

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680055982.8

[51] Int. Cl.

C08F 212/00 (2006.01)

C08F 2/02 (2006.01)

C08F 226/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 8 月 19 日

[11] 公开号 CN 101511885A

[22] 申请日 2006.12.2

[21] 申请号 200680055982.8

[30] 优先权

[32] 2006.9.28 [33] KR [31] 10-2006-0094738

[86] 国际申请 PCT/KR2006/005161 2006.12.2

[87] 国际公布 WO2008/038857 英 2008.4.3

[85] 进入国家阶段日期 2009.3.30

[71] 申请人 韩国锦湖石油化学株式会社

地址 韩国首尔

[72] 发明人 孙东辙 李燮周 安丙润

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 陈海涛 樊卫民

权利要求书 4 页 说明书 17 页 附图 2 页

[54] 发明名称

低熔体粘度的基于马来酰亚胺 - α - 烷基苯
乙烯的四元共聚物和制造它的连续本体方法

[57] 摘要

本发明公开一种基于马来酰亚胺 - α - 烷基苯
乙烯的耐热本体四元共聚物, 及其制备方法。 更具
体地, 公开一种本体四元共聚物, 包含 5 ~ 60 重
量%的 N - 取代马来酰亚胺单体、10 ~ 70 重量%的
 α - 烷基苯乙烯单体、5 ~ 50 重量%的不饱和腈单
体和 3 ~ 50 重量%的芳香族乙烯基单体, 以及制备
该本体四元共聚物的连续本体聚合方法。 所公开的
本体四元共聚物的重均分子量 (Mw) 为 70,000 ~
300,000, 玻璃化转变温度为 150 ~ 200℃, 显示出
优异的高温热稳定性和耐热性以及非常低的熔体粘
度, 因而不但加工性能优异, 而且当它与其它树脂
共混时, 产率、加工性能、成型性和可共混性也优
异。 此外, 连续本体聚合方法装备有脱挥器, 使得
所述本体四元共聚物能够低成本和高效率地生产。

1. 一种本体四元共聚物，其包含 N-取代马来酰亚胺单体、 α -烷基苯乙烯单体、不饱和腈单体和芳香族乙烯基单体。

2. 根据权利要求 1 的本体四元共聚物，其中所述本体四元共聚物包含 5~60 重量%的 N-取代马来酰亚胺单体、10~70 重量%的 α -烷基苯乙烯单体、5~50 重量%的不饱和腈单体和 3~50 重量%的芳香族乙烯基单体。

3. 根据权利要求 1 或 2 的本体四元共聚物，其中所述 N-取代马来酰亚胺单体选自：苯基马来酰亚胺、马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、N-丙基马来酰亚胺、N-异丙基马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、N-异丁基马来酰亚胺、N-叔丁基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-氯苯基马来酰亚胺、N-甲基苯基马来酰亚胺、N-溴苯基马来酰亚胺、N-萘基马来酰亚胺、N-月桂基马来酰亚胺、N-羟基苯基马来酰亚胺、N-甲氧基苯基马来酰亚胺、N-羧基苯基马来酰亚胺、N-硝基苯基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺、它们的混合物，以及这些单体与少量可与其共聚的单体的混合物。

4. 根据权利要求 1 或 2 的本体四元共聚物，其中所述 α -烷基苯乙烯单体选自： α -甲基苯乙烯、 α -乙基苯乙烯、甲基- α -甲基苯乙烯，以及这些单体与少量可与其共聚的单体的混合物。

5. 根据权利要求 1 或 2 的本体四元共聚物，其中所述不饱和腈单体选自：丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈、苯基丙烯腈、 α -氯丙烯腈、它们的混合物，以及这些单体与少量可与其共聚的单体的混合物。

6. 根据权利要求 1 或 2 的本体四元共聚物，其中所述芳香族乙烯基单体选自苯乙烯类单体，包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、

叔丁基苯乙烯、卤代苯乙烯、1,3-二甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、它们的混合物，以及这些单体与少量可与其共聚的单体的混合物。

7. 根据权利要求 1 或 2 的单体四元共聚物，其中所述四元共聚物具有 70,000~300,000 的重均分子量(Mw)。

8. 根据权利要求 1 或 2 的单体四元共聚物，其中所述四元共聚物具有 150~200℃的玻璃化转变温度。

9. 根据权利要求 1 或 2 的单体四元共聚物，其中所述单体四元共聚物具有 10~200 Pa·s 的熔体粘度。

10. 一种制备单体四元共聚物的方法，包括下列步骤：

向包括一个或多个搅拌釜式反应器的聚合反应器中连续引入 N-取代马来酰亚胺单体、 α -烷基苯乙烯单体、不饱和腈单体和芳香族乙烯基单体的混合物；

连续聚合被引入到该聚合反应器中的单体混合物；以及

将所得到的聚合物和未反应单体的混合物转移到脱挥系统中，在此把聚合物/单体混合物分离成聚合物和未反应的单体。

11. 根据权利要求 10 的方法，其中把从脱挥器回收的未反应单体混合物经冷凝器引入到原料供给管线中，并使聚合物穿过装备有真空系统的挤出机。

12. 根据权利要求 10 的方法，其中所述单体混合物通过如下而制得：引入 α -烷基苯乙烯单体、不饱和腈单体和芳香族乙烯基单体，然后引入 N-取代马来酰亚胺单体，并混合所引入的单体；或者

所述单体混合物通过如下而制得：向 α -烷基苯乙烯单体和芳香族乙烯基单体中添加 N-取代马来酰亚胺单体在不饱和腈单体中的溶液。

13. 根据权利要求 10 的方法，其中把所述聚合物和未反应单体的混合物从搅拌釜式反应器直接转移到脱挥器中，或者转移到下一个搅拌釜式反应器中。

14. 根据权利要求 10 的方法，其中所述聚合物和未反应单体的混合物保持在 60~180℃ 的温度下。

15. 根据权利要求 11 的方法，其中从该脱挥器转移的聚合物能够经过其它脱挥器转移到挤出机中。

16. 根据权利要求 10 的方法，其中转移到脱挥器中的聚合物和单体的混合物具有 20~80 重量%的最终聚合转化率。

17. 根据权利要求 10 的方法，其中基于马来酰亚胺- α -烷基苯乙烯的耐热四元共聚物包含：5~60 重量%的 N-取代马来酰亚胺单体、10~70 重量%的 α -烷基苯乙烯单体、5~50 重量%的不饱和腈单体和 3~50 重量%的芳香族乙烯基单体。

18. 根据权利要求 17 的方法，其中所述四元共聚物具有 70,000~300,000 的重均分子量(Mw)和 150~200℃ 的玻璃化转变温度。

19. 根据权利要求 10 的方法，其中所述单体混合物进一步包含：按 100 重量份的单体混合物计低于 20 重量份的有机溶剂，以及 0~5000 ppm 的引发剂。

20. 根据权利要求 19 的方法，其中所述溶剂选自沸点为 60~200℃ 的有机溶剂及它们的混合物，所述引发剂选自：偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰、叔丁基过氧化-2-乙基-己酸酯、过氧化二异丙苯、叔丁基过氧化物、1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷及它们的混合物。

21. 根据权利要求 10 的方法, 其中能经过单独的管线把添加剂、单体或单体的混合物引入到搅拌釜式反应器中。

22. 根据权利要求 10 的方法, 其中聚合物/单体混合物在所述聚合反应器中的含量为 40~95%。

23. 根据权利要求 10 的方法, 其中将穿过脱挥器的聚合物的温度调整至 60~300℃。

24. 根据权利要求 10 的方法, 其中以 100 重量份的单体混合物计, 所述单体混合物包含低于 5000 ppm 的分子量调节剂。

25. 根据权利要求 24 的方法, 其中所述分子量调节剂选自: 正十二烷基硫醇、正戊基硫醇、叔丁基硫醇、叔十二烷基硫醇、正己基硫醇、正辛基硫醇、正壬基硫醇及它们的混合物。

低熔体粘度的基于马来酰亚胺- α -烷基苯乙烯 的四元共聚物和制造它的连续本体方法

技术领域

[1] 本发明涉及一种基于马来酰亚胺- α -烷基苯乙烯的本体四元共聚物和制备它的方法，更具体地，本发明涉及一种耐热的四元共聚物，包含 5~60 重量%的 N-取代的马来酰亚胺单体、10~70 重量%的 α -烷基苯乙烯单体、5~50 重量%的不饱和腈单体和 3~50 重量%的芳香族乙烯基单体，并涉及制备它的连续本体聚合方法。

背景技术

[2] 现有的耐热共聚物可以根据成分和聚合方法分成不同类型。具体地，耐热共聚物根据成分大致分成基于马来酰亚胺的共聚物和基于 α -烷基苯乙烯的共聚物，根据聚合方法分成乳液共聚物、悬浮共聚物、溶液共聚物和本体共聚物。

[3] 由于与聚合有关的技术问题，基于马来酰亚胺的共聚物通常利用溶液聚合方法制备。通常，基于马来酰亚胺的共聚物包含大量马来酰亚胺，因而它们显示出高热变形温度和高热分解温度性质，并且当它们与热塑性树脂共混时，具有极大改善各种热塑性树脂耐热性的优点。同时，当基于马来酰亚胺的共聚物具有高马来酰亚胺含量时，它们将具有相当高的熔体粘度，导致高加工温度，并且保持在高温下，这使得色调恶化。此外，因为耐热性和抗冲击性通常彼此成反比，所以基于马来酰亚胺的耐热共聚物具有这样的问题，即其与各种热塑性树脂共混的量增加导致热塑性树脂的抗冲击性快速降低。另外，它们的缺点在于，因为它们包含大量昂贵的马来酰亚胺，所得到的耐热共聚物在价格上的竞争力低。

[4] 同时, 基于 α -烷基苯乙烯的共聚物主要是利用本体聚合方法或乳液聚合方法制备的。通过本体聚合而制备的基于 α -烷基苯乙烯的共聚物通常具有低 α -烷基苯乙烯含量, 导致低熔体粘度。因此, 它们的优点在于, 它们具有优异的加工性能, 以及当它们与各种热塑性树脂共混时, 热塑性树脂具有良好的色彩和优异的抗冲击性并且相对便宜。然而, 通过本体聚合而制备的基于 α -烷基苯乙烯的共聚物的缺点在于难于展示出高耐热性, 而这是最重要的。另一方面, 乳液聚合的基于 α -烷基苯乙烯的共聚物的优点在于, 由于高 α -烷基苯乙烯含量, 它们能够展示出约 135°C 的耐热性。然而, 这些乳液聚合的共聚物的缺点在于, 由于相对于耐热性, 熔体粘度高, 它们的加工性能相当低, 并且因为低分子量乳化剂和其它添加剂由于乳液聚合方法的特性而大部分保留在所得到的产物中, 当把乳液聚合的共聚物添加到热塑性树脂中时, 它们降低了各种热塑性树脂的色彩。另外, 它们在它们的加工过程中能够产生气体, 因而使外观差。

[5] 更具体地, 制备基于马来酰亚胺的共聚物的聚合方法大致分成三种类型: 乳液聚合方法、悬浮聚合方法和溶液聚合方法。首先, 乳液聚合方法主要应用于制备具有低马来酰亚胺含量的聚合产物, 因为当聚合产物具有高马来酰亚胺含量时, 它们在聚合完成之后的聚合物回收过程中具有高软化点, 因而它们不可能从乳液体系中回收。这种乳液聚合方法的缺点在于, 由于剩余乳化剂的影响而使乳液聚合物的抗冲击性降低, 在成型过程中严重地改变了聚合物的色调, 并且另外需要凝固体系。其次, 在悬浮聚合方法的情况下, 马来酰亚胺单体和不饱和的乙烯基单体往往形成交替共聚物。因而, 有这样的缺点, 即如果要获得具有高马来酰亚胺含量的共聚物, 则另外需要过滤系统, 因为有可能形成具有不同组成的不均匀共聚物。第三, 溶液聚合方法的缺点在于它需要非常高的制造成本, 因为它需要除去聚合中所用的溶剂的过程和利用溶剂/非溶剂体系从溶液体系中萃取聚合产物的过程。此外, 上述聚合方法(乳液聚合方法、悬浮聚合方法和溶液聚合方法)都能够以低产率的间歇方法进行。

[6] 公开于日本专利公布 1982-98536 号中的通过溶液聚合而制备的马来酰亚胺-芳香族乙烯基共聚物，具有导致加工温度高的过高耐热性和熔体粘度，由于它的色调差而着色差，并由于熔体粘度与树脂的差异很大而显示出与 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物；在下文中，称为“ABS 树脂”)和 AS(丙烯腈-苯乙烯共聚物；在下文中，称为 AS 树脂)的可共混性差。而且，公开于日本专利公布 1983-162616 号中的通过溶液聚合而制备的 N-取代马来酰亚胺-芳香族乙烯基共聚物的缺点在于，需要回收聚合中所用的溶剂的体系和单独的溶剂罐，并且聚合产物由于制造成本高而不实用。此外，公开于日本专利公布 2003-41080 号中的通过溶液聚合而制备的 N-取代马来酰亚胺-芳香族乙烯基共聚物在制造成本方面不能胜任，因为所得到的通过溶液聚合而合成的聚合产物在甲醇中沉淀，因而需要大量甲醇溶剂。此外、 α -烷基苯乙烯-N-取代马来酰亚胺-不饱和腈-芳香族乙烯基共聚物的缺点在于，因为它通过悬浮聚合而制备的，有可能形成具有不同组成的不均匀共聚物，另外还需要过滤体系和大量添加剂如悬浮剂，它们保留在聚合产物中，对聚合产物的物理性质有不利影响。另外，公开于日本专利公布 1987-280249 号和 1990-189361 号中的 N-取代马来酰亚胺-不饱和腈-马来酸酐共聚物是通过溶液聚合而制备的，并且问题在于，它们由于生产成本低而不实用，具有高熔体粘度，和因为它们包含马来酸酐而显示出与 ABS 树脂的可共混性差。此外，公开于美国专利 4874829 号和 6593424 号中的通过本体聚合而制备的 α -烷基苯乙烯-不饱和腈共聚物具有良好的加工性能，但是因为它们包含 α -烷基苯乙烯作为主要成分而具有非常低的耐热性。另外，公开于美国专利 5478903 号和 5565537 号中的通过溶液聚合而制备的 N-取代马来酰亚胺-不饱和腈-芳香族乙烯基共聚物，和公开于日本专利公布 2004-307760 号和 2005-54097 号中的通过溶液聚合而制备的 N-取代马来酰亚胺-芳香族乙烯基共聚物的问题在于，它们由于使用溶液聚合方法而具有相当高的生产成本，显示出过高的耐热性和熔体粘度，导致加工温度高，并具有低加工性能。此外，当这些共聚物与其它树脂共

混时，由于树脂熔体粘度的差异产生的与树脂的可共混性降低，它们显示出低抗冲击性。

发明内容

技术问题

[7] 因此，本发明人已经进行研究以同时解决现有的基于马来酰亚胺的共聚物的问题，包括由高马来酰亚胺含量产生的高耐热性和高熔体粘度引起的加工性能降低、与其它树脂的可共混性降低引起的抗冲击性降低、以及溶液聚合或悬浮聚合方法的应用产生的高制造成本，另外，现有的基于 α -烷基苯乙烯的共聚物的问题，包括低耐热性、加工性能降低、以及当它们与其它树脂混合时出现的成型制品的外观质量和色调降低。结果，本发明人研制出了耐热的四元共聚物以及其制备方法，该四元共聚物具有优异的高温热稳定性和耐热性以及非常低的熔体粘度，因而不但加工性能优异，而且当它与其它热塑性树脂共混时，产率、加工性能、成型性和可共混性也优异，使得它能够显示出高耐热性，并且该四元共聚物能够以低成本和高效率制备。具体地，已经如下研制出四元共聚物和其制备方法：应用具有高耐热性和热稳定性以及增加熔体粘度作用的马来酰亚胺，以及具有与马来酰亚胺相比耐热性和热稳定性低但是抗冲击性优异的 α -烷基苯乙烯，其中昂贵的马来酰亚胺的用量减少以实现低生产成本和低熔体粘度，同时使得能应用连续本体聚合方法，这对于聚合产物的高产率和低成本制备是有利的，马来酰亚胺含量降低引起的耐热性降低通过引入适量 α -烷基苯乙烯来弥补；应用具有优异的耐化学性并充当固体马来酰亚胺的溶剂的不饱和腈，以使聚合体系均匀，从而使得可能应用连续本体聚合方法；具有优异的加工性能和着色性能的芳香族乙烯基单体，以显著降低聚合产物的熔体粘度并使与其它热塑性树脂的可共混性最大化；和应用装备有脱挥器(devolatilizer)的连续本体聚合方法。在该研制的基础上，完成了本发明。

[8] 因此，本发明的目的在于提供低熔体粘度的、基于马来酰亚胺

- α -烷基苯乙烯的耐热四元共聚物，该四元共聚物的高温热稳定性和耐热性、加工性能和可共混性优异，以及提供了装备有脱挥器的用于其制备的连续本体聚合方法。

技术方案

[9] 为了实现上述目的，本发明提供一种 N-取代马来酰亚胺单体、 α -烷基苯乙烯单体、不饱和腈单体和芳香族乙烯基单体的本体四元共聚物。

[10] 在本发明中，N-取代马来酰亚胺单体选自：N-苯基马来酰亚胺、马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、N-丙基马来酰亚胺、N-异丙基马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、N-异丁基马来酰亚胺、N-叔丁基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-氯苯基马来酰亚胺、N-甲基苯基马来酰亚胺、N-溴苯基马来酰亚胺、N-萘基马来酰亚胺、N-月桂基马来酰亚胺、N-羟基苯基马来酰亚胺、N-甲氧基苯基马来酰亚胺、N-羧基苯基马来酰亚胺、N-硝基苯基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺，以及这些单体与少量可与其共聚的单体的混合物。

[11] 在本发明中，基于四元共聚物的总量，N-取代马来酰亚胺单体的用量优选为 5~60 重量%，使得可以防止四元共聚物的耐热性和热稳定性降低，同时抑制四元共聚物的熔体粘度和脆性增加，因而当所述四元共聚物与其它树脂共混时，易于保持加工性能和可共混性以及控制热生成。

[12] 在本发明中， α -烷基苯乙烯单体选自： α -甲基苯乙烯、 α -乙基苯乙烯、甲基- α -甲基苯乙烯，以及这些单体与少量可与其共聚的单体的混合物。

[13] 在本发明中，基于四元共聚物的总量， α -烷基苯乙烯单体的用量优选为 10~70 重量%，使得可以防止当其在四元共聚物中的含量低

时会发生的耐热性降低, 以及可以防止当其在四元共聚物中的含量高时会发生的聚合速率变化以及热稳定性和色调的降低。

[14] 在本发明中, 用以制备四元共聚物的不饱和腈单体选自丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈、苯基丙烯腈、 α -氯丙烯腈等。

[15] 在本发明中, 基于四元共聚物的总重量, 不饱和腈单体的量优选为大于 5 重量%, 使得可以保持适合的聚合速率和防止由于 N-取代马来酰亚胺单体的溶解度降低引起的不均匀聚合的发生。此外, 基于四元共聚物的总重量, 它的用量优选为低于 50 重量%, 使得易于在聚合过程中控制热生成并且可以保持四元共聚物的色调。

[16] 在本发明中, 芳香族乙烯基单体选自苯乙烯类单体, 包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、叔丁基苯乙烯、卤代苯乙烯、1,3-二甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯及它们的混合物。

[17] 在本发明中, 基于四元共聚物的总重量, 芳香族乙烯基单体的用量优选为大于 3 重量%, 使得四元共聚物的熔体粘度能够保持在低水平, 因而当所得到的聚合产物与其它树脂共混时, 它能够具有良好的加工性能、成型性和可共混性, 并可以防止其热稳定性降低。此外, 基于四元共聚物的总重量, 芳香族乙烯基单体的用量低于 50 重量%, 使得可以防止四元共聚物的耐热性降低。

[18] 在一个方面, 本发明提供一种本体四元共聚物, 其包含 5~60 重量%的 N-取代马来酰亚胺单体、10~70 重量%的 α -烷基苯乙烯单体、5~50 重量%的不饱和腈单体和 3~50 重量%的芳香族乙烯基聚合物, 并具有 70,000~300,000 的重均分子量(Mw)和 150~200℃的玻璃化转变温度, 使得它具有低熔体粘度。

[19] 不限于任何具体理论, 在上述构建中, 低生产成本和对于聚

合产物的高产率和低成本制备有利的连续本体聚合方法的应用能够通过下列实现：应用具有高耐热性和热稳定性以及增加熔体粘度的作用的马来酰亚胺，以及耐热性和热稳定性比马来酰亚胺低但是具有优异的抗冲击性的 α -烷基苯乙烯，其中昂贵的马来酰亚胺的用量减少，并且由马来酰亚胺含量降低产生的耐热性降低能够通过引入适量 α -烷基苯乙烯弥补；应用优异的耐化学性并充当固体马来酰亚胺的溶剂的不饱和腈，使聚合体系均匀，因而使得可能应用连续本体聚合方法；以及应用具有优异的加工性能和着色性能的芳香族乙烯基单体，显著减小聚合产物的熔体粘度并使与其它树脂的可共混性最大化。

[20] 在本发明的实施中，本体四元共聚物优选具有的熔体粘度为约 10~200 Pa·s，使得四元共聚物的耐热性能够得到保持，同时与其它树脂的可共混性能够最大化。

[21] 在另一个方面，本发明提供一种制备本体四元共聚物的方法，包括下列步骤：向包括一个或多个搅拌釜式反应器的聚合反应器中连续引入 N-取代马来酰亚胺单体、 α -烷基苯乙烯单体、不饱和腈单体和芳香族乙烯基单体的混合物；连续聚合引入到该聚合反应器中的单体混合物；以及将所得到的聚合物和未反应单体的混合物转移到脱挥器中，在此把混合物分离成聚合物和未反应的单体。

[22] 在本发明中，N-取代马来酰亚胺单体、 α -烷基苯乙烯单体、不饱和腈单体和芳香族乙烯基单体能够经过计量泵从各个储存罐中连续引入，或者能够在单独的准备罐中彼此混合，然后引入到聚合反应器中。在本发明的优选实施方案中，单体在多个准备罐中彼此混合，然后交替引入直到聚合反应完成。

[23] 在本发明中，其中聚合所引入的单体的聚合反应器可以包括一个或多个彼此连接的搅拌釜式反应器。将从每个搅拌釜式反应器中卸出的聚合物和未反应单体的混合物引入到下一个搅拌釜式反应器

中，以便进一步增加聚合转化，或者引入到脱挥器中以便使未反应的单体从反应混合物中分离。

[24] 在本发明的实施方案中，在第一搅拌釜式反应器中形成的聚合物和未反应单体的混合物经过第一搅拌釜式反应器的下部转移到第二搅拌釜式反应器的上部，在此进行聚合。接着，它经过第二搅拌釜式反应器的下部转移到第三搅拌釜式反应器的上部，并经过与上述相同的程序到达第五搅拌釜式反应器。

[25] 在本发明的优选实施方案中，供给添加剂或单体的管线能够另外连接至每个搅拌釜式反应器，以便调整粘度或最终产物的组成。

[26] 将穿过每个搅拌釜式反应器的聚合物和单体的混合物转移到下一个搅拌釜式反应器中，或者从每个搅拌釜式反应器直接转移到脱挥器中，在此把该混合物分离成未反应的单体和聚合物。

[27] 经过冷凝器把回收到的未反应单体混合物引入到第一搅拌釜式反应器的上部，以及使穿过脱挥器的熔融聚合物穿过装备有真空系统的挤出机，最终制备成基于马来酰亚胺- α -烷基苯乙烯的耐热四元共聚物，其包含 N-取代马来酰亚胺单体、 α -烷基苯乙烯单体、不饱和腈单体和芳香族乙烯基聚合物。

[28] 在本发明的一个实施方案中，为了制备单体混合物，首先把 α -烷基苯乙烯单体、不饱和腈单体和芳香族乙烯基单体引入到准备罐中，使得固体 N-取代马来酰亚胺单体能够被溶解，然后把 N-取代马来酰亚胺单体引入到准备罐中，在此单体彼此混合。或者，也可以首先把 α -烷基苯乙烯单体和芳香族乙烯基单体引入到准备罐中，然后可以把 N-取代马来酰亚胺单体在不饱和腈单体中的溶液引入到准备罐中。或者，还可以与上面相同的方式把单体直接引入到聚合反应器中。

[29] 在本发明中，聚合反应器能够在压力下或在降低的压力下工作，并且在聚合过程中每个聚合反应器中的聚合物/单体混合物的温度优选保持在 60~180℃，使得聚合速率能够充分地得到保持。

[30] 在本发明中，每个聚合反应器中的聚合物/单体混合物优选在它保持在搅拌釜式反应器的 40~95%的含量(level)时聚合。如果含量低，则会发生因聚合速率降低引起的产率降低的问题，而如果含量高，则将存在难于控制热的问题。

[31] 在本发明中，提供了脱挥器，使得它使反应产物聚合物与未反应单体分离。脱挥器可以由一个或多个脱挥器单元组成。在本发明的实施方案中，脱挥器可以由两个以上脱挥器单元组成，每个脱挥器单元能够连接至下一个脱挥器单元或挤出机。例如，所转移的聚合物和单体的混合物能够穿过脱挥器单元，然后转移到第二个脱挥器单元中或直接转移到挤出机中，而穿过第二个脱挥器的熔融聚合物能够转移到第三个脱挥器中或直接转移到挤出机中。最后的脱挥器单元可以直接连接至挤出机。在本发明的实施方案中，脱挥器能够在降低的压力下工作，以便使得容易分离未反应单体与聚合物，优选它能够在 0 至-760 mmHg 的内压下工作。

[32] 在本发明中，在冷凝器中把从脱挥器回收的未反应单体混合物浓缩成原始形式，利用组分分析系统、优选 GC(气相色谱，CP-3800/VARIAN)设备分析其含量，并把分析过的单体混合物再次引入到第一聚合反应器的上部。重复一系列这样的过程，直到完成四元共聚物的生产。

[33] 在本发明中，转移到脱挥器、优选第一脱挥器中的聚合物/单体混合物的最终聚合转化率能够保持在 20~80 重量%的范围。如果最终聚合转化率低于 20 重量%，则将难以经过聚合物泵转移聚合物/单体混合物，因为混合物将具有过低的熔体粘度，而如果最终聚合转化率

大于 80 重量%，则也将难以经过聚合物泵转移聚合物/单体混合物，因为混合物将具有过高的熔体粘度。在本发明的实施方案中，穿过脱挥器的聚合物的温度能够控制在 60~300℃的范围。

[34] 在本发明中，挤出机装备有真空系统，保持在 0 至 -760 mmHg 的真空下，使得未反应单体能够另外除去。此外，其滚筒温度设定在 100~350℃的温度下。

[35] 在本发明中，通过本体聚合制备的四元共聚物包含 5~60 重量%的 N-取代马来酰亚胺单体、10~70 重量%的 α -烷基苯乙烯单体、5~50 重量%的不饱和腈单体和 3~50 重量%的芳香族乙烯基单体，并且具有 70,000~300,000 的重均分子量(Mw)、150~200℃的玻璃化转变温度和低熔体粘度。

[36] 在本发明中，单体混合物可以另外包含低于 20 重量%的有机溶剂并且包含 0~5000 ppm 的引发剂。在本发明中，溶剂能够选自沸点为 60~200℃的有机溶剂及它们的混合物，引发剂可选自：偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰、叔丁基过氧化-2-乙基-己酸酯、过氧化二异丙苯、叔丁基过氧化物、1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷及它们的混合物。

[37] 在本发明中，单体混合物可以包含分子量调节剂以便调整其分子量。分子量调节剂可选自正十二烷基硫醇、正戊基硫醇、叔丁基硫醇、叔十二烷基硫醇、正己基硫醇、正辛基硫醇、正壬基硫醇及它们的混合物。此外，基于 100 重量份的单体混合物，它的用量优选为 0~5000 ppm。

有益效果

[38] 本发明提供一种耐热的本体四元共聚物，其具有优异的耐热性，并且通过本体聚合而制备。此外，本发明提供能够有效生产耐热四元共聚物的本体聚合方法。根据本发明制备的耐热四元共聚物由于

它的低熔体粘度而容易与其它工程化塑料熔融共混，因而将大大有助于改善所得到的产物的物理性质。

[39] 此外，根据本发明制备的耐热四元共聚物的优点在于，由于它的杂质含量低而具有优异的稳定性，并且因为它是经过本体聚合方法制备的而生产成本低。

附图说明

[40] 图 1 显示本发明的实施例 1-8 的产物和现有产物的剪切速率和剪切粘度。

[41] 图 2 显示本发明的实施例 1-8 的产物和现有产物的剪切速率和剪切粘度。

[42] 图 3 显示根据本发明的一个实施方案的工艺图。

具体实施方式

[43] 在下文中，将参照下列实施例更详细地描述本发明，但是本发明的范围不限于这些实施例。

[44] 实施例

[45] 实施例 1 至 8

[46] 如图 3 所示，在室温下以下表 1 所示的量首先把作为主要原材料的 N-苯基马来酰亚胺、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈和苯乙烯引入到第一准备罐 1 中，搅拌混合。在混合完成之后，把第一准备罐 1 中的单体混合物慢慢引入到聚合反应器的上部，同时把聚合反应器的温度升至适合的温度。此外，在该过程中，以表 1 所示的量把溶剂和引发剂慢慢引入到聚合反应器的上部。在聚合过程中，还以与上述相同的方式，在第二、第三、第四和第五准备罐 2、3、4 和 5 中制备了与上述相同的单体混合物，随后引入到聚合反应器中。

[47] 当彼此串联连接的搅拌釜式反应器 11、12、13、14、15 中的

聚合速率达到表 2 中所示的转化率时,把所得到的聚合物/单体混合物从搅拌釜式反应器的底端经过聚合物泵转移到第一脱挥器 31 中。在转移过程中,使混合物穿过第一换热器 21,使得它被加热至第一脱挥器 31 的工作温度。第一脱挥器 31 在 150℃下于 350 托的真空中工作,进而回收未反应单体。在混合物穿过第一脱挥器 31 之后,它们穿过第二换热器 22,在此它们被加热至第二脱挥器 32 的工作温度。接着,混合物穿过在 250℃下于 750 托的真空中工作的第二脱挥器 32,进而回收剩余的未反应单体。

[48] 重复如上所述的一系列连续过程,直到完成四元共聚物的生产。此外,在穿过第一和第二脱挥器的过程中,剩余的未反应单体被挥发掉并经过冷凝器 51 回收。利用 GC(气相色谱)设备计算回收的单体的组成比,而经过聚合反应器的上部把单体再次引入到聚合反应器中。也重复了一系列这类脱挥过程,直到完成四元共聚物的生产。

[49] 使穿过第一和第二脱挥单元 31 和 32 并且从中基本上除去了剩余的未反应单体的熔融聚合物穿过挤出机 41,挤出机 41 的滚筒温度设定在 180~260℃,并且挤出机 41 装备有真空系统。接着,最终制备的基于马来酰亚胺- α -烷基苯乙烯的粒形耐热四元共聚物。利用 EA(元素分析, Vario EL/ELEMENT AR)、¹H/¹³C NMR(核磁共振, 400 MHz/VARIAN)和 FT-IR(傅立叶变换红外光谱, FTS-60A/VIO-RAD)分析由此制得的四元共聚物的组成。此外,利用 THF(四氢呋喃)作为洗脱液,通过 GPC(凝胶渗透色谱, Shimadzu VP)测定相对于标准聚苯乙烯(PS)样品的值,从而分析其分子量。此外,利用 DSC(差示扫描量热法, Diamond/Perkin-Elmer)分析其玻璃化转变温度,利用 GC(气相色谱, CP-3800/VARIAN)分析剩余的未反应单体,以及通过利用 TGA(热重分析, Pyris6/Perkin-Elmer)测量对应于与初始重量相比损失 1 重量%的温度值来分析其高温热稳定性。另外,在逐渐增加的负荷下,利用流变仪(Rosand 毛细管流变仪/15 mm; 剪切速率方法)测量其熔体粘度。分析结果示于下表 1 和 2 及图 1 中。

[50] [表 1]

[51]

			1	2	3	4	5	6	7	8
引入到聚合 反应器中的 组成	准备罐	N-苯基马来酰亚 胺单体(重量%)	28.5	18.6	36.0	40	42.7	42.7	29.7	22.5
		α -甲基苯乙烯单 体(重量%)	28.5	46.5	18.0	20	9.5	9.5	27.9	36.0
		丙烯腈单体(重 量%)	23.8	18.6	27.0	30	38.0	38.0	30.7	22.5
		苯乙烯单体(重 量%)	14.2	9.3	9.0	10	4.8	4.8	4.7	9.0
	供给管 线 1	溶剂(重量%)	5.0	7.0	10.0	-	5.0	5.0	7.0	-
	供给管 线 2	引发剂(ppm)	-	2000	-	500	500	-	1000	1500
聚合条件	工作条 件	聚合温度(°C)	110	120	110	90	90	95	120	120
		聚合时间(小时)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		脱挥时间(小时)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		第一换热器(°C)	150	150	150	150	150	150	150	150
		第一脱挥器 (mmHg)	-350	-350	-350	-350	-350	-350	-350	-350
		第二换热器(°C)	250	250	250	250	250	250	250	250
		第二脱挥器 (mmHg)	-750	-750	-750	-750	-750	-750	-750	-750
	添加剂	溶剂	Tol.	Tol.	Tol.	-	Tol.	Tol.	Tol.	-
		引发剂	-	a)	-	b)	b)	-	a)	b)

备注：Tol.表示甲苯，a)表示 1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷，b)表示过氧化二苯甲酰。

[52] [表 2]

[53]

			1	2	3	4	5	6	7	8
聚合转化率(%)			55	55	60	60	60	60	55	55
四元共聚物中 单体的组成 (重量%)	N-苯基马来酰亚胺单体 (PMI, 重量%)		33	23	43	43	45	45	30	25
	α-甲基苯乙烯单体 (AMS, 重量%)		27	47	20	20	10	10	30	33
	丙烯腈单体(AN, 重量 %)		25	20	30	30	40	40	35	22
	苯乙烯单体(SM, 重量 %)		15	10	7	7	5	5	5	20
仪器分析结果	重均分子量(Mw, ×10 ⁴)		15	10	21	25	20	23	15	18
	玻璃化转变温度(℃)		175	155	182	191	200	197	167	160
	热稳定性(℃, 1 重量% 损失/TGA)		345	330	350	352	360	356	342	340
	剩余未反应单 体的含量(ppm)	PMI	60	58	56	55	57	51	53	50
		AMS	50	55	52	45	53	52	45	50
		AN	20	25	20	22	19	23	20	21
		SM	20	25	30	22	20	25	23	22
色调		浅黄 色	浅黄 色	浅黄 色	浅黄 色	浅黄 色	浅黄 色	浅黄 色	浅黄 色	
在与其它树脂共混之后 DSC 测量中的峰 形状		一个 峰	一个 峰	一个 峰	一个 峰	一个 峰	一个 峰	一个 峰	一个 峰	

备注：一个峰意味着非常优异的与其它树脂的可共混性。

[54] 比较例 1 至 8

[55] 在比较例中，首先把 α -亚甲基苯乙烯和丙烯腈引入到间歇反应器中。或者，引入 α -亚甲基苯乙烯和丙烯腈，然后在搅拌的同时引入马来酸酐。或者，引入 α -亚甲基苯乙烯、丙烯腈和苯乙烯，然后在

搅拌的同时引入马来酸酐。此外，引入用于每种单体混合物的溶剂和引发剂，并把反应器的温度升至适合的温度。当达到适合的聚合度时，把聚合物/单体混合物从反应器的下部转移到 DMF(N,N-二甲基甲酰胺)溶剂罐中，在此它被完全溶解。得到的聚合物溶液经历再固化过程，其中把聚合物溶液慢慢添加到包含大量甲醇的溶剂罐的上部，其间只有聚合物再固化；经历过滤过程，其中只有聚合物被过滤；以及穿过装备有真空系统的挤出机，从而制得粒形耐热强化材料。利用 EA(元素分析, Vario EL/ELEMENT AR)、¹H NMR(核磁共振, 400 MHz/V ARIAN)和 FT-IR(傅立叶转换红外光谱, FTS-60A/VIO-RAD)分析由此制得的耐热强化材料的组成，并利用 THF(四氢呋喃)作为洗脱液，通过 GPC(凝胶渗透色谱, Shimadzu VP)测定相对于标准聚苯乙烯(PS)样品的值，从而分析其分子量。此外，利用 DSC(差示扫描量热法, Diamond/Perkin-Elmer)分析其玻璃化转变温度，利用 GC(气相色谱, CP-3800/VARIAN)分析剩余的未反应单体。另外，通过利用 TGA(热重分析, Pyris6/Perkin-Elmer)测量对应于与初始重量相比损失 1 重量%的温度值，分析其高温热稳定性。分析结果示于下表 3 和 4 中。

[56] [表 3]

[57]

			1	2	3	4	5	6	7	8
引入到聚合反应器中的组成	聚合反应器	马来酸酐单体(重量%)	-	-	18.0	36.0	13.5	27.0	22.5	31.5
		α -甲基苯乙烯单体(重量%)	58.5	58.5	31.5	9.0	36.0	18.0	27.0	22.5
		丙烯腈单体(重量%)	41.5	27.0	27.0	45.0	22.5	27.0	13.5	13.5
		苯乙烯单体(重量%)	-	4.5	13.5	-	18.0	18.0	27.0	22.5
	供给管线 1	溶剂(重量%)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	供给管线 2	引发剂(ppm)	3000	3000	2000	-	2000	2000	2000	-
聚合条件	工作条件	聚合温度(°C)	130	130	120	120	120	120	125	120
		聚合时间(小时)	9	8	5	5	5	5	5	5
	添加剂	溶剂	EB	EB	EB	EB	EB	EB	EB	EB
		引发剂	a)	a)	a)	-	a)	a)	a)	-

备注：EB 表示乙基苯，及 a)表示 1,1-二-(叔丁基氧)环己烷。

[58] [表 4]

[59]

		1	2	3	4	5	6	7	8	
聚合转化率(%)		50	55	55	60	55	55	55	60	
耐热的强化材料中 单体单元的组成(重量%)	马来酸酐单体(PMI, 重量%)	-	-	20	35	15	30	23	35	
	α-甲基苯乙烯单体(AMS, 重量%)	60	60	30	10	38	17	25	25	
	丙烯腈单体(AN, 重量%)	40	28	25	55	25	25	15	15	
	苯乙烯单体(SM, 重量%)	-	12	25	-	22	28	37	25	
仪器分析结果	重均分子量		10	11	15	20	17	16	13	15
	玻璃化转变温度(℃)		115	117	150	170	145	148	151	160
	热稳定性(℃, 1 重量%损失/TGA)		300	300	290	285	280	290	300	280
	剩余未反应单体的含量(ppm)	MA	55	50	65	61	53	55	65	60
		AMS	55	50	60	53	45	50	48	52
		AN	25	22	23	24	25	30	28	25
		SM	30	28	25	23	21	25	24	33
色调		浅黄色	浅黄色	浅棕色	浅棕色	浅棕色	浅棕色	浅棕色	浅棕色	
在与其它树脂共混之后 DSC 测量中的峰形状		两个峰	两个峰	两个峰	两个峰	两个峰	两个峰	两个峰	两个峰	

备注：“两个峰”意味着与其它树脂的可共混性差。

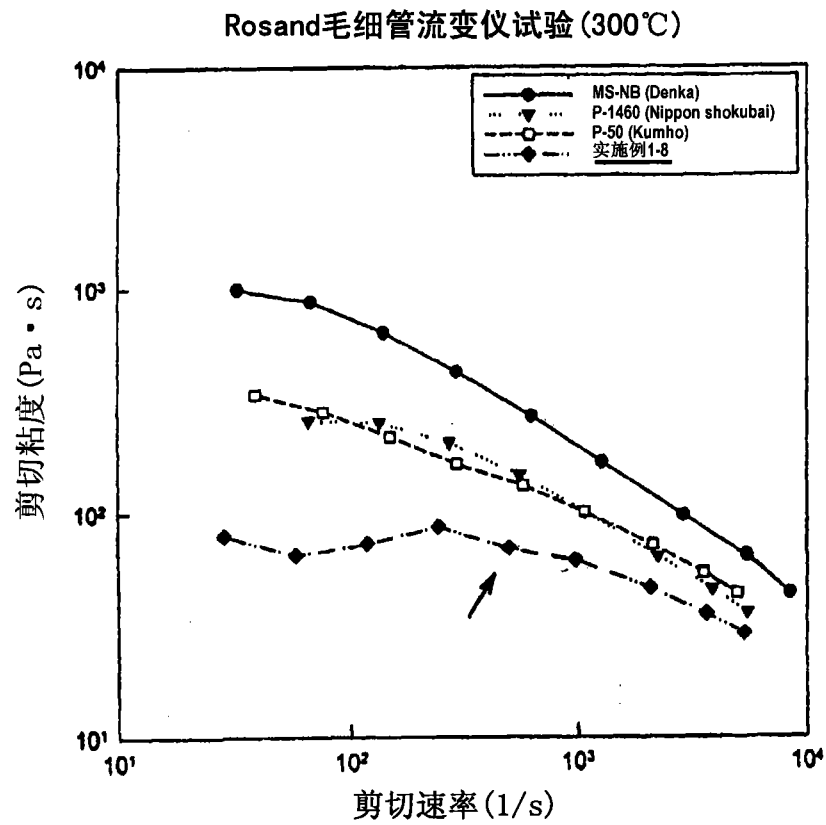


图1

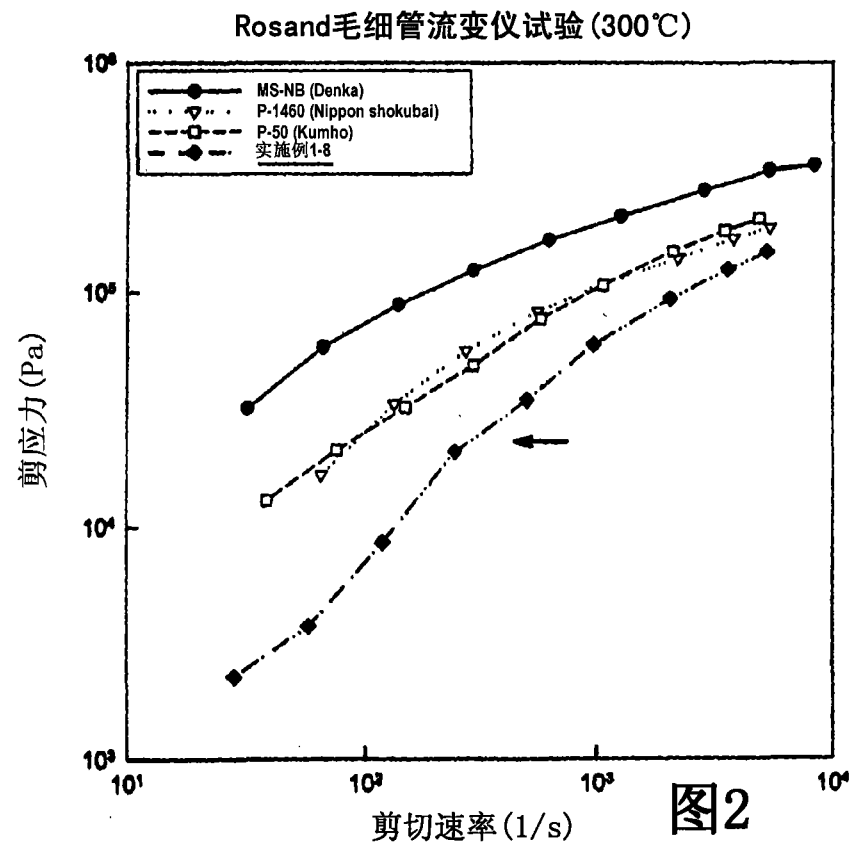


图2

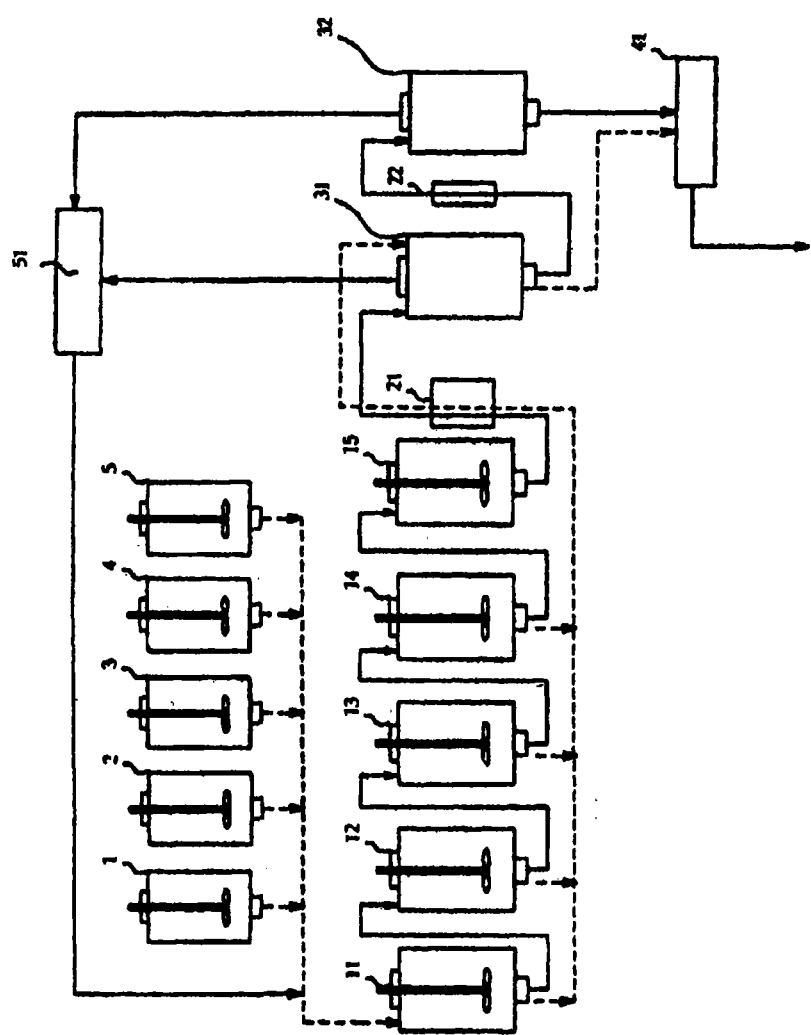


图3