

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01811979.4

[51] Int. Cl.

C08F 212/10 (2006.01)

C08F 6/00 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

B01D 3/00 (2006.01)

B01D 19/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100523024C

[22] 申请日 2001.6.18 [21] 申请号 01811979.4

[30] 优先权

[32] 2000.6.29 [33] DE [31] 10031766.9

[86] 国际申请 PCT/EP2001/006837 2001.6.18

[87] 国际公布 WO2002/000740 德 2002.1.3

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.27

[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 A·埃特尔 K·科尔格吕伯

F·维里希 P·鲁多尔夫

H·-J·蒂姆 M·克尼格

R·诺特勒 H·梅耶尔

[56] 参考文献

US4383972 1983.5.17

US4551309 1985.11.5

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 温宏艳 邵红

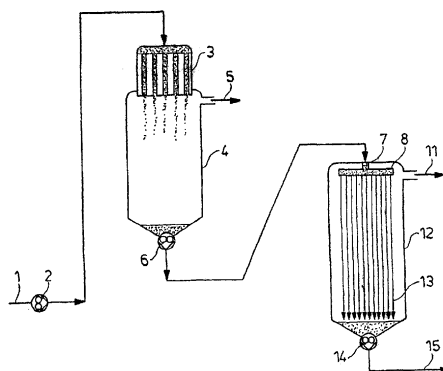
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

残留单体含量低的无橡胶共聚物及其生产方法和生产设备

[57] 摘要

本发明涉及不饱和单体的无橡胶共聚物，单体选自苯乙烯和乙烯基氰化物，所述共聚物含有 65 - 80 重量%、优选 68 - 77 重量%的苯乙烯，和 20 - 35 重量%、优选 23 - 32 重量%的丙烯腈，本发明还涉及生产所述共聚物的方法和设备，通过一种温和的、两步蒸发处理可以使共聚物残留单体含量降低，即小于 20ppm、优选小于 10ppm 的丙烯腈，小于 200ppm、优选小于 100ppm 的苯乙烯，以及小于 200ppm、优选小于 100ppm 的乙基苯。此外，在第一步温和浓缩处理中，通过在蒸发的同时引入能量将产物溶液的浓度调整到大于/等于 99.8%，并在没有中间加热的第二步中，进一步除去单体。



1. 一种制备烯键式不饱和单体的无橡胶共聚物的方法，单体选自苯乙烯和乙烯基氰化物，含有 65-80 重量%的苯乙烯，和 20-35 重量%的丙烯腈，所述共聚物具有较低的残留单体含量，其中以两个步骤进行浓缩，其特征在于，在第一步中，通过在管式蒸发器内蒸发的同时引入能量进行温和浓缩，将无橡胶共聚物溶液的浓度调整到大于/等于 99.8%，并在没有中间加热的第二步中，在挤出型蒸发器内以温和的方式进一步除去单体。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于在第一步中进行加热，使管式蒸发器的出口温度为 165-240℃。

3. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于第一步在真空度为 20-50 毫巴下进行。

4. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于在第一步中流经管式蒸发器的管的无橡胶共聚物溶液的通量为 1-10 千克/小时。

5. 根据权利要求 1-4 任一项的方法，其特征在于挤出型蒸发器中的真空度为 0.5-10 毫巴。

6. 一种实施根据权利要求 1-5 任一项的方法的设备，其特征在于用于第一步的管式蒸发器，用于第二步的挤出型蒸发器，和输送产物溶液的装置。

7. 根据权利要求 6 的设备，其特征在于用于第一步的管式蒸发器的管的长度为 1-2.5 米，内径为 8-23 毫米。

8. 根据权利要求 7 的设备，其特征在于在管式蒸发器的管内提供静态混合部件。

9. 根据权利要求 6 的设备，其特征在于挤出型蒸发器中的产物通过多头歧管引入到具有孔的管中，孔的直径为 1-4 毫米，并且所述具有孔的管位于垂直设置的高度为 2-10 米的装置中。

10. 根据权利要求 9 的设备，其特征在于所述孔圆锥形缩小。

11. 根据权利要求 9 的设备，其特征在于每孔的通量为 100-200 克/小时。

12. 根据权利要求 9-11 任一项的设备，其特征在于所述具有孔的管可以被加热。

残留单体含量低的无橡胶共聚物及其生产方法和生产设备

本发明涉及残留单体含量低的无橡胶的共聚物，以及其生产方法和生产设备。

在许多出版物中都已经公开了烯键式不饱和单体的共聚物。特别是对于 ABS 聚合物的用途。

聚合物总是含有组成它们的单体残留部分。从聚合物中除去残留单体通常涉及高温，这会导致不希望的聚合物本身颜色的加深。重要的是要以适当的方式除去残留单体以改进聚合物性能。这是因为在使用期间所述单体会产生不希望的异味污染。此外，由于这类物质许多是有毒性的，因此还有健康的问题。

残留单体含量低的产物的特点不仅在于较小的异味污染和较低的生态学影响，而且它们可以改进物理性能，如维卡热稳定性。

例如，在 EP 0 768 337 A1 中描述了通过化学方法除去残留单体。该除去步骤通过加入碳氢酸有机化合物来进行。但是残留单体的化学转化导致产物具有不希望的生态学影响，使这些产物在实际中更加难以使用。

根据 US-PS 4 215 024，用不饱和脂肪酸来减少残留单体的方法中也存在同样的不足。

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 (DE 28 43 292 A1)，但是该方法在工业化生产中太过复杂。先前由 EP 0 798 314 A1 描述的一种用于除去残留单体的方法是将超临界溶剂注射进聚合物熔体中，该方法被证明同样复杂。

传统的方法都是基于采用机械支撑系统来除去残留单体。例如，采用挤出机 (US-PS 4 423 960)、脱气离心机 (US-PS 4 940 472) 或薄膜蒸发器 (DE 19 25 063 A1)。

所有提到的这些方法的缺点就是在设备中所使用的运动部件太重，这会导致该过程成本高，易发生故障和磨损。

另一种广泛使用的技术包括将材料预先加热，随后通过挥发作用 (闪蒸) 从其中除去残留单体。该方法可以一步进行或多步进行 (DE 24 00 661 A1)。但是闪蒸不可避免地会导致温度峰，这会使材料劣化。

为了克服这些缺点，建议的方法是引入夹带剂，如水作为一种添加组分（Vakuum in Forschung und Praxis 1998，4期，285-293）。为了使该方法能够成功地操作，重要的是将夹带剂尽可能地分散在高粘度熔体中。为了实现此目的，需要设计复杂的特定混合器。如果已经在水相中制备了聚合物，则不需要加入水。通过施以真空和在真空下脱气，可能会得到低的残留单体含量。但是，已证明需要多达1小时的持续时间以得到极低的残留单体含量（DE-OS 25 47 140）。这样长时间的高温会导致不可接受的材料颜色加深。

由 DE 33 34 338 A1 已知有一系列用于制备和蒸发浓缩苯乙烯/链烯基腈共聚物的方法和设备。在该文中以两步法进行苯乙烯和链烯基腈单体的连续本体聚合，其中在第一步中，调节苯乙烯单体和链烯基腈单体的比例，并且在第二步中，进行热处理以将挥发性组分挥发掉。但是以这种方式不可能制备高纯度的产物。因为在第一步中，浓度上升到大约65%，在第二步蒸发步骤中，浓度达到99.8%。但是这样的一个浓度已经不能满足现在的要求。

因此本发明的目的是提供残留单体含量低的共聚物，以及制备该共聚物的一种方法和设备，其中由此制备的产物具有极高的纯度。此外，还希望在简单设计的构造中获得良好的产率。

至于最终产物，由烯键式不饱和单体（“乙烯基单体”）的共聚物实现此目标，单体如乙酸乙烯酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和丙烯腈，共聚物中残留单体的含量较低，即小于20ppm，优选10ppm的丙烯腈，和小于200ppm，优选100ppm的苯乙烯和小于200ppm，优选100ppm的乙基苯。

采用顶空方法通过气相色谱进行测定。

令人惊讶的是，发现当采用以下方法时可以提供残留单体含量低的产物并且没有上述缺点：在第一步中，通过在管式蒸发器中在蒸发的同时引入能量进行温和的浓缩而将无橡胶的共聚物溶液的浓度调整到大约99.8%，在没有中间加热的第二步中，进一步在挤压型蒸发器中以适当的方式温和地除去单体。不同于许多现有技术，在第一步骤中已经达到了非常高的纯度。

本发明方法的目的可以通过下述步骤实现：在蒸发的同时引入能量进行温和浓缩的第一步中，将产物溶液的浓度调整到大于/等于

99.8%，并在没有中间加热的第二步中，进一步除去单体。

本发明关于设备的目的可以通过下述方式实现：在第一步中使用管式蒸发器，在第二步中使用挤压型蒸发器，以及输送产物溶液的装置。

根据本发明使用上述烯键式不饱和单体的共聚物。

更具体地说，无橡胶的乙烯基聚合物是合适的。

优选的乙烯基聚合物(A.1)是由一方面苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、核取代苯乙烯或混合物(A.1.1)，和另一方面丙烯腈(A.1.2)的共聚物。

共聚物优选含有68重量%-77重量%的成分A.1.1和23重量%-32重量%的成分A.1.2。

最广为人知的是可以通过自由基聚合，特别是溶液或本体聚合制备的苯乙烯-丙烯腈共聚物。共聚物A.1的熔体指数优选为5-60cm³/10分钟，在220℃以10千克的负载测定(ISO 1133)，相应的重均分子量分布M_w为80-200千克/摩尔。

以下仅参考一个表示优选的实施方案的附图更详细地解释本发明，其中

图1表示根据本发明的设备的结构示意图，和

图2表示多头歧管的管壁上圆锥形孔的一个优选设计方案。

如图1所示，丙烯腈和苯乙烯的共聚物的溶液1，溶剂是乙基苯和苯乙烯的混合物，聚合物浓度为60%-70%，它是通过在苯乙烯和丙烯腈以及任选的一种添加溶剂的混合物中聚合得到的，溶剂如乙基苯、甲苯或甲基乙基酮，上述溶液在温度为140-165℃下通过齿轮泵2从上面进料到垂直排列的管束装置中。

其中包含的管束3优选置于分离容器或旋风分离器4上，在其中分离管中由聚合物相产生的气相。为了使聚合物中单体含量降低到非常低的程度，即小于0.2%，必须采用真空系统将分离器中的压力减小到50-100毫巴，优选20-30毫巴。在分离容器4的阱(Sumpf)中收集很大程度地脱除单体后的聚合物相。气体优选在侧面或经过上部管道5排出，并循环以用于聚合。

为了提高浓度，根据本发明该步骤是通过在蒸发的同时引入能量以温和的方式进行的，管束蒸发器用液体或蒸汽相热传递介质加热。

以下列方式进行加热：出口处的温度为 165-240℃，优选 220℃，套加热系统的温度为 190-240℃，优选 220-230℃。

根据本发明的方法的一个具体特征是管内壁没有孔洞或狭缝，即，管内流体的压力降很小。取决于加热温度、聚合物粘度、通量和管的形状，压力降小于 10 巴，优选小于 5 巴（绝对压力）。

由于管内的压力低，如果加热温度足够高，在管内就已经开始溶液的蒸发，优选在溶液进入管中后不久。由于开始蒸发，产生大量泡沫，因此与单相流体相比在管中的停留时间大大减少。令人惊讶的是，由于是两相体系，与单相体系相比改善了热传递，因此在加热温度较低的同时会得到良好的蒸发结果。由于在蒸发期间开始了蒸汽冷却，因此与闪蒸相比避免了产物的过热。由于在管中产生了对热传递、停留时间和产物温度（蒸汽冷却）有积极影响的两相体系，因此保证了通过蒸发进行温和的浓缩，即具有较低的温度和较短的停留时间。

每管的聚合物通量为 1-10 千克/小时，优选 2-5 千克/小时。管长度优选为 1-2.5 米，管直径优选为 8-23 毫米。为了提高热传递，在管中还可以加装静止混合器（例如 Kenics 型）。该混合器还具有在管内进行充分混合的优点，从而避免了接近内壁的层的过热。

为了在上述管束装置的每一根管中获得进入管束 3 的料流的均匀分布，可在管入口的上方任选安装一分配器板（多孔板），它在管的前端空间产生增加的压力降。

根据本发明，在聚合物通过管束蒸发器后，产物中的残留单体含量已经是 1000ppm-2000ppm。

在分离容器 4 的阱中收集分离到这种残留含量的产物，并用齿轮泵或螺旋泵 6 排出分离器并传输到下游挤压型蒸发器中。

在一个具体实施方案中，产物通过多头歧管 8 从一根中心管 7 分布到多根单管 9 中，在一个具体实施方案中，单管 9 具有圆锥形锥度孔 10，或者如图 2 所示，部分圆锥形锥度孔 10。上部孔的直径 d_1 优选为 5-10 毫米，并且其长度 b_1 优选为 5-30 毫米，下部孔的直径 d_2 优选为 0.5-5 毫米，部分长度 L_2 为 2-10 毫米。

为了保证溶液在管内的均匀分布，将管加热。多头歧管 8 位于垂直排列、套加热的容器 12 的上部末端，容器 12 的高度为 2-10 米，优选 4-5 米，利用蒸汽排出口 11 抽真空到绝对压力为 0.5-10 毫巴，优

选 0.5-2 毫巴。在容器底部和多头歧管 8 的出口之间形成薄而稳定的聚合物丝 13。在通往容器底部的通路中将聚合物脱气，平均停留时间小于 15 秒。

根据本发明，优选 100-200 克/小时的产物量流经直径 1-4 毫米、优选 2-3 毫米的每个出口。优选在容器 12 的锥形阱中收集产物并用齿轮泵或螺旋泵 14 将熔体 15 输送到造粒或进一步的处理工序。脱气步骤后的残留单体含量是小于 100ppm 的苯乙烯、小于 100ppm 的乙基苯、和小于 10ppm 的丙烯腈。

实施例

将由自基本体聚合制备的组成为 65 重量%的 SAN、18 重量%的苯乙烯和 17 重量%的乙基苯的 SAN 溶液在有 700 根管的管束装置中蒸发浓缩。入口处溶液的温度为 165℃，每管的 SAN 通量为 1.5 千克/小时。管长度为 1 米，管内径为 23 毫米。Kenics 型静止混合器安装在管内部。分离器中管束下游的压力为 55 毫巴。

挤压型蒸发器的高度为 4 米，每孔的 SAN 通量为 105 克/小时（10000 孔）。分离器内的压力保持在 3 毫巴。将包括分离器和挤压型蒸发器的管式蒸发器均匀地加热到 230℃。挤压型蒸发器后得到的残留含量为：

5ppm 的丙烯腈，50ppm 的乙基苯和 70ppm 的苯乙烯。管束装置的管内压力降为 2 巴。聚合物的丙烯腈含量为 28%，熔体指数为 54cm³/10 分钟（220℃）。

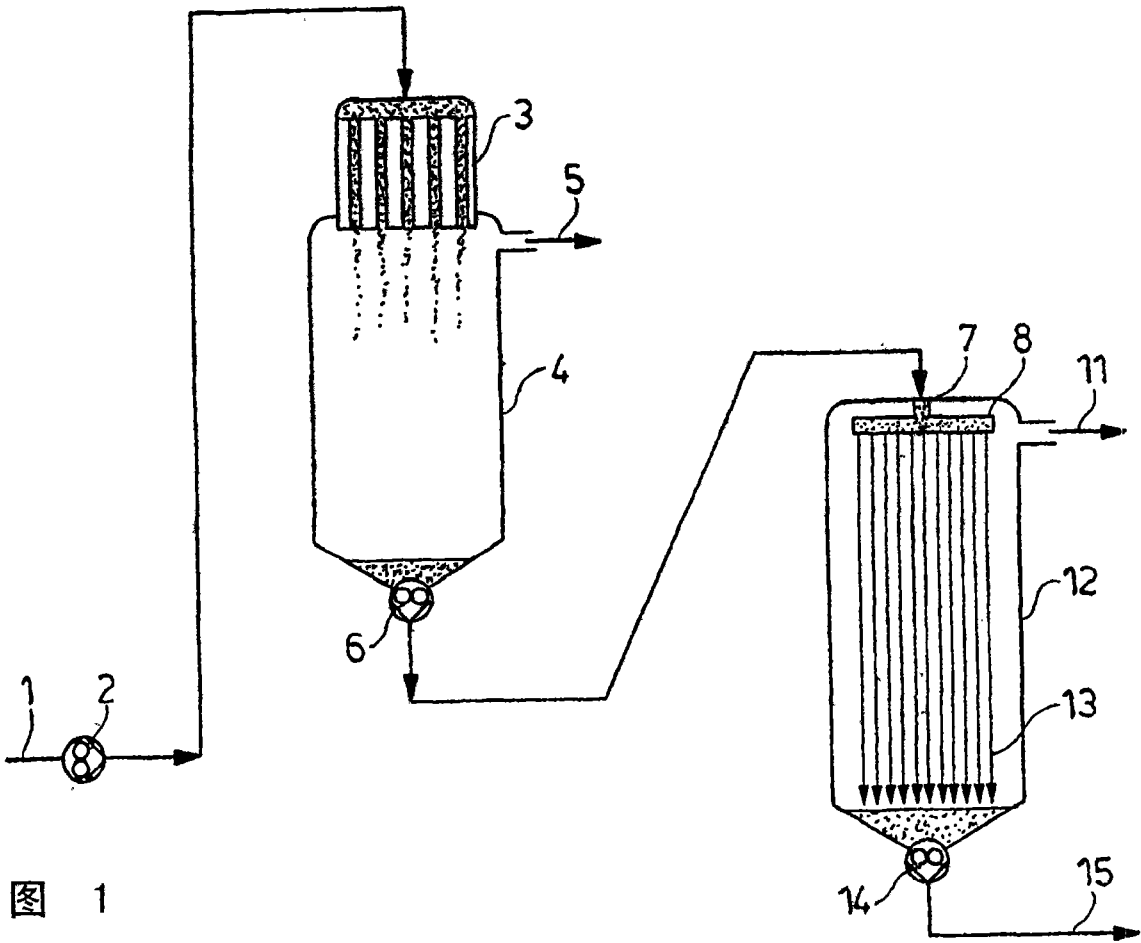


图 1

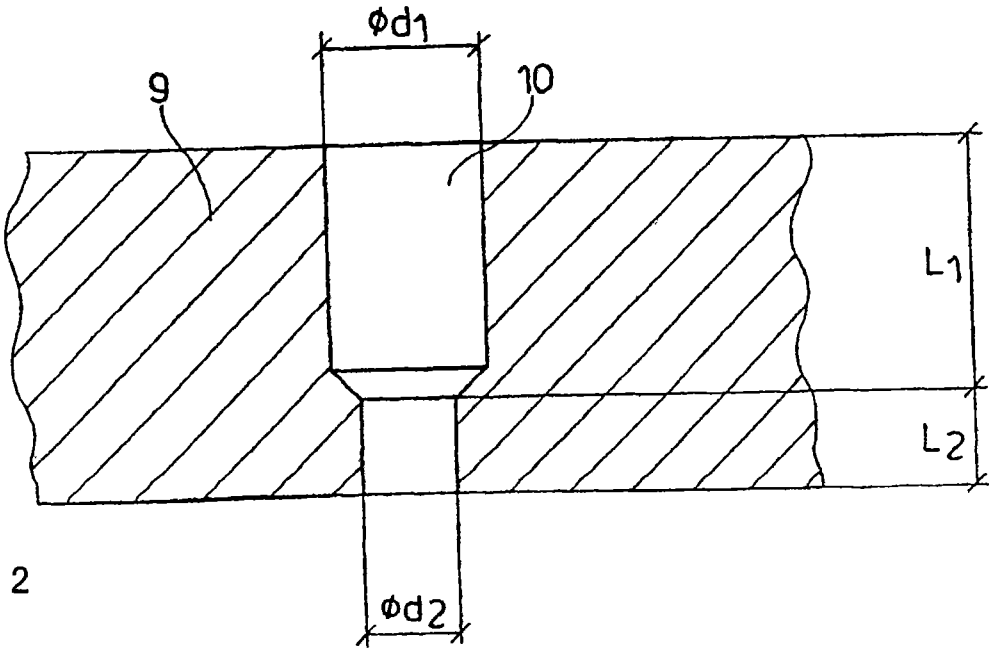


图 2