



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109071702 A

(43)申请公布日 2018.12.21

(21)申请号 201780025864.0

(22)申请日 2017.04.13

(30)优先权数据

16167645.7 2016.04.29 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.10.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/058945 2017.04.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/186511 EN 2017.11.02

(71)申请人 SABIC环球技术有限责任公司

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72)发明人 S·墨叶斯 C·哈斯曼 李德金

徐建华

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 赵方鲜

(51)Int.Cl.

C08F 6/06(2006.01)

C08L 51/00(2006.01)

C08L 51/04(2006.01)

权利要求书3页 说明书13页

(54)发明名称

用于生产共聚物的方法

(57)摘要

本发明涉及用于生产共聚物的方法,包括:

(i)形成包含弹性体和乙烯基芳族化合物的反应混合物;(ii)将反应混合物引入反应容器;和(iii)进行聚合反应;其中,按此顺序进行步骤(i)-(iii)以获得共聚物,所述共聚物包含:(a)包含弹性体与乙烯基芳族化合物的反应产物的相;和(b)包含乙烯基芳族化合物的反应产物的相;其中,在步骤(iii)期间获得反应器内容物的样品,以测定所形成的共聚物的:•相(b)的含量;和/或•相(b)的分子量;其中,所形成的共聚物中的相(b)的含量和相(b)的分子量的测定通过这样的方法进行,所述方法包括从所形成的共聚物的样品中分离相(b)和使所获得的相(b)经历分子分析。这样的方法允许以快速和有效的方式测定相(b)的含量及其分子量,允许调节工艺参数,使得不对应于期望的产物品质的产物的生产最小化。

1. 用于生产共聚物的方法,包括:

- (i) 形成包含弹性体和乙烯基芳族化合物的反应混合物;
- (ii) 将所述反应混合物引入反应容器;和
- (iii) 进行聚合反应

其中,按此顺序进行步骤(i) - (iii)

由此获得共聚物,所述共聚物包含:

- (a) 包含所述弹性体与所述乙烯基芳族化合物的反应产物的相;和
- (b) 包含所述乙烯基芳族化合物的反应产物的相;

其中,在步骤(iii)期间获得反应器内容物的样品,以测定所形成的共聚物的:

- 相(b)的含量;和/或
- 相(b)的分子量

其中,所形成的共聚物中的相(b)的含量和相(b)的分子量的测定通过这样的方法进行,所述方法包括从所形成的共聚物的样品中分离相(b)和使所获得的相(b)经历分子分析。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中从所形成的共聚物的样品中分离相(b)的方法包括以下步骤:

- (1) 制备所形成的共聚物在溶剂中的溶液;和
- (2) 通过过滤或离心从在步骤(1)中获得的产物中去除不溶的级分;

其中,通过凝胶渗透色谱法根据ASTM D5296-11进行分子分析。

3. 根据权利要求1-2任一项所述的方法,其中

• 所述弹性体为选自聚(丁二烯)、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(丙烯酸丁酯)、聚(丁二烯-丙烯腈)或聚(异戊二烯)的一种或多种;

和/或

• 所述乙烯基芳族化合物选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、卤化的苯乙烯、乙烯基甲苯、丁基苯乙烯、对羟基苯乙烯或甲氧基苯乙烯。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其中所述反应混合物另外包含选自以下的共聚单体:丙烯腈、衣康酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、马来酸酐、马来酰亚胺、取代的马来酰亚胺、甲基丙烯腈、 α -氯丙烯腈、 β -氯丙烯腈、 α -溴丙烯腈、丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯或(甲基)丙烯酸缩水甘油酯,其中相(a)包含所述弹性体与所述乙烯基芳族化合物和所述共聚单体的反应产物,和其中相(b)包含所述乙烯基芳族化合物和所述共聚单体的反应产物。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的方法,其中,所形成的共聚物中的相(b)的含量和相(b)的分子量的测定通过包括以下步骤的方法进行:

(1) 制备所形成的共聚物在溶剂中的溶液;

(2) 通过在包括至少以下过滤层的过滤系统中过滤而从在步骤(1)中获得的产物中去除不溶的级分以获得经过滤的样品,通过所述过滤层按该顺序输送在步骤(1)中获得的产物:

- 层1,包括玻璃纤维,使得 $\geq 1.00\mu\text{m}$ 的颗粒不通过这些层;

- 层2,包括膜式过滤器,使得 $\geq 0.45\mu\text{m}$ 的颗粒不通过该层;
 - (3) 使经过滤的样品根据ASTM D5296-11经历凝胶渗透色谱法;
- 其中,按所述顺序进行步骤(1)、(2)和(3)。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的方法,其中,所述过滤系统包括位于层1和层2之间的另外的层,该层使得 $\geq 0.70\mu\text{m}$ 的颗粒不通过该层。

7. 根据权利要求5-6任一项所述的方法,其中,步骤(1)包括制备 $\geq 1.0\text{mg/ml}$ 和 $\leq 7.0\text{mg/ml}$ 的所形成的共聚物在溶剂中的溶液,其中溶剂选自氯仿、四氢呋喃、二氯甲烷、氯苯、乙醚、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、乙酸乙酯、甲苯、N-甲基-2-吡咯烷酮、1-丁醇、2-丁醇、乙腈、苯、甲基乙基酮或丙酮,优选四氢呋喃。

8. 根据权利要求1-7任一项所述的方法,其中,通过将使用折射率检测器检测响应所获得的经过滤的样品的色谱的洗脱峰与具有限定含量的相(b)的参比样品比较而测定相(b)的含量,其中所述经过滤的样品的峰的面积比所述参比样品的峰的面积的比例相当于所述经过滤的样品中的相(b)的含量比所述参比样品中的相(b)的含量的比例。

9. 根据权利要求1-8任一项所述的方法,其中,所述方法为连续方法,其中将所形成的共聚物中的相(b)的测定的含量和相(b)的分子量用作所述方法的控制输入。

10. 根据权利要求4-9任一项所述的方法,其中:

- 所述弹性体为聚(丁二烯);
- 所述乙烯基芳族化合物为苯乙烯;和/或
- 所述共聚物为丙烯腈;

其中,所述共聚物包含 ≥ 5.0 重量%和 ≤ 98.0 重量%的相(b),按所述共聚物的总重量计。

11. 根据权利要求1-10任一项所述的方法,其中,由所述方法获得的共聚物为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物。

12. 共聚物,其根据权利要求1-11任一项所述的方法获得。

13. 通过以下测定共聚物的相的量和所述相的分子量的方法,所述共聚物包含乙烯基芳族化合物以及含有乙烯基结构部分和腈结构部分的化合物的反应产物:

(1) 制备 $\geq 1.0\text{mg/ml}$ 和 $\leq 7.0\text{mg/ml}$ 的所述共聚物在溶剂中的溶液;

(2) 在过滤系统中过滤由(1)获得的溶液以获得经过滤的样品,所述过滤系统包括至少四个过滤层,其中如下构造所述过滤层:

- 层1和2,包括玻璃纤维,使得 $\geq 1.00\mu\text{m}$ 的颗粒不通过这些层;
 - 层3,包括玻璃纤维,使得 $\geq 0.70\mu\text{m}$ 的颗粒不通过该层;和
 - 层4,包括膜式过滤器,使得 $\geq 0.45\mu\text{m}$ 的颗粒不通过该层;
- (3) 使所述经过滤的样品根据ASTM D5296-11经历凝胶渗透色谱法;

其中,在所述过滤系统中通过以所述溶液按顺序通过层1、层2、层3和层4的方式使所述溶液通过所述过滤系统的过滤层而过滤所述溶液。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中

- 所述乙烯基芳族化合物选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、卤化的苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、丁基苯乙烯、对羟基苯乙烯或甲氧基苯乙烯;和/或
- 所述共聚单体选自丙烯腈、衣康酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、马来酸酐、马来酰亚

胺、取代的马来酰亚胺、甲基丙烯腈、 α -氯丙烯腈、 β -氯丙烯腈、 α -溴丙烯腈、丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯或(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

15. 根据权利要求13-14任一项所述的方法在连续方法中或在间歇方法中的用途,用于生产包含衍生自丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的聚合物结构部分的共聚物。

用于生产共聚物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于生产共聚物的方法。本发明另外涉及根据这样的方法获得的共聚物。本发明还涉及用于测定这样的共聚物的相的量和分子量的方法。

背景技术

[0002] 共聚物如包含可溶相和不溶相的共聚物,例如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物是公知的热塑性聚合物,其具有使得它们特别适合于许多应用的各种性质,所述应用包括例如电子,家用电器,运输应用如汽车车体部件,在个人用品如保护性头戴用品中,和在建筑中。

[0003] 共聚物如ABS共聚物通常包含弹性体材料,如聚丁二烯橡胶,在其上通过接枝聚合形成聚合物,如苯乙烯-丙烯腈(也被称为SAN)聚合物。另外,所述共聚物包含形成游离聚合物相的没有接枝到弹性体上的聚合物的级分。所述共聚物因此包含弹性体相和游离聚合物相。

[0004] 为了以有效的方式运行共聚物如ABS的生产方法,需要快速和可靠地控制共聚物中的游离聚合物相的聚合度以及游离聚合物的量。用于提供对生产过程所需要的控制输入的快速和可靠的方式有助于减少不合规格的材料,即不符合期望的生产标准的材料,以及有助于不同的共聚物等级(例如它们的期望的分子量或游离聚合物含量不同)之间减少的周转时间,因此进一步减少在等级转换期间产生的不合规格的材料量。这在连续生产过程中以及在间歇生产过程中都可以是有利的,在连续生产过程中进行等级改变而不中断聚合过程,在间歇生产过程中控制共聚物中的游离聚合物的聚合度以及游离聚合物的量的快速和可靠的方式可以有助于减少间歇反应器在生产批次之间的无效时间。

[0005] 在根据现有技术的方法中,共聚物如ABS中的游离聚合物的聚合度及其量的测定包括经由例如离心步骤分离游离聚合物。然而,这是耗时的步骤,其导致不可用于提供对生产过程的及时控制输入的结果。

[0006] 出于该原因,存在对开发用于生产共聚物如ABS的方法的显而易见的需求,其中进行游离聚合物的聚合度和/或游离聚合物的量的测定,从而允许提供对生产过程的控制输入。

发明内容

[0007] 现在这已根据本发明通过用于生产共聚物的方法得以实现,所述方法包括:

[0008] (i) 形成包含弹性体和乙烯基芳族化合物的反应混合物;

[0009] (ii) 将反应混合物引入反应容器;和

[0010] (iii) 进行聚合反应

[0011] 其中,按此顺序进行步骤(i)-(iii)

[0012] 由此获得共聚物,所述共聚物包含:

[0013] (a) 包含弹性体与乙烯基芳族化合物的反应产物的相;和

[0014] (b) 包含乙烯基芳族化合物的反应产物的相

[0015] 其中,在步骤(iii)期间获得反应器内容物的样品,以测定所形成的共聚物的:

[0016] ●相(b)的含量;和/或

[0017] ●相(b)的分子量

[0018] 其中,所形成的共聚物中的相(b)的含量和相(b)的分子量的测定通过这样的方法进行,所述方法包括从所形成的共聚物的样品中分离相(b)和使所获得的相(b)根据ASTM D5296-11经历凝胶渗透色谱法。

[0019] 这样的方法允许以快速和有效的方式测定相(b)的含量及其分子量,允许调节工艺参数,使得不对应于期望的产物品质的产物的生产最小化。另外允许同时测定相(b)的含量及其分子量。还提供了可以用于各种聚合过程的方法。

[0020] 分子量可以作为重均分子量提供。替代地,分子量可以作为数均分子量提供。

[0021] 从所形成的共聚物的样品中分离相(b)可以包括以下步骤:

[0022] (1) 制备所形成的共聚物在溶剂中的溶液;和

[0023] (2) 通过过滤或离心从在步骤(1)中获得的产物中去除不溶的级分;

[0024] 其中,通过凝胶渗透色谱法根据ASTM D5296-11进行分子分析。

具体实施方式

[0025] 在另一个实施方案中,反应混合物可以包含一定量的共聚单体。该共聚单体可以例如选自丙烯腈、衣康酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、马来酸酐、马来酰亚胺、取代的马来酰亚胺、甲基丙烯腈、 α -氯丙烯腈、 β -氯丙烯腈、 α -溴丙烯腈、丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯或(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。优选地,共聚单体选自丙烯腈、甲基丙烯腈、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯或(甲基)丙烯酸异丙酯。优选地,共聚单体可以选自丙烯腈或甲基丙烯酸甲酯。反应混合物可以例如包含 ≥ 0.0 和 ≤ 50.0 重量%的共聚单体,替代地 ≥ 5.0 和 ≤ 30.0 重量%或 ≥ 10.0 和 ≤ 20.0 重量%的共聚单体,按共聚单体和乙烯基芳族化合物的重量之和计。

[0026] 乙烯基芳族化合物可以例如选自苯乙烯, α -甲基苯乙烯,卤化的苯乙烯如二溴苯乙烯,乙烯基甲苯,乙烯基二甲苯,丁基苯乙烯,对羟基苯乙烯,甲氧基苯乙烯或其组合。优选地,乙烯基芳族化合物选自苯乙烯或 α -甲基苯乙烯。反应混合物可以例如包含 ≥ 50.0 和 ≤ 100.0 重量%的乙烯基芳族化合物,替代地 ≥ 60.0 和 ≤ 95.0 重量%或 ≥ 80.0 和 ≤ 90.0 重量%的乙烯基芳族化合物,按共聚单体和乙烯基芳族化合物的重量之和计。反应混合物可以例如包含 ≥ 50.0 和 ≤ 100.0 重量%的乙烯基芳族化合物,替代地 ≥ 70.0 和 ≤ 95.0 重量%或 ≥ 80.0 和 ≤ 90.0 重量%的乙烯基芳族化合物,按反应混合物的总重量计。

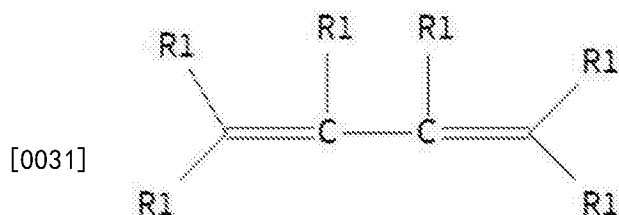
[0027] 反应混合物可以例如包含 ≥ 1.0 重量%的弹性体,替代地 ≥ 2.0 重量%或 ≥ 5.0 重量%或 ≥ 10.0 重量%,按反应混合物的总重量计。反应混合物可以例如包含 ≤ 85.0 重量%的弹性体,替代地 ≤ 60.0 重量%或 ≤ 40.0 重量%或 ≤ 20.0 重量%,按反应混合物的总重量计。优选地,反应混合物包含 ≥ 2.0 和 ≤ 85.0 重量%的弹性体,替代地 ≥ 5.0 重量%和 ≤ 40.0 重量%,按反应混合物的总重量计。

[0028] 反应混合物可以例如包含 ≥ 2.0 和 ≤ 85.0 重量%的弹性体、 ≥ 50.0 和 ≤ 100.0 重量%的乙烯基芳族化合物和 ≥ 0.0 和 ≤ 50.0 重量%的共聚单体,按反应混合物的总重量计。

替代地,反应混合物可以包含 ≥ 5.0 和 ≤ 40.0 重量%的弹性体、 ≥ 60.0 和 ≤ 95.0 重量%的乙烯基芳族化合物和 ≥ 0.0 和 ≤ 10.0 重量%的共聚单体,按反应混合物的总重量计。

[0029] 在根据本发明的方法中,弹性体可以例如为使用反应混合物生产的弹性体,所述反应混合物包含共轭二烯,例如所述反应混合物包含 ≥ 50.0 重量%,替代地 ≥ 70.0 重量%,替代地 ≥ 90.0 重量%的共轭二烯,按反应混合物中的反应性成分的总重量计。在生产中使用的反应混合物可以例如包含一种或多种(甲基)丙烯酸C1-C8烷基酯,例如0.1-25.0重量%,替代地1.0-20.0重量%的(甲基)丙烯酸C1-C8烷基酯,按反应混合物中的反应性成分的总重量计。

[0030] 作为共轭二烯,优选的是使用根据式(I)的化合物:



式 I

[0032] 其中,每个R1可以独立地为氢或C1-C5烷基结构部分。优选地,每个R1可以独立地为氢、甲基结构部分或乙基结构部分。

[0033] 特别优选的是,共轭二烯为选自丁二烯、异戊二烯、1,3-庚二烯、甲基-1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯和/或2,4-己二烯的一种或多种。特别示例性地,共轭二烯可以为丁二烯或异戊二烯。

[0034] 弹性体可以为均聚物或共聚物。在弹性体为共聚物的情况下,其可以为共轭二烯与一种或多种包含乙烯基结构部分的另外的单体的共聚物。这样的包含乙烯基结构部分的单体可以为包含一个乙烯基结构部分的单体。替代地,这样的包含乙烯基结构部分的单体可以为包含两个或更多个乙烯基结构部分的单体。包含乙烯基结构部分的单体可以例如选自芳族乙烯化合物,如苯乙烯、3-甲基苯乙烯、3,5-二乙基苯乙烯、4-正丙基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -甲基乙烯基甲苯、 α -氯苯乙烯、 α -溴苯乙烯、二氯苯乙烯、二溴苯乙烯、四氯苯乙烯或其组合。替代地,包含乙烯基结构部分的单体可以选自衣康酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、马来酸酐、马来酰亚胺、取代的马来酰亚胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、 α -氯丙烯腈、 β -氯丙烯腈、 α -溴丙烯腈、丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸2-乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯或其组合。

[0035] 优选的是,包含乙烯基结构部分的单体选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸或其组合。

[0036] 弹性体可以例如为聚(丁二烯)、聚(异戊二烯)或聚(丙烯酸丁酯)。替代地,弹性体可以为包含衍生自以下的单元的共聚物:丁二烯和苯乙烯、丁二烯和丙烯酸丁酯、丁二烯和 α -甲基苯乙烯、丁二烯和丙烯酸、丁二烯和衣康酸、丁二烯和甲基丙烯酸甲酯、异戊二烯和苯乙烯、异戊二烯和丙烯酸丁酯、异戊二烯和 α -甲基苯乙烯、异戊二烯和甲基丙烯酸甲酯、异戊二烯和丙烯酸或者异戊二烯和衣康酸。在弹性体为共聚物的情况下,弹性体优选包含

衍生自丁二烯和苯乙烯、丁二烯和 α -甲基苯乙烯、丁二烯和甲基丙烯酸甲酯或者异戊二烯和苯乙烯的单元。

[0037] 可以将弹性体以弹性体颗粒的形式引入反应混合物。这些颗粒可以例如具有 ≥ 0.001 和 $\leq 10.0\mu\text{m}$,优选 ≥ 0.01 和 $\leq 5.0\mu\text{m}$,更优选 ≥ 0.1 和 $\leq 3.0\mu\text{m}$ 的平均粒度。可以通过光散射法,如动态光散射(DLS)测定平均粒度。

[0038] 替代地,可以将弹性体作为具有在反应期间可以经历交联的C=C不饱和度的均聚物或共聚物引入反应混合物。

[0039] 相(a)包含弹性体和乙烯基芳族化合物的反应产物。在替代性实施方案中,在反应混合物包含共聚单体的情况下,相(a)包含弹性体、乙烯基芳族化合物和共聚单体的反应产物。例如,相(a)可以包含聚(丁二烯)和苯乙烯的反应产物、聚(丁二烯)和 α -甲基苯乙烯的反应产物、或聚(丁二烯)和甲基丙烯酸甲酯的反应产物、聚(异戊二烯)和苯乙烯的反应产物、聚(异戊二烯)和 α -甲基苯乙烯的反应产物或者聚(异戊二烯)和甲基丙烯酸甲酯的反应产物。优选地,相(a)包含聚(丁二烯)和苯乙烯的反应产物、聚(丁二烯)和 α -甲基苯乙烯的反应产物或者聚(丁二烯)和甲基丙烯酸甲酯的反应产物。

[0040] 替代地,在反应混合物包含共聚单体的情况下,相(a)可以例如包含聚(丁二烯)、苯乙烯和丙烯腈的反应产物,聚(丁二烯)、苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的反应产物,聚(丁二烯)、 α -甲基苯乙烯和丙烯腈的反应产物,或聚(丁二烯)、 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的反应产物。优选地,相(a)包含聚(丁二烯)、苯乙烯和丙烯腈的反应产物。

[0041] 优选的是,相(a)包含聚(丁二烯)、苯乙烯和丙烯腈的共聚物或者聚(丁二烯)、苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物。

[0042] 在根据本发明的方法的实施方案中:

[0043] ●弹性体为选自聚(丁二烯)、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(丙烯酸丁酯)、聚(丁二烯-丙烯腈)或聚(异戊二烯)的一种或多种;

[0044] 和/或

[0045] ●乙烯基芳族化合物选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、卤化的苯乙烯、乙烯基甲苯、丁基苯乙烯、对羟基苯乙烯或甲氧基苯乙烯。

[0046] 相(b)包含乙烯基芳族化合物的反应产物。替代地,在反应混合物包含共聚单体的情况下,相(b)包含乙烯基芳族化合物和共聚单体的反应产物。例如,相(b)可以包含苯乙烯的反应产物、甲基丙烯酸甲酯的反应产物、或 α -甲基苯乙烯的反应产物、苯乙烯和丙烯腈的反应产物、 α -甲基苯乙烯和丙烯腈的反应产物、苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的反应产物。优选地,相(b)包含苯乙烯的反应产物、苯乙烯和丙烯腈的反应产物或者苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的反应产物。

[0047] 优选的是,相(b)包含甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯的聚合物,或苯乙烯和丙烯腈的共聚物或苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物。

[0048] 反应混合物可以在某个实施方案中另外包含选自丙烯腈或甲基丙烯酸甲酯的共聚单体,其中相(a)包含弹性体与乙烯基芳族化合物和共聚单体的反应产物,和其中相(b)包含乙烯基芳族化合物和共聚单体的反应产物。

[0049] 由聚合反应(iii)获得的共聚物可以例如包含 ≥ 5.0 重量%的相(b),替代地 ≥ 10.0 重量%,替代地 ≥ 25.0 重量%,替代地 ≥ 50.0 重量%的相(b),按共聚物的总重量计。由

聚合反应(iii)获得的共聚物可以例如包含 ≤ 98.0 重量%的相(b),替代地 ≤ 90.0 重量%,替代地 ≤ 80.0 重量%,替代地 ≤ 70.0 重量%,替代地 ≤ 60.0 重量%的相(b),按共聚物的总重量计。优选地,由聚合反应(iii)获得的共聚物包含 ≥ 5.0 重量%和 ≤ 98.0 重量%的相(b),替代地 ≥ 10.0 重量%和 ≤ 80.0 重量%,按共聚物的总重量计。

[0050] 由聚合反应(iii)获得的共聚物可以例如包含 ≥ 2.0 重量%的相(a),替代地 ≥ 10.0 重量%,替代地 ≥ 20.0 重量%,替代地 ≥ 30.0 重量%,替代地 ≥ 40.0 重量%的相(a),按共聚物的总重量计。由聚合反应(iii)获得的共聚物可以例如包含 ≤ 95.0 重量%的相(a),替代地 ≤ 90.0 重量%,替代地 ≤ 75.0 重量%,替代地 ≤ 50.0 重量%的相(a),按共聚物的总重量计。

[0051] 由聚合反应(iii)获得的共聚物可以例如包含 ≥ 2.0 重量%的相(a)和 ≤ 98.0 重量%的相(b),替代地 ≥ 10.0 重量%的相(a)和 ≤ 90.0 重量%的相(b),替代地 ≥ 20.0 重量%的相(a)和 ≤ 80.0 重量%的相(b),按共聚物的总重量计。

[0052] 所使用的溶剂可以例如为氯仿、四氢呋喃、二氯甲烷、氯苯、乙醚、二甲基甲酰胺、二甲亚砆、乙酸乙酯、甲苯、N-甲基-2-吡咯烷酮、1-丁醇、2-丁醇、乙腈、苯、甲基乙基酮或丙酮。优选的是,溶剂为四氢呋喃。可以例如在室温制备溶液。将室温理解为 $15-25^{\circ}\text{C}$,优选 20°C 的温度。共聚物在溶液中的浓度可以例如为 $\geq 1.0\text{mg/ml}$ 和 $\leq 7.0\text{mg/ml}$,替代地 $\geq 2.0\text{mg/ml}$ 和 $\leq 6.0\text{mg/ml}$ 。可以例如通过将共聚物暴露至溶剂3至5小时的时间段制备溶液。还可以例如通过使共聚物和溶剂的混合物经历搅拌而制备溶液。

[0053] 在本发明的一个实施方案中,所形成的共聚物中的相(b)的含量和相(b)的分子量的测定可以通过包括以下步骤的方法进行:

[0054] (1) 制备所形成的共聚物在溶剂中的溶液;

[0055] (2) 通过在包括至少以下过滤层的过滤系统中过滤而从在步骤(1)中获得的产物中去除不溶的级分以获得经过滤的样品,通过所述过滤层按该顺序输送在步骤(1)中获得的产物:

[0056] ●层1,包括玻璃纤维,使得 $\geq 1.00\mu\text{m}$ 的颗粒不通过这些层;

[0057] ●层2,包括膜式过滤器,使得 $\geq 0.45\mu\text{m}$ 的颗粒不通过该层;

[0058] (3) 使经过滤的样品根据ASTM D5296-11经历凝胶渗透色谱法;

[0059] 其中,按所述顺序进行步骤(1)、(2)和(3)。

[0060] 过滤系统可以包括位于层1和层2之间的另外的层,该层使得 $\geq 0.70\mu\text{m}$ 的颗粒不通过该层。

[0061] 步骤(1)例如包括制备所形成的共聚物在溶剂中的 $\geq 1.0\text{mg/ml}$ 和 $\leq 7.0\text{mg/ml}$ 的溶液,其中溶剂选自氯仿、四氢呋喃、二氯甲烷、氯苯、乙醚、二甲基甲酰胺、二甲亚砆、乙酸乙酯、甲苯、N-甲基-2-吡咯烷酮、1-丁醇、2-丁醇、乙腈、苯、甲基乙基酮或丙酮,优选四氢呋喃。

[0062] 层1可以包括一个单独的过滤层。替代地,层1可以包括两个或更多个过滤层。优选的是,层1包括具有 $\leq 1.00\mu\text{m}$,如 $\geq 0.80\mu\text{m}$ 和 $\leq 1.00\mu\text{m}$ 的孔隙率的玻璃纤维。玻璃纤维可以例如为硼硅酸盐玻璃纤维。这样的层具有高流动速率。

[0063] 优选的是,层3包括具有 $\leq 0.70\mu\text{m}$,如 $\geq 0.50\mu\text{m}$ 和 $\leq 0.70\mu\text{m}$ 的孔隙率的玻璃纤维。玻璃纤维可以例如为硼硅酸盐玻璃纤维。

[0064] 还优选的是,层2包括包含聚酰胺、聚偏二氟乙烯或聚四氟乙烯的膜。例如,膜可以包含聚四氟乙烯。层2可以具有 $\leq 0.45\mu\text{m}$,如 $\geq 0.35\mu\text{m}$ 和 $\leq 0.45\mu\text{m}$,或 $\geq 0.40\mu\text{m}$ 和 $\leq 0.45\mu\text{m}$ 的孔隙率。

[0065] 可以根据ASTM E128-99 (2011) 以最大孔直径的形式测定孔隙率。

[0066] 优选的是,过滤系统按此顺序包括层1和2。这样的顺序允许期望的过滤品质,同时允许流过滤器的溶液的期望的高流动速率。还允许足够量的溶液通过而不出现堵塞。

[0067] 过滤系统可以例如包括膜,使得 $\geq 0.20\mu\text{m}$ 的颗粒不通过该层。

[0068] 用于根据本发明的方法中的过滤系统中的膜可以例如包含聚酰胺、聚偏二氟乙烯或聚四氟乙烯。优选的是,所述膜包含聚四氟乙烯。尤其是,优选的是,溶剂为四氢呋喃和膜包含聚四氟乙烯。

[0069] 可以获得经过滤的样品。

[0070] 可以使所获得的经过滤的样品根据ASTM D5296-11经历凝胶渗透色谱法。优选的是,使用允许使用折射率检测来检测响应的检测器准备色谱。通过比较经由经过滤的样品的折射率检测获得的峰的面积与已知含量的相(b)的样品的峰,可以测定经过滤的样品中的相(b)的含量。经过滤的样品的峰的面积比参比样品的峰的面积的比例相当于经过滤的样品中的相(b)的含量比参比样品中的相(b)的含量的比例。

[0071] 在一个实施方案中,可以通过将使用折射率检测器检测响应所获得的经过滤的样品的色谱的洗脱峰与具有限定含量的相(b)的参比样品比较而测定相(b)的含量,其中经过滤的样品的峰的面积比参比样品的峰的面积的比例相当于经过滤的样品中的相(b)的含量比参比样品中的相(b)的含量的比例。

[0072] 根据本发明的方法可以例如为连续方法,其中以连续的方式完成将原料进料到该方法和从该方法取出产物和副产物。这样的连续方式可以意味着以定期的、给定的间隔,例如在存在于一个或多个反应容器中的物质的量变得低于某个阈值时,将某个部分的原料进料至该方法;替代地,其可以意味着以给定比例将原料不间断地进料至该方法。类似地,其可以意味着以定期的、给定的间隔,例如在存在于一个或多个反应容器中的物质的量变得超过某个阈值时,将某个部分的产物和/或副产物从该方法中取出;替代地,其可以意味着将产物和/或副产物从该方法中不间断地取出。

[0073] 所述方法可以为连续方法,其中将所形成的共聚物中的相(b)的测定的含量和相(b)的分子量用作该方法的控制输入。

[0074] 替代地,根据本发明的方法可以为间歇方法。在这样的间歇方法中,可以将至少一部分反应混合物进料至一个或多个反应容器,然后开始反应,并且可以在反应容器中的反应完成时排出反应产物。

[0075] 该方法中的物质的量可以例如包括存在于一个或多个反应容器中的反应性混合物、任何添加剂、溶剂、催化剂以及中间产物、产物和副产物的总和。

[0076] 根据本发明的方法的运行可以是特别有利的,因为根据本发明的方法允许调节过程设定,同时该方法是可操作的。根据本发明的方法允许减少在游离聚合物含量和聚合度方面不符合期望的品质的共聚物的生产,因为其允许将所形成的共聚物中的相(b)的测定的含量和相(b)的分子量用作该方法的控制输入。在本文上下文中,控制输入可以被理解为这样的值,基于所述值可以调节该方法的设定以确保运行所述方法以生产期望的共聚物。

- [0077] 在根据本发明的方法的优选的实施方案中，
- [0078] ●弹性体为聚(丁二烯)；
- [0079] ●乙烯基芳族化合物为苯乙烯；和/或
- [0080] ●共聚物为丙烯腈
- [0081] 其中，共聚物包含 ≥ 10.0 和 ≤ 98.0 重量%的相(b)，按共聚物的总重量计。
- [0082] 根据本发明的方法可以例如为用于生产包含聚合物结构部分的共聚物的方法，所述聚合物结构部分衍生自乙烯基芳族化合物、含有乙烯基结构部分和腈结构部分的化合物以及丁二烯。优选地，根据本发明的方法为用于生产包含聚合物结构部分的共聚物的方法，所述聚合物结构部分衍生自丙烯腈、丁二烯和苯乙烯。
- [0083] 由所述方法获得的共聚物可以例如为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物。
- [0084] 本发明还涉及按照根据本发明的方法获得的共聚物。
- [0085] 根据本发明的方法可以为本体聚合方法。替代地，所述方法可以为乳液聚合方法。这样的方法是已知的并且描述于例如Nexant PERP报告2013S5中。
- [0086] 在另一个实施方案中，本发明还涉及通过以下测定共聚物的相的量和所述相的分子量的方法，所述共聚物包含乙烯基芳族化合物和共聚单体的反应产物：
- [0087] (1) 制备 $\geq 1.0\text{mg/ml}$ 和 $\leq 7.0\text{mg/ml}$ 的共聚物在溶剂中的溶液；
- [0088] (2) 在过滤系统中过滤由(1)获得的溶液以获得经过滤的样品，所述过滤系统包括至少四个过滤层，其中如下构造过滤层：
- [0089] ●层1和2，包括玻璃纤维，使得 $\geq 1.00\mu\text{m}$ 的颗粒不通过这些层；
- [0090] ●层3，包括玻璃纤维，使得 $\geq 0.70\mu\text{m}$ 的颗粒不通过该层；和
- [0091] ●层4，包括膜式过滤器，使得 $\geq 0.45\mu\text{m}$ 的颗粒不通过该层；
- [0092] (3) 使经过滤的样品根据ASTM D5296-11经历凝胶渗透色谱法；
- [0093] 其中，在过滤系统中通过以溶液按顺序通过层1、层2、层3和层4的方式使溶液通过过滤系统的过滤层而过滤溶液。
- [0094] 优选地，乙烯基芳族化合物选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、卤化的苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、丁基苯乙烯、对羟基苯乙烯或甲氧基苯乙烯，和/或共聚单体选自丙烯腈、衣康酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、马来酸酐、马来酰亚胺、取代的马来酰亚胺、甲基丙烯腈、 α -氯丙烯腈、 β -氯丙烯腈、 α -溴丙烯腈、丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯或(甲基)丙烯酸缩水甘油酯；更优选地，乙烯基芳族化合物选自苯乙烯或 α -甲基苯乙烯和共聚单体选自丙烯腈或(甲基)丙烯酸甲酯。
- [0095] 本发明还涉及根据本发明的方法在连续方法中或在间歇方法中的用途，用于生产包含衍生自丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的聚合物结构部分的共聚物。
- [0096] 在最优选的实施方案中，本发明涉及用于生产共聚物的方法，包括：
- [0097] (i) 形成包含弹性体和乙烯基芳族化合物的反应混合物；
- [0098] (ii) 将反应混合物引入反应容器；和
- [0099] (iii) 进行聚合反应
- [0100] 其中按此顺序进行步骤(i) - (iii)
- [0101] 以获得包含以下的共聚物：

- [0102] (a) 包含弹性体与乙烯基芳族化合物的反应产物的相;和
- [0103] (b) 包含乙烯基芳族化合物的反应产物的相;
- [0104] 其中,在步骤(iii)期间获得反应器内容物的样品以测定所形成的共聚物的:
- [0105] ●相(b)的含量;和/或
- [0106] ●相(b)的分子量
- [0107] 其中,所形成的共聚物中的相(b)的含量和相(b)的分子量的测定通过这样的方法进行,所述方法包括从所形成的共聚物的样品中分离相(b)和使所获得的相(b)经历分子分析;
- [0108] 其中
- [0109] ●弹性体为选自聚(丁二烯)、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(丙烯酸丁酯)、聚(丁二烯-丙烯腈)或聚苯乙烯的一种或多种;
- [0110] 和/或
- [0111] ●乙烯基芳族化合物选自苯乙烯或 α -甲基苯乙烯;
- [0112] 其中,所形成的共聚物中的相(b)的含量和相(b)的分子量的测定通过包括以下步骤的方法进行:
- [0113] (1) 制备 $\geq 1.0\text{mg/ml}$ 和 $\leq 7.0\text{mg/ml}$ 的所形成的共聚物在溶剂中的溶液;
- [0114] (2) 通过在包括至少以下过滤层的过滤系统中过滤而从在步骤(1)中获得的产物中去除不溶的级分以获得经过滤的样品,通过所述过滤层按该顺序输送在步骤(1)中获得的产物:
- [0115] ●层1,包括玻璃纤维,使得 $\geq 1.00\mu\text{m}$ 的颗粒不通过这些层;
- [0116] ●层2,包括膜式过滤器,使得 $\geq 0.45\mu\text{m}$ 的颗粒不通过该层;
- [0117] (3) 使经过滤的样品根据ASTM D5296-11经历凝胶渗透色谱法;
- [0118] 其中,按所述顺序进行步骤(1)、(2)和(3);
- [0119] 其中,通过将使用折射率检测器检测响应所获得的经过滤的样品的色谱的洗脱峰与具有限定含量的相(b)的参比样品比较而测定相(b)的含量,其中经过滤的样品的峰的面积比参比样品的峰的面积的比例相当于经过滤的样品中的相(b)的含量比参比样品中的相(b)的含量的比例。
- [0120] 优选的是:
- [0121] ●弹性体为聚(丁二烯);
- [0122] ●乙烯基芳族化合物为苯乙烯;和/或
- [0123] ●共聚物为丙烯腈;
- [0124] 和,共聚物包含 $\geq 5.0\text{重量}\%$ 和 $\leq 98.0\text{重量}\%$ 的相(b),按共聚物的总重量计。
- [0125] 在进一步优选的实施方案中,本发明涉及用于生产共聚物的方法,包括:
- [0126] (i) 形成包含弹性体和乙烯基芳族化合物的反应混合物;
- [0127] (ii) 将反应混合物引入反应容器;和
- [0128] (iii) 进行聚合反应
- [0129] 其中,按此顺序进行步骤(i)-(iii)
- [0130] 由此获得共聚物,所述共聚物包含:
- [0131] (a) 包含弹性体与乙烯基芳族化合物的反应产物的相;和

- [0132] (b) 包含乙烯基芳族化合物的反应产物的相；
- [0133] 其中，在步骤(iii)期间获得反应器内容物的样品，以测定所形成的共聚物的：
- [0134] ●相(b)的含量；和/或
- [0135] ●相(b)的分子量
- [0136] 其中，所形成的共聚物中的相(b)的含量和相(b)的分子量的测定通过这样的方法进行，所述方法包括从所形成的共聚物的样品中分离相(b)和使所获得的相(b)经历分子分析；
- [0137] 其中
- [0138] ●弹性体为选自聚(丁二烯)、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(丙烯酸丁酯)、聚(丁二烯-丙烯腈)或聚苯乙烯的一种或多种；
- [0139] 和/或
- [0140] ●乙烯基芳族化合物选自苯乙烯或 α -甲基苯乙烯；
- [0141] 其中，所形成的共聚物中的相(b)的含量和相(b)的分子量的测定通过包括以下步骤的方法进行：
- [0142] (1) 制备 $\geq 1.0\text{mg/ml}$ 和 $\leq 7.0\text{mg/ml}$ 的所形成的共聚物在溶剂中的溶液；
- [0143] (2) 通过在包括至少以下过滤层的过滤系统中过滤而从在步骤(1)中获得的产物中去除不溶的级分以获得经过滤的样品，通过所述过滤层按该顺序输送在步骤(1)中获得的产物：
- [0144] ●层1，包括玻璃纤维，使得 $\geq 1.00\mu\text{m}$ 的颗粒不通过这些层；
- [0145] ●层2，包括膜式过滤器，使得 $\geq 0.45\mu\text{m}$ 的颗粒不通过该层；
- [0146] (3) 使经过滤的样品根据ASTM D5296-11经历凝胶渗透色谱法；
- [0147] 其中，按所述顺序进行步骤(1)、(2)和(3)；
- [0148] 其中，通过将使用折射率检测器检测响应所获得的经过滤的样品的色谱的洗脱峰与具有限定含量的相(b)的参比样品比较而测定相(b)的含量，其中经过滤的样品的峰的面积比参比样品的峰的面积的比例相当于经过滤的样品中的相(b)的含量比参比样品中的相(b)的含量的比例。
- [0149] 本发明在某些其实施方案中另外涉及以下方面。
- [0150] 方面1：用于生产共聚物的方法，包括：
- [0151] (i) 形成包含弹性体和乙烯基芳族化合物的反应混合物；
- [0152] (ii) 将反应混合物引入反应容器；和
- [0153] (iii) 进行聚合反应
- [0154] 其中，按此顺序进行步骤(i) - (iii)
- [0155] 由此获得共聚物，所述共聚物包含：
- [0156] (a) 包含弹性体与乙烯基芳族化合物的反应产物的相；和
- [0157] (b) 包含乙烯基芳族化合物的反应产物的相
- [0158] 其中，在步骤(iii)期间获得反应器内容物的样品，以测定所形成的共聚物的：
- [0159] ●相(b)的含量；和/或
- [0160] ●相(b)的分子量
- [0161] 其中，所形成的共聚物中的相(b)的含量和相(b)的分子量的测定通过这样的方法

进行,所述方法包括从所形成的共聚物的样品中分离相(b)和使所获得的相(b)经历分子分析。

[0162] 方面2:根据方面1所述的方法,其中,从所形成的共聚物的样品中分离相(b)的方法包括以下步骤:

[0163] (1) 制备所形成的共聚物在溶剂中的溶液;和

[0164] (2) 通过过滤或离心从在步骤(1)中获得的产物中去除不溶的级分;

[0165] 其中,通过凝胶渗透色谱法根据ASTM D5296-11进行分子分析。

[0166] 方面3:根据方面1-2任一项所述的方法,其中

[0167] ●弹性体为选自聚(丁二烯)、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(丙烯酸丁酯)、聚(丁二烯-丙烯腈)或聚(异戊二烯)的一种或多种;

[0168] 和/或

[0169] ●乙烯基芳族化合物选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、卤化的苯乙烯、乙烯基甲苯、丁基苯乙烯、对羟基苯乙烯或甲氧基苯乙烯。

[0170] 方面4:根据方面1-3任一项所述的方法,其中,反应混合物另外包含选自丙烯腈、衣康酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、马来酸酐、马来酰亚胺、取代的马来酰亚胺、甲基丙烯腈、 α -氯丙烯腈、 β -氯丙烯腈、 α -溴丙烯腈、丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯或(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的共聚单体,其中相(a)包含弹性体与乙烯基芳族化合物和共聚单体的反应产物,和其中相(b)包含乙烯基芳族化合物和共聚单体的反应产物。

[0171] 方面5:根据方面1-4任一项所述的方法,其中,所形成的共聚物中的相(b)的含量和相(b)的分子量的测定通过包括以下步骤的方法进行:

[0172] (1) 制备所形成的共聚物在溶剂中的溶液;

[0173] (2) 通过在包括至少以下过滤层的过滤系统中过滤而从在步骤(1)中获得的产物中去除不溶的级分以获得经过滤的样品,通过所述过滤层按该顺序输送在步骤(1)中获得的产物:

[0174] ●层1,包括玻璃纤维,使得 $\geq 1.00\mu\text{m}$ 的颗粒不通过这些层;

[0175] ●层2,包括膜式过滤器,使得 $\geq 0.45\mu\text{m}$ 的颗粒不通过该层;

[0176] (3) 使经过滤的样品根据ASTM D5296-11经历凝胶渗透色谱法;

[0177] 其中,按所述顺序进行步骤(1)、(2)和(3)。

[0178] 方面6:根据方面1-5任一项所述的方法,其中,过滤系统包括位于层1和层2之间的另外的层,该层使得 $\geq 0.70\mu\text{m}$ 的颗粒不通过该层。

[0179] 方面7:根据方面5-6任一项所述的方法,其中,步骤(1)包括制备 $\geq 1.0\text{mg/ml}$ 和 $\leq 7.0\text{mg/ml}$ 的所形成的共聚物在溶剂中的溶液,其中溶剂选自氯仿、四氢呋喃、二氯甲烷、氯苯、乙醚、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、乙酸乙酯、甲苯、N-甲基-2-吡咯烷酮、1-丁醇、2-丁醇、乙腈、苯、甲基乙基酮或丙酮,优选四氢呋喃。

[0180] 方面8:根据方面1-7任一项所述的方法,其中,通过将使用折射率检测器检测响应所获得的经过滤的样品的色谱的洗脱峰与具有限定含量的相(b)的参比样品比较而测定相(b)的含量,其中经过滤的样品的峰的面积比参比样品的峰的面积的比例相当于经过滤的

样品中的相 (b) 的含量比参比样品中的相 (b) 的含量的比例。

[0181] 方面9:根据方面1-8任一项所述的方法,其中,所述方法为连续方法,其中将所形成的共聚物中的相 (b) 的测定的含量和相 (b) 的分子量用作所述方法的控制输入。

[0182] 方面10:根据方面4-9任一项所述的方法,其中:

[0183] ●弹性体为聚(丁二烯);

[0184] ●乙烯基芳族化合物为苯乙烯;和/或

[0185] ●共聚物为丙烯腈;

[0186] 其中,共聚物包含 ≥ 5.0 重量%和 ≤ 98.0 重量%的相 (b),按共聚物的总重量计。

[0187] 方面11:根据方面1-10任一项所述的方法,其中,由所述方法获得的共聚物为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物。

[0188] 方面12:根据方面1-11任一项所述的方法获得的共聚物。

[0189] 方面13:通过以下测定共聚物的相的量和所述相的分子量的方法,所述共聚物包含乙烯基芳族化合物以及含有乙烯基结构部分和腈结构部分的化合物的反应产物:

[0190] (1) 制备 $\geq 1.0\text{mg/ml}$ 和 $\leq 7.0\text{mg/ml}$ 的共聚物在溶剂中的溶液;

[0191] (2) 在过滤系统中过滤由(1)获得的溶液以获得经过滤的样品,所述过滤系统包括至少四个过滤层,其中如下构造过滤层:

[0192] ●层1和2,包括玻璃纤维,使得 $\geq 1.00\mu\text{m}$ 的颗粒不通过这些层;

[0193] ●层3,包括玻璃纤维,使得 $\geq 0.70\mu\text{m}$ 的颗粒不通过该层;和

[0194] ●层4,包括膜式过滤器,使得 $\geq 0.45\mu\text{m}$ 的颗粒不通过该层;

[0195] (3) 使经过滤的样品根据ASTM D5296-11经历凝胶渗透色谱法;

[0196] 其中,在过滤系统中通过以溶液按顺序通过层1、层2、层3和层4的方式使溶液通过过滤系统的过滤层而过滤溶液。

[0197] 方面14:根据方面13所述的方法,其中

[0198] ●乙烯基芳族化合物选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、卤化的苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、丁基苯乙烯、对羟基苯乙烯或甲氧基苯乙烯;和/或

[0199] ●共聚单体选自丙烯腈、衣康酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、马来酸酐、马来酰亚胺、取代的马来酰亚胺、甲基丙烯腈、 α -氯丙烯腈、 β -氯丙烯腈、 α -溴丙烯腈、丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯或(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0200] 方面15:根据方面13-14任一项所述的方法在连续方法中或在间歇方法中的用途,用于生产包含衍生自丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的聚合物结构部分的共聚物。

[0201] 实施例

[0202] 现在将通过以下非限制性实施例阐明本发明。

[0203] 在用于生产ABS共聚物的连续生产方法中,收集一组由包含聚(丁二烯)、苯乙烯和丙烯腈的反应混合物的反应获得的共聚物的样品,其在游离SAN的相的量和分子量方面不同。对于这些样品的每一个,根据下文描述的方法测定游离SAN的相的量、重均分子量和数均分子量。

[0204] 实验1:根据本发明使用四氢呋喃作为溶剂分离游离SAN相

[0205] 将每个样品的一部分在一定量的四氢呋喃中在室温溶解3小时,从而获得具有

5.0mg/ml的共聚物浓度的溶液。

[0206] 使用Whatman GD/X注射器过滤器使所获得的溶液经历过滤,所述过滤器包括GMF 150型玻璃微纤维的第一和第二层,以滤出 $\geq 1.00\mu\text{m}$ 的颗粒;玻璃微纤维的第三层,以滤出 $\geq 0.70\mu\text{m}$ 的颗粒;和PTFE膜的第四层,以滤出 $\geq 0.45\mu\text{m}$ 的颗粒。

[0207] 使所获得的经过滤的样品根据ASTM D5296-11经历凝胶渗透色谱法。经由折射率检测准备洗脱曲线,其中测定峰的面积并且将其与具有已知游离SAN的样品的峰的面积进行比较,由此测定样品的游离SAN含量。

[0208] 根据ASTM D5296-11测定重均分子量和数均分子量。

[0209] 测试的持续时间为3.8小时。

[0210] 实验2:根据本发明使用氯仿作为溶剂分离游离SAN相

[0211] 将每个样品的一部分在一定量的氯仿中在室温溶解3小时,从而获得具有5.0mg/ml的共聚物浓度的溶液。

[0212] 使用Whatman GD/X注射器过滤器使所获得的溶液经历过滤,所述过滤器包括GMF 150型玻璃微纤维的第一和第二层,以滤出 $\geq 1.00\mu\text{m}$ 的颗粒;玻璃微纤维的第三层,以滤出 $\geq 0.70\mu\text{m}$ 的颗粒;和PTFE膜的第四层,以滤出 $\geq 0.45\mu\text{m}$ 的颗粒。

[0213] 使所获得的经过滤的样品根据ASTM D5296-11经历凝胶渗透色谱法。经由折射率检测准备洗脱曲线,其中测定峰的面积并且将其与具有已知游离SAN的样品的峰的面积进行比较,由此测定样品的游离SAN含量。

[0214] 根据ASTM D5296-11测定重均分子量和数均分子量。

[0215] 测试的持续时间为3.8小时。

[0216] 实验3(C):经由离心方法分离游离SAN相(对比)

[0217] 对于每个样品在室温在16小时内制备0.5g共聚物在30ml丙酮中的溶液(16.7mg/ml)。使所获得的溶液各自在5℃运行的Sroval RC6离心机中在2000RPM经历离心。将所获得的样品在60℃在真空下干燥16小时。称量所获得的级分(代表样品中的游离SAN),由其通过比较从离心获得的重量与原始样品的重量而测定样品中的游离SAN的量。随后使获得的级分根据ASTM D5296-11经历凝胶渗透色谱法以测定重均分子量和数均分子量。

[0218] 测试的持续时间>32小时。

[0219] 结果呈现于表1中。

[0220] 表1:

[0221]

样品	实验 1			实验 2			实验 3 (C)		
	SAN	M _w	M _n	SAN	M _w	M _n	SAN	M _w	M _n
S1	55	147	49	61	142	47	52	145	43
S2	55	129	47	60	126	38	51	126	40
S3	53	111	40	59	109	35	50	109	36
S4	50	135	47	55	134	43	47	134	39
S5	53	144	47	60	139	41	51	140	43
S6	53	128	46	59	123	38	51	126	39
S7	52	117	40	58	113	35	50	115	37
S8	50	136	45	55	135	47	49	134	39

[0222] 其中

[0223] ●SAN为按共聚物样品的总重量以重量%计的共聚物样品中的游离SAN的分数；

[0224] ●M_w为如根据ASTM D5296-11测定的以kg/mol计的游离SAN的重均分子量；[0225] ●M_n为如根据ASTM D5296-11测定的以kg/mol计的游离SAN的数均分子量。

[0226] 将根据实验1和2的方法测试的样品S1-S8的所获得的SAN、M_w和M_n值与对比方法3进行比较证实了,根据本发明的方法允许更快速地检测这些性质,同时仍然为所述性质提供期望程度的精确度。

[0227] 上文呈现的实施例证实了,经由允许对共聚物的生产过程提供控制输入的方法,根据本发明的方法允许以更快的方式测定共聚物样品中的游离SAN的分数,游离SAN的数均分子量和重均分子量,因此允许例如减少在未根据正确条件运行的过程的情况下所产生的差品质共聚物的量。