

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

C08F 2/22 C09D133/04
C08F220/10 C09J133/04

[21] 申请号 97112787.5

[43]公开日 1998 年 2 月 25 日

[11] 公开号 CN 1174207A

[22]申请日 97.6.17

[30]优先权

[32]96.6.18 [33]DE[31]19624281.9

[71]申请人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 P·凯勒 M·梅斯特 W·施拉克特
B·斯坦格

[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
代理人 周中琦

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备聚合物体积浓度至少为50%体积的
低粘度的聚合物水分散体的方法

[57]摘要

所述的是制造聚合物体积浓度至少为 50% (体
积), 而粘度小于 1000mPa·S 的低粘度聚合物水分
散体的方法。还述及了可用此方法获得的该聚合物
分散体。

权 利 要 求 书

1.一种在存有至少一种引发剂时，通过除卤乙烯和 1,1 - 二卤乙烯之外的烯不饱和的单体的自由基乳液聚合来制备低粘度的聚合物水分散体的方法，该分散体的以该聚合物分散体为基准计的聚合物体积浓度至少为 50 %（体积），而其粘度小于 1000mPa · S，其中该聚合反应在存有少量至少一种可水溶混的有机溶剂时通过供料法进行。

2.权利要求 1 的方法，其中使用以欲被聚合的单体为基准计的，0.05 - 1 %（重量）的可水溶混的有机溶剂。

3.上述权利要求中任何项的方法，其中可水溶混的有机溶剂选自 1 - 6 个碳原子的单和多羟基化合物、丙酮、甲基乙基酮、四氢呋喃、2 - 甲基四氢呋喃、二噁烷、吗啉 - 2 - 酮、吡咯烷酮、N - 甲基吡咯烷酮、吡咯烷、吗啉、哌啶、吡啶、四氢噻吩砜、甲酰胺、N,N' - 二甲基甲酰胺、N,N' - 二乙基甲酰胺、乙腈和二甲基亚砜。

4.上述权利要求中任何项的方法，其中使用 80 - 99.9 %（重量）的至少一种选自以下的单体： α,β - 未饱和的 $C_3 - C_{10}$ 的单或二羧酸与 $C_1 - C_{12}$ 的链烷醇或 $C_5 - C_8$ 环链烷醇的酯、 $C_1 - C_{18}$ 的羧酸的乙烯基酯、 $C_1 - C_{12}$ 的烷基乙烯基酯、 $C_2 - C_6$ 的烯烃、乙烯基芳族单体、共轭的 $C_4 - C_8$ 二烯、（甲基）丙烯腈或它们的混合物，及 0.1 - 20 %（重量）的，3 - 10 个碳原子的 α,β - 单烯不饱和的单或二羧酸、其酰胺、乙烯基磺酸、（甲基）丙烯酰氨基 - 2 - 甲基丙磺酸或其盐、N - 乙烯基吡咯烷酮或其混合物，作为烯不饱和的单体，及使用 0 - 10 %（重量）的交联单体，在每种情况下该重量份额均以欲被聚合的单体的总重为基准计。

5.权利要求 4 的方法，其中该烯不饱和的单体含有以该单体混合物为基准计的，小于 5 %（重量）的具有 3 - 10 个碳原子的单或二羧酸的酰胺。

6.上述权利要求中任一项的方法，其中至少 98 %（重量）的量的欲被聚合的单体被连续输入此聚合反应中。

7.上述权利要求中任一项的方法，其中该单体作为水乳液被输入，

水与单体之比为 1:1 - 1:9。

8.权利要求 6 的方法，其中该单体乳化液被计量加入使存在于该反应批料中的该单体的转化率至少为 80 %。

9.上述权利要求中任一项的方法，其中该所得的聚合物分散体中的该聚合物的体积含量为大于 65 % (体积)。

10.可以权利要求 1 - 9 中任一项的方法得到的聚合物水分散体。

11.权利要求 10 的聚合物水分散体，它含有聚合物，其中该聚合物颗粒包含作为聚合单元的 70 - 100 % (重量)的丙烯酸或甲基丙烯酸与 $C_1 - C_{12}$ 的链烷醇的酯，苯乙烯或它们的混合物，
或

70 - 100 % (重量)的苯乙烯、丁二烯或它们的混合物。

12.权利要求 10 或 11 的聚合物水分散体，其中该聚合物颗粒包含作为聚合单元的，95 - 99.7 % (重量)的丙烯酸或甲基丙烯酸与 $C_1 - C_{12}$ 的链烷醇的酯，

0.3 - 5 % (重量)的丙烯酸，甲基丙烯酸或巴豆酸，

及

0 - 1 % (重量)的丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺或巴豆酰胺。

13.权利要求 10 - 12 中任一项的聚合物水分散体作为涂覆材料的粘接剂、作为粘合剂或纸张、皮革、纺织的或无纺的织物的精整的用途。

说 明 书

制备聚合物体积浓度至少为 50 % 体积 的低粘度的聚合物水分散体的方法

本发明涉及低粘度聚合物水分散体的制备方法，该分散体的，以其为基准的聚合物体积浓度至少为 50 %（体积），而且该分散体的粘度小于 $1000\text{mPa} \cdot \text{S}$ 。

由于在蒸发该水分散体介质时，该分散体能形成聚合物膜的性能，所以将聚合物水分散体用于多种目的，比如，用作表面涂覆的粘合剂，作皮革和纸张的涂覆材料，作织物的精整剂或作粘附膜。

由于在形成膜时和在制备聚合物粉末时蒸发含水分散体介质的费用能降低，所以高浓度的聚合物水分散体是有益的，而且在另一方面，只需要较小的运输和贮存能力。

但，该类聚合物分散体的粘度随聚合物含量的上升而增加的事实则是不利的。这在制备及处理过程中产生了问题（涉及到制备时反应热的散逸）。此外，在制备高聚合物含量的聚合物分散体时，通常不可能以可重现的方式获得各分散体的粘度。常见到 10 倍或更高的波动。因而就大多数用途而言，就需要将聚合物分散体混合，这样就产生了高的附加成本。还有，这类高浓度的聚合物分散体倾向于受到微凝聚作用（形成凝胶）。由于其尺寸很小（ $<400\mu\text{m}$ ），所以只有用很大的费用才可能微凝块（凝胶）从该聚合物分散体中去除，从而特别是在该聚合物水分散体转化为膜的过程中产生了问题。在本文，由于该所述的效果是由于该聚合物颗粒在聚合物分散体中的堆积所致时，以体积份（%（体积）= %（重量）除以聚合物的密度）表述聚合物浓度是有利的。

现已发现，以同样的固体含量，具有多峰态的和宽的分散的聚合物颗粒尺寸分布的聚合物分散体（多分散的聚合物），其粘度一般比窄尺寸分布的这类分散体（单分散的）的粘度低。

许多工作者已认识到：向聚合反应中加水可溶混的有机溶剂对该反

应及对所得的分散体的稳定性具有有益的作用。因此，DE - A 1247659 叙述了烯不饱和单体在含水乳化液中聚合的工艺，其中将以该乳化液的水含量为基准的 5 - 50 % (重量) 的可水溶混的有机溶剂加到该反应投料中来改善该单体的溶解度。这样就得到了稳定的分散体。但，可以假定，由于该聚合物的颗粒尺寸小 (约 100nm)，这样获得的聚合物分散体的粘度相当高。此外，这个例子表明：只得到了聚合物含量 < 50 % (重量) 的分散体。

DE - A 3242486 叙述了通过乳液聚合法制备固体含量高达 60 % (重量) 的基于聚乙烯基乙酸酯的浓的聚合物分散体。此时可向该反应原料加少量的 (< 5 % (重量)，基于制备的分散体) 醇，如乙醇、丙醇、丁醇或己醇。但，所得的聚合物分散体的粘度为约 2000mPa · S，因而对于很多实际用途而言是过高了。

US - A 3,321,431 叙述了一种用乳液聚合法制备富酰胺聚合物分散体的方法。为抑制酰胺单体在水相中均聚，此时以 1 - 10 % (重量) (以单体为基准) 的量向该反应原料加水可溶的有机溶剂来改善其它单体的溶解度。但未提供关于该所得的聚合物分散体粘度的信息。然而，由于该例子表明：该聚合物颗粒仅为小尺寸 (平均值为 < 250nm) 和主要是单分散的尺寸分布，所以可推定：所得的聚合物分散体有高的粘度。

CH - A 373184 叙述了一种在存有水可混溶的有机溶剂时聚合乙烯基酯的方法。在该情况下，也用此溶剂来改善单体在水相中的溶解度。但，该聚合物分散体的粘度太高 (4000mPa · S)。

我们令人惊异地发现：在用进料法进行乳液聚合的情况下，具有高聚合物体积浓度、高重现性的低粘度及降低了微凝块含量的聚合物分散体则可通过向该聚合原料中加少量可水溶混的溶剂而获得。

因此本发明涉及一种制备低粘度的聚合物水分散体的方法，该分散体的聚合物体积浓度 (以该聚合物分散体计) 至少为 50 % (体积)，而且其粘度小于 1000mPa · S，该方法是在至少一种引发剂存在下通过除卤乙烯或 1,1 - 二卤乙烯之外的烯不饱和单体的自由基乳液聚合而完成的，其中该聚合反应是通过进料方法在存有少量的至少一种水可溶混的有机溶剂时进行的。而且该工艺基片上与所用的单体无关。本发明还涉

及用此新方法制成的该聚合物分散体。

适用于该新方法的可水溶混的有机溶剂选自 1 - 6 个碳原子的单或多羟基化合物，如甲醇、乙醇、n - 丙醇、异丙醇、n - 丁醇、1,2 - 乙二醇、1,2 - 和 1,3 - 丙二醇、1,4 - 丁二醇、1,5 - 戊二醇、二甘醇、三甘醇、丙三醇、还有四氢呋喃、2 - 甲基四氢呋喃、二噁烷、吗啉二酮，吡咯烷酮，N - 甲基吡咯烷酮，吡咯烷，吗啉、吡啶、哌啶、四氢噻吩砜、丙酮、甲基乙基酮、甲酰胺、N,N - 二甲基甲酰胺、N,N - 二乙基甲酰胺、乙腈、二甲基亚砷及它们的混合物。优选使用丙酮、1,2 - 乙二醇、1,2 - 和/或 1,3 - 丙三醇。

该可水溶混的有机溶剂以少量，优选是以 0.05 - 1，更好是 0.1 - 0.5 % 重量，基于欲被聚合的单体，的量使用。

估计可能是存有该低浓度的溶剂导致了该聚合物颗粒的部分集聚，从而产生了很宽的聚合物颗粒尺寸分布。

按照本发明，该乳液聚合法是通过给料方法进行的。这意思是，主要量的，即优选是至少 98、尤其是至少 99.5 % (重量)，而且尤其是几乎全部欲被聚合的单体在水中借助表面活性剂被乳化，而且该乳化液被计量加入处于反应温度下的该聚合容器中。这些单体和表面活性剂，它们惯常是作为水溶液存在的，还可分别加入此反应器。优选是将主要量的该水溶混的有机溶剂，优选是其全部在开始时就装在此反应容器中。

该反应的引发可通过在开始时将部分溶于水中的引发剂和，如果需要，溶剂，若需要还将少量的单体和表面活性剂一起在开始时装入此反应容器，然后将此混合物加热至反应混度。优选地是，该开始时加入的混合物既不含乳化剂也不含单体。此后，该单体，若必要则作为水乳化液被连续加入此聚合反应中，即以恒定的加料速度，或以有梯度的方式加入。已证明，若将该单位的加料速度缓慢地升至一恒定值是有益的。该值取决于该反应中的转化率，而优选是这样选择：使至少 80，优选是 90，尤其是 95 % (重量) 的存在于该反应原料中的单体已作为聚合单元被结合了。

按该新方法的一特别优选的实施方案，在聚合开始时以逐渐升高的加料速度，然后再以恒定的加料速度将几乎全部量的单体和乳化剂装入

此聚合原料中。这里，可将该加料速度连续地，或分段地升至所需的值，然后可保持该值，该值是可由该反应中（见上）或其它的工艺过程中的转化率，按特定的参数，如批次的大小，反应热、混合等确定。这里提高加料速度的时期占总加料时期的 3 - 25、优选是 5 - 15 %。

将该引发剂计量加入该乳液聚合反应中的方式不是关键的。该引发剂可在开始时全部地加于聚合容器中，或根据其在该乳液聚合过程中的消耗速率分段地或连续添加。该方法取决于引发剂的化学性质及聚合温度，而且可由本领域中普通技术人员选择以满足这些要求。

聚合压力和聚合温度也不是关键的、一般在室温-100 °C，优选是在 50 - 95 °C 时进行。此反应也可用超大气压的或降低的压力，从而可使聚合温度也超过 100 °C，而最高达 130 °C。挥发性较高的单体，如乙烯或丁二烯优选在超大气压力下聚合。

很多单烯不饱和的单体可借助此新方法反应。这些单体包括 $C_2 - C_6$ 的烯烃，如乙烯、丙烯、*n*-丁烯和异丁烯；乙烯基芳族单体，如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、*O*-氯苯乙烯和乙烯基甲苯； $C_1 - C_{12}$ 烷基的乙烯基醚，如甲基、乙基、*n*-丙基、异丙基、*n*-丁基，异丁基和 2-乙基己基的乙烯基醚； $C_1 - C_{18}$ 的单羧酸的乙烯基酯，如乙酸乙烯基酯、丙酸乙烯基酯、丁酸乙烯基酯、戊酸乙烯基酯、己酸乙烯基酯、2-乙基己酸乙烯基酯，癸酸乙烯基酯、月桂酸乙烯基酯和硬脂酸乙烯基酯。 α 、 β -烯不饱和的 $C_3 - C_{10}$ 的单和二羧酸与 $C_1 - C_{12}$ 的链烷醇，优选是 $C_1 - C_8$ 的链烷醇，尤其是 $C_1 - C_4$ 的链烷醇的酯也适用。这些酸与 $C_5 - C_8$ 的环链烷醇的酯也可用。适宜的 $C_1 - C_{12}$ 的链烷醇，比如是甲醇、乙醇、*n*-丙醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇、*n*-己醇和 2-乙基己醇。适用的环链烷醇，比如是环戊醇和环己醇。丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸和衣康酸的酯尤为适用。这些酯尤其是（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸异丁酯、和（甲基）丙烯酸 2-乙基己基酯、马来酸二甲基酯和马来酸二-*n*-丁基酯。 α,β -单烯不饱和的羧酸的腈，如丙烯腈和甲基丙烯腈也适用。共轭的 $C_4 - C_8$ 的二烯，如 1,3-丁二烯和异戊二烯也可适用。上述的单体通常构成了主要部分，而优选占欲被聚合的单体重量的 80 - 99.9，尤其是 90 - 99.9，特别是

95 - 99.7 (重量)。

优选将 0.1 - 20, 尤其是 0.1 - 10, 特别是 0.3 - 5 % (重量)的, 其均聚物有高的水溶性的单体作为改性单体被结合在该聚合物中。这些单体比如是 α,β - 单烯不饱和的, 3 - 10 个碳原子的单和二羧酸及其酰胺、乙烯基内酰胺, 或烯不饱和的亚烷基磺酸或芳基磺酸。这些包括丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸、丙烯酰胺、和甲基丙烯酰胺、以及乙烯基磺酸、(甲基)丙烯酰氨基 - 2 - 甲基丙磺酸及其可水溶的盐, 和 N - 乙烯基吡咯烷酮。该酰胺的量优选是最多为 5, 特别是最多为 2 % 重量, 以欲被聚合的该单体为基准。

将提高用该聚合物乳化液制成的聚合物膜强度的单体作为聚合单元也是可能的。所述的单体作为聚合单元一般以最多 10, 优选是最多 5, 尤其是 1 % (重量, 以欲被聚合的单体总量为准) 的少量加入。这些单体含至少一种环氧的、羟基的、N - 烷醇的或羰基基团。这些单体包括 3 - 10 个碳原子的 α,β - 单烯不饱和的羧酸的 N - 羟基烷基酰胺和 N - 烷醇基胺, 比如, 2 - 羟基乙基(甲基)丙烯酰胺和 N - 羟甲基(甲基)丙烯酰胺, 上述烯不饱和羧酸的羟烷基酯, 如羟乙基的、羟丙基的和羟丁基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。这些单体还包括缩水甘油醚和缩水甘油酸酯, 如乙烯基-, 烯丙基-和甲基烯丙基缩水甘油醚、丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯, 上述的烯不饱和的酸的双丙酮基酰胺, 如双丙酮基(甲基)丙烯酰胺和含有所述的烯不饱和的酸的上述的羟烷基酯与乙酰乙酸的酯, 如(甲基)丙烯酸乙酰乙酸乙酯。具有两个非共轭的烯不饱和键的化合物。如二元醇与 α,β - 单烯不饱和的 $C_3 - C_{10}$ 单羧酸的二酯也可用。这类化合物的例子是亚烷基二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯, 如 1,2 - 乙二醇二丙烯酸酯、1,3 - 丁二醇二丙烯酸酯、1,4 - 丁二醇二丙烯酸酯, 丙二醇二丙烯酸酯, 二乙烯基苯、乙烯基甲基丙烯酸酯、乙烯基丙烯酸酯、烯丙基甲基丙烯酸酯, 烯丙基丙烯酸酯、二烯丙基马来酸酯、二烯丙基富马酸酯、亚甲基双丙烯酰胺, 环戊二烯基丙烯酸酯、三环癸烯基(甲基)丙烯酸酯、N,N' - 二乙烯基咪唑啉 - 2 - 酮或三烯丙基氰尿酸酯。

该聚合物的分子量可通过加少量的, 通常为 0.01 - 5 % (重量, 以欲被聚合的单体为基准) 的一种或多种分子量调节剂而建立。这些调节剂比如是巯基化合物, 如巯基乙醇、巯基丙醇、巯基丁醇、巯基乙酸、

巯基丙酸、丁基硫醇、巯基丙基三甲氧基硅烷和叔十二烷基硫醇。这些物质优选作为与欲被聚合的单体的混合物被加入此聚合反应中。

适于进行该乳液聚合法和制备该单体乳化液的表面活性剂是通常用于此目的的保护性胶体和乳化剂。这类表面活性剂通常以最多为 10，优选是 0.5 - 5，尤其是 0.5 - 3 %（重量，以欲被聚合的该单体为基准）的量使用。

适用的保护性胶体比如是：聚乙烯基醇类、纤维素衍生物或含乙烯基吡咯烷酮的共聚物。其它适用的保护性胶体的详细描述载于 Houben-Weyl 的 Methoden der organischen Chemie (卷 XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, 第 411-420 页)中。乳化剂和/或保护性胶体的混合物也可用。所用的表面活性剂优选仅是相对分子量通常小于 2000 的乳化剂，这与该保护性的胶体相反。它们可以是阴离子，阳离子或非离子的。当使用表面活性剂的混合物时，各组份必须彼此相容，在有疑问的情况下，这可通过几个预先实验进行检验。有用的乳化剂比如是：乙氧基化的单 -、二 - 和三烷基酚（氧化度：3 - 50、烷基：C₄ - C₉）、长链链烷醇的乙氧基化物（氧化度：3 - 50，烷基：C₈ - C₃₆）和烷基硫酸的碱金属和铵盐（烷基：C₈ - C₁₂）、乙氧基化的链烷醇（氧化度：4 - 30，烷基：C₁₂ - C₁₈）和乙氧基化的烷基酚（氧化度：3 - 50，烷基：C₄ - C₉）的硫酸半酯的碱金属盐和铵盐、烷基磺酸（烷基：C₁₂ - C₁₈）和烷芳基磺酸（烷基：C₉ - C₁₈）的碱金属盐和铵盐、在 Houben - Weyl 的 Methoden der organischen Chemie (卷 XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, 第 192-208 页)中还述及了其它的适用的乳化剂。其它的适用的乳化剂是双（苯基磺酸）醚及其碱金属盐和铵盐，它们在一或两个芳环上载有 C₄ - C₂₄ 的烷基。这些化合物一般可以，比如 US - A 4,269,749 中得知，而且，比如是作为 Dowfax[®]2AI(道化学公司的商标)出售的。

适用的自由基聚合引发剂是所有的能引发自由基水乳液聚合的引发剂。它们可以是过氧化物，比如碱金属的过二硫酸盐，和偶氮化合物。由至少一种有机还原剂和至少一种过氧化物和/或过氧化氢构成的组合体系，如，含有羟甲基亚磺酸的钠盐的叔丁基过氧化氢，或含抗坏血的过氧化氢也可用。此外含有少量的可溶于该聚合介质中的金属化合物（其

金属组份可以多种价态出现的)的组合系统,如抗坏血酸/硫酸铁(III)/过氧化氢是可用的,羟甲基亚磺酸的钠盐、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠或酸式亚硫酸钠也常用来替代抗坏血酸,用叔丁基过氧化氢或碱金属的过二硫酸盐和/或过二硫酸铵代替过氧化氢。所用的自由基引发剂体系的量最好为 0.1 - 2 % (重量,以欲被聚合的单体为基准)。

本发明的方法通常包括在该聚合反应之后去除残留单体的过程(化学的和物理的除臭)。比如,从 EP - A 584458 可知,借助用蒸汽汽提降低了该聚合物分散体中的残留单体的含量; EP - A 327006 建议用常规的蒸馏工艺(物理除臭)。化学除臭优选包括在主聚合反应后的第二次聚合过程。这类过程在 DE - A3834734, EP - A379892、EP - A327006、DE - A4419518、DE - A4435422、DE - A4435423 中被述及,其公开的内容作为参照已结合于本文中。

该新的聚合方法适于制备聚合物含量至少为 50、优选至少为 65,尤其是为约 70 % (体积)的聚合物分散体。其粘度一般小于 1000,尤其是小于 800,而优选是小于 500mPa · S (按 DIN53019 确定,见下文)。该法可以充分的重现性用于制备固体体积浓度高达 75 % (体积)的聚合物分散体,其制备方式是可易于按大的工业规模实施的。甚至在这种情况下,它们只有低的粘度而且没有任何形成微凝聚的倾向。

该新方法优选用于制备这样的聚合物分散体:它含上述的丙烯酸或甲基丙烯酸的酯、苯乙烯、丁二烯、或它们的混合物中的至少一种作主成分,特别是那些含 70 - 100 % (重量)的丙烯酸或甲基丙烯酸与 C₁ - C₁₂ 链烷醇的酯、苯乙烯及其混合物作聚合单元的聚合物分散体。此外,该方法还适于制备由 70 - 100 % (重量)的苯乙烯、丁二烯或其混合物构成的聚合物。

该方法特别适于制备这样的聚合物分散体,在其中该聚合物颗粒包含:共聚合的

95 - 99.7 % (重量)的至少一种丙烯酸和/或甲基丙烯酸与 C₁ - C₁₂ 的链烷醇的酯,

0.3 - 5 % (重量)的丙烯酸,甲基丙烯酸和/或巴豆酸,和

0 - 1 % (重量)的丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺和/或巴豆酰胺。

可按本发明获得的聚合物分散体特别适于作粘合剂,比如用于可刷涂的涂料或薄粘附膜,用于纸张,皮革,纺织物或非纺织物的精整,或作

生产涂料或粘附带的原料，对这类材料而言，以本身已知的方式含诸如成膜助剂、填料或增塑剂之类的辅助物质也是可能的。

实施例

确定该聚合物分散体中的聚合物颗粒尺寸及尺寸分布。

该聚合物颗粒的颗粒尺寸分布是按联合的 PSD 法，借助分析用超离心机（见 W. Machtle, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 162 (1988), 35-42 (NO. 2735)）确定的。以这种方式得到了按质量微分的颗粒尺寸的积分分布。 d_{50} 值被定义为颗粒直径，在此值时，50 %（重量）的颗粒的直径大于该值，而 50 %（重量）的颗粒小于该值。

在该聚合物分散体中的聚合物颗粒的浓度也借助于分析用的超离心机，借助于按照 W. Machtle, *Makromolukulare Chemie* 185(1984), 1025-1039 中的重量平均颗粒直径确定（也照见 DE - A 4213965.1）。

所得的聚合物分散体的粘度在 25 ° 时按照 Contreves (spindle 2, 25rpm⁻¹) 方法动态地确定。

低粘度，高浓度丙烯酸酯分散体的制备方法

实施例 1 - 5

开始时将 68.6kg 软化水和 0.4kg 抗坏血酸及溶剂（见表 1）装于聚合釜中。此后，将开始时装入的混合物加热到 75 °C，然后加 7.14 %（重量）的原料 II。再在 7 小时的过程中，于 85 °C 加原料 I，同时开始在 7.5 小时的过程中加原料 II。加原料 I 的方式如下：

0 - 10 分，	14 升/小时
10 - 20 分，	38 升/小时
20 - 30 分，	64 升 /小时
30 - 40 分，	88 升/小时
40 - 50 分，	111 升/小时

然后 146.5 升/小时。

在加原料 II 结束之后，聚合再于 85 °C 下持续 1 小时。

聚合反应的结果归纳于表 1 中。

原料 I

100.00kg 软化水

20.52kg 浓度 35 % (重量) 的乙氧基化的壬基酚 (乙氧基化程度: 25) 的硫酸半酯的钠盐溶液

14.40kg 浓度 20 % (重量) 的乙氧基化辛基酚 (乙氧基化程度: 25) 的溶液

14.40kg 浓度 25 % (重量) 的 NaOH 水溶液

0.36kg 浓度 50 % 的丙烯酰胺水溶液。

13.90kg 丙烯酸 2 - 羟基乙基酯

22.09kg 浓度 98 % 的甲基丙烯酸

348.00kg 丙烯酸 2 - 乙基己基酯

278.40kg n - 丁基丙烯酸酯

69.60kg 丙烯酸乙酯

0.86kg 巯基乙酸 2 - 乙基己基酯

原料 II

66.80kg 软化水

5.03kg 过二硫酸钠。

实施例 6

按实施例 1 - 5 中所述地进行该聚合, 但使用 0.25 % (重量, 以单体为基准) 的丙酮。结果列表 1 中。

实施例 7 - 11

按实施例 1 - 5 进行该聚合, 但单体的加料速度如下:

0 - 10 分, 27.2 升/小时

10 - 20 分, 76.2 升/小时

20 - 30 分, 125.4 升/小时

30 - 40 分, 174.4 升/小时

然后 223 升/小时。

结果列于表 1 中。

表 1

实施例	溶剂 kg(%) ¹⁾		固体含量 % (体积) ²⁾	粘度 ³⁾ [mPa.S]	d ₅₀ ⁴⁾ (nm)
1 ⁵⁾	-	0	70.1	596	433
2	PG	1.80 (0.25)	70.0	434	496
3	PG	3.59 (0.5)	70.0	360	502
4	PG	5.39 (0.75)	70.1	195	477
5	PG	7.18 (1.0)	69.3	112	389
6	A	1.80 (0.25)	69.7	181	308
7 ⁵⁾	-	0	70.0	2500	n.d.
8	PG	1.80 (0.25)	70.0	1000	n.d.
9	PG	3.59 (0.5)	69.9	700	n.d.
10	PG	5.39 (0.75)	70.0	500	n.d.
11	PG	7.18 (1.0)	69.8	450	n.d.

1)以单体为基准

2)以制成的分散体为基准

3)按 Contraves 的粘度; 芯轴 2, 25rpm⁻¹, 25 °C

4)聚合物颗粒平均尺寸 (d₅₀ 值)

5)非本发明的

PG 1,2 - 丙二醇

A 丙酮

n.d 未确定