

[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 03821138.6

[51] Int. Cl.

C08F 6/00 (2006.01)

C08F 6/24 (2006.01)

C08F 6/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100503652C

[22] 申请日 2003.7.26 [21] 申请号 03821138.6
[30] 优先权
[32] 2002.9.7 [33] DE [31] 10241481.5
[86] 国际申请 PCT/EP2003/008266 2003.7.26
[87] 国际公布 WO2004/022609 德 2004.3.18
[85] 进入国家阶段日期 2005.3.7
[73] 专利权人 赛拉尼斯乳胶有限公司
地址 德国克龙贝格
[72] 发明人 H·米勒 M·雅各布
C·黑尔德曼 T·维尔特
[56] 参考文献
CN1348963 A 2002.5.15
US5087676 1992.2.11
CN1348964 A 2002.5.15
审查员 谢志赞

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 林柏楠 黄革生

权利要求书 5 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

仅含极少残留单体的聚合物水分散体的生产方法及其用途

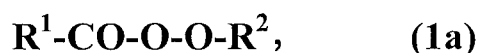
[57] 摘要

本发明涉及一种通过化学后处理降低聚合物水分散体中残余单体的量的方法。聚合物水分散体中的后处理是通过加入氧化还原系统进行的，该氧化还原系统包含 a) 0.005 至 5 重量% 的含有有机过氧化物的氧化剂，和 b) 0.005 到 5 重量% 的含有亚磺酸或其盐的还原剂。此外，该氧化还原系统还可非必要地包含催化量的可处理为数多个价态的多价金属离子。可以在 20 至 100℃ 的温度范围内以及在 2 至 9 的 pH 值范围内进行后处理。本发明还涉及经本发明后处理的聚合物分散体用于制备粘合剂、涂层、粉末、或建筑化学产品或用于纺织品或纸张的精制。

1. 一种通过化学后处理降低聚合物水分散体中残余单体的量的方法, 其中所述后处理是通过加入由组分 a)、b)组成或由组分 a)、b)和 c)组成的氧化还原系统、于 30 至 100℃的温度范围在聚合物水分散体中进行的, 该氧化还原系统的组成是:

a) 基于用于制备该聚合物分散体的全部单体的总重量, 0.005 至 5 重量%的至少一种基于有机过氧化物的氧化剂, 该有机过氧化物选自以下种类:

a1) 化学通式如下的过酸酯:



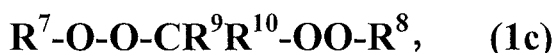
其中 R^1 和 R^2 各自独立地为取代或未取代的烷基、芳基、环烷基、芳烷基、 R^3CO 或 R^3OCO , 其中 R^3 为未取代或取代的烷基、芳烷基或芳基, 和/或

a2) 化学通式如下的过碳酸酯:



其中 R^4 和 R^5 各自独立地为未取代或取代的烷基、芳基、环烷基、芳烷基、 R^6CO 或 R^6OCO , 其中 R^6 为未取代或取代的烷基、芳烷基或芳基, 基团 R^4 、 R^5 和 R^6 本身任选包含过碳酸酯, 和/或

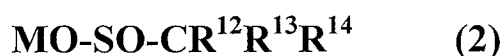
a3) 化学通式如下的过缩酮:



其中 R^9 和 R^{10} 各自独立地为氢或烷基, 且 R^7 和 R^8 各自独立地为未取代或取代的烷基、芳基、环烷基、芳烷基、 $R^{11}CO$ 或 $R^{11}OCO$, 其中 R^{11} 为未取代或取代的烷基、芳烷基或芳基,

和

b) 基于用于制备该聚合物分散体的全部单体的总重量, 0.005 至 5 重量%的至少一种还原剂, 该还原剂选自由具有如下结构的亚磺酸及其盐组成的组:



其中 M 为氢、 NH_4 、单价金属离子或者一当量元素周期表第 Ia、IIa、IIb、

IVa 或 VIIIb 族的二价金属离子,

其中 $R^{12} = OH$ 或 $NR^{15}R^{16}$, 其中 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地为氢或 C_1-C_6 烷基, 其中 $R^{13} =$ 氢、烷基、烯基、环烷基或芳基, 这些基团任选具有 1、2 或 3 个各自独立地选自 C_1-C_6 烷基、OH、O- C_1-C_6 -烷基、卤素和 CF_3 的取代基, 其中 $R^{14} = COOM$ 、 SO_3M 、 COR^{15} 、 $CONR^{15}R^{16}$ 或 $COOR^{15}$, 其中 M、 R^{15} 和 R^{16} 具有上述含义, 或者, 如果 R^{13} 为未取代的或被如上所述取代的芳基, R^{14} 也为 H, 及

任选的 c) 催化量的可以以多种价态存在的多价金属离子。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述氧化还原系统除了组分 a) 和 b) 之外, 还包含催化量的可以以多种价态存在的多价金属离子。

3. 如权利要求 1 所述的方法, 其中使用过酸酯作为氧化剂。

4. 如权利要求 3 所述的方法, 其中使用过苯甲酸叔丁酯、3,5,5-三甲基过氧己酸叔丁酯和/或 2-乙基过氧己酸叔丁酯作为过酸酯。

5. 如权利要求 4 所述的方法, 其中使用过苯甲酸叔丁酯作为过酸酯。

6. 如权利要求 1 所述的方法, 其中使用过碳酸酯作为氧化剂。

7. 如权利要求 6 所述的方法, 其中使用过氧新戊酸 1-(2-乙基己酰过氧)-1,3-二甲基丁基酯、过氧二碳酸二(2-乙基己基)酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰过氧)己烷、O-2-乙基己基 OO-叔戊基单过氧碳酸酯、O-异丙基 OO-叔丁基单过氧碳酸酯和/或 O-2-乙基己基 OO-叔丁基单过氧碳酸酯作为过碳酸酯。

8. 如权利要求 1 所述的方法, 其中使用过缩酮作为氧化剂。

9. 如权利要求 8 所述的方法, 其中使用 1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、2,2-二(4,4-二(叔丁基过氧)环己基)丙烷、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷、2,2-二(叔丁基过氧)丁烷或 3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷作为过缩酮。

10. 如权利要求 1 所述的方法, 其中使用 2-羟基苯基羟基甲基亚磺酸或其钠盐、4-甲氧苯基羟基甲基亚磺酸或其钠盐、2-羟基-2-亚磺基乙酸或其二钠盐或锌盐、或者 2-羟基-2-亚磺基丙酸或其二钠盐作为还原剂。

11. 如权利要求 10 所述的方法, 其中使用 2-羟基-2-亚磺基乙酸的二钠盐作为还原剂。

12. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所加入的氧化剂的量基于全部单体的总重量在 0.02 至 3 重量%的范围内, 且其中所加入的还原剂的量同样地基于全部单体的总重量在 0.02 至 3 重量%的范围内。

13. 如权利要求 12 所述的方法, 其中所加入的氧化剂的量基于全部单体的总重量在 0.02 至 2 重量%的范围内。

14. 如权利要求 13 所述的方法, 其中所加入的氧化剂的量基于全部单体的总重量在 0.05 至 1 重量%的范围内。

15. 如权利要求 14 所述的方法, 其中所加入的氧化剂的量基于全部单体的总重量在 0.05 至 0.5 重量%的范围内。

16. 如权利要求 12-15 中任一项所述的方法, 其中所加入的还原剂的量同样地基于全部单体的总重量在 0.02 至 2 重量%的范围内。

17. 如权利要求 16 所述的方法, 其中所加入的氧化剂的量基于全部单体的总重量在 0.05 至 1 重量%的范围内。

18. 如权利要求 17 所述的方法, 其中所加入的氧化剂的量基于全部单体的总重量在 0.05 至 0.5 重量%的范围内。

19. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述还原剂含有以下物质的混合物: 基于混合物的总重量, 范围在 50 至 60 重量%的量的 2-羟基-2-亚磺基乙酸二钠、范围在 30 至 35 重量%的量的亚硫酸钠、和范围在 10 到 15 重量%的量的 2-羟基-2-亚磺基乙酸二钠。

20. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述氧化剂和还原剂是作为用于聚合物分散体的后处理的组分以单独进料的形式连续进料的。

21. 如权利要求 1 所述的方法, 其中至少一种组分是计量加入的。

22. 如权利要求 1 所述的方法, 其中至少一种组分是分批加入的。

23. 如权利要求 1 所述的方法, 其中先加入氧化剂, 然后加入还原剂。

24. 如权利要求 1 所述的方法, 其中还原剂是计量加入的。

25. 如权利要求 2 所述的方法, 其中用于聚合物分散体的后处理的金

属离子是在氧化剂和还原剂之后加入的。

26. 如权利要求 2 所述的方法，其中用于聚合物分散体的后处理的金属离子是在氧化剂之后且和还原剂一起加入的。

27. 如权利要求 2 所述的方法，其中所用多价金属离子为铁离子。

28. 如权利要求 1 所述的方法，其中后处理期间的温度在 30 至 90℃ 的范围。

29. 如权利要求 28 所述的方法，其中后处理期间的温度在 30 至 85℃ 的范围。

30. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述后处理是在 ≤ 1 MPa 范围的压力下进行的。

31. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述后处理是在 2 至 9 的 pH 值范围内进行。

32. 如权利要求 1 所述的方法，该方法是使用粘度大于或等于 100 mPa · s 的聚合物分散体进行的。

33. 如权利要求 32 所述的方法，该方法是使用粘度大于或等于 1000 mPa · s 的聚合物分散体进行的。

34. 如权利要求 33 所述的方法，该方法是使用粘度大于或等于 2000 mPa · s 的聚合物分散体进行的。

35. 如权利要求 34 所述的方法，该方法是使用粘度大于或等于 5000 mPa · s 的聚合物分散体进行的。

36. 如权利要求 1 所述的方法，该方法是使用包含如下物质作为可聚合单体的聚合物分散体进行的：乙烯醇与具有 1 到 18 个碳原子的单羧酸的酯。

37. 如权利要求 36 所述的方法，其中所述单羧酸的酯是乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、正丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯和/或叔碳酸乙烯酯。

38. 如权利要求 37 所述的方法，其中所述单羧酸的酯是乙酸乙烯酯。

39. 如权利要求 1 所述的方法，该方法是使用包含如下物质作为可聚

合单体的聚合物分散体进行的：具有 3 至 6 个碳原子的 α,β -单烯键式不饱和单羧酸或二羧酸与具有 1 至 12 个碳原子的链烷醇的酯，或者 α,β -单烯键式不饱和羧酸的腈。

40. 如权利要求 39 所述的方法，其中所述 α,β -单烯键式不饱和单羧酸或二羧酸是丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸或衣康酸。

41. 如权利要求 39 或 40 所述的方法，其中所述链烷醇具有 1 至 8 个碳原子。

42. 如权利要求 41 所述的方法，其中所述链烷醇具有 1 至 4 个碳原子。

43. 如权利要求 40 所述的方法，其中所述酯是丙烯酸或甲基丙烯酸的甲酯、乙酯、正丁酯、异丁酯或 2-乙基己酯，或者马来酸二甲酯或马来酸二正丁酯。

44. 如权利要求 39 所述的方法，其中所述 α,β -单烯键式不饱和羧酸的腈是丙烯腈。

45. 如权利要求 1 所述的方法，该方法是使用包含如下物质作为可聚合单体的聚合物分散体进行的：芳族和脂肪族 α,β -不饱和的、未取代的或被卤素取代的烃。

46. 如权利要求 45 所述的方法，其中所述烃是乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和/或邻氯苯乙烯。

47. 如权利要求 46 所述的方法，其中所述烃是乙烯和苯乙烯。

仅含极少残留单体的聚合物水分散体的生产方法及其用途

本发明涉及一种通过化学后处理降低聚合物水分散体中的残留单体的量的制备方法。

在通过自由基乳液聚合或共聚制备聚合物水分散体之后，该聚合物水分散体除了包含 30 至 75 重量%的聚合物固体含量，还包含不希望的比例的未聚合的游离单体（“残留单体”），并可能包含其它挥发性非水溶性组分。这是因为在该自由基主聚合反应中所使用的单体聚合不完全。这种自由基主聚合反应通常进行到单体转化率为 95 重量%，并优选为 98 至 99 重量%。出于生态原因，在粘合剂、涂层以及建筑产品的情形中，市场上要求提供具有尽可能低的残留单体含量、同时具有相同的加工和应用性能的水溶性聚合物体系。所述残留单体的含量是分散体的 VOC 含量的一部分（VOC = 挥发性有机物）。

在采用物理方法的情形中，例如，将气态氮通过分散体的“剥离”方法，或者，在蒸汽蒸馏的方法，都存在形成凝结物和沉淀的危险。此外，这些方法通常需要消耗相当长的时间且成本相当高，并因此是不经济的。此外，已知特别是对于具有较高粘度的分散体是非常难以通过物理方法去除单体的。

除了物理方法之外，还可以使用各种化学方法以降低聚合物水分散体的残留单体含量。这些方法通常包括利用专门的氧化还原引发剂系统进行的实际乳液聚合的下游阶段。对于所属技术领域的技术人员而言，已知的缺点伴随着化学去除单体，粘度也降低，特别是在高粘性分散体的情形中，而这种粘度的降低通常是不希望的。

在专利文献中已经公开了用于化学去除单体的系统。

例如，DE-A 198 39 199 公开了通过使用过氧化氢和/或释放过氧化氢的化合物、醛 R^2CHO （例如乙醛）以及无机连二亚硫酸盐（例如连二亚硫

酸钠)和催化量的多价金属离子(例如 Fe^{2+} 的盐)进行后处理,以降低在聚合物水分散体中的残留单体的含量。在该氧化还原系统中,优选使用过氧化氢作为氧化剂,但也可使用过氧化钾、过氧化钠、和其它在水性介质中生成过氧化氢的前体。还提到了使用有机氢过氧化物。

相同申请人的 DE-A 199 42 776 公开了通过使用过氧化氢或释放过氧化氢的化合物和羰基化合物 ($\text{R}^2(\text{C}=\text{O})\text{R}^3$, 其中 $\text{R}^2=\text{H}$ 、烷基等且 $\text{R}^3=-\text{CO}_2\text{M}$ 、 SO_3M 等)以及无机连二亚硫酸盐和催化量的多价金属离子(例如 Fe^{2+} 的盐)进行后处理,以降低在聚合物水分散体中的残留单体的含量的方法。

DE-A 197 43 759 提供了一类新的亚磺酸衍生物的制备及用途。这些衍生物具有如下结构: $\text{MO-SO-CR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, 其中 $\text{M}=\text{Na}$ 、 K 、 NH_4 、 Mg 、 Ca 、 Zn , $\text{R}^1=\text{OH}$ 、 NH_2 , $\text{R}^2=\text{COOM}$ 、 COOR 、 CONR_2 , $\text{R}^3=\text{H}$ 、烷基、烯基、环烷基、芳基。其要求保护该亚磺酸衍生物在乳液聚合中用作助催化剂的用途。该用途的目标在于提供化学性质与甲醛化次硫酸盐的性质非常相似的亚磺酸的衍生物,但甲醛化次硫酸盐在使用期间或之后不能消除甲醛。该文献并未提示当用于氧化还原后处理时使用该发明的还原剂将预期得到极低的残留单体含量。

《研究公开》(Research Disclosure) 1983/2000 年 11 月 (439062) 提供了用于乳液聚合以及特别用于降低残留单体含量的后处理的亚磺酸衍生物。这些还原剂被建议用于提供几乎不褪色的不含甲醛的分散体。其具有如下结构: $\text{MO-SO-CR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, 其中 $\text{M}=\text{Na}$ 、 K 、 NH_4 、 Mg 、 Ca 、 Zn , $\text{R}^1=\text{OH}$ 、 NH_2 , $\text{R}^2=\text{COOM}$ 、 COOR 、 CONR_2 , $\text{R}^3=\text{H}$ 、烷基、烯基、环烷基、芳基。所推荐的氧化组分为过氧化氢、过硫酸盐、叔丁基过氧化氢或二叔丁基过氧化物或其组合物。此外,使用金属盐(Fe 、等)作为催化剂。但没有提及过酸酯、过缩酮(perketal)以及过碳酸酯。

EP-A-1 201 685 公开了一种用于制备具有低甲醛含量、包含乙酸乙烯酯与 N-羟甲基丙烯酰胺的共聚物的分散体的氧化还原引发剂系统的用途。还原剂为具有如下结构的化合物: $\text{MO}(\text{SO})-\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, 其中 $\text{M}=\text{H}$ 、 NH_4 、

单价金属离子, $R^1 = OH$ 或 NR^4R^5 , 其中 R^4 和 R^5 各自为 H 或 C_1-C_6 烷基, $R^2 = H$ 、烷基、烯基、环烷基、芳基, $R^3 = CO_2M$ 。但并未提示当用于氧化还原后处理时, 使用根据该发明的还原剂能够得到较低的残留单体含量。

EP-A-1 199 315 公开了用于聚合物分散体的制备和后处理的氧化还原系统, 该系统含有水溶性的和非水溶性的氧化组分与亚磺酸或其盐的混合物。其实施例表明, 仅使用非水溶性氧化剂及亚磺酸衍生物(对比例 B), 导致更差的残留单体含量与 VOC 含量。

EP-A-1 199 316 公开了用于聚合物分散体的制备与后处理的不形成甲醛的自由基氧化还原引发剂系统的用途, 该系统含有叔烷基过氧化氢、叔烷基过氧化物或叔烷基过酸酯, 该叔烷基具有至少 5 个碳原子, 以及“不释放甲醛”的还原组分, 如异抗坏血酸、焦亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、连二亚硫酸钠和 2-羟基-2-亚磺基乙酸钠。由于使用了包含叔戊基代替叔丁基作为烷基的叔烷基过酸酯, 因而在甲醛含量方面具有有利的效果。

但未公开使用所述的氧化与还原组分的组合物对于减少残留单体特别有效的有利效果。此外, 包含叔戊基的氧化剂的原料成本大大高于相应的叔丁基化合物。

WO 00/22003 公开了一种用于乳液聚合的方法, 其中将非过氧化氢的聚合引发剂与还原剂组合, 以减少在冷起始温度过程中的处理时间。使用的还原剂是例如甲醛化次硫酸钠、抗坏血酸、亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钠与连二亚硫酸钠。此外, 还推荐使用糖以及醛, 如戊二醛, 作为还原组分。特别优选的还原剂是甲醛化次硫酸钠。但是并未提示使用所述的氧化及还原组分的组合能够实现不含甲醛、倾向于褪色(使用抗坏血酸)或在减少残留单体方面具有特别的效果。然而, 该方法并非对制备的聚合物分散体进行后处理, 而是氧化还原系统作为引发乳液聚合的引发剂的用途。

US-A-5,886,140 描述了一种通过使用氧化还原系统进行化学后处理以降低水溶性分散体中残留单体含量的方法, 所用还原剂为次硫酸锌与甲醛防腐剂(福尔马林)、还原糖或其酸的衍生物以及 C_5-C_4 羧酸的复合物。所用氧化组分为过氧化氢、过氧化物、过氧化二碳酸酯或过氧化酯以及这

些组分与无机过硫酸盐的选择性混合物。但并未提及使用不含甲醛的亚磺酸衍生物作为还原剂。

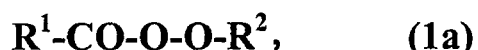
上述引用的文献均未提示，使用所述氧化还原系统，借助不会向分散体中额外引入甲醛的氧化还原剂，可以得到几乎不发黄并且具有特别低的残留单体含量的分散体。特别是没有提供任何关于所述氧化还原系统适于从具有较高粘度的分散体中去除单体的信息。

因此，本发明的目标在于提供一种特别有效地降低聚合物水分散体中残留单体含量的新颖有效的方法，其目的在于使得与其相联如发黄、因后处理而引入甲醛以及形成凝结物的已知缺点最小化。此外，本发明应当易于在工业上使用，且能够用于具有较高粘度的分散体而不会严重降低其粘度。

令人惊讶的是，通过一种用于降低聚合物水分散体中残余单体的量的方法实现了该目标，在该方法中，加入一种氧化还原系统对包含残留单体的聚合物水分散体进行后处理。该氧化还原系统含有：

a) 基于用于制备该聚合物分散体的全部单体总重量，0.005 至 5 重量 % 的至少一种基于有机过氧化物的氧化剂，该有机过氧化物选自如下种类：

a1) 过酸酯，其特征具有如下结构：



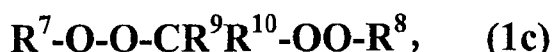
其中 R^1 、 R^2 = 烷基、芳基、环烷基、芳烷基、 R^3CO 、 R^3OCO ，其中 R^3 = 烷基、芳烷基、芳基及其被取代的变体，和/或

a2) 过碳酸酯，其特征具有如下结构：



其中 R^4 、 R^5 = 烷基、芳基、环烷基、芳烷基、 R^6CO 、 R^6OCO ，其中 R^6 = 烷基、芳烷基、芳基及其被取代的变体，基团 R^4 、 R^5 和 R^6 本身可以包含过碳酸酯，和/或

a3) 过缩酮，具有如下结构：



其中 R^9 、 R^{10} = H 或烷基，且 R^7 、 R^8 = 烷基、芳基、环烷基、芳烷基，

$R^{11}CO$ 、 $R^{11}OCO$ ，其中 R^{11} = 烷基、芳烷基、芳基及其被取代的变体，
和

b) 基于用于制备该聚合物分散体的全部单体总重量，0.005 至 5 重量 % 的至少一种还原剂，该还原剂选自由具有如下结构的亚磺酸及其盐组成的组：



其中 $M = H$ 、 NH_4 、单价金属离子或者一当量元素周期表第 Ia、IIa、IIb、IVa 或 VIIIb 族的二价金属离子，

其中 $R^{12} = OH$ 、 $NR^{15}R^{16}$ ，其中 R^{15} 、 $R^{16} = H$ 或 C_1-C_6 烷基，

其中 $R^{13} = H$ 、烷基、烯基、环烷基或芳基，这些取代基可以具有 1、2 或 3 个各自独立地选自 C_1-C_6 烷基、 OH 、 $O-C_1-C_6$ -烷基、卤素和 CF_3 的取代基，

其中 $R^{14} = COOM$ 、 SO_3M 、 COR^{15} 、 $CONR^{15}R^{16}$ 、 $COOR^{15}$ ，其中 M 、 R^{15} 和 R^{16} 具有上述含义，或者，如果 R^{13} 为芳基（其可为非取代的或被如上所述取代的）， R^{14} 也为 H ，及其盐。

如果在组分 a1)、a2)和 a3)中任何基团都为烷基，则其为优选具有 1 至 22 个碳原子、特别是具有 1 至 18 个碳原子的直链或支链烷基。烷基可以是未取代的或者取代的。

如果在组分 a1)、a2)和 a3)中任何基团都为环烷基，则其为具有 3 至 8 个环原子、优选 5 至 6 个环碳原子的环烷基。该环烷基可同样是未取代或者取代的。

如果在组分 a1)、a2)和 a3)中任何基团都为芳基，则其为通常具有 5 到 14 个、优选 6 到 10 个环碳原子的单环或多环芳基。该芳基可同样是未取代或者取代的。

如果在组分 a1)、a2)和 a3)中任何基团都为芳烷基，则其为通常具有 5 至 14 个、优选 6 至 10 个环碳原子并且经烷基与分子的其余部分连接的芳香脂族基，特别是苯甲基。该芳烷基可同样是未取代或者取代的。

这些基团可能的取代基的实例为一价有机自由基，例如烷基、环烷基、

芳基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、羟基、氨基、N-烷基氨基、N,N-二烷基氨基或卤原子。

此外，若需要，该氧化还原系统还可包含催化量的可以以多个价态出现的多价金属离子。

用于本发明的方法的氧化还原系统的氧化剂应能够形成自由基。在该氧化还原系统中，可优选使用：

a1) 过酸酯。特别优选过苯甲酸叔丁酯、3,5,5-三甲基过氧己酸叔丁酯和2-乙基过氧己酸叔丁酯，非常特别优选使用过苯甲酸叔丁酯作为氧化剂，但还可以是过氧新癸酸枯基酯、过氧新癸酸1,1,3,3四甲基丁基酯、过氧新癸酸叔丁酯、过氧新戊酸1,1,3,3四甲基丁基酯、过氧新庚酸叔丁酯、过氧新戊酸叔戊酯、过氧新戊酸叔丁酯、2-乙基过氧己酸1,1,3,3-四甲基丁基酯、2-乙基过氧己酸叔戊酯、二乙基过氧乙酸叔丁酯、过氧异丁酸叔丁酯、过氧乙酸叔丁酯和过氧苯甲酸叔戊酯，或

a2) 过碳酸酯，过氧新戊酸1-(2-乙基己酰过氧)-1,3-二甲基丁基酯、过氧二碳酸二(2-乙基己基)酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰过氧)己烷、O-2-乙基己基OO-叔戊基单过氧碳酸酯、O-异丙基OO-叔丁基单过氧碳酸酯和O-2-乙基己基OO-叔丁基单过氧碳酸酯，或者

a3) 过缩酮，1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、2,2-二(4,4-二(叔丁基过氧)环己基)丙烷、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷、2,2-二(叔丁基过氧)丁烷、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷。

然而，还可以使用不同氧化剂的混合物。在工业操作中，出于操作安全的考虑，当然可以使用疏水性过氧化物组分，其使用形式为用表面活性物质或聚合稳定剂稳定的水乳浊液。

基于全部单体的总重量，所加入的氧化剂的量通常在0.005至5重量%的范围内，优选0.02至3重量%，特别优选0.02至2重量%，非常特别优选0.05至1重量%，特别是0.05至0.5重量%。

用于本发明方法的氧化还原系统的还原剂如b)中所述。在本申请的说明书及权利要求书中，所提到的关于还原组分(2)的自由基的术语具有如下

含义:

组分 b) 的化合物中的烷基为优选具有 1 至 6 个、特别是 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基。烷基的实例为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正己基等。这些实例同样适用于 O-烷基中的烷基基团。

组分 b) 的化合物中的烯基为优选具有 3 至 8 个碳原子、特别是 3 至 6 个碳原子的直链或支链烯基。优选的烯基是例如烯丙基。

组分 b) 的化合物中的环烷基特别是 C₃-C₆ 环烷基, 特别优选环戊基和环己基。

组分 b) 的化合物 (以及芳烷基) 中的芳基优选为苯基或萘基。如果该芳基是苯基并且被取代, 其优选具有两个取代基。这些取代基特别存在于 2 位和/或 4 位。

卤素为 F、Cl、Br 和 I, 优选 Cl 和 Br。

M 优选为铵离子或碱金属离子, 或者一当量碱土金属离子或锌离子。

适宜的碱金属离子特别是钠离子和钾离子, 并且适宜的碱土金属离子特别是镁离子或钙离子。

R¹² 优选为羟基或氨基。

R¹³ 优选为氢原子或烷基或芳基, 其可被如上所述取代。其优选具有一个或两个羟基和/或烷氧基取代基。

R¹⁴ 优选为 COOM 或 COOR¹⁵ (M 和 R¹⁵ 具有上述含义), 或者, 若 R¹³ 为可被如上所述取代的芳基时, 还可为氢原子。

优选的实施方案包含式(2)化合物, 其中

M 为碱金属离子或者一当量碱土金属离子或锌离子;

R¹² 为羟基或氨基;

R¹³ 为 H 或烷基; 和

R¹⁴ 为 COOM 或 COOR¹⁵, 其中 M 为 H、碱金属离子或一当量碱土金属离子, 且 R¹⁵ 为 C₁-C₆ 烷基。

另一个优选的实施方案包含式(2)化合物, 其中

M 为碱金属离子或者一当量碱土金属离子或锌离子;

R^{12} 为羟基或氨基;

R^{13} 为未取代的或被如上所述取代的芳基, 特别为羟基苯基或 C_1 - C_4 烷氧基苯基; 和

R^{14} 为氢原子。

这些化合物的实例为:

2-羟苯基羟基甲基亚磺酸或其钠盐,

4-甲氧苯基羟基甲基亚磺酸或其钠盐,

2-羟基-2-亚磺基乙酸或其二钠盐或锌盐, 和

2-羟基-2-亚磺基丙酸或其二钠盐。

上述化合物可以以纯物质形式或者工业级混合物的形式使用。它们包括, 例如, 上述亚磺酸衍生物与, 例如, 亚硫酸钠和/或不能除去任何甲醛的磺酸衍生物, 的混合物, 例如 Bruggemann 制造的®Brüggolit FF06。特别优选使用这些化合物。®Brüggolit FF06 相当于 2-羟基-2-亚磺基乙酸二钠, 或者 2-羟基-2-亚磺基乙酸二钠与亚硫酸钠以及 2-羟基-2-磺基乙酸二钠的混合物。特别适合的混合比例为: 基于混合物的总重量, 50 至 60 重量%的 2-羟基-2-亚磺基乙酸二钠、30 至 35 重量%的亚硫酸钠和 10 至 15 重量% 2-羟基-2-磺基乙酸二钠。然而, 原则上也可以是其它混合比。

基于全部单体的总重量, 所加入的还原剂的量通常在 0.005 至 5 重量%的范围内, 优选 0.02 至 3 重量%, 特别优选 0.02 至 2 重量%, 非常特别优选 0.05 至 1 重量%, 特别是 0.05 至 0.5 重量%。加入更大量的还原剂也是可以的, 但是从经济上考虑较不利。

可用于后处理的有利的金属化合物通常可完全溶解于聚合物分散体的水性介质中, 并且其金属组分还可以以多种价态存在。溶解的金属离子具有催化作用, 并且能够加速真正有效的氧化剂与还原剂之间的电子转移反应。适宜的溶解的金属离子主要为铁、铜、锰、钒、镍、钴、钛、铈或铬离子。当然, 还可以使用不相互干扰的不同金属离子的混合物, 例如 $Fe^{2/3+}/VSO_4^-$ 体系。优选使用铁离子。

若需要, 使用基于全部单体的总重量 1 至 1000、优选 5 至 500、特别

若需要，使用基于全部单体的总重量 1 至 1000、优选 5 至 500、特别优选 10 至 120 ppm 的催化量的溶解的金属离子。

本发明的方法特别适合用于降低在聚合物水分散体中的残余单体的含量，其中所述聚合物水分散体可通过具有至少一个烯键式不饱和基团的单体的自由基乳液聚合得到。

适合用于本发明方法的具有至少一个单烯键式不饱和基团的单体特别包括可以简单的方式进行自由基聚合的单体，例如：

芳族或脂肪族 α,β -不饱和的、未取代或被卤素取代的烃（乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或邻氯苯乙烯，优选乙烯和苯乙烯），或

乙烯醇与具有 1 至 18 个碳原子的单羧酸的酯，例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、正丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯和叔碳酸乙烯酯（vinyl versatate）。

优选 3 至 6 个碳原子的具有 α,β -单烯键式不饱和单羧酸或二羧酸（例如，特别是丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸）与通常具有 1 至 12 个、优选 1 至 8 个、特别是 1 至 4 个碳原子的链烷醇的酯，例如，特别是，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二正丁酯，以及 α,β -单烯键式不饱和羧酸的腈，例如丙烯腈，和

共轭 C_4 - C_8 二烯，例如 1,3-丁二烯和异戊二烯。在仅通过自由基水乳浊液聚合的方法制造聚合物水分散体的情形中，所述单体通常为主要单体，基于通过自由基水乳浊液聚合方法进行聚合的单体的总重量，它们在一起通常占超过 50 重量%的量。通常，这些单体在标准条件下（25°C，1 大气压）在水中仅有中等至轻微的溶解度。

在上述条件下具有高水溶解度的单体是，例如， α,β -单烯键式不饱和单羧酸或二羧酸和其酰胺，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以及 N-乙烯基吡咯烷酮。

在仅通过自由基水乳浊液聚合的方法制造聚合物水分散体的情形中，上述具有高水溶解度的单体通常是通过聚合仅作为改性用单体而结合的，其用量基于用于聚合的单体的总量通常为 0.5 至 20、优选 1 至 10 重量%。

通常用于提高聚合物水分散体薄膜的内部强度的单体通常具有至少一个环氧基、羟基、N-羟甲基或羧基，或至少两个非共轭的烯键式不饱和双键。它们的实例为具有 3 至 10 个碳原子的 α,β -单烯键式不饱和羧酸的 N-羟烷基酰胺，其中特别优选 N-羟甲基丙烯酰胺和 N-羟甲基甲基丙烯酰胺；以及它们与具有 1 至 4 个碳原子的链烷醇的酯。此外，具有两个乙烯基的单体、具有两个亚乙烯基的单体以及具有两个烯基的单体也是适宜的。二羟基醇与 α,β -单烯键式不饱和单羧酸（其中优选丙烯酸和甲基丙烯酸）的二酯是特别有利的。具有两个非共轭烯键式不饱和双键的单体的实例为亚烷基二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，例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、和二乙烯基苯、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、亚甲基双丙烯酰胺、丙烯酸环戊二烯酯或氰尿酸三烯丙酯。在本文中， C_1 - C_9 羟烷基甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯，例如丙烯酸和甲基丙烯酸的正羟乙酯、正羟丙酯和正羟丁酯，以及例如二丙酮丙烯酰胺以及丙烯酸和甲基丙烯酸的乙酰基乙酰氧基乙基酯之类的化合物也是特别重要的。此外，还可以是通式 $RSi(CH_3)_{0-2}(OR^1)_{3-1}$ 的有机硅单体，其中 R 表示 $CH_2=CR^2-(CH_2)_{0-1}$ 或 $CH_2=CR^2CO_2-(CH_2)_{1-3}$ ， R^1 为具有 3 至 12 个碳原子的直链或支链的、未取代或取代的烷基，其可插入醚基，而 R^2 为 H 或 CH_3 。其实例为乙烯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基甲基二正丙氧基硅烷、乙烯基甲基二异丙氧基硅烷、乙烯基甲基二正丁氧基硅烷、乙烯基甲基二仲丁氧基硅烷、乙烯基甲基二叔丁氧基硅烷、乙烯基甲基二(2-甲氧基异丙氧基)硅烷和乙烯基甲基二辛氧基硅烷。在仅通过自由基水乳浊液聚合的方

法制造聚合物水分散体的情形中,上述单体通过聚合而所结合的量通常为,基于进行聚合的单体的总量,0.5至10重量%。

宜将用于本发明方法的氧化还原系统的组分同时或连续加入以用于聚合物分散体的后处理,该分散体被加热到约20至100℃的温度范围,优选25至90℃,特别优选30至85℃,优选在大气压下加入,但是,若需要,也可以在大于或小于1 bar(绝对压力)的压力下加入,同时搅拌。本发明的氧化还原系统组分可以在聚合结束之后计量加入,也可以以一份或多份的形式加入。计量加入的时间、以一份或多份加入、以及每次加入之间的时间取决于分散体的化学成分、反应批料的尺寸、反应器的几何形状和所用氧化还原系统的半衰期。取决于所要达到的目标,加入氧化还原系统的期间可以为数秒至数小时。已经证明在预试验中确定所述期间是有利的。宜在预试验中确定氧化剂和还原剂的加入/计量加入/逐份加入的顺序,在本发明方法中所有的组合都是允许的。在优选实施方案中,首先加入氧化剂,然后加入还原剂。

可以从上方、从下方或者从中部计量加入。特别优选至少一个组分是计量加入或者分批加入的。非常特别优选还原剂是计量加入的。

可以在氧化还原后处理期间的各个时间加入金属盐溶液。优选还原剂已包含金属盐的实施方案。

通常在小于或等于9的pH值范围内进行本发明的后处理。原则上,可以使用碱,例如氢氧化钠溶液、氨水或三乙醇胺调节聚合物分散体的pH值。根据本发明,2到9的pH值范围对于聚合物分散体的后处理是有利的,并且优选pH值在3和9之间。

粘度 $>100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的分散体对于本发明的方法是有利的,优选粘度 $>1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的分散体,特别优选粘度 $>2000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的分散体,非常特别优选粘度 $>5000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的分散体,且不会发生粘度的显著降低。聚合物水分散体的制备在现有技术中经常有描述,因而对本技术领域技术人员是已知的[参阅例如《聚合物科学和工程百科全书》(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering),1987年第8卷,第659页及以下]。

这种聚合是在优选水溶性的聚合引发剂的存在下以及在乳化剂和,若需要,在保护性胶体和其它常规添加剂的存在下,通过具有至少一个烯式不饱和基团的单体的乳液聚合进行的。通常,这里是通过连续进料而加入单体的。优选使用基于单体的总量0.1到2重量%的过二硫酸和/或其盐作为引发剂。聚合温度一般为20至150℃,并优选为60至120℃。若需要,可以在加压条件下进行聚合。特别地,以单体总量的0.5到6重量%的量单独使用阴离子乳化剂或者阴离子乳化剂与非离子分散剂的混合物作为乳化剂。

根据本发明,在自由基乳液聚合中单体总量的至少95%、并优选至少98至99重量%已经发生反应后,进行降低残留单体的量的聚合物水分散体的后处理。

当然,也可以预先、同时或之后对预计进行后处理的聚合物水分散体进行物理处理(例如使用惰性气体和/或蒸汽剥离)。根据本发明所用的自由基氧化还原系统能够在较短时间内有效降低残留单体的量。

非常突出的是,经过使用本发明氧化还原系统进行后处理的分散体具有特别低的残留单体含量和甲醛含量。此外,这些分散体没有发黄的倾向。

因此,经本发明氧化还原系统后处理的分散体特别适于制备涂料(尤其是油漆、食品涂层)、粘合剂(木材、纸、塑料薄膜)以及用于建筑化学和用于纺织品与纸张的终处理的产品。还可以有利地通过喷雾干燥将本发明的分散体转化成具有低VOC含量的粉末,该粉末可用于建筑化学和粘合剂方面的产品。

实施例

实施例1的基础分散体的制备:

在带有锚式搅拌器,且备有进料装置、回流冷凝器、加热夹套和冷却夹套和氮气连接的10升玻璃搅拌容器反应器中,制备溶于3510 g软化水的400 g水解度为88 mol%的部分水解的聚乙烯醇(粘度为18 mPa·s的聚乙烯醇作为浓度为4%的水溶液)的溶液。在加入5.5 g无水乙酸钠和3.5 g消泡剂(®Agitan 280, Münzing-Chemie)以及使用氮气冲洗后,在加热

期间加入溶于 12.8 g 水的 0.17 g[®]Rongalit。在 57℃ 的内温下，通过乳化将 350 g 乙酸乙烯酯结合。将内温升高到 60℃，并且通过加入 0.16 g 叔丁基过氧化氢（浓度为 70%，[®]Trigonox AW 70，Akzo-Chemie 公司制造）和 12.8 g 水引发聚合。在 67℃ 的内温下，开始 3650 g 乙酸乙烯酯、包含 1.45 g 叔丁基过氧化氢（浓度为 70%，[®]Trigonox AW 70，Akzo-Chemie）和 199 g 水的引发剂溶液 1、包含 1.54 g[®]Rongalit C 和 167 g 水的引发剂溶液 2 的 3 小时线性和同时计量加入。选择夹套温度，以使得在温和回流条件下，内部温度上升至 80℃ 并且在整个计量加入期间保持恒定。在计量加入结束后，在 80℃ 温度下继续加热一段时间。然后冷却该分散体，并将其用于全部其它后处理试验。固体含量为 52.5%，粘度为 45000 mPa·s（Brookfield，轴 6，20 rpm，23℃）。乙酸乙烯酯的残留单体含量为 7300 ppm。

进行后处理：

在 2 升圆底烧瓶中，在 60℃ 的温度下，在 10 分钟的时间间隔内，向 1000 g 分散体中加入氧化剂 a)、还原剂 b) 和需要时的莫尔盐。在加入最后一种组分后，继续加热 45 分钟，并使用 1 ml 1% 浓度的溶于甲醇的甲醚氢醌溶液停止反应。然后冷却批料。对空白样品 V1i 进行相同的加热顺序，包括通过随后加入氧化还原系统用水稀释，但不随后加入氧化还原系统。

结果如下表所示。

实施例 1 与对比例：

表 1a: 后处理中物质的量

实施例	氧化剂	每1000 g 分散体所 用氧化剂 的重量 g	氧化剂 的量 mmol	还原剂	13 g H ₂ O 中每1000 g 分散体中所用还 原剂的重量 g	亚磷酸 盐 mmol	还原剂的量		1.6 g H ₂ O 中的莫 尔盐 g (总是 10 ppm)
							磷酸盐	亚硫酸钠	总计
							mmol	mmol	mmol
1 (本发明)	®Trigonox C ¹	1.00	5.15	®Bruggolit FF06	1.24	3.71	0.774	3.20	7.68
V1a	®Trigonox C	1.00	5.15	二羟乙酸/亚硫酸氢盐加合 物*二钠盐 ²	1.54		7.697		7.70
V1b	®Trigonox C	1.00	5.15	亚硫酸钠	0.97			7.70	7.70
V1c	®Trigonox C	1.00	5.15	二羟乙酸/亚硫酸氢盐加合 物*二钠盐 + 亚硫酸钠 ¹	0.30+0.78		1.490	6.20	7.69
V1d	®Trigonox C	1.00	5.15	亚硫酸钠	0.97			7.70	7.70
V1e	®Trigonox AW 70 ⁴	0.66	5.15	®Bruggolit FF06 ³	1.24	3.71	0.774	3.20	7.68
V1f	H ₂ O ₂	0.58	5.15	®Bruggolit FF06	1.24	3.71	0.774	3.20	7.68
1b (本发明)	®Trigonox C	1.00	5.15	®Bruggolit FF06	1.24	3.71	0.774	3.20	7.68
V1g	®Trigonox C	1.00	5.15	抗坏血酸	1.36				7.72
V1h	®Trigonox C	1.00	5.15	抗坏血酸	1.36				7.72
V1i	®Trigonox C	1.00	5.15	®Bruggolit C ⁵	0.57	3.71			3.71
V1j	起始分散体								
V1k	®Trigonox B ⁶	0.76	5.13	®Bruggolit FF06 ³	1.24	3.71	0.774	3.20	7.68

V=对比例

1 得自 Akzo Nobel 的®Trigonox C 是过苯甲酸叔丁酯的商品名。

2 二羧乙酸亚硫酸氢盐加合物*二钠盐的制备: T. M. Olson, M. R. Hoffmann, J. Phys. Chem. 1988, 92, 4246-4253。

3 得自 Brüggemann 的®Brüggolit FF06 使用基于混合物的总重量, 50-60 重量%的 2-羟基-2-亚磺基乙酸二钠、30-35 重量%的亚硫酸钠和 10-15 重量%的 2-羟基-2-磺基乙酸二钠的工业级混合物的商品名。

4 得自 Akzo Nobel 的®Trigonox AW 70 是叔丁基过氧化氢(溶于水, 浓度为 70%)的商品名。

5 得自 Brüggemann 的®Brüggolit C 是甲醛化次硫酸钠二水合物的商品名。

6 得自 Akzo Nobel 的®Trigonox B 是二叔丁基过氧化物的商品名。

表 1b: 后处理的结果

实施例	氧化剂	还原剂	莫尔盐	测试 ppm 乙酸乙烯酯	测试 ppm 甲醛	测试 3 星期后发黄	粘度 mPs · s (Brookfield:轴 6/20 rpm)	粘度降低 [%]
1 (本发明)	®Trigonox C	®Brüggolit FF06	有	600	20	否	33700	-0.15
V1a	®Trigonox C	二羟乙酸/亚硫酸氢盐加合物 * 二钠盐 ¹	有	7000	21	否	33200	-1.63
V1b	®Trigonox C	亚硫酸钠	有	7000	22	否	32550	-3.56
V1c	®Trigonox C	二羟乙酸/亚硫酸氢盐加合物 * 二钠盐 + 亚硫酸钠 ¹	有	7000	22	否	32450	-3.85
V1d	®Trigonox C	亚硫酸钠	有	7300	22	否	30900	-8.44
V1e	®Trigonox AW 70	®Brüggolit FF06	有	1200	12	否	29200	-13.5
V1f	H ₂ O ₂	®Brüggolit FF06	有	5400	13	否	23150	-31.4
1b (本发明)	®Trigonox C	®Brüggolit FF06	无	500	14	否	34400	+1.93
V1g	®Trigonox C	抗坏血酸	有	700	34	是	18950	-43.9
V1h	®Trigonox C	抗坏血酸	无	1100	40	是	19750	-41.5
V1i	®Trigonox C	®Brüggolit C	有	1200	59	否	28000	-17.0
V1j	未经氧化还原处理的平行空白测试			7000	40	否	33750	参考
V1k	®Trigonox B	®Brüggolit FF06	有	3800				

V = 对比例

这些实施例表明，和对比例（V1a-V1d）相比，不符合本发明的[®]Brüggolit FF06 的副产品（二羟乙酸亚硫酸氢盐加合物*二钠盐或亚硫酸钠）本身并没有显著的效果。

与空白测试相比，本发明的实施例1和1b在粘度方面没有显著的降低，然而在使用水溶性氧化剂的对比试验 V1e 以及特别是 V1f 中粘度有显著的降低。

常规的水溶性氧化剂没有显著的效果（残留单体含量>1000 ppm），而使用抗坏血酸作为还原剂，在3星期后明显发黄。

实施例 2 和对比例 V2

将粘度为 7000 mPa·s 且残留乙酸乙烯酯含量为 5100 ppm 的基于乙酸乙烯酯/乙烯的分散体加热到 60℃。在后处理中，搅拌加入基于分散体 0.14 重量份的[®]Trigonox C 或[®]Trigonox AW 70（浓度 70%）（基于分散体 0.14 重量份）。10 分钟后，以浓度 5% 的水溶液计量加入 0.17 重量份的[®]Brüggolit FF06。再过 10 分钟，加入 0.004 重量份的 1% 浓度的莫尔盐溶液。

表 2: 在本发明的后处理之前及之后聚合物水分散体中残留单体的量（实施例 2），与使用过氧化氢（[®]Trigonox AW 70，对比例 V2）的比较。

	后处理前 [ppm]	后处理后 [ppm]	粘度变化/ %
乙酸乙烯酯 (Trig. C)	4700	70	- 5 实施例 2
乙酸乙烯酯 (Trig. AW 70)	4700	810	- 15 对比例 V2

实施例 3、3b 和对比例 V3

将 10 千克粘度为 5000 mPa·s 且残留乙酸乙烯酯含量为 2000 ppm 的基乙酸乙烯酯/乙烯的分散体加热到 60℃。在后处理中，搅拌加入 10 g 的

[®]Trigonox C (基于分散体, 0.10 重量份)、1.40 g 的[®]Trigonox 42S (过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯)或者 14.3 g 的[®]Trigonox AW 70(浓度 70%) (基于分散体, 0.10 重量份)。10 分钟后, 以 5% 的水溶液计量加入[®]Brüggolit FF06 (200 g) (基于分散体, 0.10 重量份)。再过 10 分钟, 加入 1% 浓度的莫尔盐溶液 (40 ml, 基于分散体, 0.004 重量份) 和 45 g 水。

表 3: 在本发明的后处理 3、3b 之前或之后聚合物水分散体中残留单体的量, 与使用过氧化氢 ([®]Trigonox AW 70, 对比例 V3) 的比较。

	后处理前 [ppm]	后处理后 [ppm]	粘度变化/ %
乙酸乙烯酯 (Trig. C)	2000	85 实施例 3	- 7.7
乙酸乙烯酯(Trig. 42S)	2000	41 实施例 3b	- 3.2
乙酸乙烯酯 (H ₂ O ₂)	2000	900 对比例 V3	- 25

实施例 4 和对比例 V4

将 10 千克粘度为 200 mPa·s 且残留乙酸乙烯酯含量为 600 ppm 的乙酸乙烯酯/丙烯酸乙烯酯/VeoVa 10 的分散体加热到 60℃。在后处理中, 搅拌加入 17.1 g 的[®]Trigonox C(基于分散体, 0.17 重量份)或 24.4 g 的[®]Trigonox AW 70 (浓度 70%) (基于分散体, 0.17 重量份)。10 分钟后, 以 5% 的水溶液计量加入[®]Brüggolit FF06 (342 g) (基于分散体, 0.17 重量份)。再过 10 分钟, 加入 1% 浓度的莫尔盐溶液 (40 ml, 基于分散体, 0.004 重量份) 和 49 g 水。

表 4: 在本发明的后处理之前或之后聚合物水分散体中残留单体的量 (实施例 4), 与使用过氧化氢 ([®]Trigonox AW 70, 对比例 V4) 的比较。在此两种情形中, [®]VeoVa 10 和丙烯酸酯的残留含量都<10 ppm。

	后处理前	后处理后	7天后
	[ppm]	[ppm]	[ppm]
乙酸乙烯酯 (Trig. C)	600	30	<10 实施例 4
乙酸乙烯酯 (Trig. AW 70)	600	80	80 对比例 V4

实施例 5 和对比例 V5

将 10 千克粘度为 200 mPa·s 且残留乙酸乙烯酯含量为 600 ppm 的乙酸乙烯酯/丙烯酸乙烯酯/[®]VeoVa 的分散体加热到 60℃。在后处理中, 搅拌加入 34.2 g 浓度为 50 % 的[®]Trigonox 21 S (2-乙基己酸叔丁酯, 基于分散体, 0.17 重量份) 乳液, 或者加入 24.4 g 的[®]Trigonox AW 70 (浓度 70 %) (基于分散体, 0.17 重量份)。所述[®]Trigonox 21 S 乳液是由 17.1 g [®]Trigonox 21 S、0.50 g [®]Hostapal BV (三叔丁基苯酚 EO 硫酸酯, Clariant GmbH 的商品名) 和 16.6 g 水制备的。10 分钟后, 以 5 % 的水溶液计量加入[®]Brüggolit FF06 (342 g) (基于分散体, 0.17 重量份)。再过 10 分钟, 加入 1 % 浓度的莫尔盐溶液 (40 ml, 基于分散体, 0.004 重量份) 和 49 g 水。

表 5: 在本发明的后处理之前或之后聚合物水分散体中残留单体的量 (实施例 5), 与使用过氧化氢 ([®]Trigonox AW 70, 对比例 V5) 的比较。

	后处理前	后处理后	7天后
	[ppm]	[ppm]	[ppm]
乙酸乙烯酯 (乳液形式的 Trig. 21 S)	600	20	<10 实施例 5
乙酸乙烯酯 (Trig. AW 70)	600	80	80 对比例 V5

在所有的实施例中, 在试验结束后 (从首次加入氧化剂计算, 总的时间为 65 分钟) 通过自由基清除剂 (100 ml 浓度为 1 % 的对苯二酚单甲醚的甲醇溶液) 停止后处理。