[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 6/10 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310102421.7

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1326885C

[22] 申请日 2003.10.17
[21] 申请号 200310102421.7
[30] 优先权
[32] 2002.10.17 [33] DE [31] 10248571.2
[73] 专利权人 兰爱克谢斯德国有限责任公司
地址 德国莱沃库森
[72] 发明人 T·柯尼 K·科尔格吕伯
U·利森费尔德 M·比尔德尔
H·迈尔 R·韦德 J·克吕格尔
[56] 参考文献
EP0594228 A2 1994.4.27
JP62179508 A 1987.8.6
审查员 寿建宏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 2 页

[54] 发明名称

通过蒸发浓缩聚合物的方法

[57] 摘要

公开了一种通过蒸发使聚合物浓缩的方法。该方法包含(i)得到一种含有聚合物和挥发性成分的混合物，该挥发性成分以相对于该混合物的重量而言低于20wt%的数量存在于该混合物中；和(ii)在向下方向、在压力下、使该混合物经由多个垂直平行排列的喷嘴导入一个脱气容器中，形成一种挤出物。该挥发性成分含有残留单体、低聚物和溶剂中至少一种，且每个喷嘴的混合物通过量是0.3～2kg/h。该挤出物的挥发性成分的蒸气压高于2.5巴，该脱气容器中的绝对压力是50～5000Pa。用该方法制备的聚合物的特征在于它以低于300ppm的数量含有挥发性成分。

1. 一种通过蒸发浓缩聚合物的方法，包含

（i）得到一种含有聚合物和挥发性成分的混合物，该挥发性成分以相对于该混合物的重量而言低于 20wt% 的数量存在于该混合物中，和

（ii）在一个朝下方向上，在压力下，使该混合物经由多个垂直且彼此相邻排列的喷嘴导入一个脱气容器中形成一种挤出物，

其中，该挥发性成分含有从残留单体、低聚物和溶剂组成的一组中选择的至少一个成员，且其中，每个喷嘴的该混合物通过量是 0.3～2kg/h，该挤出物的挥发性成分的蒸气压高于 2.5bar，且该脱气容器的绝对压力是 50～5000 Pa。

2. 按照权利要求 1 的方法，其中，多个喷嘴系指 1500～5000 个喷嘴/平方米。

3. 按照权利要求 2 的方法，其中，每个喷嘴有 0.3～2cm^2 的自由横截面积。

4. 按照权利要求 1 的方法，其中，该混合物在进入该喷嘴之前是通过使其在一个有通道的热交换器中经受 0.5～3 分钟的滞留时间来加热的。

5. 按照权利要求 4 的方法，其中，该热交换器带有一个静态混合器。

6. 权利要求 5 的方法，其中，该静态混合器是一种螺旋混合器。

7. 权利要求 6 的方法，其中，该螺旋混合器有 7～15mm 的内直径和 100～500mm 的长度。

8. 按照权利要求 4 的方法，其特征在于该热交换器呈中部扁平化的圆管形式，该圆管有 8～15mm 的形变前内直径和 200～1000mm 的长度，该扁平化产生 2.5～6mm 的内间隙。

9. 权利要求 1 的方法，其中，该聚合物是苯乙烯的均聚物或共聚物。

10. 权利要求 1 的方法，其中，该聚合物是选自以下的共聚物：苯乙烯/丙烯腈共聚物、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈共聚物、α－甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物、苯乙烯/α－甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物、苯乙烯/N－苯基马来酰亚胺共聚物和苯

乙烯/N－苯基马来酰亚胺/丙烯腈共聚物。

11. 按照权利要求 1 的方法，其中，该聚合物是一种橡胶改性的苯乙烯均聚物或共聚物。

12. 权利要求 1 的方法，其中，该聚合物是将选自以下的共聚物橡胶改性获得的：苯乙烯/丙烯腈共聚物、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈共聚物、α－甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物、苯乙烯/α－甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物、苯乙烯/N－苯基马来酰亚胺共聚物和苯乙烯/N－苯基马来酰亚胺/丙烯腈共聚物。

13. 权利要求 1 的方法，其中产品的特征在于它含有低于 300ppm 数量的挥发性成分。

14. 权利要求 10 的方法，其中，该共聚物相对于其重量而言含有 40～85％的聚合苯乙烯或α－甲基苯乙烯单体单元。

15. 权利要求 10 的方法，其中，该共聚物选自苯乙烯/丙烯腈共聚物和α－甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物。

16. 权利要求 15 的方法，其中，该共聚物相对于其重量而言含有 67～84％的聚合苯乙烯或α－甲基苯乙烯单体单元和 16～33％的聚合丙烯腈单体单元。

17. 按照权利要求 1 的方法，其中，多个喷嘴排列于一个单一平面上。

18. 按照权利要求 4 的方法，其中，每个通道都直接连接到一个单独喷嘴上。

通过蒸发浓缩聚合物的方法

技术领域

本发明涉及聚合物树脂，具体地说，涉及其中挥发性成分的分离工艺，特别地，本发明涉及通过蒸发浓缩聚合物的方法。

背景技术

聚合物溶液中挥发性成分的脱除是很多聚合物生产中的最终工艺步骤之一。要脱除的挥发性成分可以是例如溶剂、未聚合单体、或反应期间生成的低聚物。该聚合物中残留挥发性成分的脱除往往涉及加热，这可能导致所不希望的效果，例如损害固有颜色、交联、或解聚并重新生成单体或低聚物。把小的品质损失与良好的脱气结果结合起来总是有益的，因为残留挥发性成分可能损害材料性能并产生所不希望的臭味，而且也有健康考虑，因为其中许多物质是有毒的。

聚合物溶液中挥发性成分的各种脱除方法是已知的。例如，EP 0 768 337 A1 中描述了用化学手段的残留单体脱除。该脱除是通过添加 CH－酸性有机化合物进行的。残留单体的这种化学转化同样导致有所不希望生态关注的产品，从而显著地使得更难以在实际上使用该产品。这种方法也无法用于脱除残留溶剂。

按照 US 42 15 024 用不饱和脂肪酸来减少残留单体的方法也有同样的缺陷。

另一种已知方法描述了通过用电子束处理模塑组合物来减少残留单体，如 DE 28 43 292 A1 中所述。然而，这种方法太昂贵了，无法在工业规模上实施。EP 0 798 314 A1 中描述的一种通过向聚合物熔体中注入超临界溶剂来脱除残留挥发性成分、随后发泡的方法，也发现同样是昂贵的。

惯常方法是以借助于机械支持系统来脱除残留单体和溶剂为基础的。例如，使用了挤塑机（US 4 423 960）、脱气离心机（US 4 940 472）或薄膜蒸发器（DE 19 25 063 A1）。

所有这些方法都有在设备中需要重型运动部件的缺点。这导致成本密集且容易失灵和损坏的工艺。在这样一种工艺中巨大的机械能量输入也导致高温，这又会促进产品损害。该机械能量通常是从电能发

生的，这导致高成本和与一次能源的使用相比更大的环境负担。

DE 100 31 766 A1 提出了一种苯乙烯共聚物两级连续脱气方法，其中，在第一级的管壳式热交换器中，在能量输入的同时使挥发性成分蒸发而使聚合物浓度达到 99.8wt％以上；在第二级的挤塑蒸发器中，无中间过度加热就达到最终浓度。这种方法的缺点是可能导致所不希望的产品变色的、这两级的底部高温的长滞留时间，而且在第一级的管式蒸发器中的长滞留时间内，会在残留单体的存在下发生高壁温引起的加热。

US 4 699 976 描述了一种含有橡胶的苯乙烯聚合物的两级连续脱气方法。这种方法使用两个配备管壳式热交换器的脱气阶段。在第一阶段，使聚合物溶液浓缩到 3％～15％之间的残留挥发性成分含量。在第二阶段，蒸发一直进行到最终浓度。发泡在这些管内发生。在这种情况下，缺点是暴露于热且在残留单体的存在下的长滞留时间，这是由于在第二阶段中使用惯常管壳式设备的缘故。

EP 0 749 343 B1 描述了一种装置和一种方法，其中，向该聚合物溶液的传热是用一种特制的板式热交换器进行的。在这种情况下，产品是从上下排列的水平缝隙水平地出现的。这种排列的缺点是不同的发泡聚合物挤出物组合在一起，因此，对聚合物挤出物的抽真空变得更加困难。因此，这样一种安排会有高的残留挥发性成分含量，这是所不希望的。

“Neue Mischverfahren mit geringem Energiebedarf für Polymerherstellung undaufbereitung”，Chemische Industrie（1985）37（7），第 473～476 页描述了一种方法，其中，在最后阶段之前使一种共沸剂与该聚合物混合，然后使该产品进入最后阶段，即一个脱气容器。主要的是，如同业内人士所熟悉的，使用惰性气体例如氮气或二氧化碳，或替而代之，使用水作为共沸剂。两种方法都有缺点。惰性气体降低了意在使挥发性成分冷凝的冷却器的能力，并增大了真空系统要抽真空的体积，从而使该方法变得更昂贵。使用水也有缺点，因为为了防止凝固，必须将冷凝器的温度限制到 0℃以上，从而限制了该冷凝系统的能力，这又需要用更大、更昂贵的真空泵予以补偿。

发明内容

公开了一种通过蒸发使聚合物浓缩的方法。该方法包含（i）得到

一种含有聚合物和挥发性成分的混合物，该挥发性成分以相对于该混合物的重量而言低于 20wt％的数量存在于该混合物中；和（ii）在压力下使该混合物经由多个平行排列于一个单一平面上的喷嘴导入一个脱气容器中形成一种挤出物。该挥发性成分含有残留单体、低聚物和溶剂中至少一种，且每个喷嘴的混合物通过量是 0.3～2kg/h。该挤出物的挥发性成分的蒸气压高于 2.5 巴，该脱气容器中的绝对压力是 50～5000 Pa。用该方法制备的聚合物的特征在于它以低于 300 ppm 的数量含有挥发性成分。

特别地，在本发明的一种实施方案中，提供了一种通过蒸发浓缩聚合物的方法，包含

（i）得到一种含有聚合物和挥发性成分的混合物，该挥发性成分以相对于该混合物的重量而言低于 20wt％的数量存在于该混合物中，和

（ii）在一个朝下方向上，在压力下，使该混合物经由多个垂直且彼此相邻排列的喷嘴导入一个脱气容器中形成一种挤出物，

其中，该挥发性成分含有从残留单体、低聚物和溶剂组成的一组中选择的至少一个成员，且其中，每个喷嘴的该混合物通过量是 0.3～2kg/h，该挤出物的挥发性成分的蒸气压高于 2.5bar，且该脱气容器的绝对压力是 50～5000 Pa，

其中，该混合物在进入该喷嘴之前是通过使其在一个有通道的热交换器中经受 0.5～3 分钟的滞留时间来加热的，

其中，每个通道都直接连接到一个单独喷嘴上。

附图说明

图 1 是本发明一种实施方案的图示表述。

图 2 是本发明第二种实施方案的图示表述。

具体实施方式

本发明提供一种通过蒸发来浓缩聚合物的方法，其特征在于聚合物与含有残留单体、低聚物和溶剂中至少一种的挥发性成分的混合物在向下方向上、在压力下、经由多个垂直且彼此相邻排列的喷嘴导入－即挤塑到一个脱气容器中。这些喷嘴较好全都位于同一平面上。该方法的特征在于每个喷嘴的该混合物通过量是 0.3～2 kg/h、较好 0.5～

1.5 kg/h、尤其好 0.7～1.3 kg/h，在于进入该脱气容器的挥发性成分的蒸气压高于 2.5 bar、该挥发性成分的浓度低于 20wt%、且该脱气容器中的绝对压力具体地是 50～5000 Pa、较好 100～1500 Pa。

一种较好的方法是其特征在于按面积表达的喷嘴数目是 1500～5000 个喷嘴/平方米、较好 2000～3500 个/平方米的方法。

一种较好的方法也是其特征在于该喷嘴的自由横截面积即该喷嘴的内直径是 0.3～2cm^2、较好 0.5～1.2cm^2。

该脱气容器的规模也是确定投资成本、从而确定一种聚合物脱气方法的经济可行性的一个因素。首先，归因于所有喷嘴的横截面积在这一方面有重要影响。然而，喷嘴间隔太小也是不利的，因为此时发泡挤出物的粘合会发生，这导致较差的可抽真空性、从而较差的脱气。已经发现，特别有利的是安排 1500～5000 个喷嘴/平方米、较好 2000～3500 个喷嘴/平方米。这些喷嘴可以以业内人士熟悉的各种方式排列、例如矩形或三角形排列。喷嘴在等边三角形顶点上的排列是较好的。喷嘴的横截面积较好是 0.3～2cm^2、较好 0.5～1.2cm^2。喷嘴的形状可

以是矩形、缝隙形、椭圆形或圆形。较好的是圆形喷嘴。

通常，为了达到按照本发明的蒸气压所需要的温度，聚合物溶液的加热是需要的。这较好能用一台有间接热交换的热交换器进行。当聚合物溶液从中流出的喷嘴直接连接到该热交换器的各个通道时，得到了对保护该产品有用的、热交换器通道流动的特别短滞留时间。作为一个特例，该喷嘴可以具有与该热交换器的通道一样的横截面几何形状。已经发现，与具有柱形管的惯常设计比较，具有更短滞留时间和更高传热的热交换器的选择是有利于产品品质的。

也有利的是，较低的壁温－管壁温度－是达到脱气所需最终温度所需要的。扁平管或有旨在改善传热的插入物的管材，在这种情况下是较好的，例如，如 US 40 62 525、“Neue Mischverfahren mit geringem Energiebedarf für Polymerherstellung undaufbereitung”，Chemische Industrie(1985)37(7)，第 473～476 页、“Statische Mischer und ihre Anwendung”，Chemie-Ingenieur-Technik 52（1980）No. 4，第 285～291 页中所述。以上引文中所述的扁平管和螺旋混合器是较好的。较好的管是那些变形前即扁平化之前其内径为 8～15mm、较好 10～12mm、且其长度为 200～1000mm、较好 300～700mm、而且是以其间隙的内部宽度为 2.5～6mm、较好 3～5mm 这样一种方式扁平化的管材。对螺旋混合器较好的几何形状是内直径为 7～15mm、特别好 10～12mm、且长度为 100～500mm、较好 150～300mm。

较好的方法也是其特征在于聚合物溶液在进入各喷嘴之前是由热交换器加热的、聚合物溶液在该热交换器中的滞留时间是 0.5～3 分钟、较好 1～2 分钟、且其每一个通道较好都直接连接到各个喷嘴上的方法。

较好的方法也是其特征在于该热交换器含有一种旨在改善传热的静态混合器件、较好螺旋混合器、该混合器件的较好内直径是 7～15mm、特别好 10～12mm、且其较好长度是 100～500mm、较好 150～300mm 的方法。

较好的方法也是其特征在于该热交换器呈圆管形式且为了改善传热其中部已经扁平化的方法。该原圆管是有圆横截面的管材。这些管材是以能在该管的长度的一半处形成颈缩或间隙的方式扁平化的。较好，这些是用扁平化之前内直径为 8～15mm、较好 10～12 mm、长度为 200～1000 mm、较好 300～700 mm、而且是以间隙为 2.5～6 mm、

较好 3～5 mm 这样一种方式扁平化的管材制作的。

较好的方法也是其特征在于使用一个或多个蒸发阶段使之预浓缩到 20wt%以下的方法。

如果从该反应或者前蒸发阶段得到一种含有 50～80wt%聚合物的溶液，则按照本发明这种溶液将在一个预蒸发阶段蒸发到浓度>80wt%。惯常，为此将使用一种来自热交换器的产品要流进的脱气容器。该热交换器可以不同方式设计。例如，可以使用惯常的管壳式热交换器、螺旋混合器或盘管，如 DE 27 19 968 C2 中所述。该脱气容器有一个或多个孔，挥发性成分就是经由这些孔以气体形式抽出的。该脱气容器中的绝对压力选择得介于 0.5～3 bar 之间、较好的是 1～2 bar 之间的压力。

此外，使用滞留时间短（在 0.5～3 分钟之间、较好在 1～2 分钟之间）和改善了预备蒸发浓缩阶段的传热的热交换器，也特别有利于产品品质。在这种情况下，较好的热交换器是其流动通道由扁平化管材组成的热交换器，该管材在形变前的内直径为 8～20 mm、较好 8～14 mm、特别好 10～12 mm，压扁到 2.5～7 mm、较好 3～5 mm，长度为 200～3000 mm、较好 300～1500 mm、特别好 500～1000 mm，或者是一种螺旋混合器。该螺旋混合器较好的是其直径为 8～15 mm、尤其 10～12 mm。该螺旋混合器的长度较好是 100～1000 mm、尤其 200～500 mm。

预蒸发阶段涉及的主要问题是，在各流动通道之间可能发生聚合物溶液分布不良，如“Slit Devolatilization”，G. Ianniruberto et al., in “Polymer Devolatilization”, Marcel Dekker Inc., 1996, ISBN 0-8247-9627-6, 第 291～323 页中所述。按照本发明，这个问题是通过给该热交换器的每个流动通道嵌入一种附加流动阻抗来解决的。这可以是诸如一种管材颈缩、静态混合器的一个或多个元件、或一个孔隙。较好是一个直径为 1.5～3 mm 的孔隙。该孔隙的长度可以介于 5～150 mm、较好 20～70 mm 之间。这较好是在一个该聚合物溶液以单相形式存在的区域、特别好在该流动通道的入口处制作。

较好的方法也是其特征在于加工苯乙烯的均聚物或共聚物、较好苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈、α-甲基苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/α-甲基苯乙烯/丙烯腈、苯乙

烯/N－苯基马来酰亚胺、和苯乙烯/N－苯基马来酰亚胺/丙烯腈的共聚物，其乙烯基芳香族含量较好为 40～85wt％，特别好的是乙烯基芳香族为 67～84wt％且丙烯腈为 16～33wt％的苯乙烯/丙烯腈和α－甲基苯乙烯/丙烯腈的共聚物的方法。

较好的方法也是其特征在于加工橡胶改性的苯乙烯均聚物或共聚物、较好苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈、α－甲基苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/α－甲基苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/N－苯基马来酰亚胺、和苯乙烯/N－苯基马来酰亚胺/丙烯腈的共聚物，其乙烯基芳香族含量较好为 40～85wt％，特别好的是乙烯基芳香族为 67～84wt％且丙烯腈为 16～33wt％的苯乙烯/丙烯腈和α－甲基苯乙烯/丙烯腈的共聚物、其中较好使用聚丁二烯和乙烯、丙烯与偏亚乙基降冰片烯的三元共聚物作为橡胶状聚合物的方法。

本发明也提供一种使用按照本发明的方法加工的、残留挥发性成分含量低于 300 ppm 的、有或无橡胶成分的苯乙烯聚合物。

按照本发明的方法适用于脱除聚合物中的任何挥发性成分、尤其适用于脱除未交联热塑性聚合物在其单体或任何溶剂中的溶液中的低分子量单体或低聚物成分，旨在产生残留挥发性成分含量低的聚合物。

所描述的方法尤其适用于生产颜色良好的苯乙烯共聚物和颜色良好且机械性能良好的橡胶改性苯乙烯共聚物。对于挥发性成分的分离来说特别有关的聚合物全都是未交联的热塑性聚合物，例如，苯乙烯、丙烯酸、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、碳酸酯、酯类、酰胺类、氨酯类、苯醚类和苯硫醚类的均聚物或共聚物，这一类物质的成员不胜枚举。

尤其可用于采用按照本发明的方法进行的低分子量挥发性成分分离的热塑性聚合物溶液是苯乙烯聚合物和苯乙烯共聚物的反应溶液。这些是乙烯基聚合物，其组成为至少一种乙烯基芳香族单体、尤其苯乙烯、α－甲基苯乙烯或环上有取代的苯乙烯，任选地与选自丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸或甲基丙烯酸的酯类，马来酐和有 N－取代的马来酰亚胺这一组的一种或多种不同烯键不饱和单体共聚，且任选地有一种或多种额外含有的溶解或溶胀的橡胶状聚合物的存在。该反应溶液可以进一步含有溶剂。这些一般地是可与该反应溶液混溶的低沸点化合物。它们可以是诸如芳香族化合物例如苯、甲苯、乙苯、一氯苯或二甲苯，酮类例如丙酮、2－丁酮或高级酮，醇类例如甲醇、乙醇、

正丙醇、异丙醇或高级醇，醚类，氯烷烃类例如一氯甲烷或二氯甲烷，或未氯化烷烃类例如戊烷、正己烷或环己烷。

较好的可用乙烯基聚合物是苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈、α－甲基苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/α－甲基苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/N－苯基马来酰亚胺、和苯乙烯/N－苯基马来酰亚胺/丙烯腈的共聚物，其乙烯基芳香族含量有利地为40～85wt％。

特别好的可用乙烯基聚合物是苯乙烯/丙烯腈和α－甲基苯乙烯/丙烯腈的共聚物，较好其乙烯基芳香族为67～84wt％、丙烯腈为16～33wt％。

按照本发明的乙烯基聚合物较好有重均分子量Mw为10,000g/mol－200,000g/mol，在25℃用二甲基甲酰胺测定的特性粘度〔η〕为20～100ml/g。

这样的乙烯基聚合物是广泛已知的。这些聚合物可以用本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合或乳液聚合法生产，任选地添加适用的聚合引发剂。然而，特别适用于按照本发明的方法的是本体方法和溶液方法的反应溶液，它们任选地可以含有可高达25wt％、特别好可高达18wt％额外添加到该聚合中的橡胶状聚合物。这些橡胶状聚合物可以是例如聚丁二烯、聚异戊二烯或聚氯丁二烯，或者含有50wt％以上丁二烯或异戊二烯以及进一步含有苯乙烯、α－甲基苯乙烯或丙烯腈等乙烯基单体的共聚物。这些共聚物可以以无规结构或作为嵌段共聚物存在。所述橡胶状化合物可以是部分或全部加氢的。进而，还可以使用乙烯共聚物，例如，乙烯、丙烯和双烯成分例如偏亚乙基降冰片烯的共聚物。聚丁二烯以及乙烯、丙烯和偏亚乙基降冰片烯的三元共聚物是较好的橡胶状聚合物。

按照本发明，脱气任务是通过把一种来自前面方法步骤且含有挥发性成分的聚合物溶液经由一个或多个彼此相邻排列的喷嘴挤塑到一个脱气容器中来完成的。刚流出的挤出物的温度是以这样一种方式选择的，使得该聚合物溶液在进入该方法步骤时有2.5 bar以上的蒸气压。心里应当明白的是，如果这种蒸气压是用计算手段得到的，则要考虑各挥发性成分与该聚合物的相互作用。该脱气容器中有50～5000 Pa、较好100～1500 Pa的绝对压力。因此，该聚合物发泡并形成发泡的挤

出物，后者向下伸进该脱气容器中，并在某距离之后在其自重作用下断裂。然后，该聚合物集合于该脱气容器的底部、用业内人士熟悉的器具例如齿轮泵或挤塑机泵取出。蒸气是经由该脱气容器上的孔排放的。这些喷嘴较好排列在相同高度上，但在不同高度上排列也是可以的。聚合物溶液的高蒸气压是有利的，因为这导致强烈发泡和良好脱气结果，且不使用会给真空系统带来负担的不可冷凝共沸剂。

以下将根据附图更详细地说明本发明。在图 1 中，显示的是一种脱气容器 4，它有高挥发性成分的出口 5 和聚合物的出料器具 6。聚合物与挥发性成分的混合物是在朝下方向上经由多个喷嘴 3 挤塑到该脱气容器的顶部的。这些喷嘴是在喷嘴板 2 上，即在一个共平面上，彼此相邻排列的。在进入喷嘴 3 之前，该混合物在热交换器 1 中加热。

在图 2 中，显示了另一种实施方案。在这种实施方案中，热交换器 11 的每一个通道都直接连接到喷嘴板 12 的喷嘴 13 上。该脱气容器 14 配备高挥发性成分的出口 15 和聚合物的出料器具 16。聚合物与挥发性成分的混合物在朝下方向上经由多个喷嘴 13 挤塑到该脱气容器的顶部。这些喷嘴是喷嘴板 12 上彼此相邻排列的。在进入喷嘴 13 之前，该混合物在热交换器 11 中加热。

实施例

实施例 1

19 kg/h 的一种有残留单体和溶剂的弹性体苯乙烯/丙烯腈共聚物经由 19 个膛孔挤塑到一个脱气容器中。这些孔的直径是 10mm。该挥发性成分的组成是 3wt％丙烯腈、65wt％苯乙烯、25wt％乙苯和 7wt％2－丁酮。该脱气容器中的压力是 1100～1200 Pa。挥发性成分的总比例是随着进入该脱气容器时的温度变化的。

表 1 显示在进入该脱气容器的温度下该溶液的蒸气压，以及所达到的残留含量。显然，2.5 bar 以上的蒸气压是良好脱气结果所需要的。

表 1

温度	挥发性成分含量	蒸气压	残留含量			
			丙烯腈	苯乙烯	乙苯	丁酮
240℃	4.2%	1.91 bar	33 ppm	1364 ppm	673 ppm	151 ppm
240℃	9.4%	3.8 bar	3 ppm	127 ppm	55 ppm	8 ppm
210℃	9.4%	2.4 bar	8 ppm	572 ppm	309 ppm	37 ppm

如果该聚合物溶液以 20 wt％以上存在于该进料中，则有利的是，在将其送到最终阶段之前，在初步阶段的冷却器温度下，先使其蒸发到 20wt％以下的浓度，因为要不然气体速度和真空技术的成本太高。

实施例 2

一种橡胶改性苯乙烯－丙烯腈共聚物即 ABS 的溶液经由一个直径 10mm 的孔膨胀到一个绝对压力为 1000 Pa 的脱气容器中。聚合物通过量是 1～3 kg/h。进入该脱气容器中时该溶液的温度是 229℃～230℃。挥发性成分的比例是溶液总量的 10wt％。挥发性成分的组成是 5wt％丙烯腈、20wt％2－丁酮和 75wt％苯乙烯。表 2 显示所达到的残留含量。脱气结果的低流量率优势是显而易见的。

已经令人惊讶地发现，如果每孔的聚合物通过量选择得低于 2 kg/h、较好低于 1.5 kg/h、特别好低于 1.3 kg/h，则有利于最低残留含量。

表 2

通过量	残留含量		
	丙烯腈	丁酮	苯乙烯
1 kg/h	8 ppm	<20 ppm	28 ppm
2 kg/h	14 ppm	97 ppm	560 ppm
3 kg/h	23 ppm	210 ppm	1100 ppm

实施例 3

表 3 显示在喷嘴上测定的、脱气容器的导入点的挤出物温度，以及丁二烯橡胶改性的苯乙烯/丙烯腈共聚物溶液 1.5kg/h 通过量的滞留时间。该溶液的进入浓度在 12～13 wt％挥发性成分的范围内。出口压力是 1000 Pa。一根内径 10 mm 的圆柱形管（1310 mm 长）与一根实测长度 700 mm 并在 600 mm 长度范围内压扁使得留下内宽 5mm 的间隙的管材进行比较。当比较入口温度时，清楚地显示出扁平化管的优势。更大的压降处在技术上容易控制的压降范围内。

表 3

管材长度	1310 mm	700 mm
管材几何形状	圆柱形	600 mm 扁平化
喷嘴直径	10 mm	10 mm
入口温度（管材）	180℃	170℃
入口温度（脱气容器）	218℃	226℃
挥发性成分比例	12.3%	13％
压降	15.4 bar	40 bar
滞留时间	184 s	77 s

在热交换器通道中 0.5～3 分钟、较好 1～2 分钟之间的产品滞留时间是有利的。

实施例 4

使有 3.3 kg/h 的 76 wt％苯乙烯与 24wt％丙烯腈的共聚物的 6 kg/h 反应溶液在第一阶段蒸发到聚合物含量为 86.25wt％和挥发性成分为 13.75wt％。第一阶段的热交换器是一根总长度 1100mm 并在 1075mm 长度范围内压扁到间隙宽度为 4 mm 的管材。第一阶段的压力是 1 bar。

第一阶段预蒸发的溶液在一个热交换器中加热，该热交换器由 3 根内直径为 12mm、长度为 340mm 并在 300mm 长度范围内压扁到 3.5mm 间隙的管材组成。出口温度是 221℃。喷嘴有直径为 12 mm 的圆形横截面。在出口温度下溶液的蒸气压是 3.4 bar。沉降容器中的压力是 120 Pa。测定了 5 wt％聚合物/四氢呋喃溶液的吸光度，采用的是在一台双光束光度计中经由厚度 100 mm 的液池并以纯四氢呋喃作为参照的光照射；结果是在 450 nm 波长上为 3.24％。在 550 nm 波长上为 1.97％，而在 650nm 波长上为 1.66％。残留含量是 200 ppm 丙烯腈、38 ppm 乙苯和 60 ppm 苯乙烯。

尽管以上为了说明之目的已经详细描述了本发明，但要理解的是，这样的细节仅适用于该目的，而且除可能受到权利要求书限制的外，业内人士在不背离本发明的精神和范围的情况下可以在其中做各种变异。

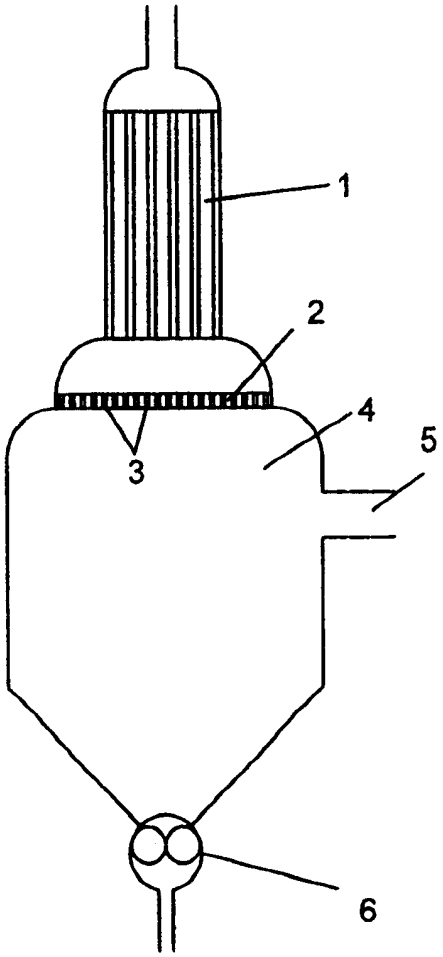

图 1

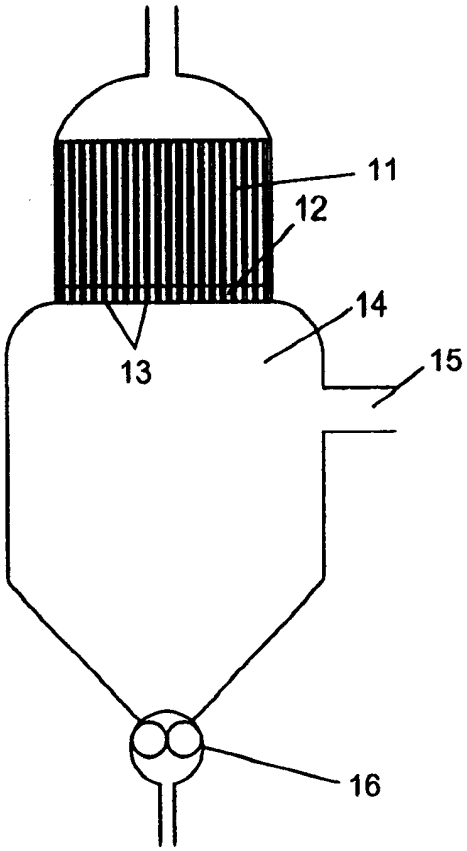

图 2