

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 6/22

C08F291/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02814548.8

[43] 公开日 2004年9月29日

[11] 公开号 CN 1533403A

[22] 申请日 2002.8.28 [21] 申请号 02814548.8

[30] 优先权

[32] 2001.9.28 [33] JP [31] 300028/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/008653 2002.8.28

[87] 国际公布 WO2003/029305 英 2003.4.10

[85] 进入国家阶段日期 2004.1.19

[71] 申请人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 铃木康弘 樋口敦宏

[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 邓毅

权利要求书3页 说明书22页

[54] 发明名称 生产具有改进粉料性能的粉状线性聚合物的方法

[57] 摘要

通过包括引起 70 - 98wt% 的凝结的第一步骤 (适度凝结步骤) 的两步凝结方法从含有大量 (35 - 75wt%) 的软聚合物 (S) 组分的线性聚合物的胶乳中回收具有窄粒度分布, 很少起尘以及抗粘连性能优异的粉状线性聚合物。在胶乳中的该线性聚合物具有多层结构, 包括玻璃化转变温度在 40℃ 以下的线性聚合物 (S) 和具有更高玻璃化转变温度的线性聚合物 (H), 它按总共至少两层布置, 总体上含有 35 - 75wt% 的线性聚合物 (S), 前提是在多层结构的最外层中含有的线性聚合物 (S) 不能超过 30wt%。

ISSN 1008-4274

1、生产粉状线性聚合物的方法，包括：

形成具有多层结构的多层聚合物的胶乳（A）的步骤，该多层结构包括玻璃化转变温度在 40℃ 以下的线性聚合物（S）和具有更高玻璃化转变温度的线性聚合物（H），它按总共至少两层布置，总体上含有 35 - 75wt% 的线性聚合物（S），前提是在多层结构的最外层中含有的线性聚合物（S）不能超过 30wt%，

将凝结剂加入到胶乳（A）中以凝结 70 - 98wt% 的多层聚合物的适度凝结步骤，和

进一步将凝结剂加入到胶乳中以完成多层聚合物的凝结的另一凝结步骤。

2、根据权利要求 1 的方法，其中胶乳（A）通过包括以下步骤的方法来生产：

(a) 在 0 - 60 重量份的具有至少 40℃ 的玻璃化转变温度的线性聚合物（H1）的存在下，将当单独聚合时提供了 40℃ 以下的玻璃化转变温度的单体混合物聚合，从而形成 35 - 75 重量份的线性聚合物（S），和

(b) 在聚合物（H1）和（S）的存在下，进一步将当单独聚合时提供了至少 40℃ 的玻璃化转变温度的单体混合物聚合，以形成 5 - 65 重量份的线性聚合物（H2），使得提供总共 100 重量份的（H1）+（S）+（H2）。

3、根据权利要求 1 的方法，其中胶乳（A）通过包括以下步骤的方法来生产：

(a) 在 5 - 75 重量份的具有 40℃ 以下的玻璃化转变温度的线性聚合物（S1）的存在下，将当单独聚合时提供了至少 40℃ 的玻璃化转变温度的单体混合物聚合，以形成 25 - 65 重量份的线性聚合物（H），和

(b) 在聚合物（S1）和（H）的存在下，进一步将当单独聚合时提

供了 40℃ 以下的玻璃化转变温度的单体混合物聚合，以形成 0 - 30 重量份的线性聚合物 (S2)，使得总共提供 100 重量份的 (S1) + (H) + (S2)。

4、根据权利要求 1 的方法，其中线性聚合物 (S) 具有 -80℃ 到 35℃ 的玻璃化转变温度，以及线性聚合物 (H) 具有比线性聚合物 (S) 的玻璃化转变温度高至少 30℃ 的玻璃化转变温度。

5、根据权利要求 1 的方法，其中具有 40℃ 以下的玻璃化转变温度 (T_g) 的线性聚合物 (S) 是具有至多 100,000 的重均分子量的 (共) 聚合物，它通过将包括 25 - 100wt% 的选自具有 1 - 18 个碳原子的烷基的丙烯酸烷基酯中的至少一种单体，和选自可与丙烯酸烷基酯共聚的其它乙烯基单体中的至少一种单体的单体 (混合物) 聚合来获得；以及具有至少 40℃ 的玻璃化转变温度 (T_g) 的线性聚合物 (H) 是具有至少 100,000 的重均分子量的 (共) 聚合物，它通过将包括 35 - 100wt% 的选自甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯和苯乙烯类单体中的至少一种单体和 0 - 65wt% 的选自可与之共聚的其它乙烯基单体中的至少一种单体的单体 (混合物) 聚合来获得。

6、根据权利要求 5 的方法，其中线性聚合物 (S) 具有至多 5×10^4 的重均分子量，以及线性聚合物 (H) 具有至少 3×10^5 的重均分子量。

7、根据权利要求 1 的方法，进一步包括在线性聚合物 (H) 的玻璃化转变温度 $\pm 10^\circ\text{C}$ 的范围内的温度下热处理凝结多层聚合物的步骤。

8、可通过根据权利要求 1 的方法获得的粉状线性聚合物，其中该粉状线性聚合物具有多层结构，该多层结构包括玻璃化转变温度在 40℃ 以下的线性聚合物 (S) 和具有更高玻璃化转变温度的线性聚合物 (H)，它按总共至少两层布置，总体上含有 35 - 75wt% 的线性聚合物 (S)，前提是在多层结构的最外层中含有的线性聚合物 (S) 不能超过 30wt%，以及该粉状线性聚合物具有包括在 80 - 500 μm 范围内的平均粒度 d_{50} 以及在 1.3 - 2.1 范围内的粒度分布系数 d_{50}/d_{84} 的粉料性能，其中 d_{50} 和 d_{84} 分别是在粒度分布曲线上累积提供从较大粒度侧到较小

粒度侧计数的颗粒的 50wt%和 80wt%的粒度。

9、根据权利要求 8 的粉状线性聚合物，它基本不含大于 $850\mu\text{m}$ 的颗粒和含有 2wt%以下的小于 $45\mu\text{m}$ 的颗粒。

10、根据权利要求 8 的粉状线性聚合物，它具有至少 $0.34\text{g}/\text{cm}^3$ 的堆密度。

11、根据权利要求 8 的粉状线性聚合物，它具有至多 1.0kg 的粘连强度。

生产具有改进粉料性能的粉状线性聚合物的方法

[技术领域]

本发明涉及从线性聚合物的胶乳中回收具有窄粒度分布和优异的抗粘连性能的粉状线性聚合物的方法。

[背景技术]

聚合物模塑材料本身或在与其它添加剂混合之后进行模塑。例如，在氯乙烯树脂的情况下，众所周知的是，氯乙烯树脂在与聚合物改性剂，如包括橡胶型接枝共聚物的抗冲改性剂，包括例如具有相对高的玻璃化转变温度（ T_g ）的丙烯酸类树脂的熔融促进剂类加工助剂，或包括例如具有相对低的 T_g 的丙烯酸类树脂的润滑剂类加工助剂进行粉体混合之后模塑。这种聚合物改性剂以粉末形式从聚合物的胶乳中回收，对于其作为模塑材料的用途或其在此之前的粉体混合，希望具有如用窄粒度分布表示的良好粉料性能，以及优异的流动性和抗粘连性。然而，这些希望迄今未必已经满足。

例如，关于润滑剂类聚合物加工助剂，已经提出了包括低 T_g 聚合物和高 T_g 聚合物且含有相对大比例的低 T_g 聚合物的多层聚合物结构（JP-B 50-37699，JP-A 49-120945，JP-A 50-9653），但它的粉料性能没有令人满意地得到改进。

更尤其，对于从聚合物胶乳中获取粉状或颗粒状产物的方法，已经使用了将聚合物胶乳与电解质水溶液在搅拌下混合以使树脂内容物凝结的方法，将聚合物胶乳喷雾到热气流中以干燥聚合物胶乳的方法等。

然而，通过以上方法获得的粉状产物含有大量的细粉部分，使得它们在处理中存在许多问题，例如低劣的过滤性或脱水性，以及在干燥之后的起尘（即在粉状产物的操作，如运输、计量和装载过程中的

灰尘的散布)导致了不良的操作环境。

与之相反,已经提出了包括用于从这些聚合物胶乳中回收具有良好粉料性能的粉状或颗粒状产物的聚合物胶乳的两步凝结的几种方法(JP-A 59-91103, JP-A 60-217224, JP-A 6-24009等)。这些方法被认为在从交联橡胶型胶乳中回收具有改进粉料性能的粉状聚合物中取得了一定程度的成功,但很难认为,这些方法已成功地成为回收线性聚合物粉料的方法。与之相反,我们的研究和开发组已经成功地从具有相对高的玻璃化转变温度的丙烯酸类线性聚合物的胶乳中回收了具有良好粉料性能的粉状聚合物(JP-A 10-107626),但在从含有30wt%或30wt%以上的玻璃化转变温度在40℃以下的聚合物组分的线性聚合物的胶乳中回收具有良好粉料性能的粉状聚合物中没有取得成功。

[本发明的公开]

鉴于上述情况,本发明的主要目的是从含有大量的具有低玻璃化转变温度的软聚合物组分的线性聚合物的胶乳中回收具有尖锐的粒度分布,细粉或粗粉部分很少,不易于引起起尘以及抗粘连性能优异的粉状聚合物。

因此,根据本发明,提供了生产粉状线性聚合物的方法,包括:

形成具有多层结构的多层聚合物的胶乳(A)的步骤,该多层结构包括玻璃化转变温度在40℃以下的线性聚合物(S)和具有更高玻璃化转变温度的线性聚合物(H),它按总共至少两层布置,总体上含有35-75wt%的线性聚合物(S),前提是在多层结构的最外层中含有的线性聚合物(S)不能超过30wt%,

将凝结剂加入到胶乳(A)中以凝结70-98wt%的多层聚合物的适度凝结步骤,和

进一步将凝结剂加入到胶乳中以完成凝结多层聚合物的另一凝结步骤。

现在将简要地补充说明作为我们为实现以上目的的研究的结果的关于我们怎样完成本发明的一些发展过程。

在我们通过包括橡胶型接枝共聚物胶乳的适度凝结步骤的两步凝结方法成功地回收具有良好粉料性能的粉状聚合物以后（如在 JP-A 59-72230 中报道的那样），我们已经认识到，在适度凝结条件下的凝结颗粒形成在加热温度和聚合物颗粒软化之间的精细平衡上进行。更具体地说，作为在凝结过程中加热的结果，胶乳颗粒的熔融粘着持续，形成球形扩大的凝结聚合物颗粒。然而，在该步骤中，聚合物处于软化状态，使得在随后更容易发生其它扩大粗颗粒的形成和/或结块。这种困难能够通过接枝共聚物中引入具有抗热软化性能的二交联树状聚合物而得到减轻。然而，在含有线性聚合物的均匀结构颗粒的胶乳的情况下，当以提供一定水平的粒度所需的这种程度来加热体系时，整个聚合物易于被热软化，容易引起粗大颗粒的形成和/或结块。为了排除这种困难，因而不可能提供足够的温度用于适度凝结和后续热处理，因此导致了颗粒具有低堆密度和易于被破碎，最后获得含有大量细粉部分的细颗粒产物。

作为根据以上知识的进一步研究的结果，我们通过使用包括涂有低 T_g 聚合物的高 T_g 聚合物而非接枝共聚物的多层结构，以便给高 T_g 聚合物增加接枝共聚物的橡胶树状聚合物的作用（JP-A 10-17626），而在两步凝结处理中获得了成功。在以上采用的多层结构按从内部到外部的顺序表示为 H/S 结构，如果低 T_g （软）聚合物用“S”表示和高 T_g （刚性或硬）聚合物用“H”表示的话。然而，在多层结构中，如果外部低 T_g 聚合物（S）的用量超过 30wt%，由在适度凝结温度下的凝结形成的颗粒易于彼此进一步熔融粘着，如此引起了粗大颗粒的形成和/或结块。因此，在此时，我们不得不放弃进一步增加低 T_g 聚合物（S）。

然而，作为进一步研究的结果，已经逐渐弄清，在 H/S 线性聚合物结构中的线性聚合物（S）的熔融粘着性赋予效果不仅能够在 H/S 结构中获得，而且也能在 S/H 结构中获得。更具体地说，我们假定，在适度凝结中用作胶合剂的线性聚合物（S）只有当其在外部时才有效地起作用，但是已经发现，即使当其处于内部时，线性聚合物（S）也

能够有效地起作用。最后，应该了解的是，保留了聚合物(S)和聚合物(H)的各自性能的S/H或H/S的多相结合状态代替线性聚合物的均匀混合物结构，即多层状态有效地提供了在促进相邻颗粒之间的粘合力 and 防止粘连之间的协调。顺便提一下，具有其它可能性：在S和H之间的边界或连接处保持从S到H或H到S的各自性能的梯度的结构提供了有效的功用，但这至今仍未被澄清。作为进一步研究的结果，如果聚合物(S)没有过度集中在表面上，即，如果在多层聚合物的最外层中的聚合物(S)的量被压低到总聚合物的至多30wt%（即，一部分聚合物(S)被安置在内层），已经发现可以进行平稳的适度凝结，同时防止过度的凝结如结块。因而，我们拥有了以下知识：如果满足以上条件，可以引入35wt%或35wt%以上的聚合物(S)，并且完成了本发明。

[优选实施方案的描述]

经历适度凝结或部分凝结的构成胶乳(A)的多层聚合物是包括至少一层玻璃化转变温度(T_g)在 40°C 以下的线性聚合物(S)(下文还称为“软聚合物”或“聚合物(S)”)，和至少一层具有更高 T_g 的线性聚合物(H)(下文还称为“硬聚合物”或“聚合物(H)”)的多层聚合物。这里，术语“线性聚合物”在与交联聚合物进行区分的意义上使用。

在构成多层聚合物的100重量份的线性聚合物中，玻璃化转变温度在 40°C 以下和因此被归类为术语“聚合物(S)”的聚合物组分总共以35-75重量份的量含有。如果含量是在35重量份以下，多层聚合物没有由本发明所要解决的抗粘连性能的问题。在超过75重量份的情况下，难以获得具有基本上良好的抗粘连性能的粉状聚合物。

换句话说，硬聚合物(组分)是必要的，以便为胶乳或其粉状产物中的多层聚合物提供适当的硬度，从而降低聚合和凝结过程中的粘附和沉淀以及为粉末产物提供改进的抗粘连性能。为此，要求硬聚合物以至少25重量份的量存在于本发明的多层聚合物中，以及如果不满

足该要求的话，将很难在其中处理这种粉状产物的在室温附近的温度下提供足够的刚性，因此获得了仅具有低劣抗粘连性能的粉状产物。

接下来，将描述在胶乳(A)中含有的多层聚合物的结构。

在多层聚合物中的层数不是特别限制的，但鉴于生产的复杂性和生产具有许多层的多层聚合物的步骤的长度或数目，两层或三层结构是优选的。在两层或三层结构的情况下，优选提供包括以0-30重量份/100重量份的多层聚合物的量含有玻璃化转变温度为至少40℃的线性聚合物或玻璃化转变温度在40℃以下的线性聚合物的最外层的多层结构。

根据本发明的进行适度凝结的多层聚合物的胶乳优选可以通过以下两种方法实施方案之一来生产。

(第一个实施方案)

通过包括以下步骤的方法来生产多层聚合物胶乳(A):

(a) 在0-60重量份的具有至少40℃的玻璃化转变温度的线性聚合物(H1)的存在下，让当单独聚合时提供了40℃以下的玻璃化转变温度的单体混合物聚合，从而形成35-75重量份的线性聚合物(S)，和

(b) 在聚合物(H1)和(S)的存在下，进一步将当单独聚合时提供了至少40℃的玻璃化转变温度的单体混合物聚合，以形成5-65重量份的线性聚合物(H2)，以便提供总共100重量份的(H1) + (S) + (H2)。

(第二个实施方案)

通过包括以下步骤的方法来生产多层聚合物胶乳(A):

(a) 在5-75重量份的具有40℃以下的玻璃化转变温度的线性聚合物(S1)的存在下，将当单独聚合时提供了至少40℃的玻璃化转变温度的单体混合物聚合，以形成25-65重量份的线性聚合物(H)，和

(b) 在聚合物(S1)和(H)的存在下，进一步将当单独聚合时提供了40℃以下的玻璃化转变温度的单体混合物聚合，以形成0-30重

量份的线性聚合物 (S2), 使得总共提供 100 重量份的 (S1) + (H) + (S2)。

上述两种实施方案彼此有点不同, 但均以两种聚合物 (S) 和 (H) 在保留它们自身性能的同时在胶乳中多层聚合物颗粒的表面附近形成了层结构的一般概念为基础。

软聚合物 (S) (或 (S1) 和 (S2), 根据具体情况而定) 以低于 40°C 的玻璃化转变温度 T_g 为特征, 但可以优选具有在 -80°C 到 35°C 的范围内的 T_g 。硬聚合物 (H) (或 (H1) 和 (H2), 根据具体情况而定) 以高于软聚合物 S 的 T_g 的玻璃化转变温度 T_g , 优选至少 40°C 的 T_g 为特征。进一步优选的是, 硬聚合物 (H) 具有比较软聚合物 (S) 的 T_g 高至少 30°C, 更优选至少 40°C 的 T_g , 尤其优选具有在 40 - 110°C 范围内的 T_g 。

在多层聚合物中的软聚合物层和硬聚合物层的量和层组成可以影响颗粒形成的温度 (包括凝结) 和所得颗粒的堆密度, 但一般可以根据在适度凝结中的可操作性和所得粉状产物的抗粘连性能来决定。

更具体地说, 为了平稳地进行适度凝结和通过将多层聚合物颗粒的表面及其邻近区域硬化至一定程度来确保所得粉末的抗粘连性能, 有必要的是, 将硬聚合物设置为最外层, 或在将软聚合物作为最外层设置的情况下, 总聚合物的至多 30wt% 的量的它的一部分用来形成最外层, 超过 30wt% 的剩余部分分布到构成胶乳的多层聚合物的内层。

因此, 通过上述方式确定多层聚合物的层结构, 可以在抗粘连性能和适度凝结可操作性 (包括适当的适度凝结温度) 之间提供良好的均衡, 即使对于含有相对大量的软聚合物的胶乳聚合物。

形成多层聚合物的各层的线性聚合物可以包括均聚物或共聚物。可以不带特别限制地使用形成线性聚合物的任何单体, 它们的实例可以包括: 甲基丙烯酸酯, 丙烯酸酯; 苯乙烯类单体, 如苯乙烯, α -甲基苯乙烯和乙烯基甲苯; 和乙烯基氰类, 如丙烯腈和甲基丙烯腈。可以根据所得粉状聚合物产物的用途或功能来适当选择所要使用的特定单体。

还有，各聚合物组分的分子量不是特别限制的，可以通过改变链转移剂和引发剂的种类和量，聚合温度，单体或含单体的溶液的添加方式等来根据所得聚合物产物的用途来调节。作为链转移剂，经常使用具有4-12个碳原子的烷基硫醇，如正辛基硫醇和正十二烷基硫醇，但这些不是限制性的。

具有由本发明规定的树脂结构的粉状聚合物例如可以用作热塑性树脂的各种加工助剂。例如，如果组分软和硬共聚物作为具有如下所述的组成的共聚物形成，可以获得润滑剂类加工助剂，其中相对软(S)的聚合物组分用作润滑组分。然而这只是一个例子，不应推断为对通过本发明获得的粉状聚合物的用途的限制。

具有40℃以下的玻璃化转变温度(T_g)的线性聚合物(S)是具有至多100,000，优选至多50,000的重均分子量的(共)聚合物。通过将包括25-100wt%的选自具有1-18个碳原子的烷基的丙烯酸烷基酯中的至少一种单体和0-75wt%的选自可与丙烯酸烷基酯共聚的其它乙烯基单体中的至少一种单体的单体(混合物)聚合来获得；和具有至少40℃的玻璃化转变温度(T_g)的线性聚合物(H)是具有至少100,000，优选至少300,000的重均分子量的(共)聚合物，通过将包括35-100wt%的选自甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯和苯乙烯单体中的至少一种单体和0-65wt%的选自可与之共聚的其它乙烯基单体中的至少一种单体的单体混合物聚合来获得。这是优选组合的实施方案。

顺便提一下，在本说明书中(包括实施例和对比实施例)，形成多层聚合物的各层的(共)聚合物的玻璃化转变温度T_g以按照以下等式(Fox等式，例如公开在“Plastic Polymer Science and Technology”，M.D. Baijal, John Wiley & Sons; 205页(1982))根据单体组成测定的值为基础：

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + W_3/T_{g3} + \dots$$

其中W₁，W₂，W₃，…分别表示单体组分1，2，3…的重量分数，前提是W₁ + W₂ + W₃… = 1.0；以及T_{g1}，T_{g2}，T_{g3}，…分别表示单体组分1，2，3，…的均聚物的玻璃化转变温度[K]。以下列举了代表

性单体的均聚物 Tg 值的一些例子:

甲基丙烯酸甲酯 (MMA), $T_g = 105^\circ\text{C} = 378\text{K}$,

甲基丙烯酸丁酯 (BMA), $T_g = 20^\circ\text{C} = 293\text{K}$,

丙烯酸丁酯 (BA), $T_g = -54^\circ\text{C} = 219\text{K}$,

苯乙烯 (ST), $T_g = 105^\circ\text{C} = 378\text{K}$,

丙烯腈 (AN), $T_g = 97^\circ\text{C} = 370\text{K}$.

至于提供在本发明中使用的多层聚合物的胶乳 (A) 的聚合方法, 优选使用用水作为分散介质的普通乳液聚合法。作为乳化剂, 可以使用已知阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂, 它们可以单独或混合使用。作为聚合引发剂, 可以单独使用普通水溶性或油溶性引发剂, 或者以形成氧化还原催化剂体系。单体 (混合物) 可以单独或以乳化状态加入到反应容器中。

聚合可以按照分批聚合方式或连续聚合方式进行。形成各层的聚合还能够通过分步添加单体来进行, 以便防止聚合物粘附于反应容器壁或抑制聚合热, 以及在各次添加的单体混合物的组成能够是不同的。获取这种多层聚合物胶乳的聚合方法被通称为生长 (grow-out) 乳液聚合方法, 并且能够通过适当调节乳化剂、引发剂、单体添加方式等容易地由本领域普通技术人员来实施。

多层聚合物的胶乳粒度不是特别限制的。然而, 胶乳粒度太小导致胶乳粘度太高, 这使得处理困难, 需要较低的树脂浓度, 导致生产效率降低。另一方面, 胶乳粒度太大导致反应较慢和大量的残留单体。因此, 在 50 - 1000nm, 更优选 50 - 500nm 范围内的胶乳粒度是优选的。

在 JP-B 50-37699 中公开了生产根据本发明处理的聚合物胶乳的这种方法的另一实例。

如上所述, 在胶乳 (A) 中的多层聚合物具有上述特定层结构对于实现本发明的目的是重要的, 只有当这种多层聚合物胶乳 (A) 进行如下所述的凝结方法时, 可以获得具有窄粒度分布和优异抗粘连性能的粉状共聚物。

将通过如上所述的方法生产的多层聚合物胶乳（一般具有大约 20 - 60wt%的聚合物浓度）和低浓度的凝结剂水溶液在适当的搅拌度下混合。结果，随着时间的推移，球形颗粒逐渐生长，以及在凝结体系中的粘度增加。凝结体系的粘度增加的状态持续一会儿，以及当大多数胶乳聚合物转化为球形颗粒时，凝结体系的粘度降低，提供了所谓的颗粒淤浆。为了获得这种颗粒淤浆，必不可少的是提供当将多层聚合物胶乳和凝结剂水溶液混合时显示适度凝结速度的适度凝结状态。提供适度凝结状态的凝结剂的量能够根据多层聚合物胶乳的组成，在聚合中使用的乳化剂和引发剂的种类，在胶乳中的电解质的量等来变化，但可以通过测量在第一凝结步骤（即适度或部分凝结步骤）中凝结的聚合物的量来测定。

应该设定第一适度凝结步骤的条件，以便凝结 70 - 98wt%的胶乳聚合物。凝结聚合物百分数能够通过用根据 JIS P3801 的第三类滤纸（例如“ No. 131”，由 Toyo Roshi K. K.制造）过滤适度凝结之后的淤浆和称量滤纸上的聚合物来确定。

如果在适度凝结之后的凝结的聚合物百分数是在 70wt%以下，大量的还未凝结的胶乳聚合物在后续完全凝结步骤中突然凝结，从而引起所得颗粒产物具有不均匀的颗粒形状，附带大量的细粉部分。另一方面，获得超过 98wt%的凝结聚合物百分数的条件是太强的凝结条件，导致了具有宽粒度分布的不均匀的粒度。

在本发明的方法的凝结步骤中使用的凝结剂可以包括有机酸，无机酸，无机盐或有机盐。为了制备凝结剂溶液，这些凝结剂可以分别以单一物质或两种或多种物质的结合来使用。

对于凝结剂来说，分别地，无机酸的优选实例可以包括：盐酸，硫酸和磷酸，以及有机酸的优选实例可以包括：乙酸，草酸和酒石酸。

此外，适合用作凝结剂的无机盐或有机盐的实例可以包括具有单、二或三价阳离子的电解质。单价阳离子盐可以包括：无机盐，如氯化钠，氯化钾，硫酸钠和碳酸钠，以及有机盐，如乙酸钠，乙酸钾，草酸钠和酒石酸钠。二价阳离子盐可以包括：氯化钙，氯化镁，和硫酸

镁；和有机盐，如乙酸钙和乙酸镁。此外，三价阳离子盐可以包括：硫酸铝等。

可以适当选择这种凝结剂的类型和量，以便进行部分或适度凝结，在该第一凝结步骤之后提供了 70 - 98wt% 的凝结聚合物百分数。

以下描述仅仅可以作为选择凝结剂的类型和量的粗标准，虽然它们还能够根据下文所述的淤浆浓度和凝结温度来变化。

1) 在其中凝结剂是无机酸或有机酸的情况下，在混合聚合物胶乳和凝结剂水溶液之后的凝结体系中的 pH 为 2.0 - 4.5。

2) 在其中凝结剂是无机酸或有机酸和无机盐或有机盐的混合物的情况下，希望在凝结过程中的 pH 较高，即 3.0 - 6.0。

3) 在其中凝结剂为具有单、二或三价阳离子的无机盐或有机盐的情况下，凝结体系中的盐的浓度分别是 0.08 - 0.5mol/l (单价阳离子)；0.005 - 0.05mol/l (二价阳离子)；以及 0.0008 - 0.005mol/l (三价阳离子)。

凝结剂是无机酸或有机酸，还是无机盐或有机盐主要根据在多层聚合物胶乳的生产中使用的乳化剂的类型来决定。更具体地说，在其中使用羧酸类乳化剂用于生产胶乳的情况下，优选使用无机酸或有机酸作为凝结剂，在其中使用硫酸类或非离子类乳化剂用于生产胶乳的情况下，优选使用无机盐或有机盐作为凝结剂。

多层聚合物胶乳和凝结剂水溶液可以优选以使得在凝结之后提供 5 - 20% 的淤浆浓度的这种比率来共混，以便平稳进行凝结，用于成粒。

在淤浆浓度太低，在 5wt% 以下时，球形颗粒的形成可以变得不充分，提供了包括许多细粉部分的具有宽粒度分布的粉状产物。另一方面，在超过 20wt% 的浓度下，易于发生凝结体系的粘度的过度增加，这样使得难以获得均匀的搅拌状态和导致不希望有的宽粒度分布。

凝结的温度可以根据目标粒度和粒度分布来决定，可以优先在 20 - 100℃ 的范围内选择。在 20℃ 以下，变得难以用普通工业用水进行有效冷却，必需特殊的冷却装置。即使在超过 100℃ 的温度下，凝结能够通过使用加压凝结体系来进行，然而它需要特殊设施以及较高的

能源成本。因此，凝结温度应该理想地不超过 100℃，更优选在 30 - 85℃ 的范围内。

凝结温度能够取决于凝结剂浓度和搅拌条件，但最显著地受胶乳中多层聚合物的性能的影响。因此，为了平稳进行适度凝结，胶乳中的多层聚合物满足上述适当的层结构是重要的。关于在凝结温度和多层聚合物结构或形成各层的聚合物 Tg 之间的相互关系，一般说来，较低的聚合物 (S) 和 (H) 的 Tg 使用较低的凝结温度。

在聚合物 (S) 的含量较大的情况下，以及当聚合物 (S) 的位置接近多层聚合物的表面时，也使用较低的凝结温度。为了决定具有一定层结构的多层聚合物的胶乳的最佳凝结温度，希望通过使用暂定的凝结温度来进行预先试验，该温度可以比聚合物 (H) 的 Tg 低 20℃，如果聚合物 (H) 形成了胶乳聚合物颗粒的最外层，或者比聚合物 (S) 的 Tg 高 20℃，如果聚合物 (S) 形成了最外层。基于作为预先试验的结果测定的凝结粒度，可以优先进行凝结温度调节，使得当测得的粒度小于目标粒度时，可以使用较高的凝结温度，以及当测得的粒度大于目标粒度时，可以使用较低的凝结温度。

顺便提一下，最后在干燥之后获得的产物粉末聚合物的粒度及其分布基本通过在适度凝结步骤之后的淤浆中的聚合物颗粒的那些粒度和分布来决定。因此，包括凝结温度的适度凝结条件可以优选根据例如如上所述的预先试验的结果来决定，以便为最终获得的粉状聚合物产物提供在 80 - 500μm，更优选 100 - 300μm 范围内的平均粒度 (= d_{50} ，下文所述)；以及在 1.3 - 2.1，更优选 1.4 - 1.9 范围内的粒度分布系数 (= d_{50}/d_{84} ，下文所述)。进一步优选的是，设定凝结条件，以便提供基本不含粒度超过 850μm 的颗粒，含有至多 2wt%，更优选至多 1wt% (如果有的话) 的粒度在 45μm 以下的颗粒，以及具有至少 0.34g/cm³ 的堆密度和至多 1.0kg 的粘连强度的粉状聚合物产物。

在适度凝结之后，有必要通过使用其它凝结剂来进行第二步凝结，以完成凝结。在第二凝结步骤中使用的凝结剂的适当的量能够由完全驱散还未凝结的聚合物胶乳的状态来决定。在用于完全凝结还未凝结

的聚合物胶乳的第二步凝结中使用的凝结剂不必与在适度凝结步骤中使用的凝结剂相同，而是能够使用另一类凝结剂，如果它提供了比适度凝结更强的凝结条件来完成凝结。

在通过驱散还未凝结的胶乳来完成颗粒形成之后，如果需要，根据具体情况可以通过添加酸，如盐酸，或通过添加碱，如氢氧化钠来中和淤浆。例如，还可以添加在凝结方法过程中的任意阶段提供凝结颗粒的粉料性能的一些试剂。优选在凝结之后对淤浆施加热处理，以便增强凝结颗粒产物的凝结，从而增加干燥之后的粉状产物的堆密度。热处理温度可以在不引起凝结之后形成的颗粒产物的熔融粘着的范围内决定，即在 50 - 100℃ 的范围内。更具体地说，可以按多层聚合物的聚合物 (H) 的 $T_g \pm 10^\circ\text{C}$ 的范围给出粗标准。

在本发明中的凝结操作可以间歇或连续进行。在间歇方案中，所有操作可以在单一凝结容器中进行，或可以将完全凝结之后的淤浆转移到另一搅拌容器，在那里，可以进行后续操作，如中和和热处理。此外，连续方案操作可以在串联设置的多个搅拌容器内进行，使得适度凝结在第一容器中进行，第二容器用于完全凝结，以及第三和后续容器可以用于中和、热处理等。在热处理之后的淤浆可以进行普通后处理，如脱水和干燥，以回收粉状聚合物产物。

[实施例]

在下文中，参照实施例和对比实施例来更具体地描述本发明，然而，它们决不应该被认为是对本发明范围的限制。在实施例中公开的一些物理性能根据以下方法来测定：

(1) 胶乳颗粒的平均粒度（直径）。

使用亚微(sub-micron)粒度分析仪来测量（“Coulter Counter N4SD”；购自 Coulter Electronics Inc.）。

(2) 粉状聚合物的平均粒度。

将与用来防静电的 0.2g 的炭黑混合的 20g 粉末样品置于根据 JIS Z8801 的堆叠式系列标准筛上，包括从顶部到底部依次堆叠的具有

850 μm 、500 μm 、355 μm 、300 μm 、250 μm 、212 μm 、150 μm 、106 μm 和45 μm 的筛孔的筛子，随后施加外部电磁振动10分钟，测量在各筛子上的粉料的量。

从在各筛子上的粉料的量绘制累积粒度分布曲线(累积量/筛孔)，以及在曲线上获得50wt%的累积量的粒度被当作是平均粒度 $d_{50}(\mu\text{m})$ 。

此外，提供如由大粒度侧到小粒度侧计数的84wt%的累积量的粒度(= $d_{84}\mu\text{m}$)用分布曲线来获得，以计算出粒度分布系数 d_{50}/d_{84} 作为粒度分布系数的衡量标准。较小的 d_{50}/d_{84} 值表示较窄的粒度分布。

(3)(共)聚合物的重均分子量(Mw)

将0.05g的(共)聚合物样品溶解在5cc的四氢呋喃中，所得样品溶液进行凝胶渗透色谱分析(通过使用装有柱子(“SHODEX KF-806L”，由Showa Denko K.K.制造)的仪器系统(“LC-6A”，由Shimadzu Seisakusho K.K.制造))，从而获得以聚苯乙烯标准实例为基准的重均分子量(Mw)。

(4)粉状聚合物的堆密度

根据JIS-K6721通过使用堆积比重计来测量。

(5)起尘

在堆密度测量过程中，用眼观测粉状样品的下落状态，再列入以下等级：

- A: 无起尘，
- B: 轻微起尘，
- C: 显著起尘。

(6)抗粘连性能(粘连强度)

将0.5g的粉末聚合物投入到压片机中，再在控制在35 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温容器中施加1.96MPa的压力达2小时来模塑成截面积1 cm^2 的料片。然后，通过硬度计(Kiya型)将递增的负荷施加于料片样品，以测量粘连强度(弄破料片所需的最小负荷(Kg))。结果可以如下所示根据测量的粘连强度粗略地评价：

0-1Kg: 优异的抗粘连性能。

1 - 2Kg: 稍差的抗粘连性能。

2Kg 以上: 很差的抗粘连性能。

实施例 1

(多层聚合物胶乳的生产)

向装有搅拌器的反应容器中添加 0.1 重量份的焦磷酸四钠, 0.002 重量份的硫酸亚铁, 0.003 重量份的乙二胺四乙酸二钠, 6.5 重量份的 15.5% 油酸钾 (K.OL) 水溶液和 200 重量份的去离子水, 然后该体系用氮充满和加热到 50℃。向反应容器添加 36 重量份的苯乙烯 (ST) 和 24 重量份的丙烯酸丁酯 (BA), 1 重量份的正辛基硫醇和各 0.36 重量份的氢过氧化叔丁基和甲醛合次硫酸氢钠, 再在 50℃ 下进行 3 小时的乳液聚合, 获得了软共聚物 (S) 胶乳(a)。

(顺便提一下, 在本文所述的所有实施例和对比实施例中, 各单体混合物与相应量 (各 0.6 重量份/100 重量份的单体混合物) 的过氧化叔丁基 (TBPO) 和甲醛合次硫酸氢钠 (SFAS) 一起作为聚合引发剂体系添加, 因此, 这些组分的描述将在下文省略。)

在共聚物胶乳(a)的存在下, 添加 38 重量份的甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和 2 重量份的丙烯酸丁酯 (BA) 的单体混合物 (与相应量的 TBPO 和 SFAS 一起), 再在 50℃ 下进行 3 小时的第二层乳液聚合, 获得了软/硬(S/H)共聚物胶乳(b)。

顺便提一下, 当单独聚合时, 分别地, 单体混合物 (1) 提供了 $M_w=3 \times 10^4$ 的共聚物和单体混合物 (2) 提供了 $M_w=3 \times 10^5$ 的共聚物。

各单体混合物和所得多层聚合物的组成与下文所述的实施例和对比实施例的那些一起在表 1 中总结。

(共聚物胶乳(b)的凝结)

向装有搅拌器的凝结容器中, 加入 600 重量份的 0.1% 盐酸水溶液 (凝结剂(I)), 再加热到 80℃。然后, 将 314 重量份 (100 重量份作为树脂) 的以上制备的 S/H 共聚物胶乳(b)加入到容器中, 以进行适度凝固。(顺便提一下, 与在下文所述的实施例中相似, 通过预先试验测定 80℃ 的凝结温度, 以便为在凝结之后回收的粉状产物提供 100 - 200μm

的粒度)。

此时的凝结百分数(%), 即凝结聚合物百分数是 90%, 与在下文中所述的实施例(对比实施例)的那些一起表示在表 3 中。

然后, 将 100 重量份的 2% 盐酸水溶液(凝结剂(II))加入到凝结容器中, 以使完成凝结。在凝结之后, 体系用氢氧化钠中和, 再将所得淤浆加热到 90℃, 进行热处理。然后将这样处理的淤浆进行过滤, 用水洗涤, 脱水和干燥, 以回收粉末聚合物(A)。

这样获得的粉状聚合物(A)的一些代表性能和一些代表性凝结条件与以下实施例(对比实施例)的那些一起在表 3 中总结(它们的一些在表 4 中给出)。

实施例 2

(多层聚合物胶乳的生产)

与实施例 1 类似地首先分两步进行乳液聚合, 只是将乳化剂加入到 5 重量份的 20% 月桂基硫酸钠(NaLS)水溶液中。单体混合物(1)改变为 18 重量份的甲基丙烯酸甲酯(MMA)和 2 重量份苯乙烯(ST)的混合物, 单体混合物(2)改变为 30 重量份的苯乙烯和 20 重量份的丙烯酸丁酯(BA)的混合物, 以及不用正辛基硫醇。

在所得共聚物胶乳中, 加入 22.5 重量份的苯乙烯(ST)和 7.5 重量份的丙烯腈(AN)的单体混合物(3)(与相应量的 TBPO 和 SFAS 一起), 以便在 50℃ 下进行 3 小时的第三层乳液聚合, 获得了 H/S/H 共聚物胶乳(c)。

(凝结)

然后以与实施例 1 类似的方式将共聚物胶乳(c)进行两步凝结, 但是在如表 3 所示的不同的条件下, 所得淤浆进行与实施例 1 相似的后处理, 只是省略中和, 获得了粉状聚合物(B)。

如表 3 所示, 在以上实施例 1 和 2 中制备的粉状聚合物(A)和(B)分别具有窄粒度分布, 具有极少的细粉部分和优异的抗粘连性能。

对比实施例 1 和 2

在实施例 2 中制备的共聚物胶乳(c)以与实施例 2 相同的方式凝结,

但如表 3 所示, 具有两种不同的第一步适度凝结条件, 即, 在较低的凝结剂浓度(对比实施例 1)和较高的凝结剂浓度(对比实施例 2)下, 从而分别获得了粉状聚合物(C)和(D)。这些产物的性能表示在表 3 中。

从表 3 可以看出, 粉状聚合物(C)表现了低劣的粒度分布, 包含许多粗粉部分和细粉部分, 这是由于在第一步凝结之后保留了大量的还未凝结的聚合物和在第二凝结步骤中通过添加其它凝结剂而突然凝结所致。另一方面, 粉状聚合物(D)包含了过度大量的粗粉部分($\geq 850\mu\text{m}$)。这些结果表明, 将在第一凝结步骤中的凝结聚合物百分数控制在适当范围对于提供具有优异粒度分布的粉状聚合物是必需的。

实施例 3

与实施例 2 相同的方式进行三步乳液聚合, 只是乳化剂改变为 5 重量份的 30% N-月桂酰肌氨酸钠(NaNLS)和各层的单体混合物(1) - (3)如表 2 所示那样改变, 从而获得了 S/H/S 共聚物胶乳(d)。顺便提一下, 当单独聚合物时, 分别地, 单体混合物(1)和(3)提供了 $M_w \leq 5 \times 10^4$ 的共聚物, 以及单体混合物(2)提供了 $M_w \geq 3 \times 10^5$ 的共聚物。

共聚物胶乳(d)与实施例 2 相同的方式进行两步凝结, 只是如表 3 所示改变凝结条件, 包括在第一凝结步骤中的凝结剂的种类和浓度, 最终获得了粉状聚合物(E)。

对比实施例 3

与实施例 1 相同的方式进行两步乳液聚合, 只是将乳化剂改变为 5 重量份的 30% N-月桂酰肌氨酸钠(NaNLS), 单体混合物(1)和(2)如表 2 所示那样改变和不使用正辛基硫醇, 获得了 H/S 共聚物胶乳(e)。该胶乳然后以与实施例 1 相同的方式进行两步凝结, 只是凝结条件如表 3 所示那样改变(包括凝结剂), 淤浆以与实施例 1 相同的方式进行后处理, 只是用 80°C 的较低的热处理温度, 从而获得了粉状聚合物(F)。

由于在最外层中的大比例的 S-聚合物, 所以粉末聚合物(F)含有大量的粗大颗粒($\geq 850\mu\text{m}$)。此外, 由于不可能给予充分高的热处

理温度，所以粉状聚合物(F)还表现了低堆密度和低劣的抗粘连性能。

实施例 4 和对比实施例 4-6

以与实施例 2 相同的方式制备共聚物胶乳(f) - (i)，只是单体混合物(1) - (3) 分别如表 2 所示那样改变，单体混合物(1)和(3)各自在与 1.7 重量份的正辛基硫醇/100 重量份的单体混合物混合之后使用。顺便提一下，对于各共聚物胶乳(f) - (i)，当单独聚合时，分别地，单体混合物(1)和(3)提供了 $M_w \leq 5 \times 10^4$ 的共聚物，以及单体混合物(2)提供了 $M_w \geq 3 \times 10^5$ 的共聚物。

这些胶乳(f) - (i)分别以与实施例 2 相同的方式进行两步凝结和后处理，只是如表 4 所示改变凝结条件和将对实施例 4、5 和 6 的热处理温度分别改变为 60℃、80℃和 80℃，从而获得了粉状聚合物(G) - (J) (实施例 4 和对比实施例 4-6)。

由于第一步凝结条件的不适当，由与对比实施例 3 类似地在最外层中含有大量 S-聚合物的多层聚合物获得的在对比实施例 4 和 5 中制备的粉状聚合物(H)和(I)含有大量的粗大颗粒($\geq 850\mu\text{m}$)。

参考实施例

以与实施例 2 相同的方式进行三步乳液聚合，只是单体(1) - (3) 如表 2 所示那样改变，即使得具有各自提供 H-聚合物($T_g=47^\circ\text{C}$) 的相同组成($\text{MMA/BA}=3/1$)，获得了包括相同组成的三层的多层聚合物的共聚物胶乳(j)。胶乳(j)然后以与实施例 2 相同的方式进行两步凝结和后处理，只是如表 4 所示改变凝结条件和热处理温度改变为 65℃，获得了粉状聚合物(K)。在具有均匀组成结构的这种胶乳聚合物的情况下，胶乳聚合物颗粒完全被凝结用加热所软化，这样获得了粗颗粒，如果想试图获得目标平均粒度的话。此外，在高热处理温度下，进一步形成粗大颗粒，引起结块，使得不可能给予足够高的热处理温度。结果，粉状聚合物(K)表现了低堆密度，同时它含有大量的粗颗粒($\geq 850\mu\text{m}$)，最后由于易碎颗粒的存在还含有大量的细颗粒($< 45\mu\text{m}$)，

在上述实施例和对比实施例中获得的粉状聚合物的上述粉料性能在表 3 和 4 中给出。

表 1: 多层聚合物组成((H/S/H)

实施例	单体混合物*1	H/S/H*3 重量份		
		(1)	(2)	(3)
实施例 1	组成	ST/BA	MMA/BA	0//60//40
	重量份	36/24	38/2	
实施例 2& 对比实施例 1, 2	Tg(°C)*2	20	92	
	组成	MMA/ST	ST/BA	20//50//30
	重量份	18/2	30/20	22.5/7.5
	Tg(°C)*2	105	20	103

表 1 (以及在下一页的表 2) 的注释

*1: 使用以下缩写来表示各单体:

MMA = 甲基丙烯酸甲酯, BMA = 甲基丙烯酸丁酯, BA = 丙烯酸丁酯, ST = 苯乙烯, AN = 丙烯腈。

*2: Tg: 通过单独聚合各层的单体混合物获得的玻璃化转变温度 (根据 Fox 等式计算)

*3: 形成多层聚合物的各层按序从内到外表示, 同时使用符号 S 表示软聚合物的层 (Tg<40°C) 和 H 表示硬聚合物的层 (Tg≥40°C)。

表 2: 多层聚合物组成 ((S)/H/S)

实施例	单体混合物*1	H//S//H*3 重量份		
		(1)	(2)	(3)
实施例 3	组成	ST/BA	MMA/ST	ST/BA
	重量份	12/8	54/6	12/8
对比实施例 3	Tg(°C)*2	20	105	20
	组成	MMA/BA	MMA/BMA/BA	
实施例 4	Tg(°C)*2	79	20/10/20	
	组成	ST/BA	MMA/BA	ST/BA
对比实施例 4	重量份	36/24	27/3	6/4
	Tg(°C)*2	20	92	20
对比实施例 5	组成	ST/BA	MMA/BA	ST/BA
	重量份	3/2	18/2	45/30
对比实施例 6	Tg(°C)*2	20	92	20
	组成	ST/BA	MMA/BA	ST/BA
参考实施例	重量份	3/2	40.5/4.5	30/20
	Tg(°C)*2	20	92	20
对比实施例 6	组成	ST/BA	MMA/BA	ST/BA
	重量份	42/28	18/2	6/4
参考实施例	Tg(°C)*2	20	92	20
	组成	MMA/BA	MMA/BA	MMA/BA
参考实施例	重量份	15/5	30/10	30/10
	Tg(°C)*2	47	47	47

注: *1, *2 和*3: 与表 1 相同。

表 3: 多层聚合物胶乳的生产 and 凝结的条件, 以及粉状聚合物产物的性能

实施例	实施例 1	实施例 2	对比实施例 1	对比实施例 2	实施例 3	对比实施例 3
	(b) (S/H)	(c) (H/S/H)	(c) (H/S/H)	(c) (H/S/H)	(d) (S/H/S)	(e) (H/S)
多层聚合物胶乳(层结构)						
乳化剂*1	K·OL	NaLS	→	→	NaLS	→
胶乳粒度(nm)	160nm	140	→	→	210	→
凝结条件						
第一步						
凝结剂(I)	HCl	CaCl ₂	→	→	HCl	HCl
凝结剂浓度(wt%)	0.10	0.22	0.05	0.30	0.40	0.45
温度(°C)	80	75	→	→	55	35
凝结聚合物(%)	90	92	63	99	85	90
第二步						
凝结剂(II)	HCl	CaCl ₂	→	→	CaCl ₂	CaCl ₂
凝结剂浓度(wt%)	2	1	1	1	1	1
粉状聚合物性能	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
d ₅₀ (μm)	140	135	120	170	140	125
>850μm(%)	0	0	3.8	10	0	3.2
<45μm(%)	0.6	0.4	8.0	5.1	0.3	3.5
d ₅₀ /d ₈₄ (-)	1.5	1.5	2.2	2.5	1.5	1.8
起尘	A	A	C	B	A	B
堆密度(g/cm ³)	0.35	0.37	0.31	0.36	0.39	0.31
粘连强度(kg)	0.8	0.4	0.5	0.4	0.3	≥2

表 3 (以及下一页表 4) 的注释:

*1: K·OL = 油酸钾, NaLS = 月桂基硫酸钠, NaNLS = N-月桂酰肌氨酸钠

“→”表示与相邻的左栏相同。

表 4: 多层聚合物胶乳的生产和凝结的条件, 以及粉状聚合物产物的性能

实施例	实施例 4	对比实施例 4	对比实施例 5	对比实施例 6	参考实施例
	(f) (S/H/S)	(g) (S/H/S)	(h) (S/H/S)	(i) (S/H/S)	(j) (H)
多层聚合物胶乳(层结构)					
乳化剂*1	NaLS	→	→	→	→
胶乳粒度(nm)	145	→	→	→	→
凝结条件					
第一步	凝结剂(I) CaCl ₂	→	→	→	→
	凝结剂浓度(wt%) 0.28	0.32	0.31	0.29	0.32
	温度(°C) 65	30	35	40	55
	凝结聚合物(%) 90	93	92	85	85
第二步	凝结剂(II) CaCl ₂	→	→	→	→
	凝结剂浓度(wt%) 1	→	→	→	→
粉状聚合物性能	(G)	(H)	(I)	(J)	(K)
	d ₅₀ (μm) 125	145	130	142	102
	>850μm(%) 0	4.5	3.7	1.5	2.2
	<45μm(%) 0.4	2.5	4.5	4.1	13.5
	d ₅₀ /d ₈₄ (-) 1.5	1.9	1.9	1.8	2.0
	起尘 A	B	B	B	C
	堆密度(g/cm ³) 0.39	0.31	0.33	0.37	0.29
	粘连强度(kg) 0.8	≥2	≥2	≥2	1.3

注: *1 和 “→” 与表 3 相同。

[工业应用性]

从表 1-4 中所示的结果可以看出,根据本发明的方法,其中具有特定层结构的多层聚合物的胶乳进行包括第一适度凝结步骤的两步凝结方法,可以平稳进行含有大量软聚合物的线性聚合物的胶乳的适度凝结,从而提供含有很少的易于引起起尘的细粉部分,具有窄粒度分布和抗粘连性能优异的粉状聚合物产物。