

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 2/22

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94102290.0

[45]授权公告日 2001 年 5 月 9 日

[11]授权公告号 CN 1065540C

[22]申请日 1994.3.11 [24]颁证日 2001.1.13
[21]申请号 94102290.0
[30]优先权
[32]1993.3.11 [33]DE [31]P4307683.1
[73]专利权人 BASF 公司
地址 联邦德国路德维希港
[72]发明人 O·艾丁 J·努伊茨纳
W·马赫特尔
[56]参考文献
EP129699 1985. 1. 2 C08F2/22
EP387855 1990. 9.19 C08F2/22
审查员 仲惟兵

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 齐曾度

权利要求书 3 页 说明书 32 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 聚合物水分散体的制备
[57]摘要

在一种制备具有 50% (体积)或以上固体体积浓度的成品聚合物水分散体的方法中,可自由基聚合的单体(卤乙烯或偏卤乙烯除外)在一种起始聚合物水分散体(该起始聚合物的颗粒直径相当小)的存在下用物料流添加法进行自由基水乳液聚合。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1.制备具有至少为 50%(体积)固体体积浓度的一种聚合物水分散体的方法,该方法包括:在分散剂和自由基聚合引发剂存在下用自由基水乳液聚合的方法使至少一种可自由基聚合的除卤乙烯或偏卤乙烯之外的单体聚合,同时将至少一种起始聚合物水分散体 I 添加到聚合容器中,其中

a)在被加入的至少一种起始聚合物水分散体中存在的起始聚合物 I 的质量,与相对于由至少一种可自由基聚合的单体的质量和以起始聚合物水分散体 I 的形式被加入的起始聚合物 I 的质量构成的总质量之比为 0.1 至 10%,

b)起始聚合物 I 以分散的起始聚合物颗粒形式存在于至少一种起始水分散体 I 中,其总质量的至少 99.6%(重量)的颗粒具有非零颗粒直径,其值为 ≥ 90 毫微米至 ≤ 500 毫微米,

c)要被加入的至少一种起始聚合物水分散体 I 的总量要在自由基水乳液聚合开始前作为起始料加入到聚合容器中,

d)在聚合的第一阶段,在最初加入的起始聚合物水分散体 I 存在下,开始时要进行自由基聚合的至少一种单体,以最初加入的起始聚合物 I 的质量为基准计,其总质量的 25 至 500%(重量)的这一部分,以常规的方式进行聚合,直至其转化率为以这一部分的量为基准计的至少 80%(摩尔),

e)在聚合第一阶段以后,其余的至少一种要进行自由基聚合的单体用进料流添加法进行聚合,其条件是须从进料流添加法开始时,将该至少一种可自由基聚合的单体加入到聚合容器中,其方式是,在添加过程中任何时候,已经加入到聚合容器中的全部单体的聚合转化率至少为 80%(摩尔),和

f)从开始进行自由基水乳液聚合起的任何时候，存在于聚合容器中的分散剂量，为按已经加入到聚合容器中的起始聚合物 I 和要进行聚合的单体总质量计的 0.5 至 5%(重量)。

2.一种具有至少 50%(体积)固体体积浓度的成品聚合物水分散体，它可以通过如下方法得到：在分散剂和自由基聚合引发剂存在下用自由基水乳液聚合的方法使至少一种可自由基聚合的除乙烯或偏卤乙烯之外的单体，在聚合容器中进行聚合，同时将至少一种起始聚合物水分散体 I 添加到聚合容器中，其条件是：

a)在被加入的至少一种起始聚合物水分散体中存在的起始聚合物 I 的质量，与相对于由至少一种可自由基聚合的单体的质量和以起始聚合物水分散体 I 的形式被加入的起始聚合物 I 的质量构成的总质量之比为 0.1 至 10%，

b)起始聚合物 I 以分散的起始聚合物颗粒形式存在于至少一种起始水分散体 I 中，其总质量的至少 99.6%(重量)的颗粒具有非零颗粒直径，其值为 ≥ 90 毫微米至 ≤ 500 毫微米，

c)要被加入的至少一种起始聚合物水分散体 I 的总量要在自由基水乳液聚合开始前作为起始料加入到聚合容器中，

d)在聚合的第一阶段，在最初加入的起始聚合物水分散体 I 存在下，开始时要进行自由基聚合的至少一种单体，以最初加入的起始聚合物 I 的质量为基准计，其总质量的 25 至 500%(重量)的这一部分以常规的方式进行聚合，直至其转化率为以这一部分为基准计的至少 80%(摩尔)，

e)在聚合第一阶段以后，其余的至少一种要进行自由基聚合的单体用进料流添加法进行聚合，其条件是须从进料流添加法开始时，将该至少一种可自由基聚合的单体加入到聚合容器中，其方式是，在添加过程中任何时候，已经加入到聚合容器中的全部

单体的聚合转化率至少为 80%(摩尔), 和

f)从开始进行自由基乳液聚合起的任何时候, 存在于聚合容器中的分散剂量, 为按已经加入到聚合容器中的起始聚合物 I 和要进行聚合的单体总质量计的 0.5 至 5%(重量)。

3.根据权利要求 1 的方法制得的一种聚合物水分散体, 其中该聚合物水分散体的固体体积浓度 $\geq 50\%$ (体积)并且有下列聚合物颗粒直径分布之一, 以及该聚合物水分散体不含任何卤乙烯或偏卤乙烯:

a) 2-25%(重量)的聚合物 ≤ 200 毫微米

10-60%(重量)的聚合物 ≤ 400 毫微米

15-90%(重量)的聚合物 ≤ 600 毫微米

50-100%(重量)的聚合物 ≤ 800 毫微米, 或

b) 2-15%(重量)的聚合物 ≤ 200 毫微米

12-50%(重量)的聚合物 ≤ 400 毫微米

25-60%(重量)的聚合物 ≤ 600 毫微米

50-95%(重量)的聚合物 ≤ 800 毫微米

60-100%(重量)的聚合物 ≤ 1400 毫微米。

说明书

CPCH946124

聚合物水分散体的制备

本发明涉及制备固体体积浓度(固体体积=固体质量除以固体密度)至少为50%(体积)的聚合物水分散体的一种新方法,其中至少一种可自由基聚合的单体(卤乙烯或偏卤乙烯除外)与聚合容器中添加的至少一种起始聚合物水分散体I,在分散剂和自由基聚合引发剂存在下用自由基水乳液聚合的方法进行聚合。

本发明也涉及将本工艺的直接产物用作粘结料以及制备涂料和胶粘剂的原料。

聚合物溶液中的溶剂挥发后就形成聚合物膜。聚合物水分散体在含水分散介质挥发后也有相同的行为,这就是为什么聚合物水分散体作为粘接料有着很多的用途的原因,例如可用于油漆或涂敷皮革,纸张或塑料膜的组合物等。

高固含量的聚合物水分散体有着特别的优点:一方面较低比例的水分散介质在它蒸发时(例如成膜或制备聚合物粉末时)可降低能量消耗;另一方面有用的聚合物可用较少量的水相作为载体介质进行储存和运输。

但是,也存在着不足之处、即当聚合物的体积浓度增加时(US-A-4,130,523),制备聚合物水分散体时就会出现一些问题。例如,流动阻力(粘度)增大,粘度增大后不仅使除去反应热有困难,而且也

使水分散体的处理麻烦;其次,分散的聚合物颗粒由于热力学稳定性的原因也有逐渐聚集的倾向。产生的絮凝物 [a) 微絮凝物或微粒用常规的过滤方法是除不去的;b) 大絮凝物或凝胶;用常规的过滤方法可以除去],对聚合物水分散体的成膜特别有干扰,所以通常是不希望有的。

根据聚合物水分散体流动阻力的研究,在相同的固含量下,颗粒大小分布宽(多分散性)的分散聚合物颗粒要比颗粒大小分布窄(在极端情况下是单分散的)的聚合物颗粒有着较低的流动阻力。此外,粗大的聚合物水分散体在同样的固含量下要比细小的聚合物水分散体的流动阻力低。

EP-A-129,699 揭示了制备一种聚合物水分散体的方法,其中,不饱和的单体在聚合容器中按常规的自由基水乳液聚合方式进行聚合,同时添加起始聚合物水分散体,其方法是:起始聚合物水分散体的添加必需在要聚合的单体总量的40%(重量)已经共聚合之前结束;并且,在单体聚合过程中生成的乳液聚合物的平均粒度是起始聚合物水分散体的平均粒度的两倍时才开始添加。事实上,起始聚合物的水分散体加料周期最好不要太长,而是立刻全部加入。

这样得到的聚合物水分散体的缺点是,当固体体积浓度在50%(体积)以上时,其流动阻力不能完全令人满意,并且根据具体的实施例,其固体体积浓度限制在65%(体积)以下。

US-A-4,130,523 涉及一种制备聚合物水分散体的方法,其中,在聚合工艺过程中已经形成的聚合物水分散体被连续地从反应区中移走,贮存,稍后再作为一种起始聚合物分散体重新导入反应区。这种方法的缺点是它不适合于工业化装置。

US-A-3,424,706 涉及了制备至少含70-97%(重量)偏氯乙烯作共聚单元的聚合物水分散体的方法。其中,实施单体的聚合时添加一种起始聚合物的水分散体。该文献特别强调使被聚合单体和起始聚合物的水分散体相互混合,并且将这混合物加到初始的进料中成为每批聚合物料的一部分。

这种方法的缺点是单体混合物被限制于主要由偏氯乙烯组成。而且,根据具体的说明例,该法得到的聚合物水分散体不仅当固体体积浓度在50%(体积)以上时流动阻力不能令人满意,而且在令人满意的可流动态时的固体体积浓度上限也不能令人满意。

EP-A-81,083 揭示了一种制备高浓缩二元聚合物分散体的方法。其特征不在于不饱和乙烯类单体用自由基水乳聚合方法聚合时添加起始聚合物A的起始水分散体A和起始聚合物B的起始水分散体B,但须聚合物颗粒A和B的重均直径相互相差的倍数为2至15,并且所加的起始聚合物A和B的总重量,按最终所得聚合物的重量计,不小于5%(重量)和不大于80%(重量)。这种方法的缺点是需要制备两种起始聚合物水分散体。此外,此法只有当所加的起始聚合物A和B的总重量,按最终所得聚合物的重量计,至少为60%(重量)时,才能得到比较满意的聚合物水分散体。至少,EP-A-81,083的所有说明实例都证实了这个限制条件。

GB-A-2,245,274 揭示了一种制备聚合物水分散体的方法,其聚合物颗粒直径分布在很宽的范围内。该法的特征在于整个聚合进程中都保持一定的乳化剂浓度。这种方法的缺点是非常不适合在工业上重复生产固体体积浓度 $\geq 50\%$ (体积)聚合物水分散体,这就是为何仅有的说明实例的固体体积浓度事实上都在20%(体积)以下。

早先申请的DE-A-4 213,965(0.Z.0050/43182)是关于制备固体体积浓度至少为50%(体积)的聚合物水分散体的方法。其特征是至少一种自由基可聚合的单体用自由基水乳液聚合方法聚合时添加起始聚合物的水分散体,但须起始聚合物水分散体聚合物颗粒的重均颗粒直径 ≤ 50 毫微米。

早先申请的DE-A-4,213,964(0.Z.0050/43183)是关于制备一种聚合物水分散体的方法。该法的特征是可以自由基聚合的单体用自由基水乳液聚合方法聚合时添加一种起始聚合物的水分散体,但须起始聚合物水分散体聚合物粒子重均颗粒直径从10至100毫微米。

早先申请的DE-A-4 213,967(0.Z.0050/43184)是关于制备一种固体体积浓度至少为50%(体积)的聚合物水分散体的方法。该法的特征是至少一种可以自由基聚合的单体用自由基水乳液聚合方法聚合时添起始聚合物I的至少一种起始水分散体I,并且添加起始聚合物II的至少一种起始水分散体II,便须起始聚合物水分散体I的聚合物颗粒的重均颗粒直径 ≤ 50 毫微米。

早先申请的DE-A-4 213,968(0.Z.0050/43185)是关于制备一种固体体积浓度至少为50%(体积)的聚合物水分散体的方法。该法的特征是可以自由基聚合的单体用自由基水乳液聚合方法聚合时添加起始聚合物I的至少一种起始水分散体I,并且添加起始聚合物II的至少一种起始水分散体II,但须起始聚合物颗粒I总质量至少1%(重量)的颗粒具有 ≤ 50 毫微米的非零颗粒直径。

早先申请的DE-A-4 213,969(0.Z.0050/43186)是关于制备一种固体体积浓度至少为50%(体积)的聚合物水分散体的方法。该法的特征是自由基可聚合的单体用自由基水乳液聚合方法聚合时添加起

始聚合物 I 的至少一种起始水分散体 I, 但须起始水分散体 I 不仅含有直径范围从 >0 至 100 毫微米的起始聚合物颗粒而且含有直径范围从 >100 毫微米至 400 毫微米的起始聚合物颗粒, 并且各种聚合物颗粒级分的体积满足一定的关系。在所有的说明实例中起始分散体含有 (按起始聚合物 I 总重量计) 至少 0.6% (重量) 其颗粒直径基本上 ≤ 40 毫微米的起始聚合物颗粒。

本发明的目的是提出一种制备固体体积浓度 $\geq 50\%$ (体积), 低流动阻力和低絮凝物含量的聚合物水分散体可行的方法, 该方法是在聚合容器中以简单的, 工业上适用的, 可重现性好并且不限定特定单体的方式, 通过在分散剂和自由聚合引发剂存在下用自由基水乳液聚合的方法使至少一种可自由基聚合的单体 (卤乙烯或偏卤乙烯除外) 聚合, 同时将至少一种起始聚合物水分散体 I 添加到聚合容器中。

我们已经发现, 用制备固体体积浓度至少 50% (体积) 的成品聚合物分散体的方法可以达到这个目的。该方法是在分散剂和自由基聚合引发剂存在下用自由基水乳液聚合的方法使至少一种可自由基聚合的单体 (卤乙烯或偏卤乙烯除外) 在聚合容器中聚合, 同时将至少一种起始聚合物水分散体 I 添加到聚合容器中, 其中

a) 在加入的至少一种起始聚合物水分散体存在的起始聚合物 I 的质量相对于由至少一种可自由基聚合的单体的质量和以起始聚合物水分散体 I 形式加入的起始聚合物 I 的质量构成的总质量之比为 0.1 至 10%, 较好为 0.5 至 5%,

b) 起始聚合物 I 以分散的起始聚合物颗粒形式存在于至少一种起始水分散体 I 中, 其总质量的至少 99.6% (重量) 的颗粒具有非零颗

粒直径,其值为 ≥ 90 毫微米至 ≤ 500 毫微米,较好从 ≥ 110 毫微米至 500 毫微米,

c) 要加入的至少一种起始聚合物水分散体 I 的总量要在自由基水乳液聚合开始前作为起始料加入到聚合容器中,

d) 在聚合的第一阶段,在起始聚合物水分散体 I 起始料的存在下,最初至少一种要进行自由基聚合的单体总质量与起始聚合物 I 的起始料质量相比为从 25 至 500% (重量),较好从 50 至 300% (重量) 的部分量单体按常规方式进行聚合直至转化率至少为 80% (摩尔),较好至少为 90% (摩尔), (按该部分量计),

e) 在聚合第一阶段以后,其余的至少一种要进行自由基聚合的单体用进料流添加法进行聚合,但须从进料流添加法开始时,将该至少一种可自由基聚合的单体加入到聚合容器中,其方式是,在添加过程中任何时候,以前已经加入到聚合容器中的全部单体的聚合转化率至少为 80% (摩尔),和

f) 从开始进行自由基水乳液聚合起的任何时候,存在于聚合容器中的分散剂量为 0.5 至 5% (重量),最好从 0.5 至 3% (重量), (按已经加入到聚合容器中的起始聚合物 I 和要进行聚合的单体总质量计)。

显然,本发明的方法并不限于主要由或只由卤乙烯和 / 或偏氯乙烯组成的单体混合物的自由基水乳液聚合,尽管众所周知在非卤乙烯和 / 或偏卤乙烯单体的情况下,分散相的形成是一个相当复杂的现象。

因此,适用于本发明方法的可自由基聚合的单体可特别包括:单乙烯基不饱和单体如烯烃,例如乙烯,芳香族乙烯单体如苯乙烯, α -甲基苯乙烯,邻-氯苯乙烯或乙烯基甲苯,乙烯醇和含有 1 至 18 个碳

原子单羧酸形成的酯,例如乙酸乙烯酯,丙酸乙烯酯,正丁酸乙烯酯,月桂酸乙烯酯和硬脂酸乙烯酯, α , β -单乙烯基不饱和的,最好是3至6个碳原子的一元和二元羧酸,例如丙烯酸,甲基丙烯酸,马来酸,富马酸和衣康酸与一般是1至12个,较好是1至8个,尤其是1至4个碳原子的烷醇形成的酯,尤其例如丙烯酸和甲基丙烯酸的甲酯,乙酯,正-丁酯,异丁酯和2-乙基己酯,马来酸二甲酯或马来酸正丁酯, α , β -单乙烯基不饱和羧酸的腈类如丙烯腈,还有 C_{4-8} 共轭二烯烃,如1,3-丁二烯和异戊二烯。

上述单体通常为主要单体,其用量占要进行自由基水乳液聚合的单体总量的50%(重量)以上。通常可自聚成能提高水溶性的均聚物的单体也可包含在聚合物中只作为改性单体,其用量占要聚合单体总量的50%(重量)以下,一般可达20%(重量),最好为0.1至10%(重量)。

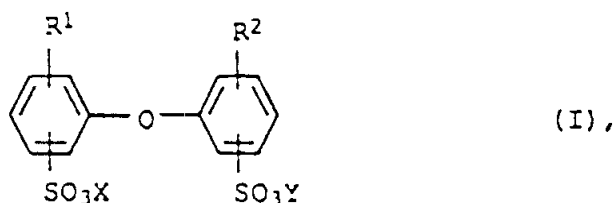
这类单体的实例有 α , β -单乙烯基不饱和的3至6个碳原子的一元和二元羧酸及其酰胺,例如丙烯酸,甲基丙烯酸,马来酸,富马酸,衣康酸,丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺,还有乙烯基磺酸及其水溶性盐类,还有N-乙烯基吡咯烷酮。通常可以提高由最终的聚合物水分散体形成的膜的内部强度的单体通常也少量地包括在聚合物中,其用量通常为要聚合单体总量的0.5至10%(重量)。这类单体一般含有环氧基,羟基,N-羟甲基,羰基或至少二个非共轭的乙烯不饱和双键。其实例有 α , β -单乙烯基不饱和的3至10个碳原子羧酸的N-羟烷基酰胺,及其与1至4个碳原子醇类所形成的酯(其中最好的是N-羟甲基丙烯酰胺和N-羟甲基甲基丙烯酰胺),二乙烯基单体,二偏乙烯类单体以及二链烯类单体。这些单体中特别适合的实例是二元醇与 α , β -

单乙烯基不饱和的一元羧酸(而基中最好为丙烯酸和甲基丙烯酸)所形成的二酯。具有二个非共轭乙烯基不饱和双键单体的实例有二丙烯酸和二甲基丙烯酸的亚烷基二醇酯如二丙烯酸乙二醇酯,二丙烯酸1,3丁二醇酯,二丙烯酸1,4-丁二醇酯,二丙烯酸丙二醇酯,二乙烯基苯,甲基丙烯酸乙烯酯,丙烯酸乙烯酯,甲基丙烯酸烯丙基酯,丙烯酸烯丙基酯,马来酸二烯丙基酯,富马酸二烯丙基酯,亚甲基二丙烯酸酰胺,丙烯酸环戊二烯酯和氰尿酸三烯丙基酯。在这个特别重要的方面还有甲基丙烯酸和丙烯酸的C₁-C₈的羟烷基酯如丙烯酸和甲基丙烯酸的正-羟乙酯,正羟丙酯或正-羟丁酯,以及二丙酮丙烯酰胺和丙烯酸或甲基丙烯酸的乙酰乙酸乙酯。聚合物中也可含有少量(一般占要聚合单体总量的0.01至2%(重量))作为分子量调节剂的具有不饱和双键的单体,如叔十二烷基硫醇和3-硫醇基丙基三甲氧基硅烷。这些物质最好在聚合区加入与要聚合的单体混合。

适用的分散剂不仅包括通常用于进行自由基水乳液聚合的保护胶体而且也包括乳化剂。适用的保护胶体有聚乙烯醇,纤维素衍生物和含乙烯基吡咯烷酮的共聚物。其它适用的保护胶体详见Houben-Weyl的Methoden der organischen Chemie, XIV/1卷, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, 411至420页。当然也可以应用乳化剂和/或保护胶体的混合物。最好,仅用分散剂作乳化剂,其相对分子量一般低于1000,和保护胶体完全不同。乳化剂在性质上可以是阴离子的,阳离子的或非离子的。当然,如用的是表面活性物质的混合物,则各组分之间必须相容,如果有疑问,事先可以做一些初步试验来证实。通常阴离子乳化剂之间或阴离子与非离子乳化剂之间是相容的。阳离子乳化剂也是这样,

但阴离子和阳离子乳化剂之间通常是不相容的。常用的乳化剂的实例有乙氧基化的一、二和三烷基酚(乙氧度:3-50, 烷基:C₄-C₉), 乙氧基化脂肪醇(乙氧度:3-50, 烷基:C₈-C₃₆), 以及烷基硫酸(烷基:C₈-C₁₂)和乙氧基化链烷醇(乙氧度:0-30, 烷基C₁₀-C₁₈)硫酸单酯的碱金属盐和铵盐, 以及烷基磺酸(烷基:C₁₂-C₁₈)和烷芳基磺酸(烷基:C₉-C₁₈)的乙氧基化烷基酚(乙氧度:3-50, 烷基C₄-C₁₅)。其它适用的乳化剂可参见Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, XIV/1 卷, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, 192-208页。

特别合适的表面活性物质是通式I所示的化合物:



其中R¹和R²可为氢或C₄-C₂₄烷基但不能两者同时为氢, X和Y可为碱金属或铵离子。在式I中, R¹和R²最好各自为线型或支化的含6至18个碳原子的烷基或者氢, 特别是6, 12和16个碳原子的烷基, 但是R¹和R²不能两者均为氢。X和Y最好各自为钠、钾或铵离子, 其中以钠为最好。在最好的化合物I中, X和Y均是钠, R¹是12个碳原子的支化烷基并且R²是氢或R¹。通常所用的是含50至90%(重量)单烷基产物的工业级混合物, 例如Dowfax 2A1(DOW化学公司的商品名)。化合物I一般是已知的(例如从US-A 4,269,749)市售产品。在本发明中有利的是, 最终的聚合物水分散体含有占最终聚合物量的1-3%

(重量)的表面活性物质。

所有能引发自由基水乳液聚合的引发剂均适用于作本发明的自由基聚合引发剂。这不仅包括过氧化物如过硫酸的碱金属盐,也包括偶氮化合物。比较好地是使用由至少一种有机还原剂和至少一种过氧化物和/或氢过氧化物,例如叔-丁基过氧化氢和羟甲基亚磺酸的钠盐或过氧化氢和抗坏血酸所组成的复合体系,最好的复合体系另外还含有少量的可溶于聚合介质的金属化合物(其金属成分可以多价态存在),例如抗坏血酸/硫酸亚铁(II)/过氧化氢,虽然通常也用羟甲基亚磺酸的钠盐,亚硫酸钠,亚硫酸氢钠或偏亚硫酸氢钠代替抗坏血酸,并且用叔丁基过氧化氢或过硫酸的碱金属氢盐和/或过硫酸铵代替过氧化氢。通常也用钒盐或复合的水溶性Fe/V盐代替水溶性的铁(II)盐。所用的自由基引发剂体系的量较好为要聚合单体总量的0.1至2%(重量)。

在本发明的自由基水乳液聚合过程中将自由基引发剂体系加到聚合容器中的方式对成功地实施本发明不是重要的。引发剂体系不仅可以全部作为起始料的一部分加到聚合容器中也可在自由基水乳液聚合的过程中以其被消耗的速率连续或分批地加入。具体情况的选择一般不仅取决于引发剂体系的化学性质也取决于聚合温度。

聚合压力和聚合温度也不太重要。通常所用的温度在室温和100°C之间,取好在50至95°C范围之内。高压或真空都可应用,所以聚合温度也可超过100°C,事实上可高达130°C。挥发性单体如乙烯,丁二烯或氯乙烯最好在超大气压下进行。在本发明的自由基水乳液聚合期间也可加入例如氢氧化铵或碱金属的氢氧化物以控制聚合介质的pH值。

上述作为适用本发明自由基水乳液聚合的实例提及的可自由基聚合的单体不仅适于用作本发明要聚合的单体混合物的组分,而且也和本发明的自由基水乳液聚合所推荐的聚合引发剂,分子量调节剂和pH调节剂一样,适于用作起始聚合物I的组分和含有这些成分的起始聚合物分散体的组分,虽然制备起始聚合物水分散体I的单体,调节剂和引发剂成分和本发明的方法不仅可以一致也可以不同。这一点作必要变动当然也适用于制备起始聚合物水分散体I的表面活性物质。

起始聚合物水分散体I的制备方法本身是已知的,例如指导性的文献可以参见Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, E20卷, Part I, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, 248至268页。一开始,制备细的起始聚合物分散体I'(其重均颗粒直径 $>0, \leq 80$ 毫微米)是有利的。这种起始聚合物水分散体I'可以用很简单的方法得到,例如在低温下将水相,单体,自由基引发剂(通常为要聚合的起始单体量的0.1至5%(重量)和分散剂(通常为要聚合的起始单体量的10至50%(重量))混合在一起,并将混合物加热到聚合温度进行聚合(增加分散剂的用量通常重均颗粒直径将减小)。在另一个方案中,起始料包括了基本上所有的组分,但聚合引发剂是在起始料被加热到反应温度并保持在此温度下连续地加入的。至于聚合的温度和压力可参见有关本发明方法的叙述。

从这样得到的比较细的起始聚合物水分散体I'中,通常从20至40%(重量)含量,可以得到粗的起始聚合物水分散体I,例如将细的起始聚合物水分散体I'作为起始料加到聚合容器中,加热到聚合温

度,当聚合温度恒定时以单体消耗的速率在聚合容器中加入另外的单体(通常在水介质中预乳化)以及聚合引发剂。作为单体水乳液一部分加入的乳化剂的量按下列标准确定,即得到比较粗的起始聚合物水分散体I中分散剂的总量为生成的粗起始聚合物I重量的0.5至5%,最好为0.5至3%(重量)。经常,聚合介质预热到聚合温度,然后立即加入一整分增粗的单体乳液以及聚合引发剂,在其余的单体乳液和聚合引发剂加入之前开始聚合。颗粒增大的形成主要由最初加入的细起始聚合物I'颗粒和所加单体的比例来确定。当然,从制备比较细的起始聚合物水分散体I'的过程到颗粒增大的过程可以是一种平滑的过渡。这里关于起始聚合物水分散体I'和I的聚合物颗粒直径的说明总是和用分析超速离心机测定方法有关(W. Machtle, Makromolekulare Chemie 185(1984),1025-1039)。成品聚合物水分散体的聚合物粒度分布的测定是在分析超速离心机上用偶合PSD技术进行的(参见W. Machtle, Angewandte Makromolekulare Chemie 162(1988),35-42(No.2735))。

使用由不同的,基本上是单分散的起始聚合物水分散体I_n(其颗粒直径分布函数基本上不重叠)的混合物组成的起始聚合物水分散体I也是非常有利的。通常它的单分散性可如此表示:当d_x定义为一种直径,在此直径以下的颗粒占存在于相应的起始水分散体I_n中所有起始聚合物颗粒的x%(重量),则(d₉₀-d₁₀)/d₅₀的值为0.1至0.6。

此外,可按如下方式进行混合,即体积V_{1,i}和体积V_{1,j}之间的关系满足方程1

$$V_{I,i} = V_{I,j} \cdot k \left(\frac{\bar{d}_{w, i1}}{\bar{d}_{w, i2}} \right)^2 \quad (1),$$

$V_{I,i}$ 是由第*i*种起始聚合物水分散体 I_i 中存在的第*i*种起始聚合物 I_i 的质量除以第*i*种起始聚合物的质量密度得到的, $V_{I,j}$ 也可用相同的方法求出, K 为1/1.5至1.5, 最好为0.9至1.1, $\bar{d}_{w, i1}$ 为重均颗粒直径。从应用的观点来看, 较好是2至10种, 最好是2至5种起始聚合物分散体 I_n 相互混合。起始聚合物水分散体 I 的固含量通常从30至60%(重量)。

当然, 起始聚合物水分散体 I 也可可是多分散性的。起始聚合物水分散体 I 例如可用下法得到: 在增粗起始聚合物水分散体 I' 时, 添加单体的同时再添加起始聚合物水分散体 I' (参见早先的申请DE-A-4, 213, 965(0.7. 0050/43182))。

在聚合容器中出现起始聚合物分散体 I 以后就进行第一阶段聚合。聚合所需的单体可用常规的方法同时一次和/或连续地加到聚合容器中。

如果需要最终的聚合物分散体具有很高的固体体积浓度, 最好在第二阶段聚合时单独将单体加入到聚合容器中。在其它情况下, 要进行自由基聚合的单体最好在水相中预乳化后加入, 在这种情况下, 为此所用的乳化剂量最好为被乳化单体量的0.5至3%(重量)。通常加入单体时伴随着维持聚合所需要的聚合引发剂的加入, 一股是将其以水溶液形式并且连续地加到聚合容器中。事实上, 引发剂加入的间隔最好要比单体的加入间隔略微延长些。这样就能在一个

相同的聚合容器中使起始聚合物水分散体I的制备到随后的聚合阶段有一个平稳的过渡。在进料流加料工艺的过程中聚合容器当然要补加附加的分散剂,例如以空间分开的料流加入或作为单体乳液的一部分加入。

当然,在本发明的自由基水乳液聚合时,要加入的单体的成分在进料流加料过程中有可能变动。此外,加料不仅可采用间断方式也可采用连续方式或者是梯度法。单体的加入采用连续法为好。

一旦本发明实际的聚合过程结束,混合物最好在维持聚合温度下再搅拌几小时。此后可进行常规的处理如除去残留单体,设定不同的pH值或其它后稳定的方法,包括随后添加分散剂。当然,各种可能的(通常是空间分开的)进料流可相互立即混合后整个加到聚合容器中。

比较好的几类聚合物成品的组成是:

—70至100%(重量)的丙烯酸和/或甲基丙烯酸与1至12个碳原子的链烷醇的酯和/或苯乙烯,或—70至100%(重量)的苯乙烯和/或丁二烯,其中以丙烯酸酯类为最好。

本发明的自由基水乳液聚合有可能以简单的方法生产成品聚合物粒度分布很宽的聚合物水分散体成品,典型的粒度分布可以是下列两类规格中之一

2-25%(重量)成品聚合物 $\leq$ 200毫微米

10-60%(重量)成品聚合物 $\leq$ 400毫微米

15-90%(重量)成品聚合物 $\leq$ 600毫微米

50-100%(重量)成品聚合物 $\leq$ 800毫微米

或

2-15% (重量) 成品聚合物 ≤ 200 毫微米

12-50% (重量) 成品聚合物 ≤ 400 毫微米

25-60% (重量) 成品聚合物 ≤ 600 毫微米

50-95% (重量) 成品聚合物 ≤ 800 毫微米

60-100% (重量) 成品聚合物 ≤ 1400 毫微米。

据推测这些特定的粒度分布是本发明的聚合物水分散体成品流动阻力小的原因,它们通常具有牛顿型流动特性。值得注意的是,即使当起始聚合物水分散体 I 不含有任何直径 ≤ 110 毫微米的聚合物颗粒时仍可得到它们。

当固体体积浓度低于 50% (体积) 时,粒度分布对流动阻力的影响明显减小。本发明的聚合物水分散体成品一般可以很容易在工业装置上得到,固体体积浓度可高至 75% (体积),重复生产性很好,并且无絮凝物。

本发明的聚合物水分散体成品在固体体积浓度大于 65% (体积) 时其优越性特别明显。它们通常适合用作粘接料以及制备涂料和胶粘剂的原料,为此,它们可以按常规的方法再混入各种助剂如成膜助剂,填料或增塑剂。

实施例 I

起始聚合物水分散体 I' (SDI') 的制备

由 1.44 公斤丙烯酸正丁酯, 16.28 公斤水, 1.27 公斤 45% (重量) 浓度的表面活性物质溶液 (相当于 Dowfax 2A1), 和 0.52 公斤 30% (重量) 浓度的过氧化氢水溶液组成的混合物在 25°C 全部与 25% (重量)

物料流II混合。放热的聚合反应开始后加热混合物至50℃(约需10分钟),其余的物料流II和全部的物料流I在维持温度50℃下同时开始连续加入。加入时间分别为3小时和2小时。随后在60℃下在搅拌1小时。

物料流I:

47.0公斤水,

14.7公斤丙烯酸正丁酯,

14.7公斤甲基丙烯酸甲酯,

0.6公斤甲基丙烯酸,

0.664公斤45%(重量)浓度的表面活性物质水溶液(相当于Dowfax 2A1)

物料流II

10公斤水

0.156公斤抗坏血酸

0.004公斤硫酸亚铁(II)

所得到起始聚合物水分散体SDI'的性质如下:

固含量:30%(重量)

$\bar{d}_{w,1}$:40毫微米

$$\left(\frac{d_{90}-d_{10}}{d_{50}} \right)_{I'} : 0,549$$

实施例2

起始聚合物水分散体I(SDI,至SDI₆)的制备

SDI₁: 由 35 公斤水、0.025 公斤抗坏血酸、1.66 公斤 SDI' 和 1.55 公斤物料流 I 组成的混合物加热至 85°C, 然后立即与 0.825 公斤物料流 II 混合。在维持 85°C 下让批料放置 10 分钟使聚合反应开始。此后, 维持 85°C, 聚合混合物同时开始连续地与剩余的物料流 I (在 3 小时内) 和剩余的物料流 II (在 4 小时内) 混合。随后再搅拌 1 小时。

物料流 I:

49 公斤丙烯酸正丁酯

1 公斤甲基丙烯酸

1.79 公斤 28% 浓度的乙氧基化 C₁₂ 脂肪醇 (乙氧度: 25) 硫酸单酯

钠盐的水溶液 = 乳化剂溶液 I

0.4 公斤 25% 浓度的氢氧化钠水溶液, 和

25.2 公斤水

物料流 II:

8 公斤水,

0.25 公斤过硫酸氢钠,

所得到的是起始聚合物水分散体 SDI₁, 其特性如下

固含量: 39.5% (重量)

$d_{w, 11}$: 187 毫微米

未检测到直径 < 90 毫微米的聚合物颗粒。

SDI₂: 制备同 SDI₁, 只是起始料中含有 1.77 公斤 SDI'。

所得到的是起始聚合物水分散体 SDI₂, 其特性如下:

固含量: 40% (重量)

$\bar{d}_{w, 12}$: 195 毫微米

未检测到直径 < 90 毫微米的聚合物颗粒。

SDI₃: 同SDI₁, 只是起始料中含有0.667公斤SDI'。

所得到的起始聚合物水分散体SDI₃, 其特性如下:

固含量: 41.4%(重量)

$\bar{d}_{w, 13}$: 249毫微米

未检测到直径<90毫微米的聚合物颗粒。

SDI₄:

由13.0公斤水、0.025公斤抗坏血酸、0.68公斤SDI'和1.35公斤物料流I组成的混合物加热至85°C, 然后立即与0.825公斤物料流II混合。维持85°C, 让批料放置10分钟使聚合反应开始。此后, 在维持85°C下聚合物混合物同时开始与剩余的物料流I(13.5公斤在60分钟内, 其余的在2小时内)和物料流II(在4小时内), 以及在开始1小时后与物料流III(在60分钟内)连续地进行混合。

物料流I:

49公斤丙烯酸正丁酯,

1.0公斤甲基丙烯酸,

1.79公斤乳化剂水溶液I,

0.2公斤25%浓度的氢氧化钠水溶液,

15.6公斤水

物料流II:

8.0公斤水

0.25公斤过硫酸氢钠

物料流III:

8.0公斤水

0.050公斤抗坏血酸

0.200 公斤 25% 浓度氨水溶液

0.833 公斤 SDI'

所得到的是起始聚合物水分散体 SDI₄, 其特性如下:

固含量: 50% (重量)

$\bar{d}_{w, 14}$:

未检测到直径 < 90 毫微米的聚合物颗粒。

SDI₅:

由 15.0 公斤水、0.23 公斤 SDI'、0.70 公斤 30% (重量) 浓度的过氧化氢水溶液和 1.79 公斤物料流 I 组成的混合物加热至 70°C, 然后立即与 0.47 公斤物料流 II 混合。维持 70°C, 让批料放置 5 分钟使聚合反应开始。此后, 在 70°C 下聚合物混合物同时开始与剩余的物料流 I (3.6 公斤在 30 分钟内, 其余的在 3 小时内) 和物料流 II (在 4.5 小时内) 以及在开始 30 分钟后与物料 III (在 60 分钟内) 连续地进行混合。

物料流 I:

17.9 公斤水,

68.6 公斤丙烯酸正丁酯,

1.4 公斤甲基丙烯酸,

1.56 公斤 45% (重量) 浓度的表面活性物质水溶液 (相当于

Dowfax 2A1) = 乳化剂溶液 2。

物料流 II:

4.5 公斤水

0.21 公斤抗坏血酸,

0.007 公斤硫酸亚铁 (II)

物料流 III:

4.5公斤水

0.233公斤SDI',

0.156公斤乳化剂水溶液2。

随后聚合物水分散体20℃再搅拌1小时所得到的是起始聚合物水分散体SDI₅, 其特性如下:

固含量: 61%(重量)

$\bar{d}_{w, 15}$:

$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$: 0.563毫微米

未检测到直径<90毫微米的聚合物颗粒。

SDI₆:

由2.56公斤SDI₁、3.31公斤SDI₂和4.13公斤SDI₃组成的混合物。

实施例3

聚合物水分散体成品FD1至FD17的制备

FD1:

由343克水、41.6克物料流I、0.9克抗坏血酸和54克SDI₄组成的混合物加热至85℃, 然后立即与25.9克物料流II混合。维持85℃, 让批料放置10分钟使聚合反应开始。此后, 在维持85℃下聚合物混合物同时开始与剩余的物料流I(在3小时内)和物料流II(在4小时内)连续地进行混合, 再在85℃下保持1小时。为除去残留的单体将聚合混合物冷却到60℃后立即与物料流III混合, 随后在60℃下于1小时内连续地与物料流IV混合。

物料流I:

1575克丙烯酸正丁酯,

180克丙烯腈,

45克丙烯酸,

0.9克抗坏血酸,

14.4克25%(重量)浓度的NaOH水溶液,

64.3克乳化剂水溶液1

200克水

物料流II:

9克过硫酸氢钠

250克水

物料流III:

36克10%(重量)浓度的叔丁基过氧化氢水溶液。

物料流IV:

1.8克1%(重量)浓度的 VOSO_4 水溶液,

50克水

3.6克羟甲基亚磺酸钠盐。

FD2: 与FD1相同,但是起始料为:

350克水

41.8克物料流I,

0.9克抗坏血酸,

54克SDI₄

且在加热到聚合温度90℃后,立即与52.5克物料流II混合。

物料流I:

1440克丙烯酸2-乙基己酯

144克乙酸乙烯酯

144克甲基丙烯酸甲酯,

36克丙烯酸正羟丙酯，
36克苯乙烯
9克丙烯酸，
0.9克抗坏血酸，
1.8克叔十二烷基硫醇
14.4克25%（重量）浓度NaOH水溶液，
64.3克乳化剂水溶液I
200克水

物料流II：

12.6过硫酸氢钠
250克水

物料流III和物料流IV与FDI的相同。

FD3：与FDI相同，但是起始料为：

295克水，
44.8克物料流I，
1克抗坏血酸，
75.0克SDI，

且在加热到85℃后，立即与26.0克的物料流II混合。

物料流I：

1960克丙烯酸正丁酯，
50克甲基丙烯酸，
71.4克乳化剂水溶液I，
1克抗坏血酸，
16.0克25%（重量）浓度NaOH水溶液

150克水。

物料流 II:

10克过硫酸氢钠,

250克水

没有物料流 III 和物料流 IV。

FD4: 与 FD1 相同, 但是起始料为:

272克水,

44.8克物料流 I,

1.0克抗坏血酸,

125克 SDI₅

且加热到 85°C 后立即与 26.0 克物料流 II 混合。

物料流 I:

1960克丙烯酸正丁酯,

40克甲基丙烯酸,

71.4克乳化剂的水溶液 I

1克抗坏血酸,

16克 25%(重量)浓度的 NaOH 水溶液,

150克水

物料流 II:

10克过硫酸氢钠,

250克水,

没有物料流 III 和物料流 IV。

FD5: 与 FD4 相同, 但是起始料中不是含有 125 克 SDI₅, 而是 125 克 SDI₆。

FD6: 与FD1相同, 但是起始料为:

166克水,

44.8克物料流I,

1.0克抗坏血酸,

200克SDI。

且加热到聚合温度90℃后, 立即与52.8克物料流II混合。

物料流I:

1900克丙烯酸正丁酯,

60克甲基丙烯酸甲酯,

40克甲基丙烯酸,

1克叔十二烷基硫醇,

16克25%(重量)浓度NaOH水溶液,

1克抗坏血酸,

71.4克乳化剂的水溶液I

150克水

物料流II:

14克过硫酸氢钠,

250克水

物料流III:

40克10%(重量)浓度的叔丁基过氧化氢水溶液。

物料流IV:

4克羟甲基亚磺酸的钠盐,

2克1%(重量)浓度的 V_2O_5 水溶液,

40克水

FD7: 与FD6相同,但是起始料中不是包括200克SDI₆和166克水,而是包括125克SDI₆和184克水。此外,物料流I中不是含有71.4克乳化剂的水溶液I而是含有114.29克35%(重量)浓度的乙氧基化烷基酚硫酸单甲酯的钠盐水溶液(烷基:C₁₂;乙氧度:25)=乳化剂溶液3。

FD8: 与FD6相同,但是起始料为:

221克水,

44.6克物料流I,

1.0克抗坏血酸,

100克SDI₄

物料流工具有如下的组成:

1000克丙烯酸2-乙基己酯,

600克丙烯酸正丁酯,

160克丙烯酸甲酯,

160克甲基丙烯酸甲酯,

40克苯乙烯,

40克甲基丙烯酸,

35.7克乳化剂的水溶液I

1克抗坏血酸,

16克25%(重量)浓度的NaOH溶液,

175克水

FD9:

由221克水,1.0克抗坏血酸,75克SDI₆组成的混合物被加热到90℃,然后立即与52.8克物料流II混合。此后,维持在90℃下,加入物料流I(其中44.8克在20分钟内,其余的在3小时内),并在开始加物料流

I之后20分钟,连续加入物料流II(在4小时内),并将聚合混合物在90℃再维持30分钟。为了除剩余的单体,将聚合混合物冷却到60℃后,立即与物料流III混合,然后,在1小时内并维持在60℃下连续与物料流IV混合。

物料流I:

1960克丙烯酸正丁酯,
40克甲基丙烯酸,
71.4克乳化剂的水溶液I,
1.0克抗坏血酸,
16克25%(重量)浓度的氢氧化钠溶液,
150克水

物料流II:

14克过硫酸氢钠
250克水

物料流III:

40克10%(重量)浓度的叔丁基过氧化氢的水溶液。

物料流IV:

4克羟甲基亚磺酸的钠盐,
40克水,
2克1%(重量)浓度的 VO_2SO_4 水溶液。

FD10: 与FD9相同,但在最初的20分钟内连续加入89.6克物料流I。

FD11: 与FD6相同,但是起始料为:

221克水,
22.38克物料流I,

1克抗坏血酸，

75克SDI₆

物料流 I 具有以下的组成：

1960克丙烯酸正丁酯，

40克甲基丙烯酸，

71.4克乳化剂的水溶液1，

1克抗坏血酸，

16克25%（重量）浓度氢氧化钠水溶液，

150克水

FD12：与FD6相同，但起始料不是包括22.38克物料流I而是67克物料流I。

FD13：与FD6相同，但起始料不是包括22.38克物料流I而是89克物料流I。

FD14：

10.0 公斤水，1.95 公斤物料流I，0.8 公斤30%（重量）浓度的H₂O₂水溶液，2.0 公斤SDI₅的混合物加热到70℃，然后立即和0.425公斤物料流II混合。维持在70℃下让批料放置10分钟使聚合反应开始。此后，在70℃下聚合物混合物同时开始与剩余的物料流I（3.9公斤在30分钟内，其余的在3小时内）和物料流II（在4.5小时内）连续地进行混合。

物料流I：

78.4公斤丙烯酸正丁酯，

1.6公斤甲基丙烯酸，

1.6公斤乳化剂的水溶液2，

0.286 公斤乳化剂的水溶液 1,

15.6 公斤水

物料流 II:

0.24 公斤抗坏血酸,

0.008 公斤 FeSO_4 ,

4 公斤水

FD15:

10 公斤水, 2 公斤 SDI₅, 1.88 公斤物料流 I, 2.29 公斤物料流 II 的混合物加热到 80°C, 然后立即和 0.425 公斤物料流 III 混合。维持在 80°C 下让批料放置 10 分钟以使聚合反应开始。此后, 在 80°C 下聚合物混合物同时开始与剩余的物料流 I (3.8 公斤在 30 分钟内, 其余的在 3 小时内)、物料流 II (在 4.5 小时内) 和物料流 III (在 4.5 小时内) 连续地进行混合。

物料流 I

78.4 公斤丙烯酸正丁酯,

1.6 公斤甲基丙烯酸,

1.6 公斤乳化剂水溶液 2,

0.286 公斤乳化剂水溶液 1,

12.0 公斤水

物料流 II:

0.457 公斤 70% 浓度的叔丁基过氧化氢水溶液,

4.0 公斤水,

物料流 III:

0.24 公斤抗坏血酸,

0.008 公斤 FeSO_4

4.0 公斤水

FD16:

291 克水、1.575 克抗坏血酸、0.021 克 FeSO_4 和 10.5 克 10% (重量) 浓度的 H_2SO_4 的混合物加热到 85°C , 然后立即与 31.05 克物料流 II 混合。此后马上维持在 85°C 下, 使聚合物混合物同时开始与物料流 I (104 克在 24 分钟内, 其余的在 210 分钟内) 并与剩余的物料流 II (在 4.25 小时内) 连续地进行混合。

物料流 I:

367 克水

121 克 40% (重量) 浓度的乙氧基化异辛基酚硫酸单酯的钠盐水溶液 (乙氧度: 4) = 乳化剂溶液 4。

0.525 克抗坏血酸,

33.6 克 25% (重量) 浓度的 NaOH 水溶液,

1764 克丙烯酸正丁酯,

262.5 克甲基丙烯酸甲酯,

31.5 克丙烯酸 2-乙基己酯,

42 克丙烯酸

物料流 II:

300 克水

10.5 克过硫酸氢钠,

FD17:

由 1.0 克抗坏血酸、75.0 克 SDI_3 、44.8 克物料流 I 和 295 克水组成的混合物加热到 85°C , 然后立即与 26 克物料流 II 混合。维持在 85°C

下让批料放置10分钟使聚合反应开始。此后,维持在85℃,聚合物混合物同时开始与剩余的物料流I(在3小时内)并与物料流II(在4小时内)连续地进行混合。

物料流I:

1960克丙烯酸正丁酯,

40克甲基丙烯酸,

71.4克乳化剂的水溶液I,

1克抗坏血酸,

16克25%(重量)浓度的NaOH水溶液,

150克水

物料流II:

10克过硫酸氢钠,

250克水

表1列出了最终的分散体FD1至FD17的固体含量和体积浓度(分别以重量百分数和体积百分数表示)以及它们的动态粘度 η , η 以 $\text{mpa} \cdot \text{s}$ 表示, η 的测定是根据DIN53019标准在23℃和剪梯度为 487 S^{-1} 下进行的。

表2列出了最终聚合物的粒度分布(以最终聚合物颗粒的重量百分数表示,其颗粒直径为 $\leq x$ 毫微米,此处 x 为下列数组中之一元($\{200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400\}$))。

表 1

成品分散体 FII																
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
固含量	65.5	64.7	71.1	71.4	71.3	71.6	70.8	70.0	71.1	71.3	70.7	71.5	71.8	70.0	70.5	65.7 71.4
体积泳度	60.1	62.6	65.7	66.0	65.9	66.2	65.5	66.8	65.7	65.9	65.5	66.1	66.3	65.1	65.4	60.3 66.0
η	120	80	360	92	140	800	350	380	490	620	200	240	230	210	190	120 110

表 2

FD ()	200	400	600	800	1000	1200	1400
1	4	43	57	90	100		
2	15	60	70	100			
3	8	23	78	100			
4	6	25	28	78	100		
5	17	18	38	100			
6	12	18	74	100			
7	8	12	25	95	100		
8	4	26	50	100			
9	4	35	36	70	95	100	
10	8	42	44	100			
11	6	22	26	75	100		
12	12	23	28	80	100		
13	7	22	26	78	100		
14	12	48	58	67	77	95	100
15	4	28	38	54	66	88	100
16	23	25	90	100			
17	11	25	28	95	100		