[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
B29C 47/64
C08F 6/22

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99813712.X

[43]公开日 2001年12月26日

[11]公开号 CN 1328498A

[22]申请日 1999.11.30 [21]申请号 99813712.X
[30]优先权
[32]1998.12.1 [33]DE [31]19855459.1
[86]国际申请 PCT/EP99/09304 1999.11.30
[87]国际公布 WO00/32376 德 2000.6.8
[85]进入国家阶段日期 2001.5.25
[71]申请人 BASF公司
地址 德国路德维希港
[72]发明人 N·贡特贝格 J·霍夫曼
A·卢德维格 H·海宁 G·埃尔曼
P·巴霍恩 A·克莱恩克

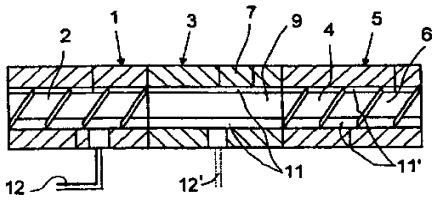
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 周慧敏

权利要求书2页 说明书15页 附图页数5页

[54]发明名称 利用带剪切元件的设备凝聚塑料分散体的方法

[57]摘要

本发明涉及利用剪切力使塑料或橡胶分散体实现基本无盐凝聚。为此目的采用一种至少带一剪切元件(3)的设备。该设备有定子(7)和转子(9),转子安置在该定子的内部,定子和转子相互相对的表面是平滑的,或者至少转子在其表面上形成的并从该表面指向定子的结构。在定子和转子之间形成预定间隙宽度的间隙(11)。方法的实施方式使拟凝聚的分散体经定子(7)和转子(9)之间的间隙(11)导入,并通过转子的旋转以预定剪切速度和预定的剪切变形而沉析。



ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1. 一种对塑料－或橡胶分散体进行基本无盐凝聚的设备的应用，该设备至少有一剪切元件（3；103，103′；203；303；403），该元件有定子（7；107；207；307；407）和安置在定子（7；107；207；307；407）内部的转子（9；109，109′；209；309；409），并且定子（7；107；207；307；407）和转子（9；109，109′；209；309；409）相互相对的表面均为平滑的，或者至少转子在其表面上显示出形成的并从转子指向定子（7；107；207；307；407）的结构，在定子（7；107；207；307；407）和转子（9；109，109′；209；309；409）之间形成具有预定间隙宽度的间隙（11，111，111′；211；311；411）。

2. 权利要求 1 的应用，其特征在于，转子（9；109，109′；209；309；409）的直径沿输送方向减小和/或增大。

3. 权利要求 1 的应用，其特征在于，预定的间隙宽度沿输送方向减小。

4. 权利要求 1 的应用，其特征在于，转子（9；109，109′；209；309）有齿环形式的结构，其齿列（13；313）径向呈环形回绕转子（9；109，109′；209；309）排列。

5. 权利要求 4 的应用，其特征在于，转子（9；109，109′；209；309）的齿大致呈矩形结构。

6. 权利要求 4 的应用，其特征在于，转子（9；109，109′；209；309）上的齿列（13；313）大致呈星形排列。

7. 权利要求 4 的应用，其特征在于是倾斜的齿形。

8. 权利要求 1－7 之一的应用，其特征在于，剪切元件（3；103，103′；203；303）之前和/或之后接单螺距输送螺杆或多螺距输送螺杆。

9. 权利要求 1－7 之一的应用，其特征在于，间隙宽度为 0.05－20 mm。

10. 权利要求 1－3 之一的应用，其特征在于，剪切元件（403）为一螺杆元件，该螺杆构成转子（409）。

11. 采用权利要求 1－10 之一的设备用于实现塑料－或橡胶分散体通过定子（7；107；207；307；407）和转子（9；109，109′；209；309；409）之间的间隙（11；111，111′；211；311；411）送入，并通

过转动的转子（9；109，109′；209；309；409）以预定剪切速度和剪切变形后沉析。

12. 权利要求 11 的方法，其特征在于，剪切速度约为 100－100000s^{-1}，剪切变形约为 1－100000。

13. 权利要求 11 或 12 的方法，其特征在于，转子（9；109，109′；209；309；409）大约以 50－10000 UPM 的转数旋转，优选 200－8000 UPM。

14. 权利要求 11－13 之一的方法，用于聚合物分散体的凝聚。

15. 权利要求 14 的方法，用于橡胶分散体的凝聚。

16. 权利要求 14 或 15 的方法，用于接枝橡胶分散体的凝聚。

01·05·25

说　明　书

利用带剪切元件的设备凝聚塑料分散体的方法

本发明涉及利用至少带一个剪切元件的设备凝聚基本无盐的塑料悬浮物，以及用这种设备实施的方法。

很多聚合物是通过适宜的单体在液体介质中的均聚和共聚制备的，例如通过乳浊液聚合、微乳状液共聚合或微悬浮物聚合。在这种情况下聚合物大多以水相固体分散物的形式产生，而聚合物只要它不以分散物的形式应用就必须从分散物中分离出来。

聚合物从分散物中分离通常通过凝聚实现。为此目的可采用一系列已知的方法。例如，分散物通过添加强电解质凝聚。为此大多采用含多价阳离子如 Ca^{2+}、Mg^{2+} 或 Al^{3+} 的盐。这种方法的缺点在于，有较大量的凝聚剂保留在产品中，从而使重要的的产品性质变坏。因此，不得不采用大量的水冲洗沉淀的聚合物，这又将引起经济问题和生态问题。用电解质沉淀的另一缺点在于，沉淀的产品多呈块状物，块状物含未沉淀的物质或多余的沉析剂，或沉淀的产品呈很细的物料，难以用沉降或过滤的方式分离。

另外，曾经报导，聚合物分散体可用强剪切力凝聚。在这种情况下，该聚合物的分散体承受长时间的强剪切力，直至聚合物颗粒集聚。在聚合物的固体含量大于 20％的情况下，这样凝聚的聚合物可呈膏状或团粒状。

DE－A－196 54 169 报导了一种接枝橡胶分散体的凝聚方法，该法籍助剪切沉析在定子/转子结构中实现凝聚，而且定子和在定子中转动的转子皆具有槽口，通过槽口由转子的转动将分散体径向地从内向外导出。通过这种方式使分散体承受如此强的剪切，以致使其凝聚。

DE－A－29 17 321 公开了一种从水性乳状液中分离聚合物的方法，该聚合物在 100℃以上存在一软化区，该水性乳状液在挤压机中通过剪切和/或加热至高于聚合物软化区的温度下凝聚，然后凝聚物熔化并在压力下趁热从挤压机排出，然后在下一工序中将水分离。这种方法能耗甚高而且需要一反转相切的双螺杆挤压机进行沉析。此外，为加速凝聚采用醋酸铵作助剂，但出于环境保护的原因这是不希望采用

的。

US－A－3, 821, 348 报导了一种方法，该法采用韦林氏混合器作剪切设备使丙烯腈含量高和高弹性的丁二烯－丙烯腈－橡胶含量很低的丙烯腈－共聚合物分散体或丙烯腈接枝聚合分散体凝聚成膏，然后在挤压机中通过细喷嘴成形为细条，并被送入热水中。然后产品经洗涤、烘干，并在150℃下于压模中成形为条状。

从现有技术出发，本发明的目的在于，提出一种用于凝聚塑料分散体和橡胶分散体的设备和方法，藉助这种设备和方式可在不添加化学凝聚剂的条件下以合理的费用凝聚这类分散体。

该目的是通过应用至少带一个剪切元件的设备来达到，该剪切元件具有定子和安置在定子内的转子，而且定子和转子相互面向的表面总是平滑的，或者至少转子显示出在其表面上形成的并由此面向定子的结构，并且在定子和转子之间形成预定宽度的间隙。

术语“间隙”在本发明中泛指定子和转子之间形成的任意空间。因此预定间隙宽度可理解为螺杆元件的所谓螺纹深度，它定义为（螺杆外径－螺杆芯体直径）/2。

该设备证明，它对于塑料或橡胶分散体的基本无盐凝聚的操作是很安全的。其结构在原理上很简单并且未发现堵塞现象。如果需要，待凝聚的分散体可利用辅助输送部件送入设备，并在实现凝聚之后从设备排出。但设备的运行亦可不受该输送部件的限制。特别是不要求用压力罐或泵保证预压以能向设备提供待凝聚的分散体。

塑料分散体系指这样的分散体，在这种分散体中，均聚物或共聚物的玻璃化转变温度在0℃以上，而橡胶分散体的玻璃化转变温度在0℃以下。

预定的间隙宽度可以是恒定的，但它亦可总是在至少一个剪切元件内变化，而且可将转子的直径沿输送方向减小或增大。这种沿输送方向的直径减小和增大可进行多次。

曾经证明，转子直径沿输送方向变狭或者预定间隙宽度沿输送方向减小是有利的。

转子可形成齿环状结构，其齿列环绕转子呈径向圆形排列。定子还可能拥有一个或多个近似成互补排列的齿列。在这种布置情况下实

现凝聚的作用机制不同于定子和转子具有平滑表面的情况。在通过连续剪切场作用实现凝聚的同时，采用其转子具有一种表面结构定子－转子组合，或者其齿环或齿列互补排列的转子－定子组合，使其剪切应力发生不断重复。转子齿在定子上通过之后，分散体减压，以便在下一齿重新承受强剪切。通过这种装置可以得到很强的剪切作用。因此根据各种要凝聚的分散体的要求，可在平滑定子－转子系统，即带平滑表面的定子－转子系统和至少转子表面具有齿环结构的系统之间进行有利的选择。

定子和转子的齿列可以大致呈矩形，在转子上齿列可大致呈星形排列。同样可呈斜齿形，而且在这种情况下在定子上可没有互补安排。

本发明所用设备的剪切元件之前和/或之后可接上单螺纹或多螺纹输送螺杆。这宜与剪切元件布置在同一轴上。通过输送螺杆的应用，可使要凝聚分散体进入设备和在设备中的传输以及凝聚分散体的输出呈自输送方式。

间隙宽度可在较大范围内变动，它与要凝聚的分散体和预期的产品质量有关。大约在 0.05－20 mm 范围内的间隙宽度能提供良好的结果，如果间隙宽度在低限区，设备也未发现堵塞现象。在带结构性表面的定子－转子方案中，典型的间隙宽度为 0.05－20 mm，而在带平滑表面的定子－转子组合中，其典型宽度约为 0.3－10 mm。

按照优选利用方案，剪切元件是螺杆元件，其螺杆构成转子。在这种情况下，特别优选一种螺杆，其螺杆直径沿推进方向增大。其结果使预定的间隙宽度减小，即是说在螺杆作为转子的情况下，齿深减小。这种螺杆元件被称为芯体递增螺杆。

呈螺杆元件的剪切元件简化本发明所用设备的结构，因为螺杆可同时起到输送螺杆和剪切元件的作用。曾经表明，通过这种装置，同时还可大大减少驱动待凝聚的塑料分散体或橡胶分散体，还可是处于部分凝聚状态的分散体通过剪切设备的传送功率。

本发明还涉及一种用于塑料分散体基本无盐凝聚的方法，该法采用上面详述的设备。在这种情况下，分散体穿过定子和转子间的间隙，并经受由转子旋转产生的预定的剪切速度和剪切变形，并沉析出来。

通过这种形式的剪切沉析可避免添加强电解质形式的凝聚剂。此

外本方法还可连续运行。

在平滑剪切间隙的情况下，对沉析质量有决定意义的参数是剪切速度或剪切变形。

按照优选实施方案，剪切速度约在 100－100000s^{-1} 之间，剪切变形约在 1－100000 之间。

转子可以约 50－10000 UPM 的转数，优选 200－8000 UPM 的转数旋转。在表面具有齿环结构的定子－转子组合中，同样转数达 800 UPM 证明是有效的。

本发明的方法例如可用于凝聚塑料分散体，优选用于橡胶分散体，该分散体，例如可由下列组分构成：

以制成分散体的总重量计，60－100 重量份的至少一种可聚合的单体（主单体），

0－35 重量份，优选 0－20 重量份的至少一种官能单体(共单体),和

0－5 重量份，优选 0－3 重量份的α,β－不饱合单体或双羧酸。

主单体宜从下列化合物选择：

- 优选具有 3－6 个 C－原子的α,β－单烯键式不饱合单羧酸或双羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸与通常 C_1－C_{12} 链烷醇、优选 C_1－C_8 链烷醇和特别是 C_1－C_4 链烷醇的酯

  这类酯主要是甲基－、乙基－、正丁基－、异丁基－、特丁基－和 2－乙基已基－丙烯酸酯和其相应的甲基丙烯酸酯；
- 乙烯基芳香族化合物，诸如苯乙烯、α－甲基苯乙烯、α－氯苯乙烯或乙烯基甲苯；
- C_1－C_{18}－单羧酸或－双羧酸的乙烯基酯，诸如醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、正－丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯和乙烯基硬脂酸乙烯酯；
- 丁二烯。

特别优选的主单体是甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁基酯、甲基丙烯酸叔丁基酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、2－乙基已基丙烯酸酯、苯乙烯和醋酸乙烯酯。

尤为适宜的共单体是：

- 直链 1－烯烃，支链 1－烯烃或环烯烃，诸如，乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、戊烯、环戊烯、己烯、环己烯、辛烯、2, 4, 4－三甲基－1－戊烯，还可与 2, 4, 4－三甲基－2－戊烯混合、C_8-C_{10}－烯烃、1－十二碳烯、$C_{12}-C_{14}$－烯烃、十八碳烯、1－二十碳烯（C_{20}）、$C_{20}-C_{24}$－烯烃；带端位双键的由金属茂催化制备的低聚烯烃，诸如低聚丙烯、低聚己烯和低聚辛烯；带高份额α－烯烃的经阳离子聚合制备的烯烃，诸如聚异丁烯。但不宜将乙烯或直链 1－烯烃聚合进这种聚合物。
- 丙烯腈、甲基丙烯腈。
- 乙烯基－和烯丙基烷基醚，其烷基的碳原子数为 1－40，而且烷基还可带取代基如羟基、胺基或二烷基胺基或一个或多个烷氧基，例如甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、2－乙基己基乙烯基醚、乙烯基环己基醚、乙烯基－4－羟基丁基醚、癸基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、十八烷基乙烯基醚、2－（二乙胺）乙基乙烯基醚、2－（二－正－丁基胺）乙基乙烯基醚、甲基二甘醇乙烯基醚、以及相应的烯丙基醚或其混合物。
- 丙烯酰胺和烷基取代的丙烯酰胺，诸如丙烯酰胺、甲基丙烯酸酰胺、N－叔－丁基丙烯酰胺、N－甲基－（甲基）丙烯酰胺。
- 含磺基的单体，诸如烯丙基磺酸、甲烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸盐（酯）、乙烯基磺酸、烯丙氧基苯基磺酸、2－丙烯酰胺－2－甲基丙基磺酸、其相应的碱金属盐或铵盐，或它们的混合物以及丙烯酸磺基丙基酯、甲基丙烯酸磺基丙基酯。
- C_3-C_6－的单羧酸或双羧酸的 C_1-C_4－羟基烷基酯（参见上述），特别是丙烯酸、甲基丙烯酸或马来酸的酯，或以 2－50 Mol 环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或其混合物烷氧基化的衍生物，或以 2－50 Mol 环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或其混合物烷氧基化的 C_1-C_{18}－醇与上述酸（单体 b_6）的酯，例如羟基乙基－（甲基）丙烯酸酯、羟基丙基（甲基）丙烯酸酯、丁二醇－1, 4－单丙烯酸酯、乙基二甘醇丙烯酸酯、甲基聚甘

醇丙烯酸酯（11 EO）、以3、5、7、10或30 Mol环氧乙烷转化的C_{13}/C_{15}-氧代醇或它们的混合物的（甲基）丙烯酸酯。

- 乙烯基磷酸、乙烯基磷酸二甲基酯等含磷单体。
- 烷基氨基烷基（甲基）丙烯酸酯或烷基氨基烷基（甲基）丙烯酰胺或其季铵化产物，例如2-（N,N-二甲氨基）乙基（甲基）丙烯酸酯、3-（N,N-二甲氨基）丙基（甲基）丙烯酸酯、2-（N,N,N-三甲基铵）乙基（甲基）丙烯酸-氯化物、2-二甲基氨基乙基（甲基）丙烯酰胺、3-二甲基氨基丙基（甲基）丙烯酰胺、3-三甲基铵丙基（甲基）丙烯酰胺-氯化物。
- C_1-C_{30}-单羧酸的烯丙酯。
- N-乙烯基化合物，诸如N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基-N-甲基甲酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基咪唑、1-乙烯基-2-甲基咪唑、1-乙烯基-2-甲基咪唑、N-乙烯基己内酰胺、乙烯基咔唑、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶。
- 二烯丙基甲基氯化铵、1,1-二氯乙烯、氯乙烯、丙烯醛、甲基丙烯醛。
- 含1,3-二酮基的单体，诸如，乙酰乙酰氧基乙基（甲基）丙烯酸酯或二丙酮丙烯酰胺，含尿素基团的单体，诸如酰脲乙基（甲基）丙烯酸酯，丙烯酰胺乙醇酸，甲基丙烯酰胺乙醇酸甲酯。
- 含甲硅烷基的单体如三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯。
- 含缩水甘油基的单体如缩水甘油基甲基丙烯酸酯。

除了通常的乳状液之外，本发明的凝聚方法特别适用于接枝橡胶分散体，该分散体至少是在接枝聚合的最后一道工序中通过在水性乳状液中高弹体用作为接枝壳的单体接枝而制成的。

接枝橡胶尤应理解为这样一类接枝聚合物，其中由形成硬性热塑塑料的单体，特别是苯乙烯、丙烯腈和/或甲基丙烯酸甲酯作接枝壳在由软橡胶形成的粒芯上接枝，这是通过在有橡胶颗粒存在下作为接枝壳的单体的聚合和共聚合实现的。其玻璃转变温度在-10℃以下，优选在-30℃下的高弹体聚合物和/或共聚物皆宜作为软橡胶。特别适宜

的是1,3－二烯均聚物和共聚物，例如丁二烯－、异戊二烯－或二氯丁二烯－均聚物和共聚物，优选丁二烯橡胶，诸如具有上述低玻璃转变温度的高弹体丙烯酸酯的均聚物和/或共聚物。高弹体丙烯酸酯聚合物和1,3－二烯均聚物和共聚物是优选适用于本发明的凝聚接枝橡胶，诸如 C_4-C_8－烷基丙烯酸酯的均聚物或共聚物，特别是正－丁基丙烯酸酯和/或 2－乙基己基丙烯酸酯的均聚物和共聚物。优选的烷基丙烯酸酯的共单体的例子是带至少两个非共轭 C=C－双键的交联单体，诸如二烯丙基马来酸酯、二烯丙基磷苯二甲酸酯、如1,4－丁二醇的或1,6－己二醇等的双醇的二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯，以及烯丙基甲基丙烯酸酯或二氢二环戊二烯丙烯酸酯，该单体在高弹体制造时优选采用的量为总单体量的0.5－10％（重量），其次极性单体，诸如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N－甲醇丙烯酰胺或 N－甲醇甲基丙烯酰胺和它们的烷基酯。接枝橡胶中的高弹体的份额通常为 30－85％（重量），而且按照本发明的方法，其高弹体份额大于固体物总量的30％（重量）以上的接枝橡胶可毫无问题的凝聚。

作为接枝壳聚合的单体尤宜采用能形成玻璃转变温度高于＋50℃的硬聚合物或共聚物的单体和其混合物。这类单体的种类主要针对热塑塑料，它们在与接枝橡胶混合之后形成聚合物基体，为了达到接枝橡胶在基体中精细的两相分配的目的，接枝壳应具有一定的相容性或亲合力。特别适宜的常见的单体为带 8－12 个 C－原子的，诸如苯乙烯、α－甲基苯乙烯、以及苯环上带一个或多个烷基，特别是甲基作为取代基的苯乙烯和α－甲基苯乙烯。它们可以是制备接枝壳的常见单体，或与其它单体，诸如甲基甲基丙烯酸酯，甲基丙烯腈的混合物，并优选与丙烯腈的混合物，而且接枝壳中甲基丙烯腈－和/或丙烯腈的单体单元为接枝壳的 0－45％（重量），优选 10－40％（重量）。优选丙烯腈为总量的 10－40％（重量）的苯乙烯混合物。制备接枝壳的另一些合适的单体还可提到甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯，其中优选的是甲基丙烯酸甲酯，它亦可作为唯一的或者主要用量的制备接枝壳的单体。适宜制备接枝壳的共单体还有马来酸酐、马来酰胺亚胺、N－苯基马来酸酰亚胺、丙烯酸和甲基丙烯酸。

DE－C－260135，DE－A－3227555，DE－A－3149357，DE－A

-3149358 和 DE-A-3414118 报导了适宜采用剪切沉析制造这类产品的分散体，本文已引为参考。但这些例子只具阐述的性质。本发明的剪切沉析的应用不限于已提及的分散体例子。

下面将根据实施例的说明图对本发明的设备作较详细的阐述，并根据试验例对本发明的方法作较详细的阐述。

图 1：本发明带剪切元件的设备示意图，

图 2 a-f：转子的不同结构，它展示从平滑转子到在其表面上具有齿列形式的结构化的转子的过渡情况，

图 3：带齿列的表面结构的转子/定子组合的一个剪切元件的部分剖面图，

图 4：一带斜齿的转子示意图，

图 5：本发明设备用于实施例 1-4 的变更状况的示意图，

图 6：本发明设备用于实施例 5-9 的另一种变更状况的示意图，

图 7：本发明设备用于实施例 18 的另一种变更情况的示意图，

图 8：本发明的采用芯体渐进螺杆作转子的另一优选实施方案的示意图。

图 1 是本发明用于塑料分散体基本无盐凝聚的设备的原理结构示意图。比此设备原理结构更为简化的变更情况将在下面按图 8 和实施例 20 进行叙述。

图 1 所示的设备由总的用 1 表示的有螺杆元件 2 作推进元件的拟凝聚分散体的进料区、总的用 3 表示的剪切元件的实际的剪切区、以及总的用 5 表示的，同样带螺杆元件 6 的出料区组成。进料区 1 和出料区 5 皆是可选择的，因此可能被取消。剪切元件 3 有固定的圆柱形结构的定子 7 和在定子 7 中旋转的、同样是圆柱形结构的转子 9。在示意图 1 中，定子 7 以及转子 9 皆有平滑表面。在定子 7 和转子 9 之间形成间隙 11，间隙具有预先确定的间隙宽度。

待凝聚的分散体径向进入本发明的设备，而且它可经过导入管 12 进入进料区 1，再从进料区轴向进入剪切元件 3 或直接经导管 12′（这里用虚线表示）进入间隙 11。

如果设有送入分散体的进料区 1，则分散体宜经过至少一螺杆元件 2 轴向通过定子 7 和转子 9 之间形成的间隙输送。如果设有出料区 5，

则出料宜经至少一螺杆元件 6 进行。

在经导管 12′直接向间隙 11 送入分散体的情况下，则要通过图 1 未表示的外输送机构或籍助静压保证输送。

压力和/或温度的测量点可选择在进料区 1 内、由剪切元件 3 形成的剪切区内和/或在出料区 5 内装设。

在剪切元件 3 的内部，转子 9 安装在能转动的，用轴承支撑的和图 1 未详细表示的驱动轴上。通过转子 9 的旋转，分散体受到很大的剪切力，以使其凝聚。图 1 所示的设备的间隙宽度是恒定的。但它亦可在剪切元件 3 内部变化，即转子 9 的直径在输送方向上一次或多次减小或增大。

图 2a－2f 皆分别表示转子 9，其表面结构从平滑表面（图 2a）变化到有不同高度的齿列形式的表面结构（图 2c－2f）。而且转子 9 上的表面结构是径向齿列 13，它呈星形围绕图 3 所示的设备的旋转轴 15 排列。图 2c－2f 的各个与转子 9 配对的定子 7 同样为齿环结构，并由围绕未表示的转子轴呈径向星形排列的齿列 13 构成，这样就使定子 7 和转子 9 形成一种互补结构。

这表示在示意图 3，而且转子 9 和定子 7 均有齿列 13 形式的结构化表面。

图 4 表示转子 9 表面结构化的另一种呈斜齿形的形式。但这里的定子 7 仍具有平滑表面。除了这里解释的和附图 2 和 4 所表示的转子 9 和有时定子 7 的结构化表面之外，可能还有多种其它形式的结构。例如，转子 9 的表面基本呈平滑结构，但其结构化形式可为粒结形，或者图 2 所示的齿列可成对角几何形状排列。各个的齿亦可具有这种几何形状，该齿例如不是呈矩形，而呈菱形结构。与之相匹配的定子 7 与转子呈互补或呈平滑结构。这里叙述的结构化表面只具有示例的性质。

下面的试验例采用这种泛述的设备进行。因此下面只详细叙述设备结构的变化，还可对定子/转子组合 7、9 的方案作较细的叙述。

实施例 1－4：

接枝橡胶的制备

a） 由聚丁二烯制备基材

丁二烯在水性乳状液中聚合，详细参见 DE－A－3149046，p 15，5－34 行。这样得到的聚二丁烯胶乳的固体物含量约为 40％（重量），平均粒度 d_{50} 约为 80 nm。

b） 聚丁二烯基材的集聚和用苯乙烯－丙烯腈的接枝

在带搅拌器和测温点的反应器中，在搅拌下放入由 a）制备的 50 kg 聚丁二烯胶乳，加热至大约 75℃之后加入 1 kg 由约 96％（重量）的乙基丙烯酸酯和约 4％（重量）的甲基丙烯酸酰胺组成的集聚胶乳（固体物含量约为 10％（重量））。得到的部分集聚的聚丁二烯胶乳有双峰粒度分布，其平均粒度分布 d_{50} 为 220 nm。

向这种集聚胶乳在 75℃下添加 0.2 kg 硬脂酸钾和 0.025 kg 过二硫酸钾。在添加 1.47 kg 苯乙烯和 0.63 kg 丙烯腈之后，大约聚合 15 分钟，然后再在 3 小时内添加由 7.35 kg 苯乙烯和 3.15 kg 丙烯腈组成的混合物。接着添加 0.025 kg 过二硫酸钾，并再在 75℃下搅拌 1.5 小时。

c） 按 a）和 b）制备的分散体的凝聚

使 a）和 b）制备的分散体按照本发明的方法凝聚。而且所采用的设备示于图 5。图 5 所示的这种设备的特征相当于图 1 的设备，但其相同部件的数标加 100。

所采用的设备无进料区 1，这样，要凝聚的分散体直接径向经导管 112′并籍助设备外部的静压位或泵送入间隙 111。如图 5 所示，采用了两个互相偶联的剪切元件 103、103′，分散体进入第一剪切元件 103，该元件由平滑定子 107 和一平滑转子 109 组成，并使分散体预凝聚。在第一剪切元件 103 中间隙宽度约为 4.5 mm。分散体从这里出发达到第二剪切元件 103′，后者同样由平滑定子 107′和平滑转子 109′组成。转子 109 的直径在从第一剪切元件 103 向第二剪切元件 103′过渡之前沿输送方向增大。

第二剪切元件 103′的间隙 111′的间隙宽度为 0.5 或 1 mm，并形成另一凝聚区。因此在表 1 中只列出这个间隙宽度。转子 109 和 109′旋转的转数列于表 1。通过第二剪切元件 103′之后，凝聚的

分散体不经出料区直接出料。剪切元件 103、103′的长度各约为 90 mm，两个剪切元件 103、103′的定子 107 的直径约为 30 mm。其余的试验参数列于表 1。

表 1

试验序号	间隙宽度	转数	通过量	备注
1	1 mm	2400 UPM	22 kg/h	凝聚
2	0.5 mm	2431 UPM	11 kg/h	凝聚
3	1 mm	1173 UPM	27 kg/h	凝聚
4	1 mm	911 UPM	92 kg/h	不凝聚

实施例 5－9：

下面叙述的实施例 5－9 仍按照实施例 1－4 所述的制造工序 a）和 b）的方法，这样得到的分散体按照本发明的方法凝聚。这里所用的设备示于图 6。其元件仍与图 1 的相当，但相同部件的数标增大 200。

设备具有进料区 201，其长度约为 180 mm，在这个区内装有螺杆元件 202，以经导管 212 送入要凝聚的分散体。用这种方式将分散体送入剪切元件 203，它由平滑的定子 207 和平滑转子 209 组成，其间形成间隙宽度约为 0.5 mm 或 1 mm 的间隙。剪切元件 203 的长度约为 90 mm，定子 207 的内径约为 30 mm。通过剪切元件 203 之后，凝聚的分散体在不采用出料区的情况下直接出料。表 2 列出了转子 209 的不同转数下的凝聚结果。

表 2

试验序号	间隙宽度	转数	通过量	备注
5	1 mm	5170 UPM	33 kg/h	凝聚
6	1 mm	2430 UPM	30 kg/h	凝聚
7	1 mm	3650 UPM	43 kg/h	凝聚
8	0.5 mm	2428 UPM	33 kg/h	凝聚
9	0.5 mm	1190 UPM	25 kg/h	凝聚

实施例 10－13：

按照实施例 1－4 中 a）和 b）制备的分散体的凝聚在相当于示意图 1 的设备中进行。在这种情况下具有输送螺杆元件 2 的进料区的长度约为 90 mm。剪切元件 3 与此区相接，它由平滑定子 7 和同样的平滑转子 9 组成。在剪切元件 3 中形成的间隙 11 的间隙宽度为 1 mm。与剪切元件 3 相接的是出料区 5，它同样具有输送螺杆元件 6。分散体直接送入剪切元件 3 的间隙 11，并通过以列于表 3 的转数旋转的转子 9 的剪切力作用而凝聚。剪切元件 3 的长度约为 90 mm，定子 7 的内径约为 30 mm。结果列于表 3。

表 3

试验序号	间隙宽度	转数	通过量	备注
10	1 mm	3660 UPM	20 kg/h	凝聚
11	1 mm	2430 UPM	31 kg/h	凝聚
12	1 mm	2420 UPM	42 kg/h	凝聚
13	1 mm	3500 UPM	79 kg/h	凝聚

实施例 14－17：

以高弹体聚丙烯酸酯作接枝基质的接枝橡胶分散体的制备和凝聚

a） 160 份由 98％丙烯酸丁酸和 2％二氢二环戊二烯基丙烯酸酯组成的混合物在添加 5 份 $C_{12}-C_{18}$－链烷磺酸的钠盐、3 份过氧二硫酸钾、3 份碳酸氢钠和 1.5 份二磷酸钠的 1500 份水中以搅拌下加温至 60℃。聚合反应开始 15 分钟后，在 3 小时内再加入 840 份单体混合物。单体添加结束之后，乳状液再在 60℃下保持 1 小时。这样得到的高弹体的玻璃转变温度为－42℃。

2100 份该乳状液和 1150 份水和 2.7 份过氧二硫酸钾混合，并在搅拌下加温至 65℃。达到这个温度之后，在 3 小时内剂量加入 560 份由 75％苯乙烯和 25％丙烯腈组成的混合物。添加完成之后，该沉淀物再在约 65℃下保持 2 小时。由 75％苯乙烯和 25％丙烯腈组成的共聚合物的玻璃转变温度为 111℃。

这种方式得到的分散体的凝聚在实施例 5－7 所用的设备中进行，

可参见有关图 6 的叙述。试验结果以及转子 209 的转数列于表 4。

表 4

试验序号	间隙宽度	转数	通过量	备注
14	0.5 mm	1180 UPM	21 kg/h	凝聚
15	0.5 mm	2420 UPM	18 kg/h	凝聚
16	0.5 mm	3660 UPM	20 kg/h	凝聚
17	0.5 mm	980 UPM	110 kg/h	不完全凝聚

实施例 18：

另一种以聚丁二烯作接枝基质的接枝橡胶分散体的制备

在 0.6 份叔－十二烷基硫醇、0.7 份作乳化剂的 C_{14}－烷基磺酸钠、0.2 份过氧二硫酸钾和 0.2 份碳酸氢钠在 80 份水中的溶液中，使 60 份丁二烯在 65℃下聚合，直到单体转化率为 98％。在这样得到的胶乳中聚丁二烯的平均粒度为 100 nm，因此通过添加 25 份 10％的由 96％乙基丙烯酸酯和 4％甲基丙烯酰胺形成的共聚物乳状液集聚，而且将其平均粒度调整到 350 nm。聚丁二烯的玻璃转变温度为－85℃。

向产物添加 40 份水、0.4 份 C_{14}－烷基磺酸钠和 0.2 份过氧二硫酸钾。

40 份由 70％苯乙烯和 30％丙烯腈的混合物在 4 小时内逐渐加入，沉淀物在搅拌下保持在 75℃。单体转化率实际上是定量的。70％苯乙烯和 30％丙烯腈的共聚体的玻璃转变温度约为＋105℃。

这样制得的分散体按本发明的方法在示于图 7 的设备中凝聚。图 7 上与图 1 相当的元件以相同的但加上 300 的数码标识。

在这种情况下，进料区 301 由单路输送元件 302 组成。剪切元件 303 与进料区 301 相接，但该元件不是由平滑定子 307 和转子 309 组成，而是具有定子/转子组合 307，309，其中定子 307 作为齿环结构，并由齿列组成，齿列径向环状围绕未示出的转子轴排列。转子 309 由齿列 313 构成，它们与定子 307 的齿列形成互补，并呈星形围绕设备的旋转轴排列。定子 307 和转子 309 以相匹配的方式使图 7 中未明确表示的间隙 311 的间隙宽度为 0.5 mm。

与剪切元件 303 相接的是出料区 305，其形式为双路输送螺杆。

这里可选择装备，亦如在先前描述的本发明设备的结构中，设置诸如水和/或添加剂等溶剂进入加料区 301 的导管 317、317′、317″、剪切元件 303 和/或出料区 305。导管 317′，317″由于其显而易见未再在图 7 中示出。

转子 309 的转数调到大约 8000 UPM。所述的分散体通过量为 240 kg/h 时在设备中达到完全的凝聚，设备无故障运行。在试验结束之后，在产品中未检出任何残留分散体，这就是完全沉析的证明。

实施例 19：

塑料分散体经剪切作用的沉析

由聚（n－丁基丙烯酸酯－共－苯乙烯的分散体，其苯乙烯/n－丁基丙烯酸酯 = 50/50，固体物含量 = 39.1％，粒度 d_{50} = 182 nm，用例 10－13 中所描述的设备沉析。

表 5

试验序号	间隙宽度	转数	备注
18	1 mm	4400 UPM	凝聚

实施例 20－24：

实施例 14－17 中提及的以高弹体聚丙烯酸酯作接枝基质的接枝橡胶分散体用下面所述的图 8 示意的变化后的设备凝聚。

因此下面基本上是叙述设备结构的变化，而且图 8 上与图 1 相当的元件以相同的但加上 400 的数码标识。

图 8 所示本发明设备的实施方案与图 1 所示方案的主要区别是各种塑料分散体或橡胶分散体的沉析和其输送同时一道在剪切单元 403 中通过剪切装置进行，剪切元件由固定的、圆柱形结构的定子 407 和螺杆形转子 409 构成，而且螺杆芯体的直径沿输送方向增加，在实施例子中为 93.5－105 mm。而螺杆叶片的直径为 109.5 mm，螺杆长度为 110 mm。在定子 407 和转子 409 之间形成预定间隙宽度间隙 411，在本实施例中是通过螺杆的螺纹深决定的。由此，螺杆芯体的直径沿

推进方向增加，导致预定的间隙宽度或该芯体渐变的螺杆结构的螺纹深沿推进方向减小。

拟凝聚的分散体在本实施例中径向经导管 412′送入剪切元件 403。如已在实施例 1 中一样，经图 8 未详细表示的外输送机构或者籍助于静压保证分散体的添加。而且可在由剪切元件 403 形成的剪切区中选择性地安置压力和/或温度测量点。这些测量点在图 8 中总以 P 表示压力测量点，以 T 表示温度测量点。剪切设备的直径为 110 mm。

表 6

试验序号	转数	通过量	备注
20	1000 UPM	600 kg/h	完全凝聚
21	2000 UPM	1000 kg/h	完全凝聚
22	2700 UPM	1100 kg/h	完全凝聚
23	1500 UPM	500 kg/h	完全凝聚
24	1700 UPM	800 kg/h	完全凝聚

说 明 书 附 图

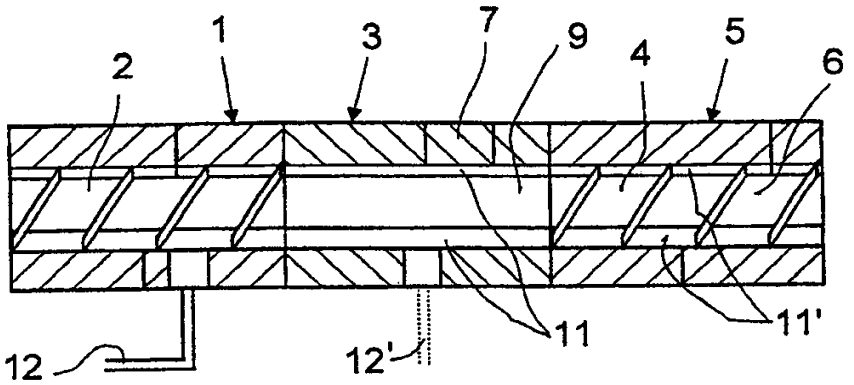


图 1

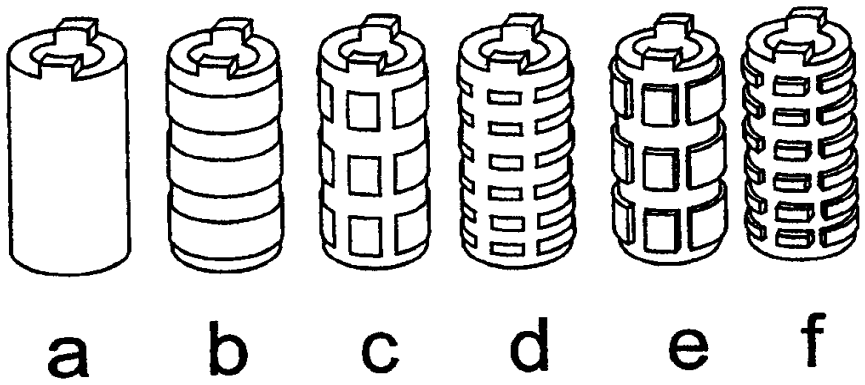


图 2

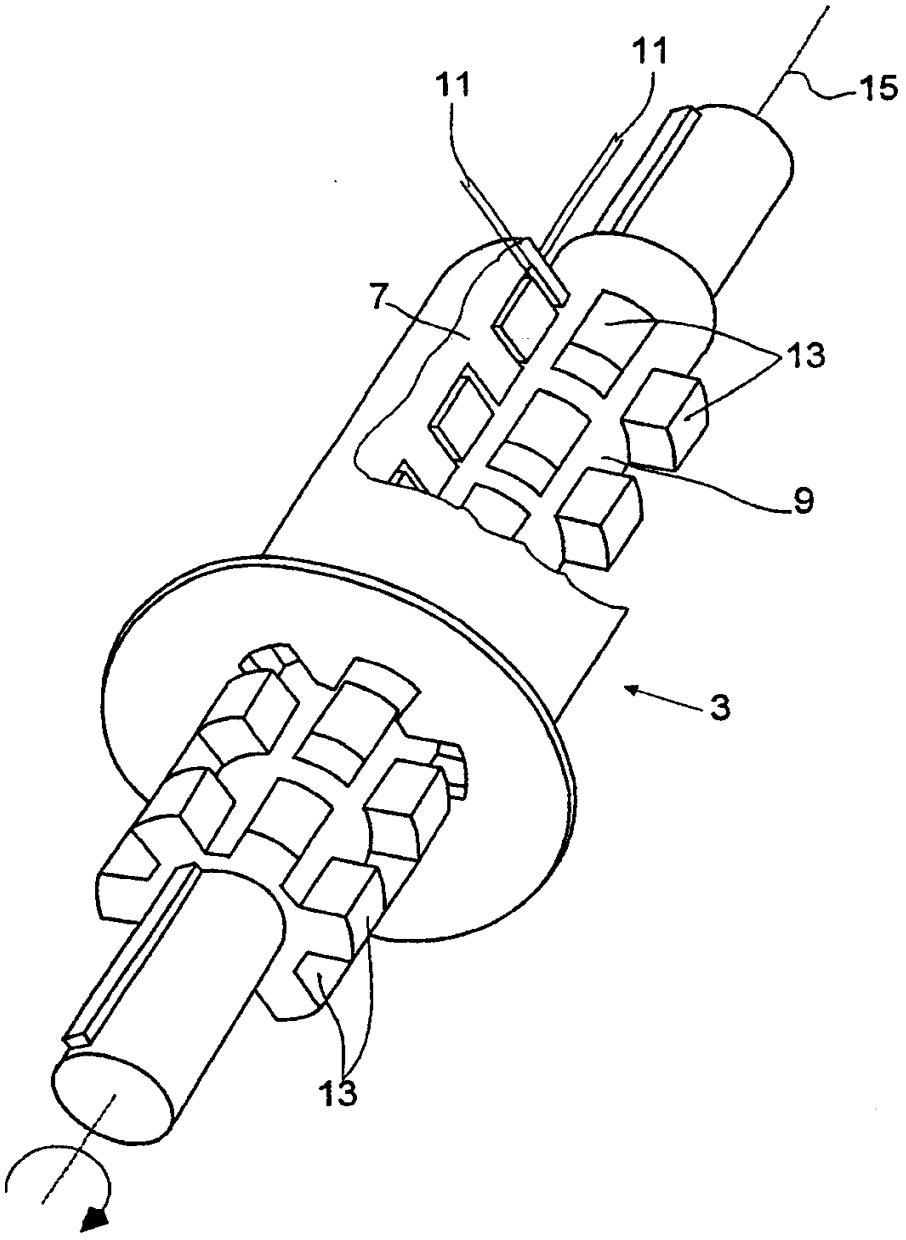


图 3

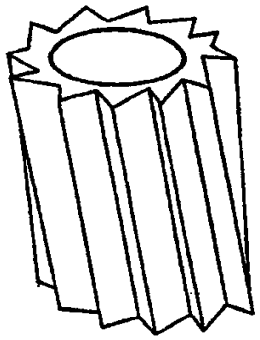


图 4

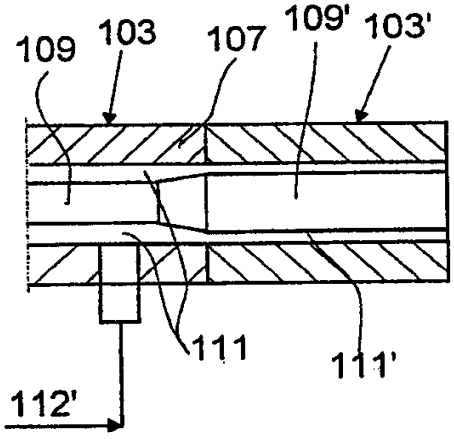


图 5

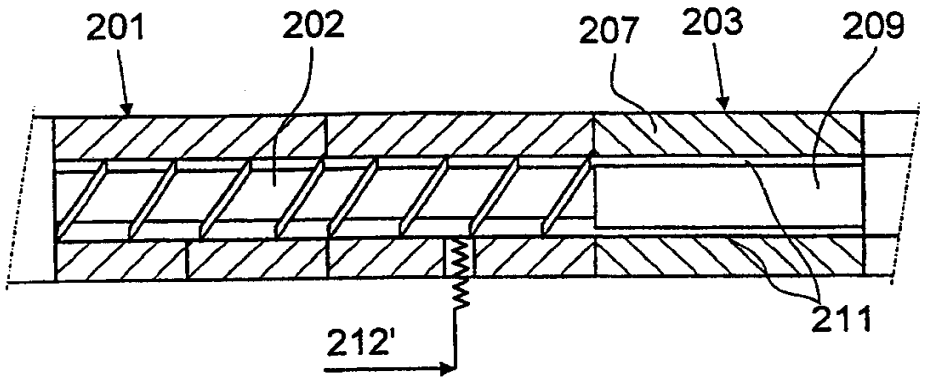

201
202
207
203
209
211
212'

图 6

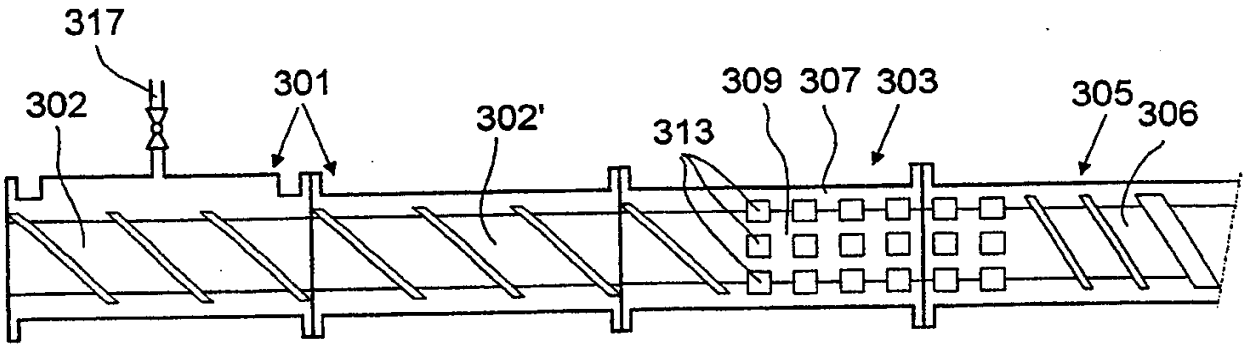

317
302
301
302'
313
309
307
303
305
306

图 7

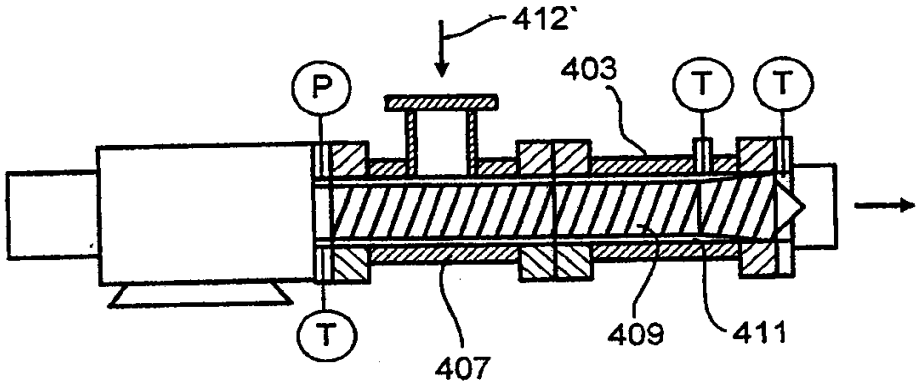


图 8