



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97121466.2

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1121417C

[22] 申请日 1997.9.30 [21] 申请号 97121466.2

[30] 优先权

[32] 1996.10.2 [33] DE [31] 19640793.1

[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 H·克洛纳 W·克拉尼格
B·R·莫里森 R·克洛斯特曼
H·肖普科 W·卡斯坦休伯

[56] 参考文献

US4727110 1988.02.23 C08F2/32

审查员 林 琳

[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 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称 乳液均聚物和共聚物的制备及其设备

[57] 摘要

一种制备至少一种选自苯乙烯, 丁二烯, 氯乙烯, 醋酸乙烯酯, 偏二氯乙烯, (甲基)丙烯酸烷基酯, (甲基)丙烯酸, (甲基)丙烯腈和(甲基)丙烯酰胺的可聚合单体的均聚物或共聚物的方法和相应的适宜设备, 该方法在至少 40℃, 在分散助剂和自由基聚合引发剂的存在下进行, 以使聚合物至少 85%(重量)是由一种或多种这些单体形成的。在该多步方法中其步骤如下, a) 在第一步骤中加入对反应呈惰性的水作为溶剂, 和若需要的话加入分散助剂, 种子和第一部分的单体, b) 在第二步骤中加入引发剂, 和 c) 在第三步骤中直接或以乳液形式加入剩余的或全部单体, 并且在更多的水存在下, 若需要的话, 加入更多的分散助剂或其它助剂, 也可将这些步骤的任两个作为单独步骤操作。在全部或部分步骤中, 乳液形式的反应混合物通过导入或导

出反应器(2)的外环路移走, 并且外环路包括至少一个低剪切泵(7)和至少一个实质上具有层流剖面的换热器(8)。由具有较短聚合时间的该方法制备的产物, 具有良好的性能(例如, 对于粘接)。

1. 一种在至少 40℃，在分散助剂和自由基聚合引发剂的存在下，用乳液聚合工艺制备至少一种选自苯乙烯，丁二烯，氯乙烯，醋酸乙烯酯，偏二氯乙烯，(甲基)丙烯酸 C_1-C_9 直链或 C_3-C_9 支链烷基酯，(甲基)丙烯酸，(甲基)丙烯腈和(甲基)丙烯酰胺的可聚合单体的均聚物或共聚物的方法，该方法包括以下述步骤制备聚合物，其重量的至少 85% 是由一种或多种这些单体形成的，其中

a) 在第一步骤中加入对反应呈惰性的水作为溶剂，和若需要的话加入分散助剂，种子和第一部分的单体，

b) 在第二步骤中加入引发剂，和

c) 在第三步骤中直接或以乳液形式加入剩余的或全部单体，并且在更多的水存在下，若需要的话，加入更多的分散助剂或其它助剂，也有可能在每一情形下作为单独步骤操作步骤 a) 和 b) 或 b) 和 c)，在某些步骤或每一步骤中可通过导入或导出反应器的外部环路将反应混合物以分散体的形式移走，并且外环路包括至少一个低剪切泵和至少一个实质上具有层流剖面的换热器，并在 40 至 120℃ 进行聚合反应。

2. 权利要求 1 的方法，其中至少 90% (重量) 的聚合物是由一种或多种上述单体构成的。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中至少 93% (重量) 的聚合物是由一种或多种上述单体构成的。

4. 权利要求 1 或 2 的方法，其中聚合是在 50 至 100℃ 下进行的。

5. 权利要求 1 或 2 的方法，其中单体至少是一种选自苯乙烯，丁二烯，(甲基)丙烯酸 C_1-C_9 直链或 C_3-C_9 支链烷基酯和(甲基)丙烯腈的单体。

6. 权利要求 1 或 2 的方法，其中在外环路的反应混合物的物料通过量为 5 至 100m³/h。

7. 权利要求 1 或 2 的方法，其中在外环路的反应混合物的物料通过量为 10 至 60m³/h。

-
8. 一种完成权利要求1至7任一项的方法的设备，它包括
- 将反应组分和助剂贮存和加料的装置(1)，
 - 带有加热/冷却夹套(3)的反应器(2)，
 - 排空反应器的装置(6)，
 - 具有至少一个低剪切泵(7)的外环路，以及至少一个具有实质上为层流剖面的换热器(8)，和
 - 进出设备装置之间的连接线。
9. 权利要求8的设备，其中低剪切泵(7)具有一个或多个不堵塞泵。
10. 权利要求8或9的设备，其中换热器(8)具有一个或多个螺旋换热器。
11. 权利要求8或9的设备，其中换热器(8)相对于聚合反应器水平放置。

乳液均聚物和共聚物的制备及其设备

本发明涉及通过乳液聚合工艺制备包括苯乙烯，丁二烯和(甲基)丙烯酸及其衍生物的均聚物和共聚物的方法和设备。

聚合进行的方式包括将一种或多种可聚合的单体在作为分散助剂的洗涤剂或皂的存在下，引入理想地反应中为惰性的液体—通常是水—中分散。聚合主要通过形成的含单体的胶束中的引发剂残基进行。由于单体可连续地进入胶束中，因此在这一聚合中可得到高分子量的物质。聚合机理通常是自由基聚合；反应产物在很多情况下可以分散体形式直接被进一步加工(例如，在生产涂料和粘合剂的情况下)。公知的产物有苯乙烯(S)，氯乙烯(VC)，丁二烯(Bu)或甲基丙烯酸甲酯(MMA)的均聚物和共聚物(P)。粒子的大小和分布可通常通过使用种子(粒子)来控制，种子可开始加入或就地生成。典型的工业规模生产的条件(例如苯乙烯—丁二烯共聚物或聚丙烯酸酯的生产)是 40 至 100 °C 下反应周期 3 至 12 小时。

DE - A 2332637 公开了一种在高于 115 °C，在通常的乳化助剂如高级脂肪酸，(芳基)磺酸高级烷基酯，氧化烯与长链脂肪醇的加合物，以及自由基引发剂如碱金属的过硫酸盐的存在下，丁二烯与共聚单体如苯乙烯，丙烯腈(AN)或丙烯酸或甲基丙烯酸的酯反应的乳液聚合。现有技术在低于 80 °C 下操作的优点据说是聚合速率高。然而，这对这样高温下制备的产物的性能常有负面影响，例如分子量分布，粒子大小分布，以及相联系的如粘接强度。此外，与反应方式相关的安全因素(例如当丁二烯为一组分时压力增加)变得越来越重要。

但是，任何高温下—换句话说，高于 80 °C，特别是高于 85 °C—的反应方式均是大规模工业工厂的重要参数，这是由于反应时间可被大大缩短；换句话说，大规模工业生产在较短的周期下进行，可节约

多数工厂单元的投资。然而需要解决的主要问题是散热,例如为防止放热反应情况下的局部过热,因为这种局部过热在多数情况下可导致副反应,不规则的分子量分布或不规则的粒子大小。

EP - A 0486262 公开了乳液共聚物的制备,其中监测了能量平衡并用其结果控制共聚单体的供应及温度。温度控制尤其是通过使用外部换热器进行。还没有有关产物质量或泵或换热器的设计的信息。

在 Research Disclosure July 1978,reference 17149,p.17 中公开了为了降低实际乳液聚合之后的粘度,通过例如外部换热器对 VC 的均聚物或共聚物的热处理。但没有提及对实际主要反应的影响。

为在配有搅拌器和外部换热器的反应器中通过 VC 的悬浮聚合形成均聚物或共聚物, EP - A 0608567 公开了一种特殊的泵(Hydrostal pump),通过它反应混合物以 90°的角被导入,其内部有一带以螺旋旋转方式移动的旋转叶片的锥形轮毂。但没有对换热器作出评述。搅拌能量和循环能量必须被保持在一定的比例内。在同样涉及 VC 的悬浮聚合的 EP - B 0526741 中,也使用了一类泵的;这里认为换热器的类型并不要求严格(见第 4 页, 36 至 40 行)。

在 DE - A 4442577 的制备乳液聚合物的方法中,放热反应过程中释放出来的能量被部分消耗在减压下从反应器(搅拌反应器)中蒸出水/单体混合物。尽管这一措施导致一定程度上缩短了聚合反应周期,即实质上减小了加入单体所需的时间,但它仍不足以适用于大规模工业工厂中,特别是由于它几乎没有被广泛使用的条件,例如对于标准状态下为气态的低沸点共聚单体(例如,丁二烯类型的共聚单体)。

本发明的目的是寻找一种可工业规模进行的、可在广泛的领域使用的、无现有技术缺点的制备方法。换句话说,特别是可缩短反应时间,可接受较宽广范围的不同单体,包括在标准条件下呈气态的单体,产物应至少与目前的产品性能可比。

现已发现,这一目的可通过在至少 40 °C,在分散助剂和自由基聚合引发剂的存在下,用乳液聚合工艺制备至少一种选自苯乙烯,丁二烯,氯乙烯,醋酸乙烯酯,偏二氯乙烯,(甲基)丙烯酸烷基酯,(甲基)

丙烯酸, (甲基)丙烯腈和(甲基)丙烯酰胺的可聚合单体的均聚物或共聚物的方法而实现。该新方法包括以下述步骤制备聚合物, 其重量的至少 85 %是由一种或多种这些单体形成的, 其中

a) 在第一步骤中加入对反应呈惰性的水作为溶剂, 和若需要的话加入分散助剂, 种子和第一部分的单体,

b) 在第二步骤中加入引发剂, 和

c) 在第三步骤中直接或以乳液形式加入剩余的或全部单体, 并且在更多的水存在下, 若需要的话, 加入更多的分散助剂或其它助剂,

也可能在每一情形下作为单独步骤操作步骤 a)和 b)或 b)和 c), 在某些步骤或每一步骤中可通过导入或导出反应器的外部环路将反应混合物以分散体的形式移动, 并且外环路包括至少一个低剪切泵和至少一个实质上具有层流剖面的换热器, 并在 40 至 120 °C 进行聚合反应。

在新方法的优选实施方案中, 聚合物的至少 90 %(重量), 尤其是 93 %(重量)是由一种或多种上述的单体组成的, 并且聚合在 50 至 100 °C, 尤其是 60 至 95 °C, 更尤其是 70 至 95 °C 进行的。在提及的单体中, 优选苯乙烯, 丁二烯, (甲基)丙烯酸烷基酯和(甲基)丙烯腈。

新方法的实施或者是在初始加料步骤 a)中或 a)和 b)结合中加入一部分单体, 并随后在步骤 c)或 b)和 c)结合中加入剩余单体, 或者是仅在步骤 c)或 b)和 c)中加入全部单体。若单体在初始加料步骤 a)中或 a)和 b)结合中加入, 则加入量较明智地应是要供应单体总量的 3 至 30 %(重量), 优选 5 至 25 %(重量), 特别优选为 8 至 20 %(重量)。在水中溶解度较低或无溶解性的单体, 较明智地应以乳液形式, 即与水和分散助剂一起加入。

除上述单体外其它适宜的单体包括乙烯基甲苯, N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸 C₂-C₃ 羟烷基酯。除非另加说明, 单体中的烷基是指 C₁至 C₉ 直链或 C₃至 C₉ 支链基, 特别是甲基、乙基、异丙基、正丁基、叔丁基、异丁基或 2-乙基己基。

分散助剂可包括在单体加入之前的初始加料中, 或者加入到单体中或单体乳液中。相对于 100 %(重量)的全部单体, 其加入量为 0.01

至 10 % (重量), 优选为 0.05 至 8 % (重量)(还要依赖于其类型: 或者非离子型或者阴离子型)。除天然皂外, 公知的化合物是烷基聚乙二醇醚, 如乙氧基化的月桂基醇, 烷基酚聚乙二醇醚, 如那些壬基酚, 或长链烷基, 芳基或烷基芳基酸的盐, 如月桂基硫酸钠。除这些外, 也可以加入保护胶体(其量为 0.001 至 15 % (重量)), 如纤维素醚类或聚乙烯醇。在本发明的优选实施方案中, 分散助剂在步骤 a) 中或者与种子或者与第一部分单体一起加入; 也可以在步骤 a) 中将全部三种组分加入。最迟在步骤 c) 中必须加入分散助剂。

种子或者就地生成或者包括在初始加料中; 若需要的话, 它可及时在各点加入以便, 例如, 产生多分散或多模态(如二模态)分布。相对于 100 % 重量的单体, 其比例通常为 0.1 至 5 % 重量, 优选 0.2 至 3 % 重量。在本发明的一优选实施方案中, 种子是在步骤 a) 中, 或者与或者不与第一部分单体一起加入。

对于反应的开始, 完全完成和/或继续, 适宜的聚合引发剂为水不溶性的, 或优选地, 水溶性的化合物。公知的自由基引发剂的例子包括过氧化氢, 过氧化焦硫酸及其盐, 如过氧化焦硫酸钾或铵, 过氧化二苯甲酰, 过氧化月桂基, 过氧化三叔丁基, 偶氮二异丁腈, 单独或与还原组分如亚硫酸氢钠, 抗坏血酸或铁(II)盐一起, 例如叔丁基过氧化氢与亚硫酸氢钠-甲醛加合物或与亚硫酸氢钠-丙酮加合物。聚合引发剂可在一个或多个步骤中加入, 在后一情形下, 以不同的量和不同的方法加入; 例如在一更复杂的体系, 如氧化还原引发剂的情形下, 也可以在初始加料中加入一些, 剩余部分随后连续加入。在许多情形下聚合引发剂是与单体平行加入; 它的加入时间可比单体的加入时间短或者长。

在反应过程中, 基于 100 % (重量) 的单体, 也可以加入至多 5 % (重量) 的助剂如分子量调节剂, 其它表面活性剂, 酸, 盐或络合剂。若在 3 至 10 % (重量) 的液体有机发泡剂的存在下进行聚合, 则也可生成可发泡(分别发泡)聚合物, 如可发泡聚苯乙烯。

出于配方的需要, 例如为提高贮存稳定性, 可在最终的乳液聚合

产物中加入碱如 NaOH 水溶液，或碱(如 NH_3 或适宜的胺)以使 pH 值达到 4 至 10。其它公知的添加剂有防腐剂如杀微生物剂，成膜剂或均化剂，消泡剂或增加粘合的树脂乳液(增粘剂)。

在外环路中使用的设备特别适合于大规模工业体系。

低剪切泵(或泵)必须对乳液有低的剪切作用，必须耐例如上至 15 巴的压力，必须对乳液中的气体不敏感，必须达到良好的上至 $100\text{m}^3/\text{h}$ 的物料通过量，优选上至 $60\text{m}^3/\text{h}$ ，特别优选为上至 $45\text{m}^3/\text{h}$ ，同时必须耐热高于 100°C 并易于清洗。通常的旋转活塞泵或齿轮泵不适于该新方法。特别适宜的泵为按涡流原理运行的不堵塞泵；也可以是排代泵，单泵或淋盘式泵以及任何类型的、为对反应混合物和最终产物乳液的相对不稳定状态起很小或无破坏作用而保证有最小剪切力的泵。泵可优选用双浮环以背对背的排列密封。

换热器实质上具有层流剖面；换句话说，剪切力的作用应当最小，并且可能的话，不应出现死区域(流动没有传到的区域)。公知的板式换热器不适合，因为其窄的缝隙和偏转意味着所产生的机械阻力太大；而且，它们不适于耐高压构型并且清理更困难。

该新方法特别适合于制备其膜具有较低玻璃化转变温度(DSC 方法)的水性聚合物分散体；它尤其适合于玻璃化转变温度低于 150°C ，优选低于 100°C ，更特别地低于 50°C 。并且，它还证明适合于平均粒径优选为 50 至 2000nm ，特别是 100 至 1500nm 的聚合物分散体。特别地，聚合物分散体的粘度为 30 至 1500mPas ；聚合过程中，粘度可更高或更低。

图 1 所示的是方法中所必需的组分的简图，以及图 2 所示的是换热器的优选实施方案的截面的平面图。

单体 1b/1b'和阻聚剂 1c 由贮罐或管线 1，连同或不连同通过 1a 供应的蒸汽，被送入带有动力搅拌器 4 的聚合反应器 2(设计操作压力，例如至 15 巴)。反应器具有加热/冷却夹套 3，夹套 3 的环路 5 中喂有冷却水 5b 或蒸汽 5b'并通过泵 5a 运行。聚合反应器的最终产物可用蒸汽/氮气通过管线 6 出料至贮罐 6a 中。低剪切泵 7，优选为不堵塞涡流

泵，将反应混合物通过管线送至换热器8，换热器用冷却水9a或蒸汽9a'通过泵9b由环路9控制。换热器实质上具有层流剖面，换热面积的级别大小对约 0.3m^3 的体积为 20m^2 。优选螺旋换热器。外环路通过管线引回至反应器2。

在螺旋换热器8中，反应混合物从底部10流至换热器的螺旋排列部分/管11并再于出口12流出。产生热量交换的介质(例如冷却剂或热媒)——较明智地为冷却水或盐水，若需要的话可由蒸汽加热——通过入口13流至换热器的同样螺旋排列的部分14并再于顶端流出(为显示出)。优选地，反应混合物与热交换介质逆流流动。反应混合物的管道的壁和壁的间距，较明智地应大于热交换介质的管道的间距，但也可以相等或小一些。入口处与出口处的温差较明智地为3至60K，优选5至30K，特别是10至20K。若需要的话，换热器为了可移动(例如旋转 90°)可安装在悬置物15上。

在本发明的一特别优选实施方案中，换热器相对于聚合反应器水平放置，以使反应混合物在换热器中“静止”；换句话说，换热器可在通常为不连续进行的聚合终止后被完全排空，出于产物均一性和产物纯度的原因，完全排空是所希望的。在换热器的底端可有其它的排空阀(未显示出)。

在外环路的反应混合物的物料通过量通常为5至 $100\text{m}^3/\text{h}$ (在泵7处测定)，优选为10至 $60\text{m}^3/\text{h}$ ，特别优选为15至 $45\text{m}^3/\text{h}$ 。外环路(不包括冷却环路)的全部容量为约0.9至 0.95m^3 。

聚合反应器和/或换热器的加热/冷却环路的各自监测和控制，较适宜地通过阶式控制进行；换句话说，第一处温度测定通常在反应器内部，第二处在反应器的加热/冷却环路，以及离开换热器后的管线的反应混合物，第三处在离开换热器的管线中，以及换热器的加热/冷却环路。

与现有技术相比，按本发明制备的均聚物和共聚物可在较短的反应时间内以良好的产率生成，并且在性能上无降低。例如，可形成均一模态或双模态分布；即粒径分布具有一个或两个窄频率分布的极大

值。下述实施例将更详细地说明本发明。

实施例

在下述实施例 1 至 16 和对比例 V1 至 V16 中说明了所采用的方法。

将聚合反应器的加热/冷却环路加热。热水进入反应器，并且在外环路中使用低剪切泵，该环路包括换热器被充满。将所需最终产物组合物的种子和作为自由基聚合引发剂的过硫酸钠加入反应器(例如，其大小为 20 至 25m³)中，并使反应介质(这时仍无单体)均化约 5 分钟。此时开始以增量加入一种单体，或通常是多种单体(或直接或以乳液形式)；约 10 至 15 分钟后进料量急剧增加。可通过改变在物料流中单体的比例，也可以改变单位时间的加料量加入单体；例如在第一进料部分，第一与第二单体的比例可以是 70：30，然后在第二部分中是 50：50，并且在第一段时间单体比例是 40%，在第二段时间单体比例是 60%。单体进料的量也可以变化，例如，在每一情形下以恒定的物料速率，第一段时间加入 75 份单体，在相同长度的第二段时间加入 100 份，在四倍长的第三段时间加入 150 份。在一段时间内，加入量可连续增加或连续减少。然而反应组分和助剂加入的终点并不标志反应的结束；而应使反应混合物聚合至完全。在上述步骤和下述冷却阶段，反应混合物通过低剪切泵在外环路中以约 20 至 30m³/h 的速率被连续地输送。在冷却阶段中反应产物被冷却至 65 - 70℃，关闭外环路的低剪切泵，并用蒸汽和氮气通过管线将产物出料至贮存罐中。实施例(总是用外环路)和对比例(总是不用外环路)所用的单体，它们的重量百分比(与 100 的差值由其它共聚单体，主要是水溶性单体如未改性的或官能化的(甲基)丙烯酰胺，(甲基)丙烯酸或在共聚物中仅存少量的交联单体如二丙烯酸丁二醇酯或 N-羟甲基丙烯酰胺补足)，聚合温度和单体的加入时间列于下表中。

使用的种子的量为单体或水重的约 0.2 至 1.2 份。单体与水的重量比为 1：1，加入的分散(乳化)助剂的量约 1 重量份。

新方法中产物的性能可与现有技术的相比；例如，实施例 1 至 16 的反应产物可用作纸涂布淤浆，油漆/涂料材料组分，粘合剂，水泥改性剂或皮革助剂。

表

实施例/ 对比例	单体重量百分 比组成 ¹⁾	PT ²⁾	单体的加入时间 ³⁾		对比 ⁴⁾	
			a)	b)	PT	加入时间(h)
1 V1	BA 60/S 10/AN25	90	3.0	1.2	100	2.5
2 V2	BA 65/S 15/AN 15	85	6.0	2.0	-	-
3 V3	BA 48/S 48	90	3.5	1.5	95	3.0
4 V4	BA 50/S 15/AN 30	80	7.0	2.0	100	3.0
5 V5	S 55/Bu 20/BA 20	75	8.5	2.0	95	4.0
6 V6	S 65/Bu 30	95	4.0	2.0	-	-
7 V7	S 44/Bu 54	95	4.0	2.0	-	-
8 V8	BA 55/VAc 42	90	3.0	1.2	-	-
9 V9	BA 88/AN 10	85	3.0	1.5	-	-
10 V10	EHA 75/MMA 10/VAc 10	85	4.0	1.5	-	-
11 V11	MMA 50/BA 45	85	3.0	1.5	-	-
12 V12	BA 55/S 40	60	3.5	1.5	-	-
13 V13	BA 55/S 30/AN 10	60	4.5	1.5	-	-
14 V14	BMA 90	85	3.0	1.5	-	-
15 V15	EHA 80/AN 10	70	3.0	1.5	-	-
16 V16	BA 85/VAc 5/AN 5	85	7.0	2.0	-	-

1) BA=丙烯酸丁酯 AN=丙烯腈 S=苯乙烯 Bu=丁二烯

VAc=醋酸乙烯酯

BMA=甲基丙烯酸正丁酯 MMA=甲基丙烯酸甲酯 EHA=丙烯酸 2-乙基己酯

-
- 2) $PT = \text{聚合温度}(\text{℃})$
 - 3) 时间(小时), a)对比, b)按本发明, 对 a)和 b)聚合温度相同
 - 4) 在高温和较短加入时间下的对比(高温法), 产品质量通常表现较差。

图1



