

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 6/20 (2006.01)



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02142973.1

[45] 授权公告日 2006 年 6 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1258541C

[22] 申请日 2002.9.13 [21] 申请号 02142973.1

[30] 优先权

[32] 2001.9.13 [33] DE [31] 10145097.4

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 C·奥彭黑默-斯蒂克斯

M·特拉文

审查员 危 峰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 罗才希

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

聚合物胶乳的浓缩方法

[57] 摘要

本发明涉及一种浓缩聚合物胶乳的方法，其可以通过在分离器中使用辅助聚集装置而将聚合物胶乳分离为胶乳相和浆液相。

1. 提高聚合物胶乳的固体含量的方法，包括在分离器中使用辅助聚集装置将胶乳分散体分离成胶乳和浆液的步骤，

5 其中胶乳分散体与膏化剂混合，然后被引入到装有辅助聚集装置的分离器中，由此，在分离器中停留 15-60 分钟的时间后，其中胶乳分散体能够分离成两相，将浓缩的胶乳排出，

10 其中所述膏化剂选自藻酸盐、纤维素衍生物、甲基纤维素、琼脂、聚丙烯酸盐、聚甲基丙烯酸酯、丙烯酸烷基酯和/或甲基丙烯酸烷基酯和/或苯乙烯与不饱和磺酸衍生物或不饱和烯属一元或多元羧酸或其盐的共聚物、二价离子盐，和上述各种膏化剂的组合，并且

其中辅助聚集装置为针织布或呈烛型过滤器形式的微纤维床。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中该方法连续进行。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中该方法在顺流或逆流操作的梯级式排列情况下进行。

15 4. 根据权利要求 3 的方法，其中在第一分离段分离后，增稠胶乳在第二浓缩段中发生更进一步的后膏化。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中所述聚合物胶乳为丙烯酸酯胶乳、甲基丙烯酸酯胶乳、氯丁胶乳、聚二氯丁二烯胶乳、丁腈胶乳、天然橡胶胶乳或其共聚物胶乳。

20 6. 根据权利要求 1 的方法，其中膏化剂为藻酸盐或纤维素衍生物。

7. 根据权利要求 1 的方法，其中针织布或呈烛型过滤器形式的微纤维床由短玻璃纤维/不锈钢或聚丙烯或聚酯/不锈钢制造。

聚合物胶乳的浓缩方法

技术领域

- 5 本发明涉及一种在分离器中使用辅助聚集装置浓缩胶乳分散体的方法。

背景技术

- 含聚合物的胶乳，如 SBR（丁苯橡胶）或 NBR（丁腈橡胶），氯丁橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯、天然橡胶胶乳、聚氯乙烯、甲基丙烯酸酯分散体或其共聚物分散体通常在从市场上购得时其固含量为 45 - 50% 以上，这样的浓度可以通过，如提高低浓度聚合物胶乳的浓度而实现，如天然橡胶胶乳的浓度能从 30% 提高到 60%。

- 浓缩的各种方法在本领域中是已知的，例如，在 Houben-Weyl, XIV/1 卷, Makromol. Stoffe Part I, 第 4 版, 第 515 页 (1961) 或 Polymer Colloids, Elsevier Applied Science Publishers, 15 第 272 页 (1985) 中描述了各种各样的可能性，如加入电解质，冷冻出来，蒸发掉水，超滤，离心分离或加入膏化剂。

- 但是，这些浓缩聚合物胶乳的方法在某些情况下具有相当大的缺陷，例如，在过滤情况下，常常存在滤孔被堵塞，形成不可还原的凝 20 聚物的危险。

尤其大规模用于天然橡胶胶乳的离心分离在用于合成胶乳时也有问题，因为合成胶乳的粒径往往比天然胶乳的小。离心法的另一缺陷在于离心机往往仅被不适当地密封，从而使得空气被引入到水相中，导致形成泡沫，结果不能获得理想等级的生产能力。

- 25 合成胶乳可以通过，例如膏化而得以浓缩，这通常是通过加入膏化剂，如藻酸钠、纤维素衍生物、甲基纤维素、琼脂、明胶、动物胶、果胶、聚丙烯酸盐的水溶液或通过另外引入乙酸钙溶液而实现。也有人认为，加入含环氧乙烷的非离子乳化剂有助于浓缩。

- 对于成功膏化和膏化速率很关键的另一种重要因素是胶乳粒子的大小。胶乳粒子越大，膏化越好，获得的胶乳浓度越高。因此，在某些情况下，通过使用如 NaCl 溶液对胶乳进行预处理以增加胶乳粒子大小可能是很必要的。

粒径对于浓缩的影响见述于,如 Ind. Eng. Chem., 43, 407 (1951) 中,这一文献提到粒径为 78nm 的丁苯胶乳根本不能通过加入 0.1%的藻酸铵(相对于水相)进行浓缩,而粒径为 360nm 的胶乳则可以非常有效地被浓缩。

- 5 另一种重要的影响因素是膏化剂与胶乳量的比例。如果膏化剂与胶乳量的比例太大,胶乳仅被增稠,浓缩过程变慢。但另一方面,如果膏化剂的用量太小,对于浓缩根本不会产生任何影响。

还有人认为,例如,浓缩可以通过加入酸而实现。但是,在胶乳已被阴离子乳化剂稳定的情况下,将 pH 值降低将会增加胶乳不可还原地凝聚的危险。这种浓缩方法被描述用于天然橡胶胶乳、丁苯胶乳、
10 氯丁胶乳、聚氯乙烯和聚偏二氯乙烯的共聚物。

在氯丁胶乳中,将浓度从大约 30% 固含量提高到 55% - 60% 固含量在工业上业已通过用膏化剂如藻酸钠进行浓缩得以实现。但是,膏化速率随着粒径的不同变化很大。粒径越小,浓缩越慢,这样当粒径
15 低于 100nm 时,膏化时间长达 14 天。

发明内容

因此,本发明的目的是提供一种浓缩聚合物胶乳,尤其是粒径低于 100nm 的聚合物胶乳的新方法。同时膏化反应的空时产率会有明显的提高。

- 20 这一目的可通过在聚合物胶乳中加入膏化剂和 在装有辅助聚集装置的分离器中分离胶乳分散体而实现。

辅助聚集装置在先有技术中用于分离溶剂混合物,以根据不同相的密度在分离器中进行分离。

- 25 本发明提供一种浓缩聚合物胶乳的方法,其特征在于在分离器中通过辅助聚集装置将胶乳分散体分离成胶乳和浆液。

根据本发明,在浓缩胶乳的过程中,根据所分散聚合物的密度可以获得较轻相或较重相胶乳,一般说来,如果浓缩氯丁胶乳,胶乳比浆液重,而在天然橡胶胶乳情况下,胶乳则比浆液轻,因此必须在分离器的上部取出。相应地,也应该得到较轻相或较重相浆液。

- 30 根据本发明,浆液中聚合物含量应该低于 5%,优选低于或等于 2%。

根据本发明,浓缩聚合物胶乳的方法可以连续或间歇进行,其中

优选连续方式。

同样，本发明的方法也可以在顺流或逆流操作的梯级式排列情况下进行。如果第一分离段的分离后紧接着随后在第二浓缩段中进行增稠胶乳的后膏化，则如上的排列是优选的。分离也可以任选在多级过程中进行。

已经浓缩的溶液也可以进行内循环，这样可使例如相比例得以变化以更快地发生相分离。

本发明方法的第一步中，胶乳分散体与膏化剂混合，然后被引入到装有辅助聚集装置的分离器中。在分离器中停留一些时间（在此期间，胶乳分散体可以分离成两相）后，将浓缩的胶乳以下层相或上层相排出。

可以通过变化胶乳流量与膏化剂溶液流量比例来影响相分离。

本发明方法的第一步在例如一个混合罐或管式流动反应器中进行，其中胶乳和膏化剂通过静态混合器成均相。但是，这也可以使用先有技术中公知的任何其他装置实现，然而必须注意应确保胶乳和膏化剂完全混合在一起。另外，必须防止由于空气引入而可能形成泡沫。

适合的聚合物胶乳是所有的其中固体分散在液相中和这一相反过来又与另一液相形膏化液的分散体。例如，由二烯或不饱和烯烃单体组成的聚合物或其共聚物胶乳，如丁苯胶乳、聚丁二烯胶乳、聚异戊二烯胶乳、天然橡胶胶乳、丁腈胶乳、氯丁胶乳、聚二氯丁二烯胶乳、氯丁二烯与二氯丁二烯共聚物胶乳、聚异戊二烯胶乳、氯化聚异戊二烯胶乳或(甲基)丙烯酸酯胶乳。然而，也可以使用聚氨酯分散体或借助于乳化剂或分散剂将聚合物分散于水中的其他分散体。

优选的聚合物胶乳是(甲基)丙烯酸酯胶乳、氯丁胶乳、丁腈胶乳、天然橡胶胶乳或其共聚物胶乳，其中特别优选氯丁胶乳和其共聚物胶乳。

在起始胶乳中聚合物的浓度为20-45%，优选为20-40%。

适合用于本发明方法的膏化剂是所有先有技术中公知的膏化剂，如，藻酸盐、纤维素衍生物、甲基纤维素、琼脂、聚(甲基)丙烯酸盐、(甲基)丙烯酸烷基酯和/或苯乙烯与不饱和磺酸衍生物或不饱和烯属一元或多元羧酸或其盐的共聚物、二价离子盐如乙酸钙。也可以使用上述各种膏化剂的组合，另外也可任选使用含环氧乙烷的乳化剂。

优选藻酸盐或纤维素衍生物。

膏化剂优选以稀水溶液的形式用于本发明的方法，该溶液的浓度为 1-20wt%，优选 0.5-10wt%。

5 胶乳与膏化剂的比例可以变化，但相对于聚合物分散体中的固体来说，膏化剂为 0.1-5wt%，优选 0.5-5wt%。但是，这一比例应该根据所使用的膏化剂和胶乳进行优化。这可以通过手工试验，如在胶乳中加入不同量的膏化剂溶液，1 小时后评价混合物而进行。膏化剂与胶乳的理想比例可以通过获得增稠胶乳和浆液优良的相分离以及第二浓缩段增稠胶乳任选不必进行后膏化的事实加以确定。

10 使用本发明方法得到的胶乳的固含量为 45-70%，优选 50-60%。浆液的固含量应该尽可能低以使全部聚合物都进入胶乳相。优选通过本发明方法得到的浆液的固含量低于或等于 2%。浆液中的固体主要包含乳化剂或溶解盐，其量低于 5%，优选为 1-4%。

15 在本发明方法中，膏化剂与胶乳的混合物经由装有辅助聚集装置的分离器，胶乳混合物通过这一装置流动。

一种适合的辅助聚集装置是例如针织布。用于制造这种针织布的适合的材料为能呈纤维的所有材料，如：

- 塑料，如聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯；
- 20 - 玻璃纤维，如短玻璃纤维、玻璃丝；
- 金属，如所有普通的不锈和耐酸钢、钛、铜、铝、黄铜、电镀钢、不锈钢。

也可使用不同材料的组合，如玻璃纤维/金属。

25 材料的选择应该根据使用的膏化剂/胶乳混合物来确定，因为材料的选择取决于材料体系、特别是分散相的润湿性。因此，同样也可以将进行了等离子预处理的针织布用作聚集装置以选择性地影响润湿性能。

30 同样适合在本发明的方法中用作辅助聚集装置的是呈烛形过滤器的微纤维床。这些辅助聚集装置的适合材料是，例如玻璃、不锈钢、镍合金钢、塑料，如聚丙烯或聚四氟乙烯。在这里，材料的选择也应该与体系有关，因为润湿性能也同样非常重要。

优选的辅助聚集装置是针织布或由短玻璃纤维/不锈钢聚丙烯或

聚酯/不锈钢制成的呈烛形过滤器的微纤维床。在第一和第二分离段中可以使用不同的辅助聚集装置。在第二段中，优选使用呈烛形过滤器的微纤维床。

5 针织布的孔隙度可以为 90-99%，优选 90-96%。孔隙度 P 由下面的通式进行定义：

$$P = (\text{总体积} - \text{纤维体积}) / \text{总体积}$$

10 与分离器的体积相比，对于针织布体积的计算应该使得分离器的游离体积足够大以使可能的后分离具有充足的停留时间。辅助聚集装置的体积由比体积流速负载决定，其可以由这些辅助聚集装置的生产商提供。

适合用于本发明方法的分离器可以由各种各样的材料制造，如由玻璃或钢制造，这取决于体系的腐蚀性和操作条件。优选使用玻璃或钢分离器。

15 根据使用的具体体系，对分离器的尺寸进行调整。对于本发明的方法来说，分离器的径长比应该为 2-10，优选 3-7。

为了帮助聚集，可以任选通过加入如膏化剂溶液或水将相比比例改变到具有较高的水含量。

20 根据本发明，用于浓缩的方法可以在室温下进行，但是也可以在较高或较低的温度下进行。优选以这样的方法控制该方法，即既不需要加热，也不需要撤热。

聚合物胶乳在分离器中的停留时间取决于聚集装置的比负载和两种液相的粘度，在使用针织布时可以获得 15-60 分钟的停留时间，优选 25-40 分钟。

具体实施方式

25 实施例

实施例 1（根据本发明）

30 使用氯丁胶乳，它是根据先有技术（如 P. F. Johnson, Rubber Chem. Technol., 49, 1976, 第 665 及其后页）制备的，粒径为 97nm（浊度直径，根据 H. Lange, Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, 223(1968) 24-30 测定），固含量为 33%。

用于浓缩的装置包括，胶乳和膏化剂溶液接收器，连接于每一个上的用于将液体计量入搅拌罐反应器中的泵，其中在搅拌罐反应器中

被混合均匀。由此向装有聚集装置（针织布）的玻璃分离器提供共混物。从分离器的底部取出胶乳，从上部取出浆液。膏化剂水溶液（Grindsted Alginate[®] FD 901, Danisco Ingredients, Denmark）的浓度为 1.5wt%。针织布含有短玻璃纤维/不锈钢（RHO-280-SS/GSF-0.28/10，直径为 48×100 ，钢纤维的直径 = 0.28mm，短玻璃纤维的直径 = 0.1mm（单根纤维的直径 = 约 0.01mm），由 Rhodius GmbH, Treuchtlinger Straße 23, 91781 Weißenburg 制造）。

分离器的长度为 340mm，直径为 50mm。针织布的长度为 100mm。

膏化剂溶液与胶乳的比例为 1:6.72。温度为 23℃。胶乳的体积流量为 500ml，藻酸盐溶液的流量为 75ml。浓缩的胶乳的固含量为约 52%，浆液的固含量约为 3%。24 小时后在增稠的胶乳中出现大约 25 - 30vol% 的后分离。

实施例 2（根据本发明）

使用实施例 1 的胶乳和膏化剂，反应参数也与实施例 1 中的相当。

与实施例 1 中使用的装置的不同之处在于分离器沉积区（settling zone）更长，已延长到 490mm。浓缩胶乳的固含量为约 50%，浆液的固含量为约 3%。24 小时后胶乳中出现约 1 - 2vol% 的后分离。

实施例 3（根据本发明）

使用与实施例 1 相同的胶乳和膏化剂，反应参数也与实施例 1 中的相同。

与实施例 1 中使用的装置的不同之处在于分离器沉积区更长（已延长到 490mm）和聚集装置延长到 200mm。针织布的材料也进行了变化，使用含有不锈钢/聚丙烯的组合针织布（RHO-SS/PP-0.28/0.22，钢纤维的直径 = 0.28mm，聚丙烯纤维的直径 = 0.22mm，双丝，由 Rhodius GmbH, Treuchtlinger Straße 23, 91781 Weißenburg 制造）。

用了大约 5 小时使浓缩胶乳的含量形成一个固定值，5 小时后，固含量为 52%。浆液的固含量为 2.5%。24 小时后增稠胶乳中出现 <1vol% 的后分离。

对比例 4

将 90m^3 与实施例 1 相同的胶乳置于 100m^3 的罐中，搅拌下加入

11054kg1.8 % 的藻酸盐水溶液 (Grindsted Alginate[®] FD 901, Danisco Ingredients, Denmark), 1 小时后, 切断搅拌, 使胶乳在常温下静置。12 天后完成浓缩过程。增稠胶乳的浓度为 55.6%, 浆液的固含量为 2.9%。

- 5 尽管前面为阐述目的已经对本发明进行了详细的描述, 但应该理解, 这种详细描述仅仅在于阐述, 本领域技术人员在不背离本发明精神和范围的情况下可以进行各种变化, 除非这种变化被权利要求所限制。