



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 85 1 01103 A

C08F 212/12
C08F 4/36
//(C08F 212/12
C08F 220: 44
C08F 212: 08)

CN 85 1 01103 A

[43]公开日 1987年1月17日

[21]申请号 85 1 01103

[22]申请日 85.4.1

[71]申请人 钟渊化学工业株式会社

地 址 日本大阪府大阪市北区中之岛三丁目
2番4号

[72]发明人 中川雅夫 森清 杉田利明

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 刘元金 罗英铭

[54]发明名称 共聚物的制备方法

[57]摘要

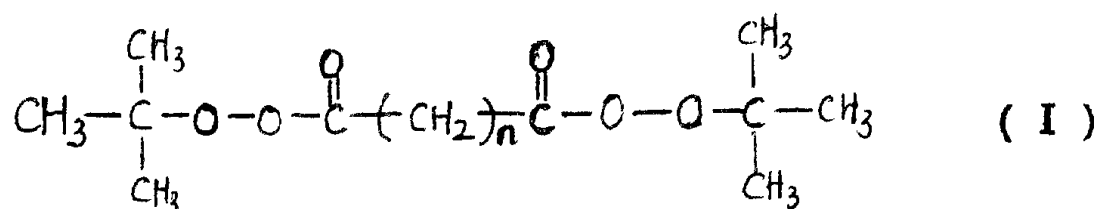
一种制备 α -甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物的方法：聚合反应温度为80°~135℃，在一种能产生叔丁自由基的、10小时半衰期温度为60°~120℃的双官能有机过氧化物的存在下，用悬浮或本体聚合方法使 α -甲基苯乙烯和丙烯腈与苯乙烯、氯代苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯这组化合物中的至少一种进行共聚。本方法能产生出具有良好透明性、耐热性和高强度且在短时间内转化率高的共聚物。

242/87100691/21

1.一种制备共聚物的方法，其特征在于，用悬浮或本体聚合方式，在 $80^{\circ} \sim 135^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内，在一种能产生叔丁氧自由基作引发剂的、10小时半衰期温度为 $60^{\circ} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 的双官能有机过氧化物的存在下使10%~80%（以重量计）的 α -甲基苯乙烯、5%~50%（以重量计）的丙烯腈与0~70%（以重量计）的至少一种选自下述化合物的单体进行共聚：苯乙烯、氯代苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

2.按照权项1所述的方法，其特征在于所说的双官能有机过氧化物是过氧化六氢对苯二甲酸二叔丁酯或1,1-二过氧化叔丁基-3,3,5-三甲基环己烷。

3.按照权项1所述的方法，其特征在于所说的双官能有机过氧化物是一种具有通式(I)的有机过氧化物：



其中n是一个至少为1的整数。

4.按照权项1所述的方法，其特征在于所说的双官能有机过氧化物是2,5-二甲基2,5-二过氧化叔丁基己烷。

共聚物的制备方法

本发明涉及制备 α -甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物的方法，特别是制备具有良好透明性、耐热性和高强度的共聚物的方法。该方法是在一特定过氧化物的存在下，用悬浮物聚合或本体聚合的方法，使 α -甲基苯乙烯和丙烯腈与下列化合物中至少一种进行共聚：苯乙烯、氯代苯乙烯、对甲基苯乙烯或叔丁基苯乙烯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，且在短时间内即获高转化率。

当 α -甲基苯乙烯、丙烯腈和至少一种能与 α -甲基苯乙烯和丙烯腈共聚的、选自下面的化合物：苯乙烯和取代的苯乙烯如氯代苯乙烯、对甲基苯乙烯或叔丁基苯乙烯；丙烯酸酯如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯；甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸丁酯进行共聚时，为了获得其耐热性能满足实用需要的、至少含10%（至少含20%更好）的 α -甲基苯乙烯结构单元的共聚物， α -甲基苯乙烯至少要占全部单体的10%（以重量计，以下就写作“%”），至少20%更好。

当希望用悬浮或本体聚合来制备含有大量 α -甲基苯乙烯的共聚物以便获得具有良好耐热性的共聚物时，可采用一种以有机过氧化物如过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化乙酸叔丁酯或二叔丁基过氧化物作聚合引发剂的方法。但是，在采用这类引发剂的方法中，无论聚合温度多少，都要用大量的引发剂。因此，用这一方法制造的 α -甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物的聚合度很低，不能用作模铸材料。另一方面，为了提高聚合度，在减少这些引发剂用量的情况下，就会发生所谓的死端式聚合，这样就得不到工业生产所要求的高转化率。或者为了得到高转化率，聚合时间就要很长，从而生产效率就很低。还有，当一种有机过氧化物如过

氧化苯甲酰用于悬浮聚合或本体聚合时，即便在对过氧化物最合适的温度下也得不到工业上满意的高转化率。

如此看来，用常规的悬浮或本体聚合物方法制备的 α -甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物不能提供能满足工业上用作模铸材料的共聚物，或者即使得到了，生产效率也很低。

本发明的目的在于提供一种用悬浮或本体聚合技术，短时间内即达高转化率，以获得具有良好透明性、耐热性和高强度的 α -甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物的制造方法。

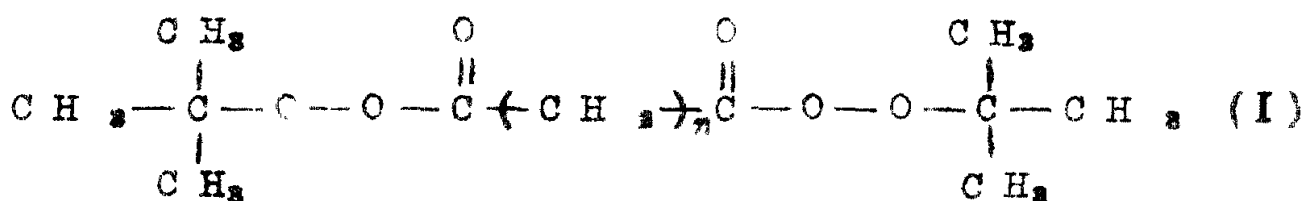
本发明提供一种制备共聚物的方法，包括用悬浮或本体聚合方式，在 $80^{\circ} \sim 135^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内，在一种能产生叔丁基自由基作引发剂、10小时半衰期温度为 $60^{\circ} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 的双官能有机过氧化物的存在下，使10%~80%的 α -甲基苯乙烯、5%~50%的丙烯腈与0~70%的至少一种选自下述的化合物进行共聚：苯乙烯、氯代苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯，丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

本发明提供具有良好透明性、耐热性和高强度且在短时间内转化率高的共聚物。

本发明采用混合单体，包括10%~80%的 α -甲基苯乙烯、5%~50%的丙烯腈和0~70%的下列化合物中的至少一种：苯乙烯和取代的苯乙烯如氯代苯乙烯，对甲基苯乙烯或叔丁基苯乙烯，丙烯酸酯如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸酯，如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸丁酯；较好的是20%~80%的 α -甲基苯乙烯，10%~40%的丙烯腈和0~70%的下列化合物中的至少一种：苯乙烯和取代的苯乙烯如氯代苯乙烯，对甲基苯乙烯或叔丁基苯乙烯，丙烯酸酯，如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸酯，如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸丁酯。

本发明用双官能有机过氧化物作聚合引发剂。此处所用的“双官能过氧化物”一词指的是具有两个能产生自由基的—O—O—基的过氧化物。具有10小时半衰期温度为60°~120℃并能产生叔丁氧自由基的双官能有机过氧化物可用于本发明。此处所用的“10小时半衰期温度”指的是在此温度下引发剂由于热分解浓度降低一半需要10小时。

用于本发明的引发剂的例子是具有通式(I)的双官能过氧化物:



其中n是一个至少为1的整数。上述引发剂的例子有:过氧化壬二酸二叔丁酯、过氧化己二酸二叔丁酯、过氧化丁二酸二叔丁酯、过氧化癸二酸二叔丁酯、过氧化戊二酸二叔丁酯等。

用于本发明的引发剂的例子还有:2,5-二甲基-2,5-二过氧化叔丁基己烷、过氧化六氢对苯二甲酸二叔丁酯、1,1-二过氧化叔丁基-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二过氧化叔丁基环己烷、过氧化壬二酸二叔丁酯、2,2-二过氧化叔丁基丁烷、4,4-二过氧化叔丁基戊酸正丁酯、过氧化三甲基己二酸二叔丁酯等,较好的是2,5-二甲基-2,5-二过氧化叔丁基己烷、过氧化六氢对苯二甲酸二叔丁酯和1,1-二过氧化叔丁基-3,3,5-三甲基环己烷。

引发剂的用量为0.1%~2.0%,以0.2%~1.5%较好。当引发剂用量少于0.1%时,得不到工业上实用的转化率,或者聚合要很长的时间,结果使生产效率降低。当用量大于2.0%时,能在短时间内以高转化率获得共聚物,但是分子量低,因而模制品的强度极低。

用10小时半衰期温度为 $60^{\circ} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 的、能产生叔丁氧自由基的双官能有机过氧化物引发的悬浮或本体聚合，短时间内就得到高质量的 α -甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物，从普通常识和技术观点看是出乎预料的。不过，通理尚未弄得很清楚。

已知的悬浮和本体聚合技术也适用于本发明的方法。尤其是在悬浮聚合的情况下，已知的分散剂可加到水介质中。例如，分散剂包括有机分散剂诸如聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮和甲基纤维素，无机分散剂诸如磷酸钙、磷酸镁、硅酸钠、氧化锌和碳酸镁。在用无机分散剂的情况下，结合使用阴离子表面活性剂如十二烷基苯磺酸钠和 α -烯属磺酸钠在提高分散效果方面是有效的。

当采用本发明的引发剂时，选择聚合温度是重要的。聚合温度以 $80^{\circ} \sim 135^{\circ}\text{C}$ 为宜， $90^{\circ} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 更好。当温度低于 80°C 时，产生的自由基数量少，转化率低；当温度高于 135°C 时，所生成的聚合物分子量低，难以得到工业上有用的共聚物。

本发明将用下述例子进一步加以描述和解释，其中所有百分数和份数均以重量计，除非另有说明。应当知道，本发明并不局限于这些例子，可以在本发明中作各种改变和更动，并不因此而脱离其意思和范围。

在各例的表格中，所生成的共聚物的转化率是以百分数（重量百分数）表示的。还有，共聚物的性质是对由共聚物用注射模塑法制得的模制品测定的。热变形温度表示共聚物的耐热性，是按日本工业标准（JIS）K 6871测定的。抗冲击强度按日本工业标准K 6871测定。此外，比粘度 η_{sp} 是在 30°C 下，用共聚物在二甲基甲酰胺中的0.8%的溶液测定的，它是表示聚合度的一种度量。

例1

在一安有搅拌器的高压釜中，装入110份水，0.24份磷酸钙

0.003份十二烷基苯磺酸钠和0.2份氧化钠。在搅拌下往高压釜中加入50份 α -甲基苯乙烯(其中溶有0.3份过氧化六氢对苯二甲酸二叔丁酯)、30份丙烯腈和20份苯乙烯的混合单体,单体悬浮于反应体系中。立即将温度升到95℃,在此温度下聚合进行7小时。反应混合物冷却到40℃后,经过脱水和干燥得树脂(A)。

树脂(A)的转化率和比粘以及由树脂(A)制得的模制品的热变形温度和抗冲击强度示于表1中。

例2

重复例1的步骤,差别仅在于用0.5份1,1-二过氧化叔丁基-3,3,5-三甲基环己烷代替0.3份过氧化六氢对苯二甲酸二叔丁酯,聚合反应在100℃而进行而不是在95℃,这样得树脂(B)。

结果 示于表1。

例3

除了用0.5份过氧化六氢对苯二甲酸二叔丁酯外,重复例1的步骤,得树脂(C)。

结果示于表1。

比较例1

除了用0.3份过氧化苯甲酰代替0.3份过氧化六氢对苯二甲酸二叔丁酯外,重复例1的步骤得树脂(D)

结果示于表1。

例4

过氧化六氢对苯二甲酸二叔丁酯用量为1.0份,30份 α -甲基苯乙烯、10份丙烯腈和60份苯乙烯进行共聚,重复例1的步骤。转化率为98.2%。共聚物在短时间内以高转化率得到。热变形温度为118℃。

表 1

	引 发 剂		转化率 (%)	比粘	热变形 温度(°C)	抗冲击强度 (公斤厘米/厘米)
	种 类	数量(份)				
例 1	过氧化六氢对苯 二甲酸二叔丁酯	0.3	99.3	0.25	114	1.9
例 2	1,1—二过氧化叔丁 基—3,3,5—三甲基 环己烷	0.5	99.0	0.20	115	1.9
例 3	过氧化六氢对苯 二甲酸二叔丁酯	0.5	99.6	0.22	114	1.9
比较 例 1	过氧化苯甲酰	0.3	71.5	*	*	*

* 在比较例 1 中, 比粘、热变形温度、抗冲击强度没有测定, 因为树脂的实用性由于转化率低而很低。

比较例 2

除了用 1.0 份过氧化苯甲酰代替 1.0 份过氧化六氢对苯二甲酸二叔丁酯外,重复例 1 的步骤,聚合反应在 90℃进行。转化率很低,为 42%。

例 5

在安有搅拌器的高压釜中,在装入 110 份水,0.24 份磷酸钙 0.003 份十二烷基苯磺酸钠和 0.2 份氯化钠。在搅拌下往高压釜中加入 50 份 α -甲基苯乙烯(其中溶有 0.5 份过氧化壬二酸二叔丁酯)、30 份丙烯腈和 20 份苯乙烯的混合单体,单体悬浮于反应体系中。立即升温至 105℃,聚合反应在此温度下进行 7 小时。冷却反应混合物至 40℃后,经过脱水和干燥得树脂(E)。

树脂(E)的转化率和比粘以及树脂(E)制的模制品的热变形温度和抗冲击强度示于表 2。

比较例 3

除了用 0.5 份过氧化苯甲酰代替 0.5 份过氧化壬二酸二叔丁酯以及聚合反应在 90℃进行外,重复例 5 的步骤,得树脂(F)。

结果示于表 2。

例 6

除了过氧化壬二酸二叔丁酯用量为 0.3 份及聚合反应进行 10 小时外,重复例 5 的步骤,得树脂(G)。

结果示于表 2。

例 7

除了进行共聚的混合单体为 30 份 α -甲基苯乙烯、10 份丙烯腈和 60 份苯乙烯外,重复例 5 的步骤,得树脂(H)。

结果示于表 2。

表 2

	引 发 剂		转化率 (%)	比粘	热变形 温度(°C)	抗冲击强度 (公斤厘米/厘米)
	种 类	数量(份)				
例5	过氧化壬二酸 二叔丁酯	0.5	99.1	0.183	114	1.9
例6	过氧化壬二酸 二叔丁酯	0.3	98.9	0.215	115	1.9
例7	过氧化壬二酸 二叔丁酯	0.5	98.2	0.188	—	—
比较 例2	过氧化苯甲酰	1.0	42	*	*	*
比较 例3	过氧化苯甲酰	0.5	78	*	*	*

* 在比较例2和例3中, 比粘、热变形温度、抗冲击强度没有测定, 因为树脂的实用性因树脂的转化率率低而很低。

例5到例7用过氧化壬二酸二叔丁酯作引发剂。所得共聚物具有良好耐热性，转化率高达98.2%~99.1%。

例8

在安有搅拌器的高压釜中，装入110份水，0.24份磷酸钙，0.003份十二烷基苯磺酸钠和0.2份氯化钠。在搅拌下，往高压釜中加入50份 α -甲基苯乙烯（其中溶有0.5份2,5-二甲基-2,5-二过氧化叔丁基己烷）、30份丙烯腈和20份苯乙烯的混合单体，单体悬浮于反应体系中。温度立即升至125℃，聚合反应在此温度下进行7小时，反应混合物冷却至40℃后，经过脱水和干燥，得树脂（I）。

树脂（I）的转化率和比粘以及树脂（I）制的模制品的热变形温度和抗冲击强度示于表3。

例9

除了2,5-二甲基-2,5-二过氧化叔丁基己烷用量为0.3份及聚合反应进行10小时外，重复例8的步骤，得树脂（J）。

结果示于表3。

例10

除了共聚的混合单体为30份 α -甲基苯乙烯、10份丙烯腈和60份苯乙烯外，重复例8的步骤得树脂（K）。

结果示于表3。

例8到例10用2,5-二甲基-2,5-二过氧化叔丁基己烷作引发剂。所得共聚物具有良好耐热性，转化率高达98.5%~99.3%。

除了用在上述实例中的那些组分以外，正如前面说明中所指出的那样，其他组分也可用在实例中以获得基本上相同的结果。

表 3

	引 发 剂		转化率 (%)	比粘	热变形 温度(°C)	抗冲击强度 (公斤厘米/厘米)
	种 类	数量(份)				
例 8	2, 5—二甲基—2,					
	5—二过氧化叔丁基 己烷	0.5	99.3	0.180	115	1.9
例 9	2, 5—二甲基—2,					
	5—二过氧化叔丁基 己烷	0.3	99.2	0.208	114	1.9
例 10	2,5—二甲基—2,					
	二过氧化叔丁基 己烷	0.5	98.5	0.185	—	—