

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 03147170.6

[51] Int. Cl.

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 20/00 (2006.01)

C08F 26/06 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1244598C

[22] 申请日 1997.11.21 [21] 申请号 03147170.6

分案原申请号 97180050.2

[30] 优先权

[32] 1996.11.25 [33] DE [31] 19648744.7

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 A·凯勒 S·劳伦兹 G·鲍尔

J·施米特-瑟迈斯 R·巴彻

J·哈特曼 蒋昌吉

审查员 寿建宏

[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 刘明海

权利要求书 3 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

用连续制备的水性单体乳液通过自由基水性
乳液聚合制备聚合物分散液的方法

[57] 摘要

本发明涉及通过水性单体乳液的自由基聚合制
备聚合物分散液的方法，其中以其消耗速率连续制
备单体乳液。

1. 一种以水性单体乳液的自由基聚合作用制备聚合物分散液的方法，其中单体乳液以其消耗的速率连续地制备和连续制备的单体乳液以半分批方法进行乳液聚合反应。

2. 一种根据权利要求 1 的以水性单体乳液的自由基聚合作用制备聚合物分散液的方法，其中单体乳液以其消耗的速率连续地制备，其中连续制备的单体乳液的聚合反应以半分批方法进行，其中通过在反应器中按比例地充填水和如果需要，表面活性剂和/或单体而先加入一些连续相。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中单体乳液的成份在至少一个混合装置中混合以产生乳液。

4. 根据权利要求 3 的方法，其中使用至少一个动态和/或静态混合器作为混合装置。

5. 根据权利要求 4 的方法，其中使用混合槽或混合反应器和/或在线混合器作为混合器。

6. 根据权利要求 4 或 5 的方法，其中混合器选自搅拌锅，转子-定子系统，超声波均化器，高压均化器，连续管式混合器，喷射分散器，剪切间隙混合器，热交换器与弯管连续反应器，它们具有本质上圆形或椭圆形横切面。

7. 根据权利要求 6 的方法，其中所述转子-定子系统为胶体研磨机或齿轮分散器。

8. 根据权利要求 3 的方法，其中使用在线混合器，并与静态混合器结合，作为混合装置。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中所述在线混合器是连续管式混合器或齿轮分散器。

10. 根据权利要求 3 的方法，其中使用的混合装置为弯管装置，其具有本质上圆形或椭圆横切面，并且包含多个具有交互弯曲方向的弯曲部分，弯曲方向最晚在由弯曲部分开始到管横切面面积的重心部分时的

距离为管直径的 200 倍时发生变化,而且弯曲部分可以包括多达三圈的围绕弯曲轴的盘绕。

11. 根据权利要求 10 的方法,其中弯曲部分以每一弯曲部分的管横切面面积的重心成半圆形的方式形成。

12. 根据权利要求 10 或 11 的方法,其中,在椭圆形横切面的情形,半主轴对半次要轴的比例为 5:1 至 1:1。

13. 根据权利要求 10 或 11 的方法,其中装置为围绕至少 2 个本质上平行轴的形式。

14. 根据权利要求 13 的方法,其中所述平行轴配置于一个平面上。

15. 根据权利要求 10 或 11 的方法,其中单体乳液的成份在单一点或沿装置的不同点进料。

16. 根据权利要求 10 或 11 的方法,其中使用该装置作为混合器与反应器。

17. 根据权利要求 1 或 11 的方法,其中使用的混合装置为一或多个在线混合器与静态混合器的组合,此装置同时作为反应器。

18. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中水性单体乳液包含

- a)至少一种烯属不饱和单体,
- b)非必要的至少一种适于引发水性乳液聚合作用的引发剂,
- c)一种或多种表面活性剂,及
- d)非必要的其他的添加物。

19. 根据权利要求 18 的方法,其中烯属不饱和单体选自烯属不饱和 C_3-C_6 -单-或二羧酸与 C_1-C_{20} -烷醇或 C_2-C_{20} 二醇的酯, C_1-C_{20} -单羧酸的乙烯酯,乙烯基芳族化合物,烯属不饱和腈,乙烯基卤化物, C_1-C_{20} -烷基乙烯醚,具有 2 至 8 个碳原子与 1 或 2 个双键的脂族烃,烯属不饱和 C_3-C_6 -单-或二羧酸及其酰胺, N-乙烯基内酰胺,烯属不饱和烷基磺酸或芳基磺酸,及其混合物和/或非必要的其他的烯属不饱和单体。

20. 根据权利要求 19 的方法,其中所述烯属不饱和 C_3-C_6 -单-或二羧酸与 C_1-C_{20} -烷醇或 C_2-C_{20} -二醇的酯是丙烯酸烷酯与甲基丙烯酸烷酯。

21. 根据权利要求 18 的方法, 其中单体选自丙烯酸 $C_1 - C_{12}$ - 烷酯、甲基丙烯酸 $C_1 - C_{12}$ 烷酯、甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯乙烯、 α - 甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、氯乙烯、乙烯基乙基醚、乙烯、丙烯、丁二烯、异戊二烯、与 N- 乙烯基吡咯烷酮。

用连续制备的水性单体乳液通过自由基水性乳液聚合制备聚合物分散液的方法

技术领域

本发明是涉及一种通过水性单体乳液的自由基聚合作用制备聚合物分散液的方法。

背景技术

在通过乳液聚合作用制备聚合物分散液中通常区分为分批、半分批与连续方法，其中叙述了单体加入反应容器中的各种方法。

Kirk-Othmer 的化学技术百科全书，第 3 版，第 1 卷，第 397 页以下，叙述了用于乳液聚合作用的半分批方法，其以丙烯酸酯的大规模工业聚合作用作为实例。在分别的锅中制备的单体乳液连续地引入聚合反应器中，在此与水性引发剂溶液混合及聚合。

Kirk-Othmer 的化学技术百科全书，第 3 版，第 14 卷，第 92 页以下，对乳液聚合作用的分批、半分批与连续方法进行了比较性概述。在半分批方法的一般步骤中，乳液进料可含有用于乳液聚合作用的所有成份，例如，单体、表面活性剂、水与调节剂，单体乳液在分别的锅中制备，即，进料槽。然而，引发剂在此不可以混合至单体乳液中，因为聚合作用可能在进料槽中发生。

聚合物科学与工程百科全书，第 6 卷，第 10 页以下(1986)类似地叙述了乳液聚合作用的分批、半分批与连续反应器。如上，单体乳液在分别的锅中的制备叙述为分批与半分批方法的可能变化，此乳液可含有所有乳液成份，除了引发剂。后者在分别的进料中直接加入聚合作用反应器。在所述的连续方法中，未与水相一起事先乳化或分别制备并储存的单体乳液形式的单体连续地进料至反应器。

其中连续进料引入搅拌反应器中但是在反应时未移除产物的半分批方法优于分批方法。这样，进料的组成与第一次充填可以简单的方法改变，而且大量的不同分散液因此可在一个相同的反应器中制备。除了这些优点，半分批方法的其他益处为其由于反应器中与分批方法

相比较少量的单体及有利的反应热去除而有较大安全性，特别是在聚合作用时粘度急剧增加的分散液的情形。此外，单体或单体乳液的进料速率可以调节及因此改良的反应控制为有利的。

在半分批方法中，单体可进料至聚合作用反应器中，例如，独立于作为单一进料的纯形式的引发剂进料，例如，如 EP-A-0 757 625 所述。将单体加入聚合作用反应器的其他方法为，也如上所述，与水相一起而未事先乳化加入和加入在分别的锅中制备的单体乳液。

加入非乳化或纯形式单体的现有技术方法具有以下缺点：

a) 单体乳化所需的能量必须由聚合作用反应器的搅拌器施加。其需要使用特定、昂贵搅拌器，其中一些为复杂的及难以清洁的搅拌器，或因增加搅拌器速度或使用较大搅拌器而增加对反应物质的功率。后一方法造成分散液的剪切力增加及因此有较大的凝聚形成。

b) 在反应器中不足乳化的情形下，反应器中可形成纯单体相，即，尚未反应的特别轻的单体形成悬浮于其余反应物质上的内聚层。乳液进料结束后，对冷进料不进行冷却作用而且由于浓缩单体相的反应而在锅的内部有急剧温度增加。此外，此浓缩单体相的反应造成增加的凝聚形成及反应器的严重污染。

上述的现有技术半分批方法，其中单体乳液连续地进料至聚合作用反应器，均需在反应开始前于分别的锅中制备与提供此乳液。然而，此方法变化具有以下缺点：

a) 引发剂无法混合到单体乳液中，因为然后要预期进料容器中的聚合作用。然而，反应器中分开的引发剂进料在进料点引起局部增加的电解质浓度，其造成较高程度的不希望凝聚形成。

b) 用于自由基水乳液聚合作用的乳液为热动力学上不稳定，即，可能发生单体乳液由于单液体滴凝聚而分离，及在进料容器中可能形成单体相。同时，乳化剂释放出来并在反应器中形成胶微粒，及因此引发其他不希望的粒子产生的成长。此外，进料结束时所形成纯单体相的引入由于急剧温度增加、凝聚形成增加及反应器污染而引起上述问题。

c) 在更高浓缩分散液的制备中, 进料至聚合反应器的单体乳液必须具有高单体含量。其通常引起具有高粘度的乳液及因此在输送这些乳液时产生问题。此外, 特别高浓缩的水性单体乳液趋于分离。

上述刊物均未显示连续制备的水性单体乳液在制备聚合物分散液的自由基水性乳液聚合作用中的使用。

US - A - 5, 250, 576 专利叙述具有高含量分散水相的特别油包水乳液(高内相乳液 HIPE)的制备, 及其以后制备吸收泡沫的聚合作用与脱水的连续方法。此方法包含:

a) 由单体, 如苯乙烯与对-甲基苯乙烯, 共聚单体, 例如, 丙烯酸烷酯与甲基丙烯酸烷酯、丁二烯等, 交联剂与乳化剂制备油相;

b) 由水溶性电解质与水溶性引发剂制备水相;

c) 将油相与水相同时引入动态混合区中;

d) 预乳化;

e) 动态混合区中借由增加水相的流速和/或降低油相的流速而形成 HIPE;

f) 由动态连续输送至混合物经其流动的静态混合区, 形成稳定的油包水乳液;

g) 聚合与脱水。

相对于其中聚合作用发生于胶微粒中而非单液体滴中(油相)的自由基水性乳液聚合作用, 在此方法中聚合作用发生于油相, 使得其可视为本体聚合作用的特殊情形。此外, 此方法并不意图用于稳定水性聚合物分散液的制备, 而是用于可脱水产生吸收剂的聚合物泡沫的制备。因此, 特别是水性聚合物分散液的制备时的上述问题, 例如, 凝聚形成, 在 US - A - 5, 250, 576 专利中并未出现。

发明内容和具体实施方式

本发明的目的为提供以水性单体乳液的自由基聚合作用制备优选为高浓缩聚合物分散液的方法, 其中可以避免上述的缺点, 特别是在单体加入结束的前或的后马上的凝聚形成增加、聚合锅的污染与温度增加。

已令人惊奇地发现, 此目的借由制备水性聚合物分散液的方法完

成，其中以消耗速率连续地制备的水性单体乳液进料至反应容器。

本发明因此涉及以水性单体乳液的自由基聚合作用制备聚合物分散液的方法，其中单体乳液以消耗速率连续地制备。依照本发明，单体乳液的各成份在至少一种混合装置中混合以产生乳液。

对于混合装置中单体乳液的连续制备，此本发明方法适合均聚物与共聚物的制备，使得至少一种含单体进料引入该装置中。多数单体可分别或以混合物加入，其可借由，例如，在共同管线中汇合单个进料而制造。

单体可以纯形式（油相）或与水一起进料至混合装置。对于单体乳液的制备，表面活性剂（乳化剂）优选为在进入混合装置前加入含水单体进料。

引发剂经分别进料加入，通常在水相中，但是单体进料与引发剂进料可在进入混合装置之前合并。如果需要，引发剂也可直接加入反应器，与单体乳液无关。

视相容性而定，单体乳液的其他成分，其在以下更确实地定义，与上述进料之一一起或分别地以纯形式，作为在水中或在适当溶剂中的溶液加入。

在本发明方法作为半分批方法进行时，一部分水相，如果需要，及单体乳液之一或多种单体和/或其他成份优选先置于反应器中。

各成份加入混合装置中的进料可由熟知方法进行。包括，例如，所有成份直接加入或形成适当预混合物。

在共聚物制备的本发明方法的适当具体实施方案中，例如，作为第一进料的一或多种水溶性单体、乳化剂、如果需要，及其他添加物的混合物，可与作为第二进料的引发剂的水溶液组合，例如，在共用管线部份中。例如，至少一种纯形式（油相）的水不溶性单体可然后作为第三进料加入此混合物，如果需要，借助计量装置。三种进料的混合物在如下面详述的混合装置中以消耗速率连续地乳化，并直接进料至反应容器中。

在本发明方法中，一个或多个混合器可在水性单体乳液的连续制

备中作为混合装置，而且其可为相同或不同设计的混合器，其以任何所需的序列、配置与组合使用，例如，所有混合器串列配置、平行与串列配置相组合或所有混合器都平行配置。如果使用多数混合器，串列配置优选。本发明中，可以使用混合槽或混合反应器和/或在线混合器作为混合器。

适当混合器特别为动态混合器，其混合元件含可动部份，与静态混合器，即，内部无移动部分的混合元件，其特别依照在线原理操作。例如，混合器选自搅拌锅，转子-定子系统，优选为胶体研磨机或齿轮分散器，超声波均化器，高压均化器，连续管式混合器，喷射分散器，剪切间隙混合器，热交换器与弯管连续反应器，它们具有本质上圆形或椭圆形横切面。

适当混合器叙述于，例如，A.Echte 的工业聚合物化学手册 (Handbuch der technischen Polymerchemie), VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 第 104 页以下 (1993)。其包括例如搅拌锅。合适的搅拌器包括推进搅拌器、叶轮搅拌器、碟式搅拌器、浆式搅拌器、锚式搅拌器、斜叶搅拌器、十字梁式搅拌器、螺旋搅拌器、蜗轮搅拌器等。

适当的动态在线混合器为，例如，叙述于食品工艺和加工技术杂志 (ZFL - Zeitschrift für Lebensmitteltechnologie und -Verfahrenstechnik) 33(3) (1982), 139 以下的 Kratz 热交换器，依照转子-定子原理操作的粉碎机，例如，齿轮分散器、胶体研磨机、刚玉碟式研磨机及高压与超声波均化器。

其他适合的动态在线 (inline) 混合器为连续管式混合器。

适当的静态在线混合器为，例如，叙述于 ZFL - Zeitschrift für Lebensmitteltechnologie und -Verfahrenstechnik 33(3) (1982), 193 以下，例如，Ross - ISG 混合器，其中流体流通过有孔挡板，将其分成部分流，然后横向地置换及以不同的次序再度组合，或包含多数固定的相同类型的混合元件的静态混合器，其在管或导管中前后安装，并且各相错 90° (例如，Kenics、Sulzer SMV 与 Sulzer SMX 混合器)。

其他适合的静态在线混合器为剪切间隙混合器，如叙述于 EP - B - 101 007 专利的喷射分散器。

其他适合的混合器为在线乳化用的装置，如薄膜、喷射混合器与具

有本质上圆形或椭圆形横切面的曲管装置。

优选地使用的混合装置包含至少一种在线混合器，其有利地直接安装于反应容器的前面。特别地，使用的混合装置为一个或多个在线混合器与上述的弯曲管装置的组合，该装置同时作为反应器。

特别优选地，混合装置包含一个动态混合器和/或一个静态混合器。如果使用两个混合器，其串连连接。优选使用的动态混合器为连续管式混合器或齿轮分散器，例如，得自 Kinematica 的 Megatron 型。

有利地使用的混合装置为具有多个连续弯曲部分的管形装置，其具有交互弯曲方向。此装置叙述于德国专利申请案 DE 196 34 450，其在此全部并入作为参考。

具有本质上圆形或椭圆形横切面的装置具有多个弯曲部分，其优选为直接连续并且具有交互弯曲方向，弯曲方向最晚在由弯曲部分开始到管横切面面积的重心部分时的距离为管直径的 200 倍时反转，而且弯曲部分可以包括多达三圈的围绕弯曲轴的盘绕，弯曲部分以每一弯曲部分的管横切面面积的重心成半圆形的方式形成。

在椭圆形横切面的装置的情形，管径表示最大与最小轴的平均值。这种情况下，半主轴对半次要轴的比例通常为 5:1 至 1:1。

具有交互弯曲方向的曲线在此表示一系列的弯曲管段，在各情形中(曲线的两个连续反转间的部分)下一管段引向另一方向，优选为与前一个相反的方向，即，随各弯曲管段而发生弯曲方向的改变，优选为相反。此装置设计产生具有空间特别有利的配置的卷绕，即，紧密，其特别适合工业实际。

弯曲管段的弯曲半径优选为管横切面面积直径的 0.5 至 100，优选为 1 至 80，2 至 50 或 2 至 20 倍。

装置的尺寸通常为使得长度对直径的比例为 100:1 至 1,000,000:1，优选为 1000:1 至 100,000:1 或 50,000:1。

在优选具体实施方案，由进流的方向看，装置为围绕至少两个轴的下降单层卷绕的形式。轴可彼此有角度但是优选为本质上平行。卷绕为非自支撑的情况时，这些轴优选以管或棒实现，其可为圆形或角形。

“围绕至少两个轴卷绕”在此仅用于描述。不需要轴在应用中实现，例

如，以管或棒的形式。

如果围绕优选为平面配置的多个轴卷绕，则生成带状或壁状结构。

上述的卷绕组成空间特别有利的配置，并使本发明装置有紧密设计。其易于动输，其证明特别是对于维护作业有利。彼此重叠配置的卷绕数并无任何限制，并且视特定要求而定。

适于此本发明方法的水性单体乳液包含

- a) 至少一种烯属不饱和单体，
- b) 如果需要，至少一种适于引发水性乳液聚合作用的引发剂，
- c) 一种或多种表面活性剂，及
- d) 如果需要，其他的添加物。

成份 a)

适于本发明方法的单体为烯属不饱和 $C_3 - C_6$ -单-或二羧酸与 $C_1 - C_{20}$ -烷醇或 $C_1 - C_{20}$ -二醇的单酯或二酯、优选为丙烯酸烷酯与甲基丙烯酸烷酯、 $-C_1 - C_{20}$ -单羧酸的乙烯酯、乙烯基芳族化合物、烯属不饱和腈、乙烯基卤化物、乙烯基 $-C_1 - C_{20}$ -烷醚、 $C_2 - C_8$ -单-和二烯烃、单烯属不饱和 $C_3 - C_6$ -单-或二羧酸、其盐或其酰胺和 N-单-或 N,N-二- $C_1 - C_{20}$ -烷基酰胺或羟基烷基酰胺、N-乙烯基内酰胺、烯属不饱和烷基磺酸或芳基磺酸和/或其盐、和同一类型和/或不同类型的不同单体的混合物。

适合单体的实例为丙烯酸或甲基丙烯酸 $C_1 - C_{12}$ 烷酯，具体为丙烯酸或甲基丙烯酸与甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、2-乙基己醇、辛醇、癸醇、十二醇或硬脂醇的酯、甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、氯乙烯、偏氯乙烯、乙烯基乙基醚、乙烯、丙烯、丁二烯、异戊二烯、N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基磺酸与其碱金属盐、丙烯酰胺基丙烷磺酸与其碱金属盐、磺酸化苯乙烯与其碱金属盐、丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、衣康酸等。

其他单体 a) 的实例，其通常以少量存在，包含上述烯属不饱和羧酸的 N-烷基-和 N-羟基烷基酰胺、二羟基醇与上述烯属不饱和单羧

酸的二酯、烯属不饱和羧酸的乙烯酯或烯丙酯、N,N' - 二乙烯基 - 或 N,N' - 二烯丙基脲衍生物或二乙烯基芳族化合物。

本发明方法的特别适合的单体组合为, 例如, 丙烯酸正丁酯与乙酸乙烯酯; 丙烯酸正丁酯与苯乙烯; 丙烯酸正丁酯与丙烯酸乙基己酯; 丁二烯与苯乙烯; 丁二烯与丙烯腈和/或甲基丙烯腈; 丁二烯及异戊二烯与丙烯腈和/或甲基丙烯腈; 丁二烯与丙烯酸酯; 丁二烯与甲基丙烯酸酯。所述的所有单体组合更可含少量的其他单体, 优选为丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺。

成份 b)

适合的自由基聚合作用引发剂均为可引发自由基水性乳液聚合作用的引发剂。其可为过氧化物, 例如, 碱金属过氧二硫酸盐, 及偶氮化合物。也可使用由至少一种有机还原剂与至少一种过氧化物和/或氢过氧化物组合的系统, 例如, 叔丁基氢过氧化物与羟基甲烷亚磺酸的钠盐或氢过氧化物与抗坏血酸。也可使用含少量金属化合物的组合系统, 其溶于聚合作用介质而且其金属成份可以多价态发生, 例如, 抗坏血酸/~~硫酸亚铁~~(II)/氢过氧化物, 在此羟基甲烷亚磺酸的钠盐、亚硫酸钠、~~亚硫酸氢钠~~或二亚硫酸钠也经常取代抗坏血酸而使用, 及以叔丁基氢过氧化物或碱金属过氧二硫酸盐和/或过氧二硫酸铵取代氢过氧化物。优选引发剂为过氧硫酸或过氧二硫酸的铵或碱金属盐, 特别是过氧二硫酸钠或钾。基于被聚合单体的总量, 所使用自由基引发剂系统的量优选为 0.1 至 2 重量%。

成份 c)

乳液聚合在适当乳化剂与保护胶体的存在下进行。这些物质通常基于被聚合的单体的用量为达 10, 优选为 0.5 至 5, 特别是 0.5 至 3 重量%。

适合的保护胶体为, 例如, 聚乙烯醇、纤维素衍生物或以乙烯基吡咯烷酮为基的共聚物。适合的乳化剂特别为阴离子性与非离子性乳化剂, 如乙氧化单、二与三烷基酚, 长链烷醇的乙氧化物, 烷基硫酸酯、乙氧化烷醇与乙氧化烷基酚的硫酸半酯、及烷基磺酸和烷基芳基

磺酸的碱金属盐与铵盐。保护胶体与乳化剂的详细说明出现于 Houben - Weyl, 有机化学方法 (Methoden der Organischen Chemie), 第 XIV/1 卷, 大分子物质 (Makromolekulare Stoffe), Georg - Thieme - Verlag, Stuttgart, 1961, 第 192 - 208 与 411 - 420 页。

可使用的非离子性乳化剂为芳脂族或脂族非离子性乳化剂, 例如, 乙氧化单 -、二 - 与三烷基酚 (乙氧化程度: 3 至 50, 烷基: $C_4 - C_{10}$)、长链烷醇的乙氧化物 (乙氧化程度: 3 至 50, 烷基: $C_8 - C_{36}$)、及聚氧化乙烯/聚氧化丙烯嵌段共聚物。长链烷醇的乙氧化物 (烷基: $C_{10} - C_{22}$, 平均乙氧化程度 10 至 50) 优选, 而且其中具有线形 $C_{12} - C_{18}$ - 烷基与 10 至 50 的平均乙氧化程度者及乙氧化单烷基酚特别优选。

适合的阴离子性乳化剂为, 例如, 烷基硫酸酯 (烷基: $C_8 - C_{12}$)、乙氧化烷醇 (乙氧化程度: 2 至 50, 烷基: $C_{12} - C_{18}$) 与乙氧化烷基酚 (乙氧化程度: 3 至 50, 烷基: $C_4 - C_9$) 的硫酸半酯、烷基磺酸 (烷基: $C_{12} - C_{18}$) 及烷基芳基磺酸 (烷基: $C_9 - C_{18}$) 的碱金属与铵盐。其他适合的乳化剂叙述于 Houben - Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 第 XIV/1 卷, Makromolekulare Stoffe, Georg - Thieme - Verlag, Stuttgart, 1961, 第 192 - 208 页。其他适合的阴离子性乳化剂为双 (苯基磺酸) 醚或其碱金属或铵盐, 其在一个芳环或两个芳环上带有一个 $C_4 - C_{24}$ - 烷基。这些化合物通常由 US - A 4, 269, 749 专利得知, 而且为商业可得的, 例如, 如 Dowfax®2A1 (道氏化学公司的商标)。

适合的阳离子性乳化剂优选为季铵卤化物, 例如, 三甲基十六基铵氯化物、甲基三辛基铵氯化物与苄基三乙基铵氯化物, 及 $N - C_6 - C_{20}$ - 烷基吡啶、 $N - C_6 - C_{20}$ - 烷基吗啉或 $N - C_6 - C_{20}$ - 烷基咪唑的季化合物, 例如, N - 月桂基吡啶鎓氯化物。

成份 d)

分子量可借由使用常用调节剂而调整, 例如, 氢硫基化合物, 如氢硫乙醇、氢硫丙醇、氢硫丁醇、氢硫乙酸、氢硫丙酸、氢硫三甲氧基硅烷、丁基硫醇与叔 - 十二烷基硫醇。有机卤化合物, 如四氯化碳或溴三氯甲烷, 也为适合的。其他适合的添加物为, 例如, pH 调整剂、

抗氧化剂、脱臭剂、杀生物剂、交联剂、染料、颜料等。

依照本发明制备的乳液在适合此目的的反应器中聚合。此反应器包括，例如搅拌反应器、串接锅与未搅拌反应器，如管式反应器。连续制备单体乳液的乳液聚合作用然后可以半分批或连续方法进行。

在优选具体实施方案中，上述的管形装置不仅作为连续制备水性单体乳液用的混合装置，也同时作为聚合物分散液制备用的反应器。单体乳液的成份可在共同点或在沿反应器的不同点进料。例如，在共聚物的制备时，共聚单体可与主单体或其他成份一起在弯曲反应器开始或在沿弯曲反应器的不同点进料。乳液的制备可在第一部分进行，及聚合作用继而在相邻部分进行。聚合物分散液制备的全部方法可因此有利地连续进行。

在进一步优选具体实施方案中，水性单体乳液的制备在上述在线混合器之一中进行，聚合作用继而在相邻管形装置进行，如 DE-196 34 450 专利所述，因此全部方法可有利地连续进行。

使用管形装置的聚合作用可按上述两种方法之一进行，有或无引发剂的加入。如果使用引发剂，其可在管式反应器开始时加入，或在使用额外的在线混合器时，在后者的前，或在足以制造单体乳液的管段之后加入，例如，10 至 50 米。如果未使用引发剂，聚合作用也可热引发，例如，借由在足以制造单体乳液的管段之后增加反应器温度。

如果并未连续地进行聚合作用，例如，在上述管式反应器之一，而是为半分批方法，则可先加入一些连续相，即，反应器按比例地充填水，如果需要，及表面活性剂和/或单体。

聚合作用也可使用种籽乳胶进行，其在半分批步骤的情形时，可在反应开始时于反应器容器中制备，或可在进入混合装置前作为成份加入单体乳液的其他成份。在使用管式反应器时，一种籽乳胶可分别或在反应器的第一部分制备。在后者的情形，被聚合的单体然后在种籽形成后进料。

本发明方法特别适合具有高固体含量的聚合物分散液的制备。其

优选为 25 至 75，特别优选为至少 50，特别是至少 60 重量%。其中可避免现有技术已知的缺点，特别是由于分别制备(预乳化)单体乳液的部分或完全分离引起的缺点。

借助以下的非限制性实例描述本发明。

实例

为了证明以消耗速率连续乳液制备的聚合作用比较纯单体的进料或比较在锅中分别制备的乳液进料的优点，各由以下 3 种计量法制备以下四种分散液：

计量法 1(比较性)

分别预混的进料 1A 与 1B 经共同进料线路 - 但是无预先乳化 - 计量至搅拌锅(聚合锅)中。

计量法 2(比较性)

进料 1A 与 1B 在锅中乳化并且在此计量至搅拌锅中。进料 2 经分别进料线路计量至搅拌锅中。

计量法 3(依照本发明)

进料 1A 与 2 在一管路部分中汇合。进料 1A 与 2 的这种混合物然后计量至进料 1B 中。进料 1A、1B 与 2 的混合物然后借助安装于进料线路中搅拌锅正前的在线混合元件(a或b)进行乳化，而且该混合物然后送入搅拌锅中。

使用的在线混合元件为：

a)SMX-S 型，DN3.2 的静态混合器，其包括 10 个混合元件，得自 Sulzer Chemtech，

b)Megatron MT 5000 齿轮分散器，得自 Kinematica。

分散液 1:

13 公斤的水起初置于搅拌锅中并且加热至 90℃。然后，加入 5% 的进料 1 与 9%的进料 2 并且进行预聚合 5 分钟。其余量的进料 1A 与 B 及进料 2 然后计量同时在 3 小时的时间维持聚合作用温度，其各按上述的计量方法之一。然后，后聚合作用进行 1 小时以完成转化。

进料 1:

A: 24.94 公斤的水

4.33 公斤的乳化剂 I

1.25 公斤的丙烯酸

1.50 公斤的 50 重量%的丙烯酰胺水溶液

B: 25.00 公斤的丙烯酸正丁酯

23.00 公斤的乙酸乙烯酯

进料 2:

以下的溶液:

0.375 公斤的过氧二硫酸钠

4.98 公斤的水

固体含量: 52.0%

分散液 2:

15 公斤的水起初置于搅拌锅中并且加热至 85℃。然后, 加入 6%的进料 1 与 10%的进料 2 并且进行预聚合 10 分钟。其余量的进料 1A 与 B 及进料 2 然后计量同时在 3.5 小时的时间维持聚合作用温度, 其各按上述的计量方法之一。然后, 后聚合作用进行 1 小时以完成转化。

进料 1:

A: 19.01 公斤的水

2.00 公斤的乳化剂 II

B: 30.00 公斤的丙烯酸正丁酯

20.00 公斤的苯乙烯

进料 2:

以下的溶液:

0.30 公斤的过氧二硫酸钠

4.70 公斤的水

固体含量: 55.6%

分散液 3:

4.33 公斤的水起初置于搅拌锅中并且加热至 85℃。然后, 加入 5%的进料 1 与 8%的进料 2 并且进行预聚合 10 分钟。其余量的进料 1A 与

B 及进料 2 然后计量同时在 3.5 小时的时间维持聚合作用温度，其各按上述的计量方法之一。然后，后聚合作用进行 1 小时以完成转化。

进料 1:

A: 10.25 公斤的水

1.33 公斤的乳化剂 II

1.50 公斤的乳化剂 III

1.00 公斤的丙烯酸

1.40 公斤的 25 重量%的氢氧化钠水溶液

B: 15.00 公斤的丙烯酸乙基己酯

34.00 公斤的丙烯酸正丁酯

进料 2:

以下的溶液:

0.35 公斤的过氧二硫酸钠

5.48 公斤的水

固体含量: 68.6%

分散液 4:

16.7 公斤的水与 0.3 公斤的衣康酸的混合物起初置于抗压搅拌锅中并且加热至 85℃。然后，加入 4.8%的进料 1 与 9%的进料 2 并且进行预聚合 10 分钟。其余量的进料 1A 与 B 及进料 2 然后计量同时在 4.5 小时的时间维持聚合作用温度，其各按上述的计量方法之一。然后，后聚合作用进行 1.5 小时以完成转化。

进料 1:

A: 19.21 公斤的水

3.00 公斤的乳化剂 II

0.69 公斤的丙烯酸

0.40 公斤的 25 重量%的氢氧化钠水溶液

B: 31.00 公斤的丙烯酸

18.00 公斤的丁二烯

0.44 公斤的叔十二烷基硫醇

进料 2:

以下的溶液:

0.35 公斤的过氧二硫酸钠

5.50 公斤的水

固体含量: 53.7%

在此使用以下的乳化剂:

乳化剂 I: 乙氧化异壬基酚的硫酸半酯的 30 重量%水溶液, 乙氧化程度: 25

乳化剂 II: 月桂基硫酸钠的 15 重量%水溶液

乳化剂 III: 乙氧化异辛基酚的 20 重量%水溶液, 乙氧化程度: 25

分散液制备后对

- 凝聚物 $>50\mu\text{m}$ 的含量
- 聚合锅的污染
- 进料结束后内锅温度的增加

按以下的方法检测:

凝聚物

1 公斤的对应分散液经一片已知重量并且具有 $50\mu\text{m}$ 筛度的尼龙网过滤。收集的凝聚物以蒸馏水完全清洗及在室温与尼龙网一起干燥。再称重以测定收集的凝聚物重量。凝聚物量以百分比(基于分散液的质量)表示。

聚合锅的污染

分散液已自搅拌锅排出后, 用水完全清洗, 而且依照以下标准目视评定及评估锅壁与搅拌器的污染:

- 1 非常少搅拌器和/或锅壁污染
- 2 少量的搅拌器和/或锅壁污染
- 3 中度的搅拌器和/或锅壁污染
- 4 严重的搅拌和/或锅壁污染

进料结束后的温度增加

为此目的, 进料结束后立即显示的温度与进料结束后达到的最高

温度比较。如此测定的差 ΔT 各以 $^{\circ}\text{C}$ 叙述。

实验的结果归纳于以下表1至4。

表 1: 分散液 1 的实验结果

分散液 1	计量法 1	计量法 2	计量法 3a)	计量法 3b)
凝聚物	0.14%	0.09%	<0.01%	<0.01%
进料结束后的 ΔT	8 $^{\circ}\text{C}$	4 $^{\circ}\text{C}$	--	--
锅污染	4	2	1	1

表 2: 分散液 2 的实验结果

分散液 2	计量法 1	计量法 2	计量法 3a)	计量法 3b)
凝聚物	0.2%	0.11%	0.02%	<0.01%
进料结束后的 ΔT	8 $^{\circ}\text{C}$	7 $^{\circ}\text{C}$	约 1 $^{\circ}\text{C}$	--
锅污染	3	2	1	1

表 3: 分散液 3 的实验结果

分散液 3	计量法 1	计量法 2	计量法 3a)	计量法 3b)
凝聚物	0.15%	0.1	0.02%	0.01%
进料结束后的 ΔT	10 $^{\circ}\text{C}$	7 $^{\circ}\text{C}$	2 $^{\circ}\text{C}$	--
锅污染	4	3	2	1

表 4: 分散液 4 的实验结果

分散液 4	计量法 1	计量法 2	计量法 3a)	计量法 3b)
凝聚物	0.12%	0.08%	<0.01%	<0.01%
进料结束 后的 ΔT	8℃	6℃	--	--
锅污染	3	2	1	1

如表 1 至 4 的结果所示, 在聚合物分散液的制备中借由单体乳液的连续制备与加入而降低凝聚形成, 避免进料结束后的温度增加, 及降低锅污染。本发明方法因此优于迄今已知的方法。