蒸发器浓缩。测定所得环氧化嵌段共聚物中的凝胶含量,其结果也在表6-1中给出。

#### 对比实施例 6-1

将醋酸乙酯粘稠物以60~80kg/h(ESBS:18.0~22.5kg/h)的速度用齿轮泵输送到加热面积为7.80m<sup>2</sup>的壳管式热交换器中。加热介质加入壳管的温度为160℃,壳管系统的内压为460Torr。结果,环氧化嵌段共聚物中挥发性组份的含量被浓缩到20wt.%(环氧化嵌段共聚物的浓度:80wt.%)。

将加热介质加入温度设定在180℃,内压设定在460Torr进一步浓缩。环氧化嵌段共聚物中挥发性组份的含量减少到15wt.%(环氧化嵌段共聚物的浓度为85wt.%)。然而,管中发生凝胶,从而引起粘附,堵塞和沟流,这使得无法进一步浓缩。表6-1给出了操作条件,环氧化嵌段共聚物中残余有机溶剂的含量等。表中,第一阶段浓缩是指用壳管的初步浓缩,第二阶段浓缩是指在改变的条件下的浓缩。

表 6-1

	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	压力 ( Torr )	残余溶剂含量 ( wt.% )	凝胶含量 ( wt.% )	备注
实施例 6-1					
第一阶段浓缩	160	460	20.00	-0.20	
第二阶段浓缩	160	200	0.44		
对比实施例 6-1					沟流
第一阶段浓缩	160	460	20.00	0.20	
第二阶段浓缩	180	460	15.00	5.00	

## 第七种实施方案

(测量方法)

(1) 残余溶剂含量: 将聚合物溶解在甲苯中用气相色谱测定的。

- 5 (2) 加热后凝胶含量: 以  $180^{\circ}\text{C}$  炉中静置 30min 后粒料中含有的 THF 不溶物的重量百分比表示。

(3) 黄度指数: 是指 YI 的差值 ( $\Delta \text{YI}$ ), 表示将所制得的 3mm 厚压片静置在  $180^{\circ}\text{C}$  的炉中 30min 前后的 YI 的差。

实施例 7-1 ~ 7-5 和对比实施例 7-1 和 7-2

- 10 将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物 (SBS; Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. 生产的 TR-2000) 溶解在 1500 重量份醋酸乙酯中。将 169 重量份含 30% 过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中, 在  $40^{\circ}\text{C}$ , 搅拌的条件下进行环氧化反应 3 小时。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水洗涤, 从而得到环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯聚合物 (环氧化 SBS 共聚物) 的醋酸乙酯溶液。该醋酸乙酯溶液的聚合物的浓度为 30wt.%。将表 7-1 中所列的每一种稳定剂加入到溶液中 (其与最终得到的聚合物的比率如表 7-1 所示), 并充分搅拌。

- 20 将所得有机溶液输送到排气双螺杆挤出机 (螺杆外径为 40mm, L/D 为 9, 该排气双螺杆挤出机具有这样的结构: 加热介质可以通过每根螺杆的内部, 且挤出机内部上部具有连续气相区。) 中并通过排气口在真空状态下除去溶剂。该排气挤出机的操作条件为: 机筒温度设定为  $160^{\circ}\text{C}$ , 排气压力为 100Torr, 螺杆转速为 200rpm。有机溶液的进料速度应使聚合物的产率为 10kg/h。从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒。表 7-1 给出了除去溶

剂后，该聚合物的残余溶剂含量，凝胶含量和色彩变化。

表 7-1

环氧化的 SBS 共聚物性质

实施例	酚稳定剂		磷稳定剂		残余溶剂含量 (ppm)	加热后凝胶含量 (wt.%)	Δ YI
	类型	添加量	类型	添加量			
实施例 7-1	A	0.5	-	-	480	< 0.2	0.9
实施例 7-2	A	0.5	X	0.2	470	< 0.2	0.8
实施例 7-3	B	1	-	-	480	< 0.2	0.8
实施例 7-4	-	-	X	1.0	480	< 0.2	1.0
实施例 7-5	C	0.2	Y	0.3	500	< 0.2	0.8
对比实施例 7-1	-	-	-	-	490	5.49	5.1
对比实施例 7-2	A	0.001	-	-	500	5.49	4.8

5 A: Ciba-Geigy 生产的 Irganox 1010: 四(甲撑-3-(3', 5'-二叔丁基-4'-羟苯基)丙酸酯)甲烷

B: Ciba-Geigy 生产的 Irganox 1330: 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)苯

C: 2,6-二叔丁基-4-甲基酚

X: 三壬基苯基亚磷酸酯

10 Y: 三(2,5-二叔丁基苯基)亚磷酸酯

实施例 7-6, 7-7 和对比实施例 7-3, 7-4

15 将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物 (SBS; Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. 生产的 TR-2000) 在安装有搅拌器和温度计的夹套式反应器中, 溶解于 3000 重量份环己烷中。将 40g 二-对-甲苯基双(1-环戊二烯基)钛的环己烷溶液(浓度为 1mmol/l) 和 8g 正丁基锂溶液(浓度为 5mmol/l) 在 0℃, 氢气压力为 2kg/cm<sup>2</sup> 下混合, 加入到上述聚合物的溶液中

作为氢化催化剂。反应在氢气分压为  $2.5\text{kg/cm}^2$  下进行 30min。通过真空干燥将溶剂从所得的部分氢化的聚合物的溶液中除去，从而得到聚合物（丁二烯双键的氢化百分比为 50 %）。

将 300 重量份该部分氢化的嵌段共聚物溶解在 1500 重量份环己烷中。

- 5 将 180 重量份的含 30 % 过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中，在  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ，搅拌的条件下进行环氧化反应 3 小时。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水（其用量与反应混合物的量相同）洗涤 3 次，从而得到部分氢化的环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯共聚物的溶液（浓度：30wt.%）。

- 10 将该有机溶液输送到排气双螺杆挤出机（螺杆外径为 40mm，L/D 为 9，该排气双螺杆挤出机具有这样的结构：加热介质可以通过每根螺杆的内部，且挤出机内部上部具有连续气相区。）中并通过排气口在真空状态下除去溶剂。该排气挤出机的操作条件为：机筒温度设定为  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ，排气压力为 100Torr，螺杆转速为 200rpm。调节有机溶液进料速度使聚合物的产率为 10kg/h。从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒。表 7-2 给出了除去溶剂后，该聚合物的残余溶剂含量，凝胶含量和色彩变化。

表 1-12

环氧化部分氢化 SBS 共聚物的性能

实施例	酚稳定剂		磷稳定剂		残余溶剂含量 (ppm)	加热后凝胶含量 (%)	$\Delta YI$
	类型	添加量	类型	添加量			
实施例 7-6	A	0.5	-	-	550	< 0.2	0.9
实施例 7-7	A	0.5	X	0.2	520	< 0.2	1.0
对比实施例 7-3	-	-	-	-	600	3.20	3.3
对比实施例 7-4	A	0.001	-	-	490	3.00	3.2

A: Ciba-Geigy 生产的 Irganox 1010：四（甲撑-3-（3', 5'-二叔丁基-4'-羟苯基）丙酸酯）甲烷

20 X: 三壬基苯基亚磷酸酯

第八种实施方案

### 实施例 8-1

将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物 (SBS; Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd.生产的 TR-2000) 完全溶解在 1500 重量份醋酸乙酯中 (第一步)。将 169 重量份含 30% 过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中, 在 40 °C, 搅拌的条件下进行环氧化反应 3 小时 (第二步)。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水洗涤, 从而得到环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯共聚物 (ESBS) 的醋酸乙酯溶液 (第三步)。该醋酸乙酯溶液的聚合物的浓度为 30wt.%. 溶液酸值为 1.0mgKOH/g。

将该聚合物的溶液输送到排气双螺杆挤出机 (螺杆外径为 40mm, L/D 为 9, 该排气双螺杆挤出机具有这样的结构: 加热介质可以通过每根螺杆的内部, 且挤出机内部上部具有连续气相区。) 中并通过排气口在真空状态下除去溶剂。该排气挤出机的操作条件为: 机筒温度设定为 160 °C, 排气压力为 100Torr, 螺杆转速为 200rpm。向挤出机中输送溶液以使聚合物的产率为 10kg/h。

从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒。除去溶剂后, 该聚合物的残余溶剂含量为 420ppm, 凝胶含量不大于 0.2wt.%, 环氧当量为 520。模塑制品中没有观察到起泡。至于模塑性能, 将聚合物在 200 °C 下压制以制得 2mm 厚的片材并目测该片材。结果如表 8-1 所示。

### 实施例 8-2

将按实施例 8-1 完全相同的方法制得的环氧化嵌段共聚物的醋酸乙酯溶液 (浓度: 30wt.%) 输送到排气双螺杆两阶段挤出机 (螺杆外径为 40mm, L/D 为 38.5) 中, 并通过排气口在真空状态下除去溶剂。该排气挤出机的操作条件为: 机筒温度设定为 160 °C, 第一排气口和第二排气口的压力均为 100Torr, 螺杆转速为 200rpm。连续向挤出机中输送溶液以使聚合物的产率为 10kg/h。从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒。

除去溶剂后, 该聚合物的残余溶剂含量为 2300ppm, 凝胶含量不大于 0.2wt.%, 环氧当量为 520。模塑制品中没有观察到起泡。

### 实施例 8-3

将 300 重量份聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物 (Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd.生产的 TR-2000) 在安装有搅拌器和温度计的夹套式反应器中, 溶解于 3000 重量份环己烷中。将 40g 二-对-甲苯基双 (1-环戊二烯基)

钛的环己烷溶液（浓度为 1mmol/l）和 8g 正丁基锂溶液（浓度为 5mmol/l）在 0℃，氢气压力为 2kg/cm<sup>2</sup> 下混合，加入到上述聚合物的溶液中作为氢化催化剂。反应在氢气分压为 2.5kg/cm<sup>2</sup> 下进行 30min。通过真空干燥将溶剂从所得的部分氢化的聚合物的溶液中除去，从而得到聚合物（丁二烯双键的氢化百分比为 30%）。将 300 重量份该部分氢化的嵌段共聚物溶解在 1500 重量份环己烷中（第一步）。将 300 重量份含 30% 过醋酸的醋酸乙酯溶液连续滴加到共聚物溶液中，在 40℃，搅拌的条件下进行环氧化反应 3 小时（第二步）。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水洗涤，从而得到部分氢化的环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯共聚物（ESEBS）的溶液（第三步）。该嵌段共聚物溶液的浓度为 22wt.%，酸值为 1.3mgKOH/g。

将该聚合物的溶液输送到与实施例 8-2 中完全相同的排气双螺杆两阶段挤出机中，在与实施例 8-2 中的完全相同的条件下，在真空状态下除去溶剂（第四步）。从挤出机的一端卸出的聚合物用切粒机切粒。

除去溶剂后，该聚合物的残余溶剂含量为 1500ppm，凝胶含量不大于 0.2wt.%，环氧当量为 285。结果如表 8-1 所示。

#### 实施例 8-4 至 8-6

将聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物（SBS；Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd.生产的 TR-2000）溶解在醋酸乙酯中（第一步）。用过醋酸作为环氧化剂进行环氧化反应（第二步）。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水洗涤，从而得到环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯聚合物的醋酸乙酯溶液（其性能如表 8-1 所示）（第三步）。

将该聚合物的溶液输送到排气双螺杆挤出机（螺杆外径为 40mm，L/D 为 9，该排气双螺杆挤出机具有这样的结构：加热介质可以通过每根螺杆的内部，且挤出机内部上部具有连续气相区。）中，并在真空状态下除去溶剂，操作条件如表 8-1 所示。结果如表 8-1 所示。

#### 对比实施例 8-1

采用与实施例 8-1 相同的方法得到嵌段聚合物，只是在第三步初始反应混合物不用水洗涤。所得树脂的残余溶剂含量为 620ppm，凝胶含量为 5.2wt.%，环氧当量为 540。结果如表 8-1 所示。

#### 对比实施例 8-2

采用与实施例 8-3 相同的方法得到嵌段聚合物，只是在第三步初始反应

混合物不用水洗涤。所得聚合物的残余溶剂含量为 1700ppm，凝胶含量为 5.3wt.%，环氧当量为 285。

#### 对比实施例 8-3

采用与实施例 8-1 相同的方法得到嵌段聚合物，只是在第四步挤出机的排气压力改变为 620Torr。所得树脂的残余溶剂含量为 9000ppm。由此，模塑成成型制品过程中发生严重的起泡，因此无法进行令人满意的模塑。

#### 对比实施例 8-4

采用与实施例 8-1 相同的方法得到嵌段聚合物，只是在第四步挤出机的温度改变为 310℃。所得聚合物的残余溶剂含量为 50ppm，凝胶含量为 50wt.%。因此，无法进行模塑。

#### 对比实施例 8-5

将聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物（SBS；Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd.生产的 TR-2000）溶解在醋酸乙酯中（第一步）。用过醋酸作为环氧化剂进行环氧化反应（第二步）。将所得到的反应混合物冷却到室温并用纯水洗涤，从而得到环氧化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯聚合物的醋酸乙酯溶液（浓度：2wt.%，第三步）。溶液酸值为 1.0mgKOH/g。

将该聚合物的溶液输送到排气双螺杆挤出机（螺杆外径为 40mm，L/D 为 9，该排气双螺杆挤出机具有这样的结构：加热介质可以通过每根螺杆的内部，且挤出机内部上部具有连续气相区。）中。然而，溶液的粘度太低以至于溶液从挤出机模孔中渗漏出来，因此无法在真空状态下蒸发掉溶剂。

#### 对比实施例 8-6

将聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物（SBS；Japan Synthetic Rubber Co.,Ltd.生产的 TR-2000）溶解在醋酸乙酯中以得到含 60wt.%嵌段共聚物的有机溶剂溶液（第一步）。然后用过醋酸作为环氧化剂进行环氧化反应（第二步）。然而，溶液粘度太高以至于过醋酸无法均匀分散在溶液中，因而形成局部积热。因而，难以继续操作。



表 8-1

	树脂 类型	溶液性能		蒸发器操 作条件		环氧化嵌段共聚物性能			
		酸 值	浓度 (wt.%)	温 度 (°C)	压力 (Torr)	残余 溶剂 含量 (ppm)	凝胶 含量 (wt.%)	环氧 当量	模塑制品 表面状态
实施例 8-1	ESBS	1.0	30	160	100	420	< 0.2	520	没有起泡
实施例 8-2	ESBS	1.0	30	160	100	2300	< 0.2	520	没有起泡
实施例 8-3	ESEBS	1.3	22	160	100	1500	< 0.2	285	没有起泡
实施例 8-4	ESBS	1.0	30	160	50	300	< 0.2	520	没有起泡
实施例 8-5	ESBS	1.0	35	160	100	720	< 0.2	520	没有起泡
实施例 8-6	ESBS	1.0	35	180	100	350	< 0.2	520	没有起泡
对比实施例 8-1	ESBS	5.5	30	160	100	620	5.2	540	有鱼眼
对比实施例 8-2	ESEBS	5.3	20	160	100	1700	5.3	285	有鱼眼
对比实施例 8-3	ESBS	1.0	30	160	620	9000	< 0.2	530	残余溶剂 含量太高 无法模塑
对比实施例 8-4	ESBS	1.0	30	310	100	50	50	520	凝胶含量 太高无法 模塑