

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98124504.8

[45] 授权公告日 2002 年 4 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1083458C

[22] 申请日 1998.9.30 [24] 颁证日 2002.4.24

[21] 申请号 98124504.8

[30] 优先权

[32] 1997.9.30 [33] JP [31] 265571/97

[73] 专利权人 东洋工程株式会社

地址 日本东京

共同专利权人 三井化学株式会社

[72] 发明人 杉本隆一 岩本宗 川野浩司

绪绩士郎 本田祥也 松叶健一郎

前田彻男 前田阳造

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 从聚合物组合物中除去挥发性材料的方法

[57] 摘要

一种除去挥发性材料的方法,包括将发泡助剂(6)用喷嘴装置(2)排料,以与该组合物(1)物流相反的方向加入其中,在不产生发泡的压力下,将组合物引入混合装置(3)中混合。然后,用挤出装置(11)将混合物挤出到脱挥槽(4)中,使该聚合物在式(1)的发泡系数 B 为 1.4 或更高的压力和温度下成为发泡产物,由此除去挥发性材料;式(1)  $B = A'/A$ , A 和 A' 分别表示挤出装置开口部件和其垂直低位 50cm - 1m 处的截面面积。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

# 权利要求书

1. 一种从聚合物组合物除去挥发性物质的方法，所述聚合物组合物含挥发性物质 2 重量%或更低，该方法包括以下的步骤：

5 形成一种所述聚合物组合物的熔融流体；

使所述熔融聚合物组合物与一种发泡助剂结合，其方法是，将发泡助剂由附加的喷嘴装置放出，按与该熔融聚合物组合物相反的流向，加入所述熔融的聚合物组合物中。

10 将所述聚合物组合物与发泡助剂导入一种静态混合的装置，使该聚合物组合与发泡助剂在其中混合，所述混合是在比该发泡助剂于常压下的蒸发温度高的温度，但比该聚合物的分解温度低的温度，以及，在比所述发泡助剂的蒸气压高的压力进行，以使发泡不会发生，以及形成一种混合产物，

15 将所得混合产物导入挤出装置，以及，在该装置中将它挤压成一种挤出混合物；

将所述挤出混合物由挤出装置中向下的开口部排放入脱挥槽中，其中，所述混合物于能使能式 1 表示的发泡效率 B 至少为 1.4 的温度和压力下发泡，

$$B = A' / A \dots\dots(1)$$

20 以形成该聚合物组合物的发泡产物，其中的挥发性物质已由该发泡产物脱除，发泡助剂也已由它释放出来，

式中，

A 表示挤出装置开口部的截面面积，

25 A' 表示聚合物组合物由挤出装置开口部垂直降落 50cm 至 1m 的点，在与已发泡聚合物组合物的垂直方向呈直角方向的该聚合物组合物的平均截面面积。

2.根据权利要求 1 所述的由聚合物组合物除去挥发性物质的方法, 其中, 将所述挤出混合物由该挤出装置的开口部以线状形态挤出。

5 3.根据权利要求 1 所述的由聚合物组合物除去挥发性物质的方法, 其中, 加入发泡剂, 加入时, 使发泡助剂与装于附加喷嘴装置上管线的管壁, 以及连接所述附加喷嘴与静态混合装置的管道, 直到发泡助剂到达静态混合器之前的管道的管壁不接触, 使所述聚合物组合物和所述发泡助剂通过压力保持高于发泡助剂的蒸气压的静态混合装置,

10 4.根据权利要求 1 所述的从聚合物组合物除去挥发性物质的方法, 其中, 所述脱挥槽的压力是 10mmHg 或更高。

5.根据权利要求 1 所述的从聚合物组合物除去挥发性物质的方法, 其中, 加入发泡剂的量, 按所述聚合物组合物为基计, 为 10 重量%或更少。

15 6.根据权利要求 1 所述的从聚合物组合物除去挥发性物质的方法, 其中, 所述发泡助剂选自水、含至少一个羟基或羰基, 且沸点比未反应单体和溶剂低的脂肪烃化合物, 以及其混合物中的至少一种。

20 7.根据权利要求 1 所述的由聚合物组合物除去挥发性物质的方法, 其中, 将所述发泡助剂从所述附加的喷嘴装置, 按与聚合物组合物的流向相反的方向放出。

8.根据权利要求 1 所述的由聚合物组合物除去挥发性物质的方法, 其中, 所述聚合物组合物是一种热塑性聚合物。

25 9.根据权利要求 1 所述的由聚合物组合物除去挥发性物质的方法, 其中, 通过挤出装置的出口部的挤出混合物, 它在开口部的单位横截面的平均流速 S 由式(2)表示:

$$2\text{g}/\text{mm}^2 \cdot \text{hr} < S < 20\text{kg}/\text{mm}^2 \cdot \text{hr}$$

10.根据权利要求 1 所述的由聚合物组合物除去挥发性物质的方

法，其中，将所述发泡助剂按照与熔融聚合物组合物物流相反的方向，而且以 $\pm 45^\circ$ 的角度放出至所述熔融聚合物中，所述角度是发泡助剂相对于它与熔融聚合物组合物流向完全相反时的角度 $0^\circ$ ，呈 $\pm 45^\circ$ 放出至所述熔融聚合物组合物的角度。

5 11.根据权利要求 1 所述的由聚合物组合物除去挥发性物质的方法，其中，将所述喷嘴装置装于接近所述熔融聚物流的中心部分。

12.根据权利要求 1 所述的由聚合物组合物除去挥发性物质的方法，其中，所述聚合物组合物中含有 0.01-2 重量%的挥发性物质。

10 13.根据权利要求 5 所述的由聚合物组合物除去挥发性物质的方法，其中，采用 0.1-10 重量%的发泡助剂。

14.根据权利要求 13 所述的由聚合物组合物除去挥发性物质的方法，其中，使用 0.5-3 重量%的发泡助剂。

15.根据权利要求 10 所述的由聚合物组合物除去挥发性物质的方法，其中，将发泡助剂以 $\pm 5^\circ$ 的角度放出。

15

## 从聚合物组合物中除去挥发性材料的方法

5 本发明涉及一种除去含于聚合物组合物中的挥发性材料的方法。更具体地，本发明涉及一种制备减少挥发性材料的产物的方法，其通过将发泡助剂加入到含未反应单体，溶剂等的聚合物组合物中，与该发泡助剂一起除去挥发性材料。

近年来，在聚合物组合物中所含的挥发性材料从卫生和安全的角度上看，已成为一个重要问题，挥发性材料降低的聚合物作为产品正是所需要的。在从聚合物组合物中除去挥发性材料的技术中，特别是由单体溶液生产聚合物的方法中，需要一个步骤，从聚合物组合物中，最终产物中来除去未反应单体和溶液。例如，这样的产物是所期望的：在聚苯乙烯中，残余苯乙烯和残余溶剂的总量为150ppm或更少；在与腈系列单体的共聚物中，残余腈单体的量为10ppm或更少。在聚苯乙烯的本体聚合过程中，作为从聚合物组合物中分离单体和挥发性材料的措施，挥发性材料的除去通常是在减压下，加热聚合物溶液至高于该挥发性材料蒸发的温度。

然而，尽管常规的技术可以容易将如聚苯乙烯中的残余苯乙烯和残余溶剂减少到总量500~1,000ppm，为使它们减少到150ppm或更少，简单的加热不能除去挥发性材料，因而需要各种发明来解决这一问题。

例如，一种公知的方法是，将水注入到熔融聚合物中，然后在减压情况下，用水进行冲洗，与水一起除去挥发性材料。例如，US-A-3773740公开了一种技术，其中将水加入到聚合物熔体中，这样0.5~2.75wt%的水被注入，之后，将该熔体的压力减至20~40托，即刻用水进行冲洗，最后将残余芳族单体的量减至0.3wt%。然而，这种技术不能高度地除去挥发性材料以达到当前所要求的水平。据信，进一步减压可提高挥发物的除去效率，但在水的蒸汽压小于4.579mmHg情况下，为冷凝水，水必需冷却至0°C以下。因此，在冷凝器压力小于5托下，水在冷凝器中冻结，降低冷凝能力。此外，为连续制备一种具有残余挥发物量降低的聚合物，需要将压力保持在10托或更高。

30 作为一种解决这种问题的方法，例如，US-A-5380822中描述了一种方

法，其中，在至少一种聚合物，特别是一种乙烯基芳族单体聚合物如聚苯乙烯，或乙烯基单体聚合物与聚亚苯基氧化物的混合组合物中，残余单体，低聚物(如二聚物和三聚物)，以及溶剂被减少到500ppm或更少，优选150ppm或更少。在这种技术中，将等于或多于残余挥发物量，如1wt%或更多的水注入到聚合物或聚合物组合物之中，其中的压力在200~270℃时保持在500~1500psi，然后将该聚合物或聚合物组合物引入到闪蒸室脱挥器中，该脱挥器具有一个减压区，其中的压力保持在小于5托，优选小于3托，使聚合物通过分配器塔盘组件，以除去挥发性材料。在该实施例中，为使残余挥发物达到150ppm或更少，需要保持脱挥器中压力为小于5托，优选小于3托，以使聚合物组合物中的水和单体显露出来。在工业上，为除去来自于通过冷凝脱除挥发物的水和单体，将一种喷射器置于冷凝器的上游以保持冷凝器中的压力为5托或更高，这样可防止水结冰。

而且，在US-A-5350813中，该问题的解决是通过加入一种具有低冰点的有机溶剂如丙酮和甲醇来代替水。

在上述方法中，其中，将喷射器置于冷凝器的上游以防止水在冷凝器中结冰，在工业上，排布该喷射器需要一定的投资，在技术上，对该喷射器的操作也有一定的困难，且在最适宜的条件下保持冷凝器和脱挥器中的压力稳定不变是困难的，而且也难以工业放大。因此，当使用水以连续获得挥发物量减少的聚合物组合物时，为防止水在冷凝器中结冰，脱挥器中的压力应为10mmHg或更高，这样冷凝器中的压力就可以不为5mmHg或更少。

从另一方面来说，在上述将具有低冰点有机溶剂如丙酮和甲醇加入以除去残余挥发物的方法中，加入的丙酮和甲醇易于保留在聚合物组合物中，而这些添加物必需完全地除去。

可确信的是这样一种方法：为除去挥发物，升高聚合物的温度，其中脱挥器中的压力保持在10mmHg或更高。然而，在某些情况下，当升高聚合物组合物的温度时，残余单体在预热器或类似物中进行聚合，增加该聚合物中低分子量聚合物的量，导致成型产品的耐热性，油性材料对模具在成型时的黏着性的降低，及聚合物色彩的变差。而且，当聚合物的温度升高时，就产生了热改性，使聚合物脱色或变质。特别地，在接近聚合物的分解点，由于聚合物分解，形成的气体超过了降低挥发组份的作用，因此，不能认为这种方

法是一种优选的方法。

本发明的一个目的是，通过高效连续地除去挥发性材料，提供一种制备具有非常少量残余挥发性材料聚合物组合物的方法，以解决上述问题。

5 本发明的其它目的，特性及优点将由下面描述及相应的附图更充分地展示出来。

图1显示出本发明一种具体装置的说明图。

10 在为解决上述问题而作深入研究之后，本发明人已发现，重要的是，将一种熔融聚合物组合物与作为发泡助剂的水，脂族烃化合物均匀分散和混合，或与一种水和此类脂族烃化合物的混合物均匀分散和混合，该脂族烃化合物含至少一个羟基或羰基且沸点低于未反应单体或残余溶剂的，在稳定发泡熔融的聚合物组合物过程中，除去挥发性材料是重要的；可通过同时满足这些条件来获得残余挥发性材料量降低的聚合物。本发明基于这些发现而得以完成。

即，本发明提供：

15 (1) 一种从聚合物组合物中除去挥发性材料的方法，包括将一种发泡助剂加入到含2wt%或更少挥发性材料的聚合物组合物中，在静态混合装置中混合该聚合物组合物和发泡助剂，然后，通过挤出装置将生成物混合物挤出到脱挥器中，该混合物在此被发泡，使挥发性材料从聚合物组合物中除去，其中

20 [1] 在将该发泡助剂加入到该聚合物组合物中时，该发泡助剂用一个附加的喷嘴装置排料，以与该聚合物组合物物流相反的方向加入到该聚合物组合物中，然后，在高于发泡助剂在正常(大气)压力下的蒸发温度但低于聚合物的分解温度的温度范围内，在不产生发泡的压力下，将发泡助剂已加入其中的该聚合物组合物引入到静态混合装置，

25 [2] 在该静态混合装置中，将发泡助剂已加入其中的该聚合物组合物与该发泡助剂在该温度下进行混合，其中压力高于该发泡助剂所保持的蒸汽压，然后，生成物聚合物组合物通过该静态混合装置，

30 [3] 通过具有至少一个垂直向下开口部件的该挤出装置，将发泡助剂已加入其中的该聚合物组合物引入到该脱挥器中，然后，生成物聚合物组合物由该挤出装置的开口部件挤出，这样聚合物在如此的温度和压力下制成一种

发泡产物，由下式(1)给出的发泡系数B为1.4或更高，然后，回收挥发性材料已从其中除去，发泡助剂已被分离的聚合物：

表达式(1)

$$B=A'/A$$

5 其中A表示挤出装置开口部件的截面面积，A'表示聚合物组合物在垂直于发泡聚合物组合物垂直方向的平均截面面积，其部位在聚合物组合物从该开口部件的较低部分50cm垂直地降至1m之间；

(2) 如在上述(1)中陈述的从聚合物组合物中除去挥发性材料的方法，其中，含该发泡助剂的聚合物组合物以线材由该挤出装置的开口部件，通过  
10 该挤出装置被挤出；

(3) 如在上述(1)或(2)中陈述的从聚合物组合物中除去挥发性材料的方法，其中，该发泡助剂以如此方式加入，以致于该发泡助剂不与连接附加喷嘴装置的管线和连接该附加喷嘴装置和该静态混合装置，一直到该发泡助剂到达该静态混合装置的管线的管壁接触，其中该聚合物组合物与该发泡助剂  
15 在高于该发泡助剂蒸气压的压力下，通过静态混合装置；

(4) 如上述(1)~(3)任一项的从聚合物组合物中除去挥发性材料的方法，其中，该脱挥器在10mmHg或更高的压力下进行操作；

(5) 如上述(1)~(4)任一项的从聚合物组合物中除去挥发性材料的方法，其中，基于该聚合物组合物，该发泡助剂的加入量为10wt%或更少；

20 (6) 如上述(1)~(5)任一项的从聚合物组合物中除去挥发性材料的方法，其中，该发泡助剂为至少一种选自水，含至少一个羟基或羰基且沸点低于未反应单体溶剂的脂族烃化合物，及其混合物的物质。

在本发明中，要除去的挥发性材料指的是在含聚合物的聚合物液体组合物中的挥发组分，其例子包括在制备聚合物中使用的未反应单体，在制备聚  
25 合物中使用的有机溶剂，如脂族烃(如己烷，庚烷，辛烷和癸烷)，苯，甲苯，乙苯，二甲苯，枯烯和其它的烷基苯，卤化烃，卤化芳烃，腈化合物，胺化合物等，以及低聚物(如单体的二聚物和三聚物)，其中这些有机溶剂可在工业上用作聚合溶剂。

而且，用于本发明的聚合物组合物指的是一种在聚合物中含至少少量或  
30 微量挥发性材料的聚合物。在此，本发明所使用的聚合物指的是热塑性聚合

物，具体地为聚乙烯，乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物，聚苯乙烯，HIPS，ABS，苯乙烯/丙烯酸共聚物，苯乙烯/甲基丙烯酸共聚物，聚丙烯，聚亚苯基醚，聚碳酸酯，聚氯乙烯，聚醚酰亚胺，聚酰胺，聚酯，硅聚物如聚硅氧烷；聚丁二烯，聚异戊二烯，乙烯/丙烯橡胶，乙烯/丙烯/二烯烃橡胶，丁二烯/苯乙烯橡胶等。

本发明的特征在于，其挥发性材料含量低的聚合物组合物可进一步进行提纯，对要处理的聚合物组合物的挥发性材料的含量没有特别的限制，其通常为2wt%或更少，优选0.01~2wt%，更优选0.05~1.5wt%。

本发明以附图为参考作进一步的描述，图1为显示本发明一种模式的说明图。任意地取聚苯乙烯作为一个例子，描述是基于图1进行的。聚苯乙烯仅为一个例子，本发明并不受限于此。

从聚合反应釜中出来的(未显示)、含聚苯乙烯和挥发性材料，包括苯乙烯单体和溶剂的聚苯乙烯组合物1，进料到用于发泡助剂的附加喷嘴装置2。该附加喷嘴装置包括至少一个与熔融聚苯乙烯物流相反方向的开口部件，使发泡助剂和脱挥助剂以与熔融聚苯乙烯物流相反方向连续排料和加入。当挥发性材料的量超过2wt%时，将聚苯乙烯组合物预先打入脱挥槽中(没有显示)，在打入下述静态混合装置之前，聚苯乙烯组合物在脱挥槽控制的温度和压力条件下进行处理，这样，该聚苯乙烯聚合物组合物所含挥发性材料的量可为2wt%或更少。从另一方面来说，发泡助剂6，选自水，含至少一个羟基或羰基且沸点小于未反应单体和溶剂的脂族烃化合物，及其混合物，其用量少于该聚苯乙烯组合物的10wt%，该发泡助剂通过管线10进入到附加喷嘴装置2，以与熔融聚苯乙烯物流相反方向将其加入。在本发明中，当发泡助剂以相反方向加入时，该发泡助剂以溢流方式流出该附加喷嘴，通过该附加喷嘴而均匀地扩散，因此，后续静态混合器3中的混合特性可得到明显地增强。此处术语“以与聚合物组合物物流相反方向引入发泡助剂”，除了发泡助剂以与物流方向完全相反的方向引入的情况之外，还包括发泡助剂以与物流方向之间事先规定的角度引入的情况。对该角度没有限制，但优选的角度为 $\pm 45^\circ$ ，更优选为 $\pm 5^\circ$ ，其中与聚合物组合物物流完全相反方向的角度为 $0^\circ$ 。

相反地，与本发明的方法相对照的是，当发泡助剂以同于该聚苯乙烯组

合物物流方向加入时，该发泡助剂注定要进料到位于下游的该静态混合器中的某一点。因此，该发泡助剂将不能均匀地进行分散与混合，因而降低其混合性能，这不是优选的。

5 需要用施加在该熔融聚合物组合物(聚苯乙烯)和进料至附加喷嘴装置2的发泡助剂上的压力加入该发泡助剂，这样，在正常压力下高于发泡助剂的蒸汽温度但低于聚合物分解温度的温度范围内，不进行发泡。更优选的是，将以这种方式加入的发泡助剂引入到连接附加喷嘴装置2之后的静态混合装置3中，其引入以这样一种方式：该发泡助剂不与用于该附加喷嘴装置的管  
10 线和连接该附加喷嘴装置与该静态混合器，直到发泡助剂到达静态混合装置的管线的管壁相接触。

而且，如果该发泡助剂与用于该附加喷嘴装置的管线和连接该附加喷嘴装置与该静态混合器的管线接触，在该发泡助剂到达该静态混合器3之前，由于该聚苯乙烯组合物在管壁部件中的流速非常低，因此形成一层发泡助剂厚层，降低静态混合器的混合特性。当与管线壁不接触时，厚层不能形成，  
15 静态混合器的性能就不会降低。通过将附加喷嘴安置在该聚苯乙烯组合物物流中心部位附近，可实现这样保持发泡助剂不与管壁接触，因此，该附加喷嘴可与管线不接触。

假定其它操作条件是相同的，加入的发泡助剂6的量越大，脱挥槽之后的最终产物中的残余挥发性材料降低得越多。然而，对于聚合物组合物，如果发泡助剂的加入量超过某种限度，可发现该效果的增加是不明显的。因此，相对聚合物组合物而言，加入的发泡剂量的上限约为10wt%，而下限通常为0.1wt%或更多。相对于聚合物组合物的量，发泡助剂的加入量优选为0.5~3wt%。如果发泡助剂加入的量超过10wt%，可发现该效果的增加是不明显的，而同时增加了用于蒸发发泡助剂6和用于回收蒸发的发泡助剂6的热负  
25 荷，这在经济上不是优选的。为有效地除去挥发性材料，发泡助剂优选加入的量等于或大于聚合物组合物中所含的挥发性材料的量。如果发泡剂量的量与聚合物组合物中所含的挥发性材料的量相比太少，该效果也很小。另一方面，如果发泡助剂加入的量不少于聚合物组合物量的10wt%，如上所述，不仅效果没有成比例地增加，而且用于回收闪蒸的发泡助剂的能量得以增加，  
30 这样就需要进行某种改进，如增大脱挥槽及真空泵的尺寸，这不是优选的。

在本发明中，为确保除去挥发性材料，为达到熔融，将该聚合物组合物与该发泡助剂在常压下，加热到高于发泡助剂的蒸发温度。然而，如果该温度升至高于聚合物的分解温度，就会降低聚合物的质量，这不是优选的。通常地，将该聚合物组合物与该发泡助剂优选加热到低于聚合物分解温度的5~150℃范围内，因为这较好地平衡了聚合物的流动性和脱挥效果。加热温度通常为100~400℃，优选约150~350℃。在易于热改性的聚合物情况下，如抗冲击聚苯乙烯，苯乙烯/丙烯腈共聚物及ABS共聚物，优选在260℃或更小温度下进行处理。例如，在聚苯乙烯情况下，优选在150~300℃下进行处理，更优选180~280℃。

在本发明中，发泡助剂优选在聚合物组合物引入到脱挥槽中前基本上不发泡。因此，在上述温度时，保持压力等于或高于发泡助剂的蒸汽压是重要的。如果压力低于发泡助剂的蒸汽压，那么将进行发泡，这就增加了汽化发泡助剂与该聚合物组合物之间密度和粘度的差异，在静态混合装置中几乎不进行分散和混合。作为一种结果，与在发泡助剂不在静态混合装置中发泡的操作条件下的结果相比，增加了最终产物中的残余挥发性材料的量。因此，在静态混合装置3中，直到引入到脱挥槽前不发泡的温度和压力下进行混合，例如，当使用聚苯乙烯混合物，水用作发泡助剂时，它们在压力保持在40巴或更高，245℃下，于静态混合装置中混合。由于静态混合装置具有简单的结构，压力损失较低，需要较少的动力，非常经济，因此其为优选。而且，静态混合装置没有特别的限制，只要其为能通过分割一种物流来进行混合的在线多阶段连续型管式混合装置即可，通常所说的静态混合器均可使用。其中所使用的元件结构因厂家而异的各种静态混合器可从许多厂家购得。

将引入到静态混合装置3中的该发泡助剂和该聚苯乙烯组合物进行均匀地分散和混合之后，通过管线7，将它们引入到脱挥槽4。在图1中，该脱挥槽4为正视图，其中顶部和底部用垂直管线连接，对于其上的聚合物组合物，该槽具有一个挤出装置11。聚合物组合物通过管线7引入到安装在挤出装置11上的至少一个开口部件13的上部13a中，组合物作为薄条，如发泡聚合物组合物12以线材从其较低部分13b处垂直(朝下)地挤出。该挤出装置可存在于脱挥槽之中。

该挤出装置具有开口部件，以及优选的控制阀和加热器。通过控制阀门来控制加热器压力和排料速率，该聚合物组合物通过开口部件13被挤出到脱挥槽中。该控制阀需要在使发泡助剂不发泡的压力下保持管线7和管线7之前的静态混合装置3中的压力。然而，如果仅通过处于发泡助剂不发泡压力下的开口部件可保持管线7和管线7之前的静态混合装置3中的压力，那么挤出装置就不特别需要具有上述控制阀，可省略该控制阀。控制阀安装的位置优选在管线7进入脱挥槽之前的点上。在挤出装置中含有的加热器包括一个热交换器，对加热器没有特别的限制，只要其为一种通常用于加热聚合物溶液的热交换器即可，如多级管式热交换器，板式翅片型热交换器，以及静态混合型热交换器。该加热器可置于脱挥槽法兰部件的上部或之上。该挤出装置并不特别需要该加热器，如果由管线7来的聚合物组合物的温度，即使当聚合物组合物被发泡助剂发泡的蒸发潜热冷却，也能保持在具有满意流动性的温度，那么该加热器可省略掉。

对于开口部件，可使用用于挤出成型装置的各种阀和各种冲模。例如，作为阀，可提及针形阀，放气阀，通气塞，压出机头阀。作为机头。除了线材造粒机头之外，可提及的是集料管机头，鱼尾形机头，涂布机头，成型片材T型机头，如螺旋机头，直线形机头，直角形机头，成型管环状机头，如侧向机头。这些可单独使用或其中的两个或多个混合使用。该开口部件可位于脱挥槽法兰部件的上面或上部，只要熔融聚合物组合物能直接引入到脱挥槽即可。在此，对引入装置的开口部件13的截面形状没有特别的限制，任何形状如圆形，长方形，角形，线形，或其混合体，或不确定形状均可使用。可以设想，取决于脱挥槽的操作条件，允许在开口部件之前的挤出装置中少量发泡，如通常引入到脱挥槽中的水(在熔融状态的苯乙烯系列聚合物处在的温度和压力下进行分散和混合)由开口部件释放，全部立即进入到脱挥槽中，因而均匀地进行发泡及除去挥发性材料。现已发现，其时，当处于熔融态的苯乙烯系列聚合物从开口部件垂直向下地进入，这种从开口部件13的较低部分13b挤出的熔融树脂为发泡的方式，使挥发性材料降低的速率变得非常不同。当从开口部件挤出的熔融树脂以恒定流速，垂直，快速地向流动时，该发泡助剂进行发泡，其表面积得以增加，挥发物的蒸发和分离得以加速。这就是说，当处于与垂直方向相互垂直方向的该聚合物发泡产物的由表

达式(1)表示的发泡系数B为1.4或更高时,在发泡状态下,除去从开口部件挤出的熔融树脂中的挥发性材料的效果是明显的。而且,当发泡系数增加到某种程度,即使发泡系数如此程度,降低挥发性材料的效果也不会改变;由于非均匀地发泡,溅起该熔融树脂,使树脂黏着到脱挥槽的内壁上,使保留稳定的截面形状变得不可能,因此降低了脱挥效果。相应地,发泡系数优选50或更少。

在上述表达式(1)中,A'由玻璃窥镜或位于开口部件低部分13b附近的脱挥槽壁上的类似物,通过观察而得,发现来自于发泡聚合物组合物的平均截面面积在与垂直方向相互垂直方向水为50cm和1m。

由于所观察的处于发泡状态的聚合物组合物连续下来,在发泡和下落过程中,存在一种在开口部件上挂模,以及一种裂开状态,但优选发泡是均匀的,发泡系数为1.4或更高,其中对处于相对垂直方向的形状没有特别的限制。具体地,发泡系数通过计算由发泡聚合物形状所知的截面面积平均值,通过对从开口部件挤出的处于发泡态的熔融树脂进行拍摄照片或影像来测定。为进一步确保如此一种发泡状态作为该装置的一种操作条件,需要从挤出装置挤出的聚合物组合物的熔体粘度为其发泡形状能被保持下的粘度。此粘度的调节可通过控制熔融树脂的温度,如通过控制树脂的温度至一种能较好平衡流动性和脱挥效果的温度来进行,然后,从开口部件挤出该聚合物组合物。在如此除去挥发性材料的过程中,该聚合物至少保持在熔融状态下。

假定经过挤出装置开口部件的熔融树脂的平均流速S由开口部件的单位截面面积表示,特别优选的操作条件是,操作应在下面表达式(2)显示的范围进行:

表达式(2):

表达式(2)

$$2g/mm^2 \cdot hr < S < 20Kg/mm^2 \cdot hr$$

在该范围内,引入到开口部件之前熔融树脂的压力与引入到脱挥槽之后的熔融树脂压力之间的差异变得较大;在处于熔融态苯乙烯系列聚合物的温度和压力下分散和混合的发泡助剂可保持在液体状态,可易于从开口部件中全部立即释放到脱挥槽中;作为一种结果,进行均匀地发泡,因而除去挥发性材料。

如果平均流速小于 $2\text{g}/\text{mm}^2 \cdot \text{Hr}$ ，发泡不能连续地进行，作为一种结果，脱挥效果变小。平均流速优选为 $20\text{g}/\text{mm}^2 \cdot \text{Hr}$ 或更高，更优选 $100\text{g}/\text{mm}^2 \cdot \text{Hr}$ 或更高。

而且，如果平均流速超过 $20\text{Kg}/\text{mm}^2 \cdot \text{Hr}$ ，挤出量变得太大，使均匀发泡变得困难，这不是优选的。更优选的平均流速为 $10\text{Kg}/\text{mm}^2 \cdot \text{Hr}$ 或更小。

为保持平均流速在优选的范围内，如果线材机头或各种阀用于开口部件，该开口直径是这样的：气孔或模孔的开口直径通常选自 $0.1\sim 50\text{mm}$ ，优选 $1\sim 30\text{mm}$ 。在其它机头情况下，封口的宽度通常为 $0.1\sim 30\text{mm}$ ，优选 $0.5\sim 20\text{mm}$ 。当线材机头或各种阀用于开口部件时，当聚合物组合物从具有一个喷嘴形开口部件的挤出装置11引入到脱挥槽4中时，在开口部件之前有少量发泡条件下，保持在不能进行发泡的压力下，在常压下高于发泡助剂蒸发温度但低于聚合物分解温度的温度范围内的含发泡助剂的该聚合物组合物可以立即完全发泡，由此将其均匀挤出成发泡的线材。在发泡助剂发泡的同时，进行挥发性材料的蒸发，因此该聚合物组合物以增加线材直径的方式发泡。为增加脱挥效果，优选的脱挥槽的结构是这样设计：在挤出装置的开口部件与脱挥槽的底部之间有一段满意的距离，使线材形状得以保留到15%或更多的发泡助剂发泡和蒸发。在此，通过将发泡聚合物组合物从置于脱挥槽底部的样品孔中取出，可知发泡助剂的发泡速率，而决定发泡助剂的用量。假定经过引入喷嘴的熔融树脂的平均流速 $S$ 由喷嘴形状开口部件的单位截面面积表示，为使线材均匀的特别优选条件是，操作应在上述表达式(2)所显示的范围内进行。

在某些情况下，当所形成的线材不均匀，或它们被吹除和裂开时，降低挥发性材料的效果较小，这是由于发泡是不均匀的。当线材均匀地被吹塑且发泡系数为1.4或更高时，发泡均匀地进行，假定使脱挥槽中均匀分散的发泡助剂进一步均匀发泡，聚合物本身的界面膜变薄，这使挥发性材料容易蒸发出去。尽管不可能直接观察到由发泡助剂在熔融树脂中发泡所形成的泡孔状态，例如，由水形成的泡孔状态，可以确信的是，由于在由开口部件挤出的熔融树脂线材的吹塑态与由水在熔融树脂中发泡形成的泡孔态之间存在较大的相互关联性，可通过控制线材的直径(厚度)来降低挥发性材料。在此，通过调节脱挥槽的温度和压力，或从喷嘴挤出之前的熔融树脂的温度和压力

在上述范围内，可有效地直接控制从开口部件挤出的熔融树脂线材的发泡系数B。

如上所述，该发泡助剂6引入到静态混合器3中，在那里进行混合，然后聚合物组合物经过管线7，经过具有至少一个开口部件的挤出装置11进入到脱挥槽4，在那里进行发泡。

在脱挥槽4中，也就是最后阶段，通过真空装置（图中没有显示）如喷射器，风机及真空泵通过管线8保持真空。脱挥槽的操作通常在8mmHg或更高的压力下，优选10mmHg或更高的压力下，但通常低于50mmHg压力下进行。为保持熔融树脂的流动性，需要加热以将脱挥槽的温度升高至低于聚合物分解温度5~150℃的温度，优选至100~400℃，更优选150~350℃，这是由于随着熔融树脂的发泡，发泡的熔融树脂被蒸发潜热冷却而形成一种高粘流态的缘故。要保留的压力可小于8mmHg，但当对作为发泡助剂、如上所述闪蒸的水进行回收时，需要一种措施防止汽水阀中的水在此时结冰，因此用于上述的能量非优选地得以增加。

在上述条件下处理的聚苯乙烯通过泵5从脱挥槽4中排出，然后其通过管线9进入到造粒机中（没有显示），以提供一种具有非常低含量残余挥发性材料的产品。

而且，在本发明中，作为加入其中的发泡助剂，水或含至少一个羟基或羰基且沸点低于未反应单体或残余溶剂的脂族烃化合物均可使用。如此脂族烃化合物的例子包括醇如甲醇，乙醇和异丙醇，酮如丙酮和甲乙酮。

为除去挥发性材料，通过采用本发明的改进方法，可获得下列很好的效果：

（1）可从聚合物组合物中连续除去挥发性材料，可获得一种含非常少量挥发性材料的聚合物，这是通过将发泡助剂以与聚合物组合物物流相反的方向加入到聚合物组合物中，在高于常规方法中所使用的压力下，即在10mmHg或更高压力下，调节从开口部件挤出的熔融树脂的发泡状态。而且，还有如此的效果：在当水用作发泡助剂，通过冷凝回收水时，不需要特殊的措施或装置来防止水结冰。

（2）与常规方法相比，如果二者用于将含在聚合物组合物中的挥发性材料量降低至非常少的操作条件相同的话，通过在低于常规方法中所使

用的温度进行处理，可获得一种非常少热变质的、少脱色的、少分解的、挥发性材料量低的聚合物组合物。

本发明将基于下面实施例作更详细说明，但下面具体实施例并不意味限制本发明。

5

## 实施例

### 实施例1

在该实施例中，使用显示在图1中的同样装置，作为聚合物组合物，使用聚苯乙烯（在此称为GPPS），苯乙烯的聚合物，作为聚合溶剂，使用含乙苯的物质。

10 在由聚合反应槽中聚合获得的聚苯乙烯于置于图上游的脱挥槽(图中未显示)中，在230℃和350mmHg下，进行脱挥使挥发性材料的量为2wt%或更少之后，将该生成物聚苯乙烯进料到附加喷嘴装置2中。在附加喷嘴装置2中，将水用作发泡助剂，通过管线10将其加料到附加喷嘴装置2中，这样其将以与聚苯乙烯物流完全相反的方向（对于物流的方向，角度为0°）加入。加入水的位置约为聚苯乙烯物流的中心；借助于其上的压力，水以溢流方式流出该附加喷嘴，经过该附加喷嘴均匀地扩散，如此，在常压下高于水的蒸发温度但低于聚合物分解温度的温度范围内，不能产生发泡；然后，将水引入到紧连其后的静态混合装置3中。如此保持温度和压力，使水在静态混合器3中也不能发泡。

20 将水均匀分散于其中的聚苯乙烯组合物引入到挤出装置11，该装置具有多个垂直向下安装的开口部件，其中开口部件的宽度为2mm，长度为200mm（截面面积： $399.14\text{mm}^2$ ），然后将组合物挤出到脱挥槽4中。在脱挥槽4中，温度和压力分别保持在230℃和10mmHg；将聚苯乙烯组合物挤出到脱挥槽中，其中的挤出量为 $0.2\text{Kg}/\text{mm}^2 \cdot \text{Hr}$ /开口部件的单位面积，同时将其中混合的水立即全部从开口部件释放到脱挥槽中，这样，以片材形式制备出发泡的熔融树脂。

25 通过对其经过置于开口部件附近的多个玻璃窥镜的影像，观察以片材形式的发泡的熔融树脂，通过找出发泡的聚合物组合物在与垂直方向相互垂直方向上、开口部件以下50cm~1m截面面积的平均值，来测定上述表达式(1)的发泡系数B的值。

残余挥发性材料在产物中的量可通过气相色谱测定。操作条件和结果一并显示在表1中。

#### 实施例2

以同于实施例1的方式进行处理，不同的是，水均匀分散于其中的聚苯乙烯组合料进料到挤出装置11中，该装置具有含多个垂直向下安装的喷嘴的开口部件，其中喷嘴直径为2mm（截面面积： $3.14\text{mm}^2$ ），脱挥槽4中的温度和压力分别保持在245°C和10mmHg。将聚苯乙烯组合料挤出到脱挥槽中，其中的挤出量为 $0.2\text{Kg}/\text{mm}^2 \cdot \text{Hr}$ /喷嘴的单位面积，同时将其中混合的水立即全部从喷嘴释放到脱挥槽中，这样，制备出发泡的熔融树脂。

10 通过对其经过置于喷嘴附近的多个玻璃窥镜的影像，观察发泡的熔融树脂，通过找出发泡的聚合物组合料在与垂直方向相互垂直方向上、喷嘴以下50cm~1m直径的平均值，来测定上述表达式(1)的发泡系数B的值。

残余挥发性材料在产物中的量可通过气相色谱测定。操作条件和结果一并显示在表1中。

#### 15 实施例3

以同于实施例2的方式进行处理，不同的是，用丁二烯橡胶改性的高冲击聚苯乙烯(HIPS)替代聚苯乙烯，其条件显示在表1中，其结果也显示在表1中。

#### 实施例4

20 以同于实施例2的方式进行处理，不同的是，用苯乙烯/丙烯腈共聚物(SAN)替代聚苯乙烯，其条件显示在表1中，其结果也显示在表1中。

#### 实施例5

以同于实施例2的方式进行处理，不同的是，水加入的量减少外，其条件显示在表1中，其结果也显示在表1中。

#### 25 实施例6

以同于实施例2的方式进行处理，不同的是，操作条件如在表1中的变化，其结果也显示在表1中。

#### 实施例7

30 以同于实施例2的方式进行处理，不同的是，脱挥槽的操作条件如在表1中的变化，其结果也显示在表1中。

### 实施例8

以同于实施例1的方式进行处理，不同的是，在聚合聚苯乙烯过程中，用聚合溶剂二甲苯替代乙苯，其条件显示在表1中，其结果也显示在表1中。

### 实施例9

- 5 以同于实施例2的方式进行处理，不同的是，用甲醇替代水外，其条件显示在表1中，其结果也显示在表1中。

### 实施例10

以同于实施例2的方式进行处理，不同的是，用丙酮替代水外，其条件显示在表1中，其结果也显示在表1中。

### 10 比较例1

以同于实施例1的方式进行处理，不同的是，水是以与聚苯乙烯物流相同的方向加入，其条件显示在表1中，其结果也显示在表1中。

### 比较例2

- 15 以同于实施例2的方式进行处理，不同的是，管线7的压力条件显示在表1中。其结果也显示在表1中。

### 比较例3

以同于实施例2的方式进行处理，不同的是，此条件为：在将要引入到附加喷嘴装置2中的聚苯乙烯中的残余挥发性材料的量超过2wt%，其显示在表1中。其结果也显示在表1中。

20

25

30

表1

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
聚合物组合中聚合物的类型	GPPS	GPPS	HIPS	SAN	GPPS
溶剂类型	乙苯	乙苯	乙苯	乙苯	乙苯
在将进料到附加喷嘴装置2的聚合物组合中所含的挥发性材料(wt%)	0.94	0.94	0.82	0.27	0.94
将进料到附加喷嘴装置2的聚合物组合物的温度(°C)	230	245	225	220	245
管线7中的压力(巴)	55	55	55	55	55
发泡助剂类型	水	水	水	水	水
加入到附加喷嘴装置2的发泡助剂的量(wt%)，相对于聚合物组合物的量	2.9	2.9	2.9	2.9	1
相对于聚合物组合物流的方向，发泡助剂加入的方向	相反方向	相反方向	相反方向	相反方向	相反方向
发泡系数	5.2	7.3	4.7	3.9	3.5
脱挥槽的操作压力(mmHg)	10	10	10	12	10
脱挥槽的操作温度(°C)	230	245	225	220	245
最终产物中的挥发性材料(ppm)	68	61	37	79	74

表1(续上表)

	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
聚合物组合物中聚合物的类型	GPPS	GPPS	GPPS	GPPS	GPPS
溶剂类型	乙苯	乙苯	二甲苯	乙苯	乙苯
在将进料到附加喷嘴装置2的聚合物组合物中所含的挥发性材料(wt%)	0.82	0.48	0.35	0.94	0.94
将进料到附加喷嘴装置2的聚合物组合物的温度(°C)	195	225	245	225	245
管线7中的压力(巴)	55	55	55	100	100
发泡助剂类型	水	水	水	甲醇	丙酮
加入到附加喷嘴装置2的发泡助剂的量(wt%)，相对于聚合物组合物的量	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
相对于聚合物组合物物流的方向，发泡助剂加入的方向	相反方向	相反方向	相反方向	相反方向	相反方向
发泡系数	3.3	4.2	6.8	5.7	6.4
脱挥槽的操作压力(mmHg)	10	30	10	10	10
脱挥槽的操作温度(°C)	195	225	245	225	245
最终产物中的挥发性材料(ppm)	71	54	82	58	65

表1(续上表)

	比较例1	比较例2	比较例3
聚合物组合中聚合物的类型	GPPS	GPPS	GPPS
溶剂类型	乙苯	乙苯	乙苯
在将进料到附加喷嘴装置2的聚合物组合中所含的挥发性材料(wt%)	0.94	0.94	2.5
将进料到附加喷嘴装置2的聚合物组合物的温度(°C)	245	245	245
管线7中的压力(巴)	55	5	55
发泡助剂类型	水	水	水
加入到附加喷嘴装置2的发泡助剂的量(wt%)，相对于聚合物组合物的量	2.9	2.9	2.9
相对于聚合物组合物流的方向，发泡助剂加入的方向	相同方向	相反方向	相反方向
发泡系数	×1)	×	×
脱挥槽的操作压力(mmHg)	10	10	10
脱挥槽的操作温度(°C)	245	245	245
最终产物中的挥发性材料(ppm)	580	714	243

注：×(发泡不均匀，树脂呈喷溅状)

通过实施方案已对本发明进行了描述，除非特别指出，本发明并不受限于所描述的任一细节，其后权利要求中所提及的正是广泛体现了本发明的精神和范围。

5

说明书附图

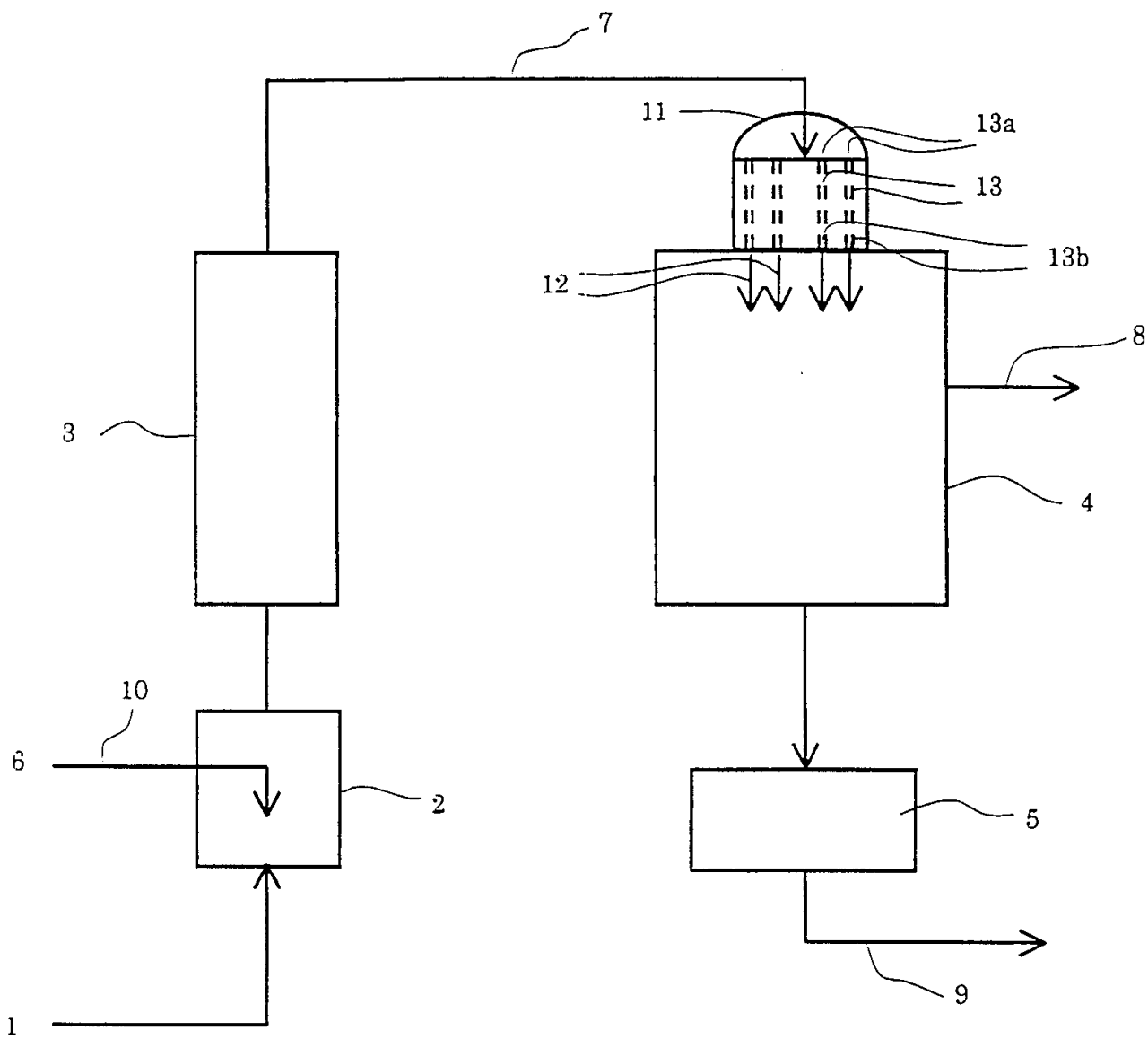


图 1