



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101044193 B

(45) 授权公告日 2011.04.13

(21) 申请号 200680000754.0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2006.10.12

C08J 3/16 (2006.01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

10-2005-0096556 2005.10.13 KR

CN 1473167 A, 2004.02.04, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

KR 20050000149 A, 2005.03.01, 全文.

2007.03.02

KR 20040039935 A, 2004.12.05, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

US 4897462 A, 1990.01.30, 全文.

PCT/KR2006/004107 2006.10.12

US 5514772 A, 1996.05.07, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

WO2007/043816 EN 2007.04.19

审查员 张娜

(73) 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 林庆植 安泰健 南相一 俞根勋

李灿弘

(74) 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理

有限公司 11225

代理人 朱梅 徐志明

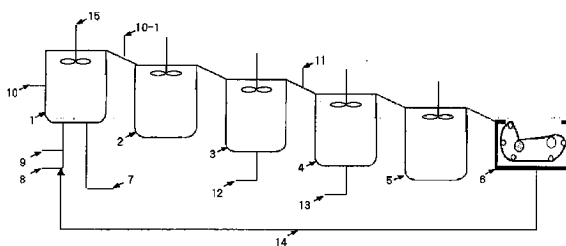
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54) 发明名称

高分子胶乳树脂粉末的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高分子胶乳树脂粉末的制备方法, 更具体而言, 涉及高分子胶乳树脂粉末的制备方法, 该方法包括如下步骤: 通过使高分子胶乳聚沉而制备浆料; 使该浆料稳定; 以及使稳定的浆料老化, 并且其特征是在制备浆料的过程中向高分子胶乳反应物直接加入胶状改性剂。根据本发明, 与常规的慢聚沉相比, 即使在高固含量的情况下, 通过本发明的方法制备的高分子胶乳树脂粉末也具有优异的粒度分布、表观比重、粘结性和热稳定性, 且同时该方法具有减少能耗和废水产生的优点。



1. 一种高分子胶乳树脂粉末的制备方法，其特征是，该方法包括如下步骤：

- (a) 通过使高分子胶乳聚沉而制备浆料，
- (b) 使该浆料稳定，
- (c) 使稳定的浆料老化，和
- (d) 使老化的浆料脱水；

其中，在步骤 (a) 中向所述高分子胶乳中加入胶状改性剂，所述胶状改性剂为选自二氧化硅、碳酸钙和玻璃化转变温度至少为 50℃ 的硬非弹性共聚物中的一种或多种化合物，所述高分子胶乳为通过橡胶聚合物和硬聚合物的乳液聚合制备的接枝共聚物。

2. 根据权利要求 1 所述的高分子胶乳树脂粉末的制备方法，其中，该方法由如下步骤组成：

(a1) 通过加入乳化剂使高分子胶乳稳定，所述乳化剂选自十二烷基硫酸钠、琥珀酸二辛酯磺酸钠和烷基二苯基氧二磺酸酯中；

(b1) 将稳定的高分子胶乳和凝结剂分别转移到聚沉罐中，加入胶状改性剂，通过聚沉制备浆料；

(c1) 在稳定罐中使浆料稳定；

(d1) 在老化罐中使稳定的浆料老化；

(e1) 将老化的浆料转移到脱水罐中，并分离出加工溶液；以及

(f1) 将分离的加工溶液转移到 (b1) 的聚沉罐中。

3. 根据权利要求 2 所述的高分子胶乳树脂粉末的制备方法，其中，所述胶状改性剂直接引入到具有最高粘度的包含稳定的高分子胶乳和凝结剂的反应物中。

4. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的高分子胶乳树脂粉末的制备方法，其中，在分子胶乳树脂固含量中所述胶状改性剂的含量为 0.5 ~ 5 重量份。

5. 根据权利要求 2 所述的高分子胶乳树脂粉末的制备方法，其中，在步骤 (b1) 后另外包括在第二聚沉罐中使步骤 (b1) 中制备的浆料聚沉的步骤。

6. 根据权利要求 2 所述的高分子胶乳树脂粉末的制备方法，其中，在步骤 (c1) 后另外包括在第二聚沉罐中使步骤 (c1) 中稳定的浆料聚沉的步骤。

7. 根据权利要求 2 所述的高分子胶乳树脂粉末的制备方法，其中，在步骤 (c1) 后另外包括在第二稳定罐中使步骤 (c1) 中稳定和聚沉的浆料再稳定的步骤。

8. 根据权利要求 2 所述的高分子胶乳树脂粉末的制备方法，其中，步骤 (c1) 的停留时间比步骤 (b1) 的停留时间长 3 ~ 10 倍。

9. 根据权利要求 2 所述的高分子胶乳树脂粉末的制备方法，其中，在步骤 (d1) 后另外包括在第二老化罐中使步骤 (d1) 中老化的浆料再老化的步骤。

高分子胶乳树脂粉末的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高分子胶乳树脂粉末的制备方法，更具体而言，涉及一种高分子胶乳树脂粉末的制备方法，该方法与常规的慢聚沉法相比，即使在高固含量的情况下，也能具有优异的粘结性、热稳定性、表观比重和粒度分布，同时能够使能量消耗和废水最小化。

背景技术

[0002] 从通过常规的乳液聚合制备的高分子胶乳生产高分子胶乳树脂粉末的方法如下：首先，例如无机盐或酸的凝结剂的水溶液加入到高分子胶乳中，然后用乳化剂打破高分子胶乳的静电稳定性，导致在胶乳中高分子粒子的聚沉。聚沉的高分子粒子形成浆料，该现象称为聚沉作用。通过聚沉形成的浆料仅仅是一种不是由物理键形成的多粒子的集合，因此其容易被任何外剪切力破坏。因此，需要老化以通过形成物理键而增加浆料的强度。该过程在高温下进行，链之间的互穿使得浆料为具有更好强度的粒子。

[0003] 但是，上述常规的方法需要过量的凝结剂以使聚沉过程进行很快，以至于粒子的聚沉是混乱的。这表明最终的粒子是无序的，并且粒度分布宽，遗留下加工问题。例如，如果大量生产直径为 $450\ \mu\text{m}$ 的粉末，则其运输和储存困难。如果大量生产直径小于 $70\ \mu\text{m}$ 的粉末，则脱水和干燥困难，并且尤其是包装时超细粉末的散落导致树脂的损失、难于从线路到线路运输粉末、产生粉尘而引起环境污染和工作环境恶化。

[0004] 作为克服上述问题的一种尝试，美国专利号 4,897,462 介绍了一种以临界聚沉浓度下的处理为基础的慢聚沉方法。但是，该方法不能克服慢聚沉中的典型的初期高粘度问题，因此其只能应用到分批聚沉，而不能用于连续聚沉。此外，根据慢聚沉过程，在圆形粉末中含湿量高，表明脱水不令人满意，并且由于老化过程中高温下超细粉末的熔点不均会生产出具有不完整结构的粉末。该粉末的表观比重也会被降低。

[0005] 根据欧洲专利号 0,611,788，连续聚沉过程应用到慢聚沉。但是，浆料的固含量要调低，以克服初期的高粘度问题，并且保证均匀的粒度分布。浆料的低固含量具有均匀的粒度分布的优点，但是存在生产高能耗和产生大量废水的问题。

[0006] 为克服常规方法的上述问题，本发明的一个目的是提供一种与常规的慢聚沉过程相比，即使在高固含量的情况下，也能具有优异的粘结性、热稳定性、表观比重和均匀的粒度分布，并能够通过循环加工溶液而使能耗最小化并减少废水的高分子胶乳树脂粉末的制备方法。

[0007] 本发明的上述目的和其它目的可通过本发明的下述示范性实施方式实现。

发明内容

[0008] 为实现上述目的，本发明提供一种高分子胶乳树脂粉末的制备方法，其包括通过聚沉高分子胶乳制备浆料；稳定制备的浆料；以及老化稳定的浆料的步骤。其特征也在于在制备浆料的过程中向高分子胶乳中直接加入胶状改性剂。

[0009] 下文将详细描述本发明。

[0010] 因为没有形成能垒，因此可以快速进行使用过量凝结剂的聚沉，但结果是聚沉不均，并因此使最终粒子具有不规则形状。相反，在第二阱区 (the secondary well region) 的能垒内进行慢聚沉，其意味着聚沉进行得很慢，因此通过有规律地加料，粒子能够重排而产生规则圆形 粒子。

[0011] 本发明的高分子胶乳树脂粉末的制备方法由下述步骤组成：

[0012] (a) 通过加入乳化剂使高分子胶乳稳定；

[0013] (b) 将稳定的高分子胶乳转移到聚沉罐中，加入胶状改性剂，通过聚沉制备浆料；

[0014] (c) 在稳定罐中使浆料稳定；

[0015] (d) 在老化罐中使稳定的浆料老化；

[0016] (e) 将老化的浆料转移到脱水罐中，并分离出加工溶液；以及

[0017] (f) 将分离的加工溶液转移到 (b) 的聚沉罐中。

[0018] 本发明的方法在步骤 (b) 后另外包括在另一聚沉罐中使步骤 (b) 中制备的浆料聚沉的步骤。

[0019] 本发明的方法在步骤 (c) 后也另外包括在另一聚沉罐中使步骤 (c) 中稳定的浆料聚沉的步骤。

[0020] 步骤 (c) 后，该方法可另外包括在另一聚沉罐中使 (c) 中稳定的浆料聚沉，及然后使浆料再次稳定的步骤。

[0021] 步骤 (d) 后，该方法可另外包括使步骤 (d) 中老化的浆料二次老化的步骤。

[0022] 图 1 说明使用两个聚沉罐和两个老化罐的基于慢聚沉的高分子胶乳树脂粉末的制备方法。当进行多罐连续聚沉时，二次聚沉罐置于稳定罐的后部。

[0023] 如显示多罐连续聚沉的图 1 所示，乳化剂加入到高分子胶乳中以增加稳定性。分别通过高分子胶乳供应线路 (7)、第一凝结剂供应线路 (8) 和水供应线路 (9) 将稳定的高分子胶乳、第一凝结剂和水加入到第一聚沉罐 (1) 中，并且通过第一胶状供应线路 (10) 将第一胶状改性剂连续加入到反应物中，导致形成浆料。通过溢流方法将制得的浆料转移到稳定罐 (2) 中，在所述稳定罐 (2) 中浆料的结构变得更精细，然后再次使用溢流方法将浆料转移到第二聚沉罐 (3) 中。分别通过第二凝结剂供应线路 (12) 和第二胶状改性剂供应线路 (11) 向浆料中加入第二凝结剂和第二胶状改性剂，然后进行第二次聚沉。所得的浆料转移到第一老化罐 (4) 和第二老化罐 (5) 以硬化粒子。硬化的浆料转移到脱水罐 (6) 中，在所述脱水罐 (6) 中加工溶液被分离。分离的加工溶液通过加工溶液供应线路 (14) 再循环并到达第一聚沉罐，以用于制备高分子胶乳树脂粉末。

[0024] 下文，将逐步描述本发明的高分子胶乳粉末的制备方法。

[0025] (a) 稳定高分子胶乳的步骤

[0026] 将乳化剂加入到慢聚沉的聚合高分子胶乳中。加入的乳化剂赋予乳胶化学稳定性，因此能安全地进行慢聚沉。

[0027] 此处的高分子胶乳为通过橡胶聚合物 (50 ~ 90%) 和硬聚合物 (10 ~ 50%) 的乳液聚合而制备的接枝共聚物。

[0028] 橡胶聚合物由如丁二烯、异戊二烯和氯丁二烯的二烯单体，以及如丙烯酸丁

酯、丙烯酸辛酯的 C1 ~ C4 的烷基丙烯酸酯（丙烯酸的烷基酯）组成。所述橡胶聚合物可以单独包含这样的单体，或为包含至少两种单体的单体混合物。

[0029] 所述橡胶聚合物为可与二烯和丙烯酸烷基酯（丙烯酸的烷基酯）单体共聚合的化合物，其可额外地包含如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯的芳香乙烯基单体；如甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯的 C1 ~ C4 烷基甲基丙烯酸酯（甲基丙烯酸的烷基酯）单体；如丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯的 C1 ~ C8 烷基丙烯酸酯（丙烯酸的烷基酯）单体；或如丙烯腈和甲基丙烯腈的乙烯基氰化物单体。这些单体可以单独加入或以至少两种单体的混合物形式加入。

[0030] 硬聚合物由能够形成接枝共聚物的支链的单体组成，其可为选自包括如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯的芳香乙烯基单体；如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸丁酯的 C1 ~ C6 烷基甲基丙烯酸酯（甲基丙烯酸的烷基酯）单体；如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯的 C1 ~ C6 烷基丙烯酸酯（丙烯酸的烷基酯）单体；如丙烯腈和甲基丙烯腈的乙烯基氰化物单体；和如氯乙烯和溴乙烯的乙烯基卤化物单体的组的一种或至少两种混合物的单体。

[0031] 乳化剂起到稳定高分子胶乳的作用，其在聚沉前加入到胶乳中。乳化剂的例子为十二烷基硫酸钠、琥珀酸二辛酯磺酸钠或烷基二苯基氧二磺酸酯 (alkyldiphenyloxide disulfonate)。

[0032] 在 100 重量份的固体高分子胶乳中，所述乳化剂的优选含量为 0.1 ~ 1 重量份。

[0033] 优选在聚沉前向高分子胶乳中加入乳化剂。如果在聚沉过程中向聚沉罐中加入乳化剂，则与不加入乳化剂的情况相比，只轻微改进了粉末的表观比重，但粘结性恶化。

[0034] (b) 制备浆料

[0035] 将步骤 (a) 稳定的高分子胶乳转移到聚沉罐，向所述聚沉罐连续加入凝结剂、水和胶状改性剂，并聚沉以制备浆料。

[0036] 此时可在两个或更多个不同的聚沉罐中进行聚沉，其定义为“第一聚沉罐”和“第二聚沉罐”，依此类推。

[0037] 所述凝结剂可为选自包括如盐酸、硫酸和磷酸的可溶性无机酸；和如氯化钙和硫酸镁的无机盐的组的一种或多种化合物。

[0038] 考虑到高分子胶乳的特性，所述凝结剂的含量可根据凝结剂的临界聚沉浓度调节。

[0039] 高分子胶乳、凝结剂和水被提供到聚沉罐的下部，将通过溢流方法转移到稳定罐的上部或第二聚沉罐的上部。这种下部输入 / 上部输出系统防止浆料短暂经过 (short by-pass)，其意味着可防止浆料在聚沉罐中不希望的停留，同时排出不太快，以便于适当地调节停留时间。

[0040] 聚沉罐和搅拌器的结构如下。

[0041] 聚沉罐的 H/D 比（高度 / 直径）为 1.5 ~ 2.0，其比常规反应器的 H/D 比大。如果聚沉罐有这样的尺寸，则可防止聚沉罐中的上 / 下混和，并且流动与液体流动的方向一致，因此能确保平均停留时间。考虑到聚沉罐的 H/D (1.5 ~ 2)，搅拌器设计为配备 4-叶片平浆叶 (4-blade flat paddle) 的三重 (three-fold) 搅拌器，以减少径向流，而没有挡

板，以防止聚沉罐中的上 / 下混和。优选搅拌器 (d) 的直径与聚沉罐 (D) 的直径比 (d/D) 为 0.6 ~ 0.7。考虑到聚沉罐中浆料的粘度比常规的浆料更高，一般的 d/D (0.3 ~ 0.4) 不利于有效混和。另外，优选搅拌器的线性粘度为 1.5 ~ 3.0m/sec。

[0042] 在本步骤中，加入到聚沉罐中的是具有 0.05 ~ 0.4 μm 尺寸的高分子乳胶和作为凝结剂的无机盐或酸，然后为少量凝结剂短暂经过的慢聚沉。此时，确定临界聚沉浓度很重要。临界聚沉浓度表示不聚沉高分子胶乳的量，其影响外观（象牛奶的浅象牙色外观）和浆料的粒度分布（适当的临界聚沉浓度使浆料的粒度分布平均且圆），并且数量上其代表全部胶乳的 60 ~ 80% 聚沉。如果凝结剂含量低于临界聚沉浓度，其意味着不在慢聚沉范围内，则粒子不具有均匀形式。相反，如果凝结剂含量高于临界聚沉浓度，则粒子不会有均匀形状，并且会产生小于 70 μm 的微小粒子。

[0043] 慢聚沉不仅受到临界聚沉浓度影响，也受到聚沉温度和总固含量影响。如果聚沉温度高于提供的标准，则粒子的直径随聚沉温度成比例增加，粒子成团将明显。如果聚沉温度低，粒子直径变小，粒子的圆度和形状差。因此，适宜的聚沉温度和通过调节凝结剂含量而确定临界聚沉浓度是慢聚沉的重要因素。通常，通过考虑形成高分子胶乳的橡胶聚合物和硬聚合物及其接枝率而确定适宜的聚沉温度。橡胶聚合物的含量越高，聚沉温度越低。硬聚合物含量越高，聚沉温度越高。

[0044] 聚沉的特性取决于总固含量。如果固含量升高，则为减少慢聚沉的凝结剂的加入量受到限制，并且浆料成团明显，导致宽粒度分布。很难将慢聚沉的固含量升高到 10 ~ 13wt%，如果这样做，能耗变高，并且大量的废水也是问题。在 高分子胶乳和凝结剂相遇的聚沉罐的下部，粘度很低。在发生聚沉的上部粘度增加，并且有粘度保持不变的中间点。宽粒度分布的原因是粘度快速增长。粘度的增加导致混合差和部分停留，从而引起浆料粒子成团。

[0045] 为解决上述问题，向聚沉罐的高粘度区域中的反应物中直接引入胶状改性剂，以防止浆料粒子成团，因此获得具有平均粒度分布的高分子树脂。聚沉罐的高粘度区域不是固定的，其随高分子胶乳和聚沉条件而变化，因此首先要确定该区域的位置。

[0046] 所述胶状改性剂可为二氧化硅 (SiO_2)、碳酸钙 (CaCO_3) 和玻璃化转变温度至少为 50°C 的硬非弹性聚合物之一。

[0047] 优选胶状改性剂粒子的尺寸为 10 ~ 100nm，如果该粒子的尺寸小于 10nm，则储存时包含接枝共聚物粉末的橡胶的分离困难。如果该粒子的尺寸大于 100nm，则包含接枝共聚物粉末的橡胶全覆盖的表面积减少，使得难于提高粉末特性。

[0048] 对于 100 重量份的高分子胶乳的固含量，所述胶状改性剂的优选含量为 0.5 ~ 5 重量份。

[0049] 为了胶状改性剂的有效分散，其含量优选为 20% 或更低。

[0050] 通过向粘度最高的区域加入胶状改性剂，在慢聚沉过程中，浆料的固含量可升高到 20wt% 的水平，也能期望得到浆料粒子的平均粒度分布。

[0051] 此处 在浆料的制备过程中，使用两个不同的聚沉罐。第二聚沉罐称为“第二聚沉罐”，向其中加入第二凝结剂和第二胶状改性剂以完成从第一聚沉罐转移的稳定的浆料中保持未聚沉的高分子胶乳残余物的聚沉。

[0052] 然后将第二聚沉罐中全部聚沉的浆料通过溢流方法转移到另一稳定罐、聚沉罐

或老化罐中。第二聚沉罐的温度取决于胶乳，但通常比第一聚沉罐的温度高 5 ~ 10℃。第二聚沉罐中的优选停留时间比第一聚沉罐高 1 ~ 3 倍。优选连续向第二聚沉罐中加入凝结剂，直到不再有未聚沉的高分子胶乳。为防止溢流引起的短暂经过，优选搅拌器配有有利于上 / 下混和的斜桨。

[0053] 为改进高分子胶乳树脂粉末的粘结性，优选向聚沉的浆料中加入第二胶状改性剂。

[0054] 第二胶状改性剂可以是与用作第一胶状改性剂相同的化合物，并且对于 100 重量份的高分子胶乳树脂固含量，第二胶状改性剂的优选含量为 1 ~ 5 重量份。

[0055] 优选直接向位于第二聚沉罐和老化罐之间或老化罐上的斜槽加入第二胶状改性剂。

[0056] 当在两个不同的聚沉罐中进行聚沉时，优选第二聚沉罐位于第一聚沉罐后，或稳定罐后。

[0057] 当在三个不同的聚沉罐中进行聚沉时，第三次聚沉的条件与第二次聚沉的条件相同。在这样的情况下，可在聚沉罐间加入一个或多个稳定罐。

[0058] (c) 稳定浆料

[0059] 在步骤 (b) 中制备的浆料转移到稳定罐中，以稳定浆料粒子。

[0060] 在该步骤中，需要适当搅拌粉末以防止浆料粒子成团，并且其温度不升高。如果太强烈地搅拌粉末，则浆料粒子变脆。如果温度升高，则由于粒子温度升高而能观察到成团。

[0061] 在稳定罐中，必须允许足够的停留时间，其比在第一聚沉罐中的停留时间长 3 ~ 10 倍。

[0062] 稳定后，浆料粒子的粘度降低，并且浆料粒子具有更精细的结构。

[0063] (d) 老化浆料

[0064] 步骤 (c) 中稳定的浆料转移到老化罐，在所述老化罐中浆料粒子硬度增加。

[0065] 可在两个或更多个老化罐中进行老化，其称为“第一老化罐”和“第二老化罐”等。

[0066] 老化罐配有挡板，以促使适当的上 / 下混和，并且优选搅拌器配有斜桨。

[0067] 聚沉后，如果稳定的浆料的 pH 减为 2，则加入碱，将 pH 调到 3 ~ 5，以提高热稳定性。

[0068] 老化罐的温度取决于高分子胶乳的组分，但通常优选 T_g 附近的温度。

[0069] 当在两个或更多个老化罐中进行老化时，在可接受的温度范围内，第二老化罐中的二次老化起到增加在第一老化罐中第一次老化的浆料粒子的硬度的作用以不引起成团。

[0070] (e) 脱水

[0071] 在步骤 (d) 中老化的浆料转移到脱水罐，以从浆料粒子中分离加工溶液。

[0072] (f) 向聚沉罐传输分离的加工溶液

[0073] 步骤 (e) 中分离的加工溶液再循环到步骤 (b) 的聚沉罐中。

[0074] 如果加工溶液中离子的含量高于步骤 (b) 的聚沉需要的离子强度的含量，则加工溶液 100% 被循环，慢聚沉不令人满意。因此，必须适当调整临界聚沉浓度。当使用

盐作为凝结剂时，可通过混合一些加工溶液和纯水以适合聚沉的离子强度而调节临界聚沉浓度。当使用酸作为凝结剂时，使用碱调节临界聚沉浓度。

[0075] 不同于 40 ~ 800 μm 的宽直径范围的常规市售高分子胶乳树脂粉末，90% 本发明的高分子胶乳树脂粉末直径为 70 ~ 450 μm ，表明本发明的粉末具有优异的粒度分布、粘结性和表观比重。

附图说明

[0076] 参考附图通过描述本发明的优选实施方式，本发明的上述目的、其它特征和优点将变得更显而易见，其中：

[0077] 图 1 为显示使用两个聚沉罐和两个老化罐以从高分子胶乳中回收高分子树脂粉末的多罐连续聚沉过程的示意图。

[0078] < 标明附图中重要部件的参考数字的解释 >

[0079] 1：第一聚沉罐 2：稳定罐

[0080] 3：第二聚沉罐 4：第一老化罐

[0081] 5：第二老化罐 6：脱水罐

[0082] 7：高分子胶乳供应线路

[0083] 8：第一凝结剂供应线路

[0084] 9：水供应线路

[0085] 10：第一胶状改性剂供应线路

[0086] 10-1：第一胶状改性剂供应线路

[0087] 11：第二胶状改性剂供应线路

[0088] 12：第二聚沉剂供应线路

[0089] 13：反作用剂 (counteragent) 供应线路

[0090] 14：加工溶液供应线路

[0091] 15：搅拌器

具体实施方式

[0092] 详细参考本发明优选的实施方式，其实施例在附图中说明。

[0093] [实施例]

[0094] 实施例 1

[0095] 制备高分子胶乳树脂

[0096] 向配有搅拌器的 120L 高压聚合容器中加入 180 重量份离子交换水、0.5 重量份缓冲溶液、0.8 重量份作为乳化剂的油酸钾、0.065 重量份焦磷酸钠、0.0047 重量份乙二胺四乙酸钠和 0.003 重量份硫酸亚铁、0.02 重量份甲醛次硫酸钠 (sodium sulfoxylate formaldehyde) 和 0.11 重量份作为聚合引发剂的氢过氧化二异丙苯。

[0097] 然后，加入 12 重量份作为单体的丁二烯和 36 重量份苯乙烯和 2 重量份作为接枝交联剂的二乙烯基苯，然后在 35°C 反应以制备内层胶乳。

[0098] 向制备的内层胶乳中加入 50 重量份作为单体的丁二烯、0.2 重量份作为乳化剂的油酸钾、0.02 重量份的甲醛次硫酸钠和 0.11 重量份作为聚合引发剂的氢过氧化二异丙

苯，然后聚合 10 小时，以制备平均直径为 950 Å 的外层胶乳。向 88 重量份制备的橡胶聚合物固含量中加入 100 重量份水、0.0047 重量份乙二胺四乙酸钠、0.003 重量份硫酸亚铁、0.02 重量份甲醛次硫酸钠和 0.13 重量份过氧化钾。然后向混合物中加入 12 重量份甲基丙烯酸甲酯。混合物 80°C 加热 30 分钟，然后聚合 60 分钟以获得 MBS 接枝共聚物胶乳。

[0099] 制备高分子胶乳树脂粉末

[0100] 使用配有两个聚沉罐、两个老化罐、置于两个聚沉罐之间的一个稳定罐的多罐连续聚沉设备。

[0101] 以 10L/hr 向高分子胶乳中加入包含 0.2 重量份的十二烷基硫酸钠的高分子胶乳，以提高胶乳的稳定性。然后，10% 稀释硫酸凝结剂 (0.20L/hr，对于高分子胶乳的 0.4 重量份) 和水 (15L/hr，固含量：20 重量份) 加入到第一聚沉罐的下部。然后在距第一聚沉罐的下部 0.5H (H 代表聚沉罐的高度) 供应 10% 稀释硬非弹性共聚物 (0.50L/hr，对于高分子胶乳的 1 重量份)。第一聚沉罐中的停留时间和加工温度分别为 2 分钟和 33°C，聚沉后通过溢流方法将反应物转移到稳定罐中。在稳定罐中 10 分钟的停留时间后，通过溢流方法将浆料转移到第二聚沉罐中。向第二聚沉罐中加入作为第二凝结剂的硫酸凝结剂 (0.50L/hr，对于高分子胶乳树脂的 1.0 重量份)。停留时间调至 6 分钟，加工温度设为 38°C。在转移到第一老化罐前，向二次聚沉的浆料中以 1.00L/hr 加入 10% 稀释硬非弹性共聚物。第一老化罐中的温度保持在 50°C，并通过使用 10% 的 NaOH 调节其中的 pH 为 3.5。停留时间确定为 30 分钟。第二老化罐的加工温度保持在 65°C，并且为了完全老化，停留时间设为 30 分钟。结果获得高分子胶乳树脂粉末。

[0102] 实施例 2

[0103] 除了脱水器的加工溶液改为用 NaOH 将 pH 调为 7 的循环水，并且将循环水以 10L/hr 加入到水 (15L/hr，固含量：20 重量份) 中进一步使用外，以与实施例 1 描述的相同方式制备高分子胶乳树脂粉末。

[0104] 对比实施例 1

[0105] 除了省略在稳定罐中进行浆料稳定的过程外，以与实施例 1 描述的相同方式制备高分子胶乳树脂粉末。

[0106] 对比实施例 2

[0107] 除了不使用第一胶状改性剂，并省略在稳定罐中进行浆料稳定的过程外，以与实施例 1 描述的相同方式制备高分子胶乳树脂粉末。

[0108] 对比实施例 3

[0109] 除了不使用第一胶状改性剂、将水的量调至 23L/hr (固含量：15 重量份) 以减少浆料中的固含量、并省略在稳定罐中进行浆料稳定的过程外，以与实施例 1 描述的相同方式制备高分子胶乳树脂粉末。

[0110] 对比实施例 4

[0111] 除了不使用第一胶状改性剂、将水的量调至 28L/hr (固含量：13 重量份) 以减少浆料中的固含量、并省略在稳定罐中进行浆料稳定的过程外，以与实施例 1 描述的相同方式制备高分子胶乳树脂粉末。

[0112] 对比实施例 5

[0113] 除了在距第一聚沉罐底部 0.2H 的位置引入第一胶状改性剂外，以与实施例 1 描述的方式制备高分子胶乳树脂粉末。

[0114] 对比实施例 6

[0115] 除了在距第一聚沉罐底部 0.8H 的位置引入第一胶状改性剂外，以与实施例 1 描述的方式制备高分子胶乳树脂粉末。

[0116] 对比实施例 7

[0117] 除了在第一聚沉罐和稳定罐之间的斜槽 (10-1) 处引入第一胶状改性剂外，以与实施例 1 描述的方式制备高分子胶乳树脂粉末。

[0118] 对比实施例 8

[0119] 除了在加入前将第一胶状改性剂与高分子胶乳混和外，以与实施例 1 描述的方式制备高分子胶乳树脂粉末。

[0120] [实验实施例]

[0121] 检测上述实施例和对比实施例中制备的高分子胶乳树脂粉末的粒度分布和物理性质，其结果列于表 1。

[0122] a) 粒度分布 - 使用标准筛测量。

[0123] b) 表观比重 - 通过 ASTM D1985 测量。

[0124] c) 粘结实验 - 20g 干燥的粉末放入到本发明人制备的圆柱型容器中，在 40kg 的重量下保持 2 小时。然后，所得滤饼放入振荡器中，测量由于振荡引起的滤饼破坏的时间。

[0125] 【表 1】

[0126]

		实施例		对比实施例							
		1	2	1	2	3	4	5	6	7	8
浆料的固含量 (%)		20	20	20	20	15	13	20	20	20	20
稳定罐	o/x	o	o	x	x	x	x	o	o	o	o
第一胶状 改性剂	加入 位置	0.5H	0.5H	0.5H	-	-	-	0.2H	0.8H	斜槽	已与胶乳 混和
	加入量	1	1	1	-	-	-	1	1	1	1

粒度分布	≥450 μ m	4	4	7	20	12	6	4	9	2	12
	≥300 ~ < 450 μ m	25	24	23	19	21	24	18	21	19	25
	≥150 ~ < 300 μ m	45	44	41	22	35	44	43	44	39	37
	≥70 ~ < 150 μ m	21	22	23	16	19	22	25	22	27	19
	< 70 μ m	5	6	6	23	13	4	10	4	13	7
表观比重 (g/ml)		0.53	0.53	0.50	0.52	0.48	0.45	0.52	0.53	0.51	0.52
粘结实验 (秒)		32	35	103	137	135	120	68	54	70	65

[0127] 如表 1 所示, 证明至少 90wt% 的由本发明的方法制备的实施例 1 ~ 2 的高分子胶乳树脂粉末的直径为 70 ~ 450 μ m, 并且他们具有高表观比重和优异的粘结性, 表明该粉末易于运输和包装。此外, 直径达到 70 μ m 的这些粉末粒子在总粉末中少于 5wt%, 因此会减少在挤出时常发生的包含在粉末产品中的微小粉末粒子散落, 因此会改善处理粉末的工作环境。尤其是通过再循环加工溶液制备的实施例 2 的粉末显示出相同水平的粒度分布和表观比重, 并且进一步减少了总废水。

[0128] 同时, 稳定罐中没有浆料稳定过程制备的对比实施例 1 的粉末显示降低的表观比重和不令人满意的粒度分布。稳定罐中没有浆料稳定过程并且不加入第一胶状改性剂的对比实施例 2 的粉末显示不令人满意的粒度分布、减小的表观比重和恶化的粘结性。与实施例 1 ~ 2 的粉末相比, 减小固含量制备的对比实施例 3 ~ 4 的那些粉末和调节加入胶状改性剂的位置而制备的对比实施例 5 ~ 8 的那些粉末显示不令人满意的粒度分布和减小的表观比重和粘结性。

[0129] 工业实用性

[0130] 如上所述, 与常规慢聚沉过程相比, 即使在高固含量下, 本发明提供的方法也能提供具有令人满意的粒度分布和优异的表观比重和粘结性的高分子胶乳树脂粉末。根据本发明的方法, 即使在高固含量下也能进行慢聚沉, 表明由于加工溶液的再循环降低了能耗, 并减少了废水。因此, 本发明提供了适于生产高质量产品并降低生产成本的高分子胶乳树脂粉末的制备方法。

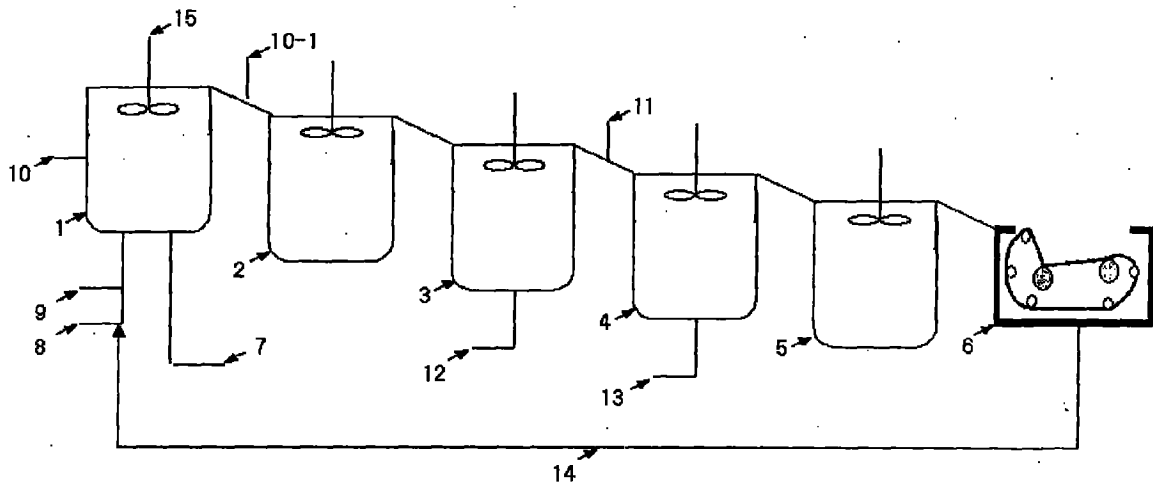


图 1