

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680006112.1

[51] Int. Cl.

C08F 2/24 (2006.01)

B01F 3/08 (2006.01)

[43] 公开日 2008年2月20日

[11] 公开号 CN 101128489A

[22] 申请日 2006.2.23

[21] 申请号 200680006112.1

[30] 优先权

[32] 2005.2.24 [33] DE [31] 102005008868.6

[86] 国际申请 PCT/EP2006/060239 2006.2.23

[87] 国际公布 WO2006/089939 德 2006.8.31

[85] 进入国家阶段日期 2007.8.24

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 W·加施勒 T·丹纳 A·鲍德尔

S·丰克豪泽 C·哈梅尔斯

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书2页 说明书17页

[54] 发明名称

制备加聚物水分散体的方法

[57] 摘要

本发明涉及通过使用含水单体微乳液进行自由基引发的乳液聚合而制备加聚物水分散体的方法，其中该含水单体微乳液通过使含水粗乳液通过至少一个平均孔径 < 1000nm 的微孔膜而得到。

1. 一种通过在含水介质中在分散助剂以及合适的话低水溶性有机溶剂存在下自由基引发至少一种烯属不饱和单体的聚合而制备聚合物水分散体的方法，其中在含水介质中至少一部分烯属不饱和单体以及合适的话低水溶性有机溶剂以平均液滴直径 $\leq 1000\text{nm}$ (微乳液)的分散相存在，该方法包括通过首先制备包含至少一部分水、分散助剂、烯属不饱和单体以及合适的话低水溶性有机溶剂且平均液滴直径 $> 2\mu\text{m}$ 的粗乳液，随后使该粗乳液通过至少一个平均孔径 $\leq 1000\text{nm}$ 的微孔膜而制备所述微乳液。

2. 根据权利要求1的方法，其中由主要量的水、分散助剂、烯属不饱和单体以及合适的话低水溶性有机溶剂制备所述粗乳液。

3. 根据权利要求1或2的方法，其中将至少一个微孔膜设置在进入聚合容器的进料管线中。

4. 根据权利要求1-3中任一项的方法，其中使用至少两个串联设置的微孔膜。

5. 根据权利要求4的方法，其中与所述粗乳液接触的第一微孔膜的平均孔径大于或等于第二和任何其它微孔膜的平均孔径。

6. 根据权利要求4的方法，其中与所述粗乳液接触的第一微孔膜的平均孔径大于第二和任何其它微孔膜的平均孔径。

7. 根据权利要求3-6中任一项的方法，其中在进入聚合容器的进料管线中通过借助动态和/或静态混合装置将所述粗乳液组分混合而制备所述粗乳液。

8. 根据权利要求1-7中任一项的方法，其中使用至少一个金属微孔膜。

9. 根据权利要求1-8中任一项的方法，其中至少一个微孔膜的平均孔径为 > 50 且 $\leq 800\text{nm}$ 。

10. 根据权利要求1-9中任一项的方法，其中作为烯属不饱和单体，使用包含如下单体的单体混合物：

50-99.9重量%丙烯酸和/或甲基丙烯酸与含有1-20个碳原子的链烷醇的酯，
或

50-99.9 重量%苯乙烯和/或丁二烯, 或
50-99.9 重量%氯乙烯和/或偏二氯乙烯, 或
40-99.9 重量%乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、带支链的烷烃羧酸的乙烯酯、长
链脂肪酸的乙烯酯和/或乙烯。

制备加聚物水分散体的方法

本发明提供了一种通过在含水介质中在分散助剂以及合适的话低水溶性有机溶剂存在下自由基引发至少一种烯属不饱和单体的聚合而制备聚合物水分散体的方法，其中在含水介质中至少一部分烯属不饱和单体以及合适的话低水溶性有机溶剂以平均液滴直径 $\leq 1000\text{nm}$ (微乳液) 的分散相存在，该方法包括通过首先制备包含至少一部分水、分散助剂、烯属不饱和单体以及合适的话低水溶性有机溶剂且平均液滴直径 $\geq 2\mu\text{m}$ 的粗乳液，随后使该粗乳液通过至少一个平均孔径 $\leq 1000\text{nm}$ 的微孔膜而制备微乳液。

通过在含水介质中使合适的话与低水溶性有机溶剂一起以平均液滴直径 $\leq 1000\text{nm}$ (微乳液) 的分散相存在的烯属不饱和单体自由基聚合而制备聚合物水分散体的方法对熟练技术人员而言是熟知的[就此而言，例如参见 P.L. Tang, E.D. Sudol, C.A. Silebi, and M.S. El-Aasser, *Journal of Applied Polymer Science*, 第 43 卷, 第 1059-1066 页 (1991) 或 K. Landfester, *Macromol. Rapid Commun.* 第 22 卷, 第 896-936 页 (2001)]。这些方法的共同特征是首先由烯属不饱和单体、分散助剂和水以及合适的话低水溶性有机溶剂和其它助剂通过混合制备平均液滴直径 $\geq 2\mu\text{m}$ 的单体粗乳液，在随后的加工步骤中，通过输入高能量，例如借助高速旋转的冠齿轮分散器、高压均化器或超声而将单体粗乳液转化为平均液滴直径 $\leq 1000\text{nm}$ 的单体微乳液。这些已知方法的缺点在于制备单体微乳液的技术复杂，并且所用装置的机械磨损较高以及制备单体微乳液所需的能量消耗高。

本发明的目的是提供一种由烯属不饱和单体的含水粗乳液制备聚合物水分散体的新方法。

令人惊讶的是，该目的借助开头所定义的方法实现。

本方法的实质在于通过首先制备包含呈分散相形式的至少一部分水、分散助剂、烯属不饱和单体以及合适的话低水溶性有机溶剂且平均液滴直径 $\geq 2\mu\text{m}$ 的粗乳液而制备单体微乳液。通常制备包含大部分水和所有量的

分散助剂、烯属不饱和单体以及合适的话低水溶性有机溶剂的粗乳液。

适合自由基引发聚合的烯属不饱和单体尤其包括易于自由基聚合的烯属不饱和单体如乙烯，乙烯基芳族单体如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻氯苯乙烯或乙烯基甲苯，乙烯基卤化物如氯乙烯或偏二氯乙烯，乙烯基醇和含有 1-18 个碳原子的单羧酸的酯如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、正丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯和硬脂酸乙烯酯，优选含有 3-6 个碳原子的 α,β -单烯属不饱和单羧酸和二羧酸，尤其如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸与通常含有 1-20 个，优选 1-8 个，尤其是 1-4 个碳原子的链烷醇的酯，尤其如丙烯酸和甲基丙烯酸的甲基、乙基、正丁基、异丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、2-乙基己基或硬脂基酯，富马酸或马来酸的二甲基酯或二正丁基酯， α,β -单烯属不饱和羧酸的腈如丙烯腈、甲基丙烯腈，反丁烯二腈和顺丁烯二腈，以及 C_{4-8} 共轭二烯如 1,3-丁二烯和异戊二烯。所述单体通常构成了主单体，其基于单体总量所占的比例超过 50 重量%，优选超过 80 重量%。通常这些单体在标准条件下[20°C，1 大气压=1.01 巴(绝对)]在水中的溶解度从中等到较差。

在上述条件下表现出增加的水溶解性的单体为包含至少一个酸性基团和/或其对应的阴离子或至少一个氨基、酰氨基、脲基或 N-杂环基和/或其在氮上烷基化或质子化的铵衍生物的那些。例如可以提及 α,β -单烯属不饱和单羧酸和二羧酸及其酰胺如丙烯酸、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，以及乙烯基磺酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸、苯乙烯磺酸及其水溶性盐以及 N-乙烯基吡咯烷酮、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、2-乙烯基咪唑、丙烯酸 2-(N,N-二甲基氨基)乙基酯、甲基丙烯酸 2-(N,N-二甲基氨基)乙基酯、丙烯酸 2-(N,N-二乙基氨基)乙基酯、甲基丙烯酸 2-(N,N-二乙基氨基)乙基酯、甲基丙烯酸 2-(N-叔丁基氨基)乙基酯、N-(3-N',N'-二甲基氨基丙基)甲基丙烯酰胺以及甲基丙烯酸 2-(1-咪唑啉-2-酮基)乙基酯。通常基于单体的总重量，上述单体仅以小于 10 重量%，优选小于 5 重量%的量用作改性单体。

通常增强由聚合物基质形成的膜的内部强度的单体通常含有至少一个环氧基、羟基、N-羟甲基或羰基，或至少两个非共轭的烯属不饱和双键。

这类单体的实例为含有两个乙烯基的单体、含有两个亚乙烯基的单体和含有两个链烯基的单体。就此而言，特别有利的是二元醇与 α,β -单烯属不饱和单羧酸，优选丙烯酸和甲基丙烯酸的二酯。这类含有两个非共轭烯属不饱和双键的单体的实例为亚烷基二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，如乙二醇二丙烯酸酯、1,2-丙二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯和乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,2-丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯，以及二乙烯基苯、甲基丙烯酸乙烯酯、丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、亚甲基二丙烯酰胺、丙烯酸环戊二烯酯、氰脲酸三烯丙酯或异氰脲酸三烯丙酯。就此而言，还特别重要的是丙烯酸和甲基丙烯酸的 C_1-C_8 羟基烷基酯如丙烯酸和甲基丙烯酸的正羟基乙基酯、正羟基丙基酯或正羟基丁基酯，以及诸如双丙酮丙烯酰胺和丙烯酸鲸蜡基乙氧基乙基酯和甲基丙烯酸鲸蜡基乙氧基乙基酯的化合物。上述单体的用量在每种情况下基于单体总重量通常为至多 10 重量%，但优选小于 5 重量%。

根据本发明，特别有利的是可使用包含如下单体的单体混合物：

50-99.9 重量%丙烯酸和/或甲基丙烯酸与含有 1-20 个碳原子的链烷醇的酯，
或

50-99.9 重量%苯乙烯和/或丁二烯，或

50-99.9 重量%氯乙烯和/或偏二氯乙烯，或

40-99.9 重量%乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、带支链的烷烃羧酸的乙烯酯和/或长链脂肪酸的乙烯酯。

根据本发明尤其可以使用包含如下单体的单体混合物中的一种：

0.1-5 重量%至少一种含有 3-6 个碳原子的 α,β -单烯属不饱和单羧酸或二羧酸和/或其酰胺，和

50-99.9 重量%至少一种丙烯酸和甲基丙烯酸与含有 1-20 个碳原子的链烷醇的酯，或者

0.1-5 重量%至少一种含有 3-6 个碳原子的 α,β -单烯属不饱和单羧酸或二羧酸和/或其酰胺，和

50-99.9 重量%苯乙烯和/或丁二烯，或者

0.1-5 重量%至少一种含有 3-6 个碳原子的 α,β -单烯属不饱和单羧酸或二羧酸和/或其酰胺，和

50-99.9 重量%氯乙烯和/或偏二氯乙烯，或者

0.1-5 重量%至少一种含有 3-6 个碳原子的 α,β -单烯属不饱和单羧酸或二羧酸和/或其酰胺，和

40-99.9 重量%乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、带支链的烷烃羧酸的乙烯酯和/或长链脂肪酸的乙烯酯。

因此由于自由基聚合，得到了由上述单体以共聚形式构成的聚合物。

就此而言，还可以观察到在本说明书上下文中，术语“烯属不饱和单体”还意欲包括烯属不饱和单体的混合物，术语“聚合物”还意欲包括共聚物。

烯属不饱和单体在含水粗乳液中的总量通常为 >30 重量%且 <90 重量%，经常 >40 重量%且 <85 重量%，常常 >50 重量%且 <80 重量%。

根据本发明方法使用的分散助剂原则上可为乳化剂和/或保护胶体。

合适的保护胶体例如为聚乙烯醇、聚亚烷基二醇、聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸的碱金属盐、明胶衍生物，或者丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸和/或 4-苯乙烯磺酸的共聚物及其碱金属盐，或者 N-乙基吡咯烷酮、N-乙基己内酰胺、N-乙基吡啶、1-乙基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、带有氨基的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺的均聚物和共聚物。其它合适的保护胶体的详细描述可在 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第 XIV/1 卷, Makromolekulare Stoffe[大分子化合物], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, 第 411-420 页中找到。

当然还可以使用保护胶体和/或乳化剂的混合物。经常所使用的分散助剂仅为分子量较低的乳化剂，与保护胶体相反，其分子量通常低于 1000。乳化剂可以为阴离子型、阳离子型或非离子型的。在使用表面活性物质的混合物的情况下，应理解的是各组分必须相互相容，这在有疑问的情况下

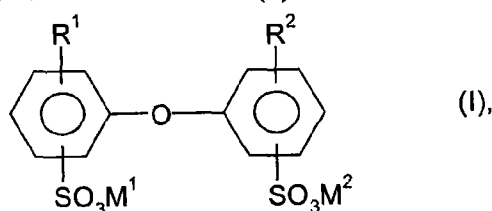
可通过数个预备试验检查。通常而言，阴离子乳化剂相互相容并且与非离子乳化剂相容。这同样适用于阳离子乳化剂，而阴离子乳化剂和阳离子乳化剂通常不能相互相容。合适乳化剂的综述可在 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第 XIV/1 卷, Makromolekulare Stoffe [大分子化合物], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, 第 192-208 页中找到。

然而根据本发明，尤其将乳化剂用作分散助剂。

常规非离子乳化剂的实例为乙氧基化的单烷基酚、二烷基酚和三烷基酚(EO 程度: 3-50, 烷基 C₄-C₁₂)，乙氧基化脂肪醇(EO 程度: 3-80, 烷基: C₈-C₃₆)。这类乳化剂的实例为 Lutensol[®] A 牌(C₁₂C₁₄ 脂肪醇乙氧基化物, EO 程度: 3-8), Lutensol[®] AO 牌(C₁₃C₁₅ 羰基合成醇乙氧基化物, EO 程度: 3-30), Lutensol[®] AT 牌(C₁₆C₁₈ 脂肪醇乙氧基化物, EO 程度: 11-80), Lutensol[®] ON 牌(C₁₀ 羰基合成醇乙氧基化物, EO 程度: 3-11)以及 Lutensol[®] TO 牌(C₁₃ 羰基合成醇乙氧基化物, EO 程度: 3-20), 购自 BASF AG。

常规阴离子乳化剂例如为烷基硫酸(烷基: C₈-C₁₂)的碱金属盐和铵盐，乙氧基化链烷醇(EO 程度: 4-30, 烷基: C₁₂-C₁₈)的硫酸单酯的碱金属盐和铵盐、乙氧基化烷基酚(EO 程度: 3-50, 烷基: C₄-C₁₂)的硫酸单酯的碱金属盐和铵盐、烷基磺酸(烷基: C₁₂-C₁₈)和烷基芳基磺酸(烷基: C₉-C₁₈)的碱金属盐和铵盐。

此外，其它阴离子乳化剂为通式(I)的化合物：



其中 R¹ 和 R² 各自为氢原子或 C₄-C₂₄ 烷基并且不同时为氢原子，M¹ 和 M² 可以为碱金属离子和/或铵离子。在通式 I 中，优选 R¹ 和 R² 为具有 6-18 个碳原子，尤其是具有 6、12 或 16 个碳原子的线性或支化烷基或氢，并且 R¹ 和 R² 不同时为氢原子。M¹ 和 M² 优选为钠、钾或铵离子，特别优选钠。特别有利的化合物(I)为其中 M¹ 和 M² 为钠，R¹ 为具有 12 个碳原子的支化烷基以及 R² 为氢原子或 R¹ 的那些。经常使用的是含有 50-90 重量%的单烷基化产品的工业级混合物，例如 Dowfax[®] 2A1 (Dow Chemical Company

的牌号)。化合物(I)是众所周知的,例如由 US-A 4 269 749 已知,并且可市购。

合适的阳离子活性的乳化剂通常为具有 C₆-C₁₈ 烷基、烷基芳基或杂环基的伯铵盐、仲铵盐、叔铵盐或季铵盐,链烷醇铵盐、吡啶鎓盐、咪唑鎓盐、噁唑啉鎓盐、吗啉鎓盐、噻唑啉鎓盐和胺氧化物的盐、喹啉鎓盐、异喹啉鎓盐、萘鎓盐、铈盐和镧盐。例如可以提及十二烷基乙酸铵或对应的硫酸盐,各种 2-(N,N,N-三甲基铵)乙基石蜡酯的硫酸盐或乙酸盐, N-鲸蜡基吡啶鎓硫酸盐, N-月桂基吡啶鎓硫酸盐和 N-鲸蜡基-N,N,N-三甲基硫酸铵, N-十二烷基-N,N,N-三甲基硫酸铵, N-辛基-N,N,N-三甲基硫酸铵, N,N-二硬脂基-N,N-二甲基硫酸铵以及 Gemini 表面活性剂 N,N'-(月桂基二甲基)乙二胺硫酸氢盐,乙氧基化的牛油脂肪烷基-N-甲基硫酸铵和乙氧基化的油烯基胺(例如购自 BASF AG 的 Uniperol[®] AC, 约 12 个氧化乙烯单元)。许多其它实例可在 H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1981 以及在 McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989 中找到。有利的是阴离子抗衡基团的亲核性尽可能低,例如高氯酸根、硫酸根、磷酸根、硝酸根,以及羧酸根如乙酸根、三氟乙酸根、三氯乙酸根、丙酸根、草酸根、柠檬酸根、苯甲酸根,以及有机磺酸的共轭阴离子如甲基磺酸根、三氟甲基磺酸根和对甲苯磺酸根,以及四氟硼酸根、四苯基硼酸根、四(五氟苯基)硼酸根、四[二(3,5-三氟甲基)苯基]硼酸根、六氟磷酸根、六氟砷酸根或六氟锑酸根。

有利的是优选用作分散助剂的乳化剂的总用量在每种情况下基于单体总量为 0.005-20 重量%, 优选 0.01-15 重量%, 尤其是 0.1-10 重量%。

除乳化剂外或代替乳化剂, 优选用作分散助剂的保护胶体的总量在每种情况下基于单体总量通常为 0.1-10 重量%, 常常为 0.2-7 重量%。

然而, 优选使用阴离子和/或非离子乳化剂作为分散助剂。

根据本发明, 优选具有低水溶性的烯属不饱和单体或烯属不饱和单体的混合物。在本说明书的上下文中, 低水溶性是指烯属不饱和单体或烯属不饱和单体的混合物或有机溶剂在 20℃ 和 1 大气压(绝对)下在去离子水中

的溶解度为 $\leq 50\text{g/l}$ ，优选 $\leq 10\text{g/l}$ ，有利的是 $\leq 5\text{g/l}$ 或 $\leq 1\text{g/l}$ 。

适合本发明方法的低水溶性有机溶剂例如为具有 5-30 个碳原子的液体脂族烃和芳烃，例如正戊烷和异构体、环戊烷、正己烷和异构体、环己烷、正庚烷和异构体、正辛烷和异构体、正壬烷和异构体、正癸烷和异构体、正十二烷和异构体、正十四烷和异构体、正十六烷和异构体、正十八烷和异构体、苯、甲苯、乙苯、枯烯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,3,5-三甲基苯，通常可以使用沸程为 $30\text{-}250^\circ\text{C}$ 的烃混合物。同样适合使用的是羟基化合物，例如具有 10-28 个碳原子的饱和和不饱和脂肪醇如正癸醇、正十四醇、正十六醇及其异构体或者鲸蜡醇，酯例如在酸结构部分中具有 10-28 个碳原子且在醇结构部分中具有 1-10 个碳原子的脂肪酸酯，或者在羧酸结构部分中具有 1-10 个碳原子且在醇结构部分中具有 10-28 个碳原子的羧酸和脂肪醇的酯。当然可以使用上述溶剂的混合物。对于制备粗乳液，有利的是使用低水溶性有机溶剂。

如果使用的话，低水溶性有机溶剂的量在每种情况下基于单体总量通常为至多 10 重量%，经常 > 0.01 且 ≤ 5 重量%，常常 > 0.1 重量%且 ≤ 2 重量%。

有利的是选择烯属不饱和单体以及如果使用的话有机溶剂及其量，以使烯属不饱和单体以及如果使用的话有机溶剂在粗乳液的含水介质中的溶解度在每种情况下基于烯属不饱和单体以及如果使用的话有机溶剂的总量为 ≤ 50 重量%或 ≤ 40 重量%，优选 ≤ 30 重量%以及 ≤ 20 重量%，特别优选 ≤ 10 重量%以制备粗乳液，以使烯属不饱和单体和有机溶剂在含水介质中以单独的相存在。

除烯属不饱和单体、分散助剂和水，尤其是去离子水之外，还可任选使用其它助剂以制备粗乳液，例如可使用自由基链调节剂、泡沫抑制剂、配位剂或生物杀伤化合物。这些任选使用的助剂的量在每种情况下基于含水粗乳液为 ≤ 5 重量%。

借助简单混合，如使用常规搅拌器、喷嘴、静态和/或动态混合装置，由烯属不饱和单体、分散助剂、水以及如果使用的话有机溶剂和其它助剂制备平均液滴直径 $> 2\mu\text{m}$ 的粗乳液。

含水粗乳液和含水微乳液的分散相的液滴平均尺寸根据准弹性动态光散射原理(所谓的自动校正函数的单一模式分析的 z 均液滴直径 d_z)测定。在本说明书的实施例中,为此使用购自 Coulter Scientific Instruments 的 Coulter N4 Plus Particle Analyzer(1 大气压, 25℃)进行。对稀的含水乳液进行测量。为此用 1000g 已经预先用包含在含水粗乳液/微乳液中的烯属不饱和单体饱和的水稀释 0.1-1g 含水粗乳液/微乳液,然后在其中加入 5 重量%所用分散剂。该措施意欲防止液滴直径伴随着稀释发生改变。

有利的是,粗乳液由主要量,即>50 重量%,尤其是>80 重量%或>90 重量%的水、分散助剂、烯属不饱和单体以及合适的话低水溶性有机溶剂制备。

本方法的关键之处在于为了形成单体微乳液,使如此得到的粗乳液通过至少一个平均孔径<1000nm 的微孔膜。

平均孔径<1000nm 的微孔膜可为常规超滤或微滤膜。

有利的是,微孔膜的机械稳定性基于第一粗孔层(基础结构)。其为自支撑且压力稳定的而无需任何支撑装置。它用作一个或多个平均孔径<1000nm 的微孔膜的支撑体。各个平均孔径<1000nm 的微孔膜通常比基础结构薄。

优选在第一粗孔层上施加至少两个串联设置的且平均孔径<1000nm 的微孔膜,所述微孔膜的平均孔径随着与第一层的距离增加而减小。

有利的是使粗乳液首先通过第一粗孔层,然后通过设置在其上的且平均孔径<1000nm 的微孔膜。通过这种不对称的结构在很大程度上防止了微孔膜堵塞。

有利的是第一粗孔层的孔径为 1-20 μm ,且其厚度为 0.1-10mm。

特别合适的基础结构的孔径位于与粗乳液的分散相的液滴直径相同的数量级范围内,即在>2 μm 的范围内。

微孔膜的孔径与所获得的单体微乳液的液滴直径及其液滴尺寸分布直接相关,微孔膜的孔径优选为>10 且<1000nm,尤其是<900nm, <700nm 或<500nm 且>50nm, >100nm 或>150nm。有利的是平均孔径为>50 且<800nm 或>70 且<600nm。微孔膜的平均孔径通常借助 Coulter 孔径

测量仪根据 ASTM E 1294 并使用异丙醇作为润湿剂进行测量。此外，合适微孔膜的根据 DIN ISO 30911-3 的孔隙率为 1-70%。有利的是微孔膜的厚度为 1-200 μm 。

根据本发明，有利的是与粗乳液接触的第一微孔膜的平均孔径大于或等于第二和任何其它微孔膜的平均孔径。特别有利的是与粗乳液接触的第一微孔膜的平均孔径大于第二和任何其它微孔膜的平均孔径。有利的是任何其它微孔膜的平均孔径随着与第一微孔膜的距离增加而进一步减小。

取决于乳化任务，可以以非常广泛的各种几何结构和尺寸使用微孔膜。例如可以为扁平几何结构、管式几何结构和在一个装置中整合了两个或更多个管式几何结构的多通道几何结构，以及毛细孔几何结构或卷绕几何结构。特别优选具有内部或外部第一粗孔层的管式几何结构或平面几何结构的微孔膜。此处优选压力稳定的自支撑的膜结构，该膜结构甚至在高跨膜压差和工业规模上高通过量的情况下也无需额外的支撑元件来确保足够的压力稳定性。

微孔膜可以由有机聚合物、陶瓷、金属、碳或其组合构成。根据本发明，可使得微孔膜在含水粗乳液通过的条件(压力、温度)下对含水粗乳液稳定来选择微孔膜。

特别优选微孔膜为由亲水材料如金属、陶瓷、再生纤维素、丙烯腈、亲水化丙烯腈、亲水化聚砜或亲水化聚醚砜和/或亲水化聚醚醚酮构成的那些(就此而言，例如参见“Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry”第 6 版[电子版])。特别优选使用至少一个金属微孔膜。材料亲水性的一种量度为去离子水滴在所述材料的水平、光滑且清洁的表面上，尤其是在不含油脂的表面的接触角。对本说明书而言，亲水材料为具有 $< 90^\circ$ ， $< 80^\circ$ 或 $< 70^\circ$ 的接触角的那些。

微孔膜例如可通过烧结相应的粉末材料、拉伸相应的聚合物膜、将聚合物膜暴露于高能电磁辐照下，借助蚀刻操作以及通过均相聚合物溶液或聚合物熔体的相反转而生产。

微孔膜还可以具有对称或整体不对称结构。整体不对称微孔膜指在微孔膜层内平均孔径从一侧到另一侧以 3-1000 的因子扩大的那些微孔膜。

根据本发明，通过微孔膜的温度原则上不受限制。它们经常在 $>0^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 150^{\circ}\text{C}$ ，尤其是 $>10^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 80^{\circ}\text{C}$ ，经常 $>20^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 60^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

使含水粗乳液通过微孔膜而施加的压力尤其借助泵、气压或静水压头产生。对平均液滴直径和液滴尺寸分布有影响的含水粗乳液和含水微乳液之间的跨膜压差为 0.1-1000 巴，优选 0.5-100 巴，更优选 1-50 巴。

因此，通常将至少一个微孔膜设置在相应的压力室中并将粗乳液和微乳液分开。

有利的是将至少一个微孔膜设置在进入聚合容器的进料管线中。特别有利的是使至少一个微孔膜在技术上尽可能地接近进入聚合容器的进料管线的入口。有利的是入口位于距底部的三分之一处，尤其是位于聚合容器的底部。

本发明方法包括制备包含至少部分水、分散助剂、烯属不饱和单体以及合适的话低水溶性有机溶剂的且平均液滴直径 $>2\mu\text{m}$ 的含水粗乳液。此处有利的是，含水粗乳液包含主要量或全部量的分散助剂、烯属不饱和单体以及合适的话低水溶性有机溶剂。含水粗乳液可通过将各组分在搅拌釜中或借助常规的静态和/或动态混合装置混合而制备。特别有利的是将含水粗乳液的各组分计量加入进入聚合容器的进料管线中，其中借助静态和/或动态混合装置使它们在进入聚合容器的流动方向上混合以形成含水粗乳液，然后使其立即通过至少一个微孔膜以形成微乳液，然后直接进入聚合容器。

在含水介质中完成自由基引发的聚合原则上根据自由基引发含水乳液聚合的方法而进行。该方法在许多现有描述的主题，因此熟练技术人员是熟知的[例如参见 *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 第 8 卷, 第 659-677 页, John Wiley & Sons, Inc., 1987; D.C. Blackley, *Emulsion Polymerisation*, 第 155-465 页, Applied Science Publishers, Ltd., Essex, 1975; D.C. Blackley, *Polymer Latices*, 第 2 版, 第 1 卷, 第 33-415 页, Chapman & Hall, 1997; H. Warson, *The Applications of Synthetic Resin Emulsions*, 第 49-244 页, Ernest Benn, Ltd., London, 1972; D. Diederich, *Chemie in unserer Zeit* 1990, 24, 第 135-142 页, Verlag Chemie, Weinheim;

J. Piirma, *Emulsion Polymerisation*, 第 1-287 页, Academic Press, 1982; F. Hölscher, *Dispersionen synthetischer Hochpolymerer*, 第 1-160 页, Springer-Verlag, Berlin, 1969, 以及专利 DE-A 40 03 422]。自由基引发的含水乳液聚合通常如下进行: 将烯属不饱和单体分散在含水介质中并且通常额外使用分散助剂, 借助至少一种自由基聚合引发剂使所得分散体聚合。对于所得聚合物水分散体, 通常借助化学和/或物理方法降低未反应单体的残留量, 所述方法对熟练技术人员同样是已知的[例如参见 EP-A 771328、DE-A 19624299、DE-A 19621027、DE-A 19741184、DE-A 19741187、DE-A 19805122、DE-A 19828183、DE-A 19839199、DE-A 19840586 和 19847115]; 借助稀释或浓缩将聚合物的固含量调节至所需值, 或者在聚合物水分散体中加入其它常规添加剂如杀菌剂或泡沫抑制添加剂。本方法与自由基引发的含水乳液聚合方法的不同之处主要在于使含水粗乳液通过平均孔径 $\leq 1000\text{nm}$ 的微孔膜而得到用于聚合的微乳液。

取决于所进行的聚合方法, 可将部分水、分散助剂、烯属不饱和单体和低水溶性溶剂装入聚合容器中, 将其加热至聚合温度并通过加入自由基引发剂引发聚合。此时有利的是, 首先将剩余量的分散助剂、烯属不饱和单体和低水溶性溶剂以及主要量的水经由设置在进料管线中的动态和/或静态混合装置在进入聚合容器的流动方向上混合成含水粗乳液, 并且在使所述粗乳液通过至少一个用于形成微乳液的微孔膜之后, 立即使其直接进入聚合容器。就此而言, 可能有利的是将单体微乳液根据单体在聚合容器中的转化速率供入聚合容器中。特别有利的是将微乳液在聚合条件下以如下方式计量加入聚合容器中: 在聚合反应开始之后, 在总共 10 重量%的所有用于聚合的烯属不饱和单体通过聚合反应之后, 在每个时间点将 < 10 重量%, 优选 < 5 重量%, 特别优选 < 1 重量%的烯属不饱和单体计量加入聚合容器中直至存在游离形式, 即未聚合形式的特定时间点, 其中未聚合形式可借助测量反应热而确定。

应理解的是, 为制备聚合物水分散体, 还可以使用聚合物种子胶乳, 种子胶乳可包括在自由基聚合反应开始前供入聚合容器的起始进料中, 或者可在聚合反应过程中计量加入。有利的是, 在自由基聚合反应开始之前,

将所有量的聚合物种子装入聚合容器中。

本发明方法的特征在于为了引发自由引发的聚合反应，不仅可以使用水溶性而且可以使用油溶性自由基引发剂。水溶性自由基引发剂通常是指所有常用于自由基含水乳液聚合领域的那些自由基引发剂，而油溶性自由基引发剂为所有熟练技术人员常用于自由基引发溶液聚合领域的那些自由基引发剂。对本说明书而言，水溶性自由基引发剂应包括所有在 20℃ 和大气压力(1 大气压)下在去离子水中的溶解度 > 5 重量%的自由基引发剂，而油溶性引发剂应包括所有在上述条件下溶解度 < 5 重量%的自由基引发剂。在上述条件下，水溶性自由基引发剂在水中的溶解度通常为 > 8 重量%， > 10 重量%或 > 15 重量%，而油溶性自由基引发剂在水中的溶解度通常为 < 4 重量%， < 3 重量%， < 2 重量%或 < 1 重量%。

此处水溶性自由基引发剂例如可为过氧化物以及偶氮化合物。还应理解的是，氧化还原体系也是合适的。可以使用的过氧化物原则上包括无机过氧化物如过氧化氢或过二硫酸盐如过二硫酸的单-或二碱金属盐或铵盐如过二硫酸的单-或二钠、-钾或铵盐，或者有机过氧化物如烷基氢过氧化物，其实例为叔丁基、对薄荷基或枯基过氧化氢。还主要使用偶氮化合物如 2,2'-偶氮二(异丁腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)和 2,2'-偶氮二(脒基丙基)二盐酸盐(AIBA, 对应于购自 Wako Chemicals 的 V-50)。适合氧化还原引发剂体系的氧化剂主要包括上述过氧化物。作为相应的还原剂，可以使用具有低氧化态的硫化合物，如碱金属亚硫酸盐，实例为亚硫酸钾和/或钠，碱金属亚硫酸氢盐，实例为亚硫酸氢钾和/或钠，碱金属焦亚硫酸盐，实例为焦亚硫酸钾和/或钠，甲醛合次硫酸盐，实例为甲醛合次硫酸钾和/或钠，碱金属盐，尤其是钾盐和/或钠盐，脂族亚磺酸，以及碱金属氢硫化物如氢硫化钾和/或氢硫化钠，多价金属盐如硫酸亚铁(II)、硫酸亚铁(II)铵、磷酸亚铁(II)，烯二醇(endiol)如二羟基马来酸，苯偶姻和/或抗化血酸，以及还原性糖如山梨糖、葡萄糖、果糖和/或二羟基丙酮。

优选所用水溶性自由基引发剂为过二硫酸的单-或二碱金属盐或铵盐如过二硫酸二钾、过二硫酸二钠或过二硫酸二铵。当然可以使用上述水溶性自由基引发剂的混合物。

作为油溶性自由基引发剂，例如可提及二烷基和二芳基过氧化物，如过氧化二叔戊基、过氧化二枯基、二(叔丁基过氧异丙基)苯、2,5-二(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷、过氧化叔丁基枯烯、2,5-二(叔丁基过氧)-2,5-二甲基-3-己烯、1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷、2,2-二(叔丁基过氧)丁烷或过氧二叔丁基，脂族或芳族过氧酯如过新癸酸枯基酯、2-过新癸酸 2,4,4-三甲基戊基酯、过新癸酸叔戊基酯、过新癸酸叔丁酯、过新戊酸叔戊酯、过新戊酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔戊酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过二乙基乙酸叔丁酯、1,4-二(叔丁基过氧)环己烷、过异丁酸叔丁酯、过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过乙酸叔丁酯、过苯甲酸叔戊酯或过苯甲酸叔丁酯，过氧化二链烷酰基和过氧化二苯甲酰，如过氧化二异丁酰、过氧化二(3,5,5-三甲基己酰基)、过氧化二月桂酰、过氧化二癸酰、2,5-二(2-乙基己酰基过氧)-2,5-二甲基己烷或过氧化二苯甲酰，以及过碳酸酯过二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯，过二碳酸二(2-乙基己基)酯、过二碳酸二叔丁酯、过二碳酸二乙酯、过二碳酸二肉豆蔻基，碳酸叔丁基过氧异丙基酯或碳酸叔丁基过氧-2-乙基己酯。

作为油溶性自由基引发剂，优选使用选自如下的化合物：过氧-2-乙基己酸叔丁酯(Trigonox[®] 21)、过氧-2-乙基己酸叔戊酯、过苯甲酸叔丁酯(Trigonox[®] C)、过苯甲酸叔戊酯、过乙酸叔丁酯、过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯(Trigonox[®] 42 S)、过异丁酸叔丁酯、过二乙基乙酸叔丁酯、过新戊酸叔丁酯、碳酸叔丁基过氧异丙基酯(Trigonox[®] BPIC)和碳酸叔丁基过氧-2-乙基己基酯(Trigonox[®] 117)。当然可以使用上述油溶性自由基引发剂的混合物。

然而，特别优选使用水溶液形式的水溶性自由基引发剂。

自由基引发剂的总用量在每种情况下基于单体总量为 0.01-5 重量%，经常 0.1-3 重量%，常常 0.5-2 重量%。取决于所选聚合模式，可在供入聚合容器的初始进料中包含所有量或仅一部分所用自由基引发剂。在聚合反应开始之后，经常通过分开的进料将剩余物以一个或多个批料不连续地，或者有利的是保持体积料流不变或改变地连续加入聚合容器中。

除其它因素外，取决于所用自由基引发剂，合适自由基聚合反应的反

应温度包括整个 0-170℃ 的范围。此处通常使用 50-120℃，经常 60-110℃，常常 70-100℃ 的温度。自由基聚合反应可在小于、等于或大于 1 大气压(绝对)的压力下进行，此时聚合温度可超过 100℃ 并且可至多为 170℃。优选在升高压力下聚合挥发性单体如乙烯、丁二烯或氯乙烯。此时可采用 1.2、1.5、2、5、10 或 15 巴或更高的压力值。如果聚合反应在低于大气压力的压力下进行，则设定压力为 950 毫巴，经常 900 毫巴，常常 850 毫巴(绝对)。有利的是，自由基聚合反应在大气压力下在惰性气体气氛如在氮气或氩气气氛下进行。

自由基聚合反应通常进行至总的单体转化率为 >95 重量%，有利的是 >97 重量%，优选 >98 重量%。

可通过本发明方法得到的聚合物水分散体的聚合物颗粒的平均粒径为 10-1000nm，经常 50-700nm，常常 100-500nm。对本说明书而言，通过流体动力学分级(hydrodynamic fractionation)的方法测定平均粒度和粒度分布。使用购自英国 Polymer Laboratories Ltd.的 PSDA 粒度分布分析仪，使用 2 号盒子，测量温度为 23℃。测量时间为 480 秒；使用 UV 检测器在 254nm 检测。所报道的参数在每种情况下为体积直径的算术平均值。

当然可以通过常规方法如用氮气或蒸汽汽提或施加减压而从聚合物水分散体中分离出有机溶剂(若使用的话)。

本发明方法开启了易于得到平均液滴直径 < 1000nm 含水单体乳液及其在制备稳定的聚合物水分散体中的用途的途径。与可通过常规的含水乳液聚合方法得到的聚合物水分散体相比，可通过本发明方法得到的聚合物水分散体通常包含较少的结块。

实施例

借助流体动力学分级测定粒度分布。使用购自英国 Polymer Laboratories Ltd.的 PSDA 粒度分布分析仪，使用 2 号盒子，测量温度为 23℃。测量时间为 480 秒；在 254nm 处使用 UV 检测器在 254nm 检测。所测得的参数为体积直径的算术平均值。

使用金属膜 SIKA-R0,1AS，平均孔径为 0.35μm，购自德国 GKN Sinter Metals Filters GmbH，Radevormberg。

通过在孔径大小为 125 μm 的聚酰胺织物上过滤聚合物水分散体而测定结块的量。为此，用水洗涤残留物，然后在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 1 小时。

固含量通过将规定量(约 5g)的聚合物水分散体在 140 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱中干燥至恒重而测定。在每种情况下进行 2 次单独的测量。在各实施例中所报道的值为两次测量结果的平均值。

玻璃化转变温度通过 DSC 法并使用购自德国 Mettler-Toledo 的 DSC822 (TA8000 系列) DSC 装置并根据 DIN 53765 测定。

所有聚合实验在 3 升的玻璃聚合容器中进行，该容器的高度与直径之比为 2.1，且配有锚式搅拌器，搅拌频率为每分钟 150 转。

所有含水粗乳液在 3 升的玻璃乳化容器中制备，该容器的高度与直径之比为 2.1，且配有锚式搅拌器，搅拌频率为每分钟 150 转。

实施例 1

在乳化容器中在 20-25 $^{\circ}\text{C}$ (室温)和氮气气氛下制备粗乳液。此时，引入 1200g 完全去离子水作为初始进料，然后引入 6.6g 浓度为 15 重量%的十二烷基硫酸钠水溶液，然后加入由 200g 苯乙烯、200g 丙烯酸硬脂基酯和 2g 十六烷组成的溶液。将所得混合物搅拌 3 分钟。

随后在 10 分钟内用 3 巴的氮气压力(过压)将所得粗乳液强制通过金属膜 SIKA-R0,1AS 以进入聚合容器。

随后将所得单体微乳液在反应容器中在每分钟 150 转和氮气气氛下搅拌并经 20 分钟加热至 85 $^{\circ}\text{C}$ 。随后在该温度下在单体微乳液中经 1 小时计量加入 4g 过二硫酸钠和 200g 去离子水的溶液，然后将聚合混合物再搅拌 2 小时。随后，将所得聚合物水分散体冷却至室温。

所得聚合物水分散体的固含量为 21.9 重量%。所得聚合物颗粒的体积直径的算术平均值为 595nm；粒径的标准偏差为 204nm。玻璃化转变温度为 69 $^{\circ}\text{C}$ 。

对比例 1

对比例 1 如实施例 1 进行，不同之处在于不使用微孔膜。

然而在开始计量加入自由基引发剂约 30 分钟之后，反应混合物发生结块。不能得到稳定的聚合物水分散体。

实施例 2

在聚合容器中，在室温和氮气气氛下，将 300g 去离子水和 83g 33 重量%的重均粒径 D_{50} 为 30nm 的含水聚苯乙烯胶乳混合，并在搅拌下将混合物加热至 90℃。

随后，经由两股分开的进料(同时开始并持续 3 小时)，将进料 1 和进料 2 以恒定的体积流速连续引入聚合容器中并保持反应温度。在整个进料时间中，借助氮气过压将进料 1 强制通过金属膜 SIKA-R0,1AS 而供入聚合容器中，其中所述氮气过压在乳化器中恒定在 2.4 巴。

在进料 1 和 2 结束之后，将聚合混合物在 90℃ 下再搅拌 30 分钟，然后冷却至 85℃，然后经由分开的进料(同时开始)，将 8g 叔丁基过氧化氢和 80g 去离子水的溶液，以及由 3.5g 丙酮、5.7g 亚硫酸氢钠和 76g 去离子水组成的溶液以恒定体积流速经 2 小时连续引入并保持温度。然后，将 22g 浓度为 25 重量%的氢氧化钠水溶液经 1 分钟加入聚合混合物中，将所得聚合物水分散体冷却至室温。

进料 1

在氮气气氛和搅拌下，将所述成分以所述顺序引入乳化容器中，并且在开始计量加入聚合容器前搅拌 10 分钟。

490g 去离子水

9.9g 浓度为 45 重量%的 Dowfax[®] 2A1 的水溶液

23.1g 浓度为 15 重量%的十二烷基苯磺酸的水溶液

640g 苯乙烯

641g 丙烯酸正丁酯

41.0g 丙烯酸

10.0g 浓度为 25 重量%的氢氧化钠水溶液

随后注入 2.4 巴的氮气过压并开始计量加入。在计量加入过程中进一步搅拌单体乳液。

进料 2 由 13.6g 过二硫酸钠在 230g 去离子水中的溶液组成。

所得聚合物水分散体的固含量为 51.1 重量%。聚合物颗粒的体积直径的算术平均值为 123nm，测得玻璃化转变温度为 22℃。结块 >125μm 的量

为 0.9g。

对比例 2

对比例 2 以与实施例 2 相同的方式进行, 不同之处在于未使用微孔膜。

聚合物水分散体的固含量为 51.3 重量%。聚合物颗粒的体积直径的算术平均值为 125nm, 测得玻璃化转变温度为 22℃。结块>125 μ m 的量为 1.5g。