



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95193986.6

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1120180C

[22] 申请日 1995.2.2 [21] 申请号 95193986.6

[30] 优先权

[32] 1994. 6. 3 [33] DE [31] P4419518.4

[32] 1994. 10. 4 [33] DE [31] P4435423.1

[86] 国际申请 PCT/EP95/00607 1995.2.2

[87] 国际公布 WO95/33775 德 1995.12.14

[85] 进入国家阶段日期 1997.1.6

[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 B·斯坦格 P·凯勒 J·哈特曼

C·J·商

[56] 参考文献

EP158523 1985.10.16 C08F6/00

US4360632 1982.11.23 C08L23/02

审查员 李 娟

[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 8 页 说明书 23 页

[54] 发明名称 聚合物水分散液的制备

[57] 摘要

一种聚合物水分散液用这样一种方法制备，其中用含有低碳酮与亚硫酸氢盐的加成物作为还原剂的自由基氧化还原引发剂体系来进行后聚合。

1.一种制备聚合物水分散液的方法，其中用已知的方法制备含有至少两种彼此不同的、至少有一个烯属不饱和基团、并以化学键联的形式结合的单体 A 和 B 的聚合物的水分散液，使得按聚合物水分散液计，在聚合物水分散液中游离的、即未化学键联的以及至少有一个烯属不饱和双键的单体总量为 > 0 至 $\leq 1\%$ （重量），然后该残留单体含量通过含有至少一种氧化剂和至少一种还原剂的自由基氧化还原引发剂体系的作用来减少，其中氧化还原引发剂体系含有由含 3 - 8 个碳原子的酮与亚硫酸氢盐阴离子形成的加成物或该加成物的共轭酸作为还原剂。

2.根据权利要求 1 的方法，其中残留单体含量减少为 > 0 至 $\leq 0.5\%$ （重量）。

3.根据权利要求 1 的方法，其中残留单体含量减少为 > 0 至 $\leq 0.1\%$ （重量）。

4.根据权利要求 1 的方法，其中水分散液中分散的聚合物含有以化学键联形式结合的、至少三种彼此不同且至少有一个烯属不饱和基团的单体。

5.根据权利要求 1 的方法，其中分散的聚合物含有以化学键联形式结合的、至少四种彼此不同且至少有一个烯属不饱和基团的单体。

6.根据权利要求 1 的方法，其中分散的聚合物含有以化学键联形式结合的、至少五种彼此不同且至少有一个烯属不饱和基团的单体。

7.根据权利要求 1 的方法，其中分散的聚合物含有以化学键联形式结合的、至少六种彼此不同且至少有一个烯属不饱和基团的单体。

8.根据权利要求 1 的方法，其中 S_A/S_B 比 ≥ 1.1 ，其中 S_A 为残留单体混合物中待减少其含量的、在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 、 1×10^5 帕斯卡下、

在水中有最高溶解度的那种单体的摩尔溶解度，而 S_B 为残留单体混合物中待减少其含量的、在上述条件下、在水中有最低溶解度的那种单体相应的摩尔溶解度。

9.根据权利要求8的方法，其中 $S_A/S_B \geq 1.5$ 。

10.根据权利要求8的方法，其中 $S_A/S_B \geq 5$ 。

11.根据权利要求8的方法，其中 $S_A/S_B \geq 10$ 。

12.根据权利要求8的方法，其中 $S_A/S_B \geq 50$ 。

13.根据权利要求8的方法，其中 $S_A/S_B \geq 100$ 。

14.根据权利要求8的方法，其中 $S_A/S_B \geq 1000$ 。

15.根据权利要求8的方法，其中 $S_A/S_B \geq 100000$ 。

16.根据权利要求1的方法，其中要减少含量的残留单体混合物含有至少一种选自下列的单体：苯乙烯、丁二烯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸2-乙基己酯，和至少一种选自下列的单体：丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

17.根据权利要求1的方法，其中待减少含量的残留单体混合物含有至少一种选自下列的单体：甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯和丙烯腈，以及含有至少一种选自下列的单体：丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

18.根据权利要求1的方法，其中待减少含量的残留单体混合物含丙烯腈。

19.根据权利要求1的方法，其中待减少含量的残留单体混合物含丙烯酸。

20.根据权利要求1的方法，其中待减少含量的残留单体混合物含丙烯酸和丙烯腈。

21.根据权利要求1的方法，其中用已知方法制备的聚合物水分散液中的固体体积含量为10~50%（体积）。

22.根据权利要求1的方法，其中用已知方法制备的聚合物水分散液中的固体体积含量为20~60%（体积）。

23.根据权利要求1的方法，其中用已知方法制备的聚合物水

分散液中的固体体积含量为 30 ~ 70% (体积) 。

24.根据权利要求 1 的方法,其中分散的聚合物含有 0.1 ~ 5% (重量) 以化学键联形式结合的丙烯酸。

25.根据权利要求 1 的方法,其中分散的聚合物含有 0.1 ~ 4% (重量) 以化学键联形式结合的丙烯酸。

26.根据权利要求 1 的方法,其中分散的聚合物含有 ≥ 5 至 60% (重量) 以化学键联形式结合的丙烯酸。

27.根据权利要求 1 的方法,其中氧化还原引发剂体系在含水分散介质的 P H 值为 2 至 < 7 下起作用。

28.根据权利要求 1 的方法,其中氧化还原引发剂体系在含水分散介质的 P H 值为 2 ~ 6 下起作用。

29.根据权利要求 1 的方法,其中氧化还原引发剂体系在含水分散介质的 P H 值为 2 ~ 5 下起作用。

30.根据权利要求 1 的方法,其中氧化还原引发剂体系在 20 ~ 65 $^{\circ}\text{C}$ 下起作用。

31.根据权利要求 1 的方法,其中用已知方法制备的聚合物水分散液为二次分散液。

32.根据权利要求 1 的方法,其中在用已知方法制备的聚合物水分散液中的分散聚合物由含有至少一种烯属不饱和基团的单体用含水乳液自由基聚合法进行制备。

33.根据权利要求 32 的方法,其中含水乳液自由基聚合用进料法进行。

34.根据权利要求 33 的方法,其中在含水乳液自由基聚合开始时,将 50 ~ 100% (重量) 待聚合的单体加到聚合容器中。

35.根据权利要求 33 的方法,其中在含水乳液自由基聚合开始时,将 80 ~ 100% (重量) 待聚合的单体加到聚合容器中。

36.根据权利要求 32 的方法,其中在含水乳液自由基聚合开始时要加到聚合容器中的单体被连续送入,使得在连续进料过程中,至少 80% (重量) 事先加到聚合容器中的单体已通过聚合

反应结合。

37.根据权利要求 36 的方法，其中在连续进料过程中，至少 90%（重量）事先加到聚合容器中的单体已通过聚合反应结合。

38.根据权利要求 32 的方法，其中用于制备分散聚合物的自由基引发剂体系含有过氧化焦硫酸或其碱金属盐或其铵盐。

39.根据权利要求 32 的方法，过氧化焦硫酸或其碱金属盐或其铵盐唯一地用作制备分散聚合物的自由基引发剂体系。

40.根据权利要求 32 的方法，其中采用 70 ~ 100 °C 的聚合温度，用于制备分散的聚合物。

41.根据权利要求 1 的方法，其中，采用 80 ~ 100 °C 的聚合温度，用于制备分散的聚合物。

42.根据权利要求 1 的方法，其中用于聚合制备分散的聚合物的单体组合物含有至少两种彼此不同、并至少有一个烯属不饱和基团的单体，此外还含有以下组分，基于单体组合物的重量计：

- - 70 ~ 99.9%（重量）丙烯酸或甲基丙烯酸与含 1 ~ 12 个碳原子的烷醇的酯或苯乙烯，或
- - 70 ~ 99.9%（重量）苯乙烯或丁二烯，或
- - 70 ~ 99.9%（重量）氯乙烯或二氯乙烯，或
- - 40 ~ 99.9%（重量）乙酸乙烯酯、丙烯乙烯酯或乙烯。

43.根据权利要求 32 的方法，其中用于聚合制备分散的聚合物的单体组合物含有：

0.1 ~ 5%（重量）至少一种含 3 ~ 6 个碳原子的 α ， β - 单烯属不饱和羧酸或其酰胺（单体 A）和

70 ~ 99.9%（重量）丙烯酸或甲基丙烯酸与含 1 ~ 12 个碳原子的烷醇的酯或苯乙烯（单体 B），或

0.1 ~ 5%（重量）至少一种含 3 ~ 6 个碳原子的 α ， β - 单烯属不饱和羧酸或其酰胺（单体 A）和

70 ~ 99.9%（重量）苯乙烯或丁二烯（单体 B'），或

0.1 ~ 5%（重量）至少一种含 3 ~ 6 个碳原子的 α ， β - 单

烯属不饱和羧酸或其酰胺（单体 A）和
 70 ~ 99.9%（重量）氯乙烯或二氯乙烯（单体 B''），或
 0.1 ~ 5%（重量）至少一种含 3 ~ 6 个碳原子的 α , β -单
 烯属不饱和羧酸或其酰胺（单体 A）和
 40 ~ 99.9%（重量）乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯或乙烯（单体
 B'''）。

44. 根据权利要求 32 的方法，其中用于聚合制备分散的聚合物的单体组合物含有：

0.1 ~ 30%（重量）丙烯腈和
 70 ~ 99.9%（重量）丙烯酸或甲基丙烯酸与含 1 ~ 12 个碳原子的
 的烷醇所成的酯和/或苯乙烯，或
 0.1 ~ 30%（重量）丙烯腈和
 70 ~ 99.9%（重量）苯乙烯或丁二烯，或
 0.1 ~ 40%（重量）乙酸乙烯酯或丙酸乙烯酯和
 60 ~ 99.9%（重量）丙烯酸或甲基丙烯酸与含 1 ~ 12 个碳原子
 的烷醇所成的酯或苯乙烯，或
 0.1 ~ 5%（重量）至少一种含 3 ~ 6 个碳原子的 α , β -单
 烯属不饱和羧酸或其酰胺
 0.1 ~ 30%（重量）丙烯腈和
 69.9 ~ 99.9%（重量）丙烯酸或甲基丙烯酸与含 1 ~ 12 个碳原子
 的烷醇所成的酯或苯乙烯，或
 0.1 ~ 5%（重量）至少一种含 3 ~ 6 个碳原子的 α , β -单
 烯属不饱和羧酸或其酰胺，
 0.1 ~ 30%（重量）丙烯腈和
 69.9 ~ 99.9%（重量）苯乙烯或丁二烯，或
 0.1 ~ 5%（重量）至少一种含 3 ~ 6 个碳原子的 α , β -单
 烯属不饱和羧酸或其酰胺，
 0.1 ~ 40%（重量）乙酸乙烯酯或丙酸乙烯酯和
 59.9 ~ 99.9%（重量）丙烯酸或甲基丙烯酸与含 1 ~ 12 个碳原子

的烷醇的酯或苯乙烯。

45.根据权利要求1的方法，其中同时用作还原剂的加成物中的酮组分含有3~5个碳原子。

46.根据权利要求1的方法，其中同时用作还原剂的加成物中的酮组分为丙酮、二乙酮或甲乙酮。

47.根据权利要求1的方法，其中同时用作还原剂的加成物中的酮组分为丙酮。

48.根据权利要求1的方法，其中含3-8个碳原子的酮与亚硫酸氢盐阴离子或其共轭酸的加成物单独用作自由基氧化还原引发剂体系的还原剂。

49.根据权利要求1的方法，其中丙酮与亚硫酸氢盐阴离子或其共轭酸的加成物单独用作自由基氧化还原引发剂体系的还原剂。

50.根据权利要求1的方法，其中过氧化物或过氧化氢同时用作自由基氧化还原引发剂体系的氧化剂。

51.根据权利要求1的方法，其中过氧化氢、过氧化焦硫酸、过氧化焦硫酸的盐、蒎烯氢过氧化物、叔丁基氢过氧化物、二苄基过氧化物或异丙苯氢过氧化物同时用作自由基氧化还原引发剂体系的氧化剂。

52.根据权利要求1的方法，其中叔丁基氢过氧化物同时用作自由基氧化还原引发剂体系的氧化剂。

53.根据权利要求1的方法，其中自由基氧化还原体系含有丙酮与亚硫酸氢盐阴离子或其共轭酸的加成物作为还原剂，且叔丁基氢过氧化物用作氧化剂。

54.根据权利要求1的方法，其中自由基氧化还原引发剂体系仅含有丙酮与亚硫酸氢盐阴离子或其共轭酸的加成物作为还原剂，且仅叔丁基氢过氧化物作为氧化剂。

55.根据权利要求1的方法，其中自由基氧化还原引发剂体系还含有金属化合物，它溶于含水反应介质中，其金属组分可以多

种价态出现。

56.一种聚合物的水分散液，其聚合物除含有以化学键联形式结合的丙烯酸外，还含有至少一种与丙烯酸不同的、并至少有一个烯属不饱和基团的单体，其丙烯酸含量小于 100mg 丙烯酸/kg 水分散液。

57.根据权利要求 56 的聚合物水分散液，其丙烯酸含量小于 50mg 丙烯酸/kg 水分散液。

58.根据权利要求 56 的聚合物水分散液，其丙烯酸含量小于 40mg 丙烯酸/kg 水分散液。

59.根据权利要求 56 的聚合物水分散液，其丙烯酸含量小于 25mg 丙烯酸/kg 水分散液。

60.根据权利要求 56 的聚合物水分散液，其丙烯酸含量小于 10mg 丙烯酸/kg 水分散液。

61.根据权利要求 56 的聚合物水分散液，其聚合物含有 0.1 ~ 5% (重量) 以化学键联形式结合的丙烯酸。

62.根据权利要求 56 的聚合物水分散液，其聚合物含有 5 ~ 60% (重量) 以化学键联形式结合的丙烯酸。

63.根据权利要求 56 的聚合物水分散液，其聚合物由至少一种有一个烯属不饱和基团的单体组成。

64.根据权利要求 56 的聚合物水分散液，其聚合物除含有以化学键联形式结合的丙烯酸外，还含有至少一种选自下列的单体：苯乙烯、丁二烯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2 - 乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯和丙烯腈。

65.根据权利要求 56 的聚合物水分散液，其单体体积含量为 10 ~ 50% (体积)。

66.根据权利要求 56 的聚合物水分散液，其单体体积含量为 20 ~ 60% (体积)。

67.根据权利要求 56 的聚合物水分散液，其单体体积含量为 30 ~ 70% (体积)。

68.根据权利要求 56 的聚合物水分散液,其水分散介质的 pH 值为 $2 < \text{pH} < 7$ 。

69.根据权利要求 56 的聚合物水分散液,其水分散介质的 pH 值为 $2 < \text{pH} < 6$ 。

70.根据权利要求 56 的聚合物水分散液,其水分散介质的 pH 值为 $2 < \text{pH} < 5$ 。

71.根据权利要求 56 的聚合物水分散液,其聚合物除含丙烯酸外还含有:

70 ~ 99.9% (重量) 丙烯酸或甲基丙烯酸与含 1 ~ 12 个碳原子的烷醇所成的酯或苯乙烯, 或

70 ~ 99.9% (重量) 苯乙烯或丁二烯, 或

70 ~ 99.9% (重量) 氯乙烯或二氯乙烯, 或

40 ~ 99.9% (重量) 乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯或乙烯, 其百分数以聚合物的重量为基准计。

聚合物水分散液的制备

技术领域

本发明涉及一种制备聚合物水分散液的方法,其中用已知的方法制备了一种聚合物的水分散液,该聚合物由至少两种彼此不同的、至少有一个乙烯属不饱和基团并以化学键联形式结合的单体A和B构成,使得按聚合物水分散液计,在聚合物水分散液中游离的(即未化学键联的)以及至少有一个乙烯属不饱和双键的单体总量(在本说明书中称为“残留单体含量”)为 >0 至 $\leq 1\%$ (重量),然后该残留单体含量通过含有至少一种氧化剂和至少一种还原剂的自由基氧化还原引发剂体系的作用来减少。

此外,本发明还涉及由这样的方法制得的聚合物水分散液。

背景技术

聚合物水分散液是这样的流体体系,它含有作为分散相的、以稳定分散状态分布在水分散介质中的聚合物颗粒。聚合物颗粒的直径通常为 $0.01\sim 5\mu\text{m}$,优选 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 。分散液的稳定期常常 ≥ 1 月,甚至 ≥ 3 月。按聚合物水分散液的总体积计,其聚合物的体积组成通常为 $10\sim 70\%$ (体积)。

如同蒸发聚合物溶液的溶剂时一样,当水分散介质蒸发时,聚合物水分散液有形成聚合物膜的性能,所以聚合物水分散液广泛用作粘合剂,例如用于表面深层或用于涂布皮革的材料。

熟悉本专业的技术人员大体上将聚合物水分散液分类成二次水分散液和一次水分散液。二次水分散液是这样的水分散液:在其制备中,在水分散介质外生成聚合物,例如以溶液存在于适合的非水溶剂中。该溶液然后转移到水分散介质中,然后通常用蒸馏法分离出溶剂,同时进行分散。相反,一次水分散液是这样的分散液:其中聚合物直接作为分散相在水分散介质中生成。

所有制备方法的共同特征主要是,至少有一个乙烯属不饱和基团的单体用于合成聚合物,或者这一合成仅仅由这样的单体进行。至少有一个乙烯属不饱和基团的这些单体的结合通常通过引发的聚

合反应进行,所用的这类引发方式特别是由所需的产物的性能特征决定,所以适合于这些性能特征。例如,离子或自由基引发是适合的。但是,结合反应也可通过催化引发的聚合物类似反应来进行。自由基引发是最常用的,所以在一次水分散液的情况下,至少有一个乙烯属不饱和基团的单体的结合通常用自由基含水乳化液或悬浮液聚合法进行;而在二次水分散液的情况下,通常用自由基溶液聚合法进行。

对于至少有一个乙烯属不饱和基团的单体的结合,达到完全转化、同时又保持决定目的产物所需性质(如分子量、分子量分布、支链度等)的有效聚合条件通常是不经济的;因此在主聚合反应结束后,生成的聚合物水分散液通常含有未通过化学键联结合到分散聚合物中的、至少有一个乙烯属不饱和双键的游离单体(特别是当涉及丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸或其酰胺时,所述单体有高的水溶性时,情况就是这样)。由于乙烯属不饱和双键的高反应性,这样的残留单体在毒物学上是不安全的,所以对生产者和使用者都是不希望的。

原则上,已有各种方法来减少聚合物水分散液的残留单体含量。

例如 EP-A 584458 公开用水蒸汽汽提的方法来减少聚合物水分散液的残留单体含量。

DE-A 3834734 公开在主聚合反应结束后通过自由基氧化还原引发剂体系的作用,来减少聚合物水分散液的残留单体含量的方法,例如从通常所需的性能特征和经济的聚合条件的观点看,特别是推荐羟基甲烷磺酸或其盐用作还原剂,该体系不太适合于引发主聚合反应。US-A 4529753 和 EP-B327006 推荐使用含有碱金属偏亚硫酸氢盐(碱金属焦亚硫酸盐)的氧化还原引发剂体系来减少残留单体含量。EP-B 505163 同样推荐在超吸收器中减少(甲基)丙烯酸残留单体。

在现有技术中用这些推荐的方法来减少聚合物水分散液中残留单体的含量,按聚合物水分散液计,通常可达到1%(重量)残留单体含量,不会有什么大的困难。用这些方法,按聚合物水分散液计,当然也可达到小于1%(重量)的残留单体含量。

但是,对于小于1%(重量)的限度来说,当残留单体由至少彼此不同的两种组分A和B组成时,因为残留单体的这一差别通常也在水分散介质中并在分散的聚合物颗粒中产生不同的溶解度。在减少残留单体含量时就遇到越来越大的困难。对于不同的残留单体A和B来说,通常也使聚合物水分散液的两相之间有不同的分布平衡,因此当用已知的方法来减少残留单体含量时,不同残留单体含量的减少不一致,在要求低于上述1%(重量)的限度时,这一影响变得越来越明显。这就意味着,用于减少残留单体含量的方法或者优先影响优先存在于水分散介质中的残留单体,或者优先影响优先存在于分散的聚合物颗粒中的残留单体。

发明内容

本发明的一个目的是提供一种减少聚合物水分散液中由至少两种彼此不同的残留单体A和B组成的残留单体含量的方法,按聚合物水分散液计,其残留单体含量 >0 至 $\leq 1\%$ (重量),就两种或两种以上彼此不同的残留单体来说,该法比现有技术方法导致更均匀的残留单体量下降。

我们已发现,这一目的可通过这样一个制备聚合物水分散液的方法来实现,其中,用已知的方法生产聚合物的水分散液,该聚合物由至少两种彼此不同的、至少有一个乙烯属不饱和基团并以化学键联形式结合的单体A和B构成,使得按聚合物水分散液计,在聚合物水分散液中游离的、即未化学键联的、且至少有一个乙烯属不饱和双键的单体总量为 >0 至 $\leq 1\%$ (重量),然后该残留单体含量通过含有至少一种氧化剂和至少一种还原剂的自由基氧化还原引发剂体系的作用来减少,其中氧化还原引发剂体系含有3-8个碳原子的酮与亚硫酸氢盐离子 HSO_3^- 的加成物、该加成物的共轭酸、即酮与亚硫酸 H_2SO_3 的加成物或所述加成物的混合物作为还原剂。当然,按聚合物水分散液计,新方法也可用于残留单体含量为 10^{-3} 至 0.5% (重量)或 10^{-3} 至 0.1% (重量)的场合。同样也适用于当所述的最初残留单体含量是基于聚合物水分散液的聚合物含量。

以下现有技术可用作达到本发明目的的基础,在Acta. Polymerica 41(1990)NO.3, 187 et Seq.. Polymer 35No.13(1994), 2859

-2867 中发表的、用含有过硫酸钾和丙酮亚硫酸氢钠的自由基氧化还原引发剂引发的乙酸乙烯酯自由基含水乳液聚合物的动力学研究涉及了丙酯乙烯酯的相应动力学研究。J. Polym. Sci. : Part A: Polymer chemistry 28(1990), 411 - 424 涉及了用含有过硫酸钾和环己酮亚硫酸氢钠的自由基氧化还原引发剂体系引发的乙酸乙烯酯的自由基含水乳液的聚合。与新的方法相比,所述的现有技术方法只涉及一种至少有一个乙烯属不饱和基的单体。

J. Elastomers and Plastics 24(July 1992), 192 et seq, 公开了用过硫酸钾和丙酮亚硫酸氢钠作为自由基氧化还原引发剂体系引发的、由乙酸乙烯酯和丙烯酸正丁酯组成的并含有至少 50% (mol) 乙酸乙烯酯的单体混合物的自由基含水乳液聚合。象在上述现有技术方法的情况中一样,在自由基含水乳液聚合开始以前,首先在聚合容器中装入全部量聚合批料。

在所有实施方案中,生成的聚合物水分散液中都含有大于 1% (重量) 未聚合的单体。

DE - A 3239212 公开了含有酮亚硫酸氢盐作为还原剂的自由基氧化还原引发剂体系用于自由基含水乳液聚合法在制备一次水分散液中的应用。这些实施方案限于含有少量丙烯酸作为聚合单元的乙酸乙烯酯/乙烯共聚物水分散液。

这就意味着,象在上述现有技术的情况中一样,含有酮亚硫酸氢盐作为还原剂的自由基氧化还原引发剂体系的应用主要限于含有乙酸乙烯酯作为主单体、并至少有一个乙烯属不饱和基团的单体进行主聚合的反应。在 DE - A 3239212 的所有实施方案中,按生成的聚合物水分散液计,这一主聚合反应中止在总残留单体含量明显高于 1% (重量) 下,残留丙烯酸含量大于 1000mg/kg 分散液,同时,在自由基含水乳液聚合前,首先将要进行自由基聚合的至少 90% (重量) 的单体装入聚合容器。US - A 2716107 在其实施例 V 中公开了在含有丙酮亚硫酸氢钠的自由基氧化还原引发剂体系存在下,含有丁二烯和苯乙烯的单体混合物的自由基含水乳液聚合。聚合转化率仅达 55%。

新方法与所述现有技术方法之间的一个重要差别是,新方法在有关现有技术方法结束、即在主聚合反应结束后基本上才开始。

应当再次指出的是,就新方法的成功之处来说,分散在水介质中的聚合物的性质基本上不具有影响,也就是说,在这里的聚合物覆盖了缩聚物(如聚酯)和加成聚合物(如聚氨酯)、仅由至少有一个乙烯属不饱和双键的单体通过离子聚合或自由基聚合可得到的聚合物和所述类型的混合物。在合成分散在水介质中的聚合物时,唯一的基本要求是,使用了至少两个彼此不同的、并至少有一个乙烯属不饱和基团的单体 A 和 B,以便存在除去残留单体的问题。根据本发明,所述单体结合入的方式并不重要。它们可通过离子聚合或自由基聚合、聚合物类似反应或直接加成聚合或缩聚的方法直接结合。此外,应再次指出的是,在本说明书中,若无进一步补充,术语聚合物水分散液将指一次水分散液和二次水分散液。

上述不同聚合物类型的聚合物水分散液的制备已有广泛描述,所以对于本领域的技术人员来说是十分熟悉的(例如参见聚合物科学与工程百科全书,卷 8, 659 页(1987);在浓聚合物胶乳中的 D. C. Blackley, 卷 1, 35 页(1966); H. Warson 所著:合成树脂乳液的应用, 246 页, 第 5 章(1972); D. Diederich 所著:当代化学 24(1990), 135 - 142;乳液聚合, Interscience 出版社, 纽约(1965); DE - A4003422 和合成的高分子聚合物的分散液, F. Holscher, Springer 出版社, 柏林(1969))。

至少具有一个单乙烯属不饱和基团的、适用于新方法的单体特别包括可按简单的方式进行自由基聚合的单体,例如烯烃如乙烯;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;乙烯醇与 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; α , β -单乙烯属不饱和的一元和二元羧酸,优选含有 3~6 个碳原子的羧酸、特别是丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸与通常有 1~12 个碳原子,优选 1~8 个碳原子,特别优选 1~4 个碳原子的烷醇的酯,特别是甲基、乙基、正丁基、异丁基和 2-乙基己基与丙烯酸和甲基丙烯酸所

成的酯、马来酸二甲酯或马来酸正丁酯； α, β -单乙烯属不饱和羧酯的腈如丙烯腈；以及共轭 $C_4 \sim C_8$ 二烯如 1,3-丁二烯和异戊二烯。在仅用自由基含水乳化液聚合法生产的聚合物水分散液的情况下，所述单体通常构成主单体，按通过自由基含水乳化液聚合法聚合的单体总量计，它们一起通常占 50%（重量）以上。通常，在标准温度和压力条件（25℃、1 大气压）下，这些单体在水中只有中等溶解度至低溶解度。

在上述条件下有高水溶性的单体例如是 α, β -单乙烯属不饱和一元和二元羧酸及其酰胺，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，以及乙烯基磺酸及其水溶性盐和 N-乙烯基吡咯烷酮。

在仅用自由基含水乳化液聚合法生产的聚合物水分散液的情况下，上述有高的水溶解度的单体通常仅作为改性单体参与聚合，按要聚合单体的总量计，其量小于 50%（重量），通常为 0.5~20%（重量），优选 1~10%（重量）。

通常使聚合物水分散液形成的膜的内强度增加的单体通常至少有一个环氧基、羟基、N-羟甲基或羰基或至少有两个未共轭的乙烯属不饱和双键。这些单体的例子是有 3~10 个碳原子的 α, β -单乙烯属不饱和羧酸的 N-烷醇酰胺及其与有 1~4 个碳原子的链烯醇的酯，其中 N-羟甲基丙烯酰胺和 N-羟甲基甲基丙烯酰胺是特别优选的，有两个乙烯基的单体、有两个次乙烯基的单体和有两个链烯基的单体也是优选的。二元醇与 α, β -单乙烯属不饱和单羧酸、优选丙烯酸和甲基丙烯酸的二酯是特别优选的。有两个未共轭乙烯属不饱和双键的单体的例子是二丙烯酸亚烷基二醇酯和二甲基丙烯酸亚烷基二醇酯，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-丁二醇酯和二丙烯酸丙二醇酯；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、丙烯酸环戊二烯酯或氰尿酸三烯丙酯。在这方面，甲基丙烯酸和丙烯酸的 $C_1 \sim C_8$ 羟烷基酯，如丙烯酸和甲基丙烯酸的正羟基乙酯、正羟基丙酯或正羟基丁

酯;以及这样一些化合物,如二丙酮丙烯酰胺,丙烯酸和甲基丙烯酸的乙酰乙酰氧基乙酯也是特别重要的。在仅用自由基含水乳化液聚合法生产的聚合物水分散液的情况下,按要聚合的单体总量计,上述单体通过聚合通常加入0.5~10%(重量)。

特别是当要除去的残留单体由两种以上彼此不同的并至少有一个乙烯属不饱和基团单体组成时,新方法的优点显示出来,也就是说,当三种、四种、五种、六种或六种以上彼此不同的残留单体是本发明要处理的聚合物水分散液的一部分时,新方法的应用是有好处的。

特别是当存在于聚合物水分散液中的残留单体在后聚合的条件下,优选约55℃和约1巴下,其在1000g水中的摩尔溶解度 S (=水中的摩尔溶解度)彼此明显不同时就是这样(通常,这些溶解度基本上与25℃和1巴下的相同)。

在残留单体混合物中,如果有最高摩尔溶解度 S_A 的残留单体用A表示,而有最低摩尔溶解度 S_B 的残留单体用B表示,那么本发明的成功与 S_A/S_B 比是 ≥ 1.1 或 ≥ 1.5 或 ≥ 2 或 ≥ 5 或 ≥ 10 或 ≥ 50 或 ≥ 100 或 > 1000 或 ≥ 100000 基本上无关。

这就意味着,通常如果残留单体含有至少一种属于上列有中等水溶性至弱水溶性单体一类、且至少一种属于有相应高水溶性单体一类的残留单体,本发明可获成功。

当残留单体混合物不含乙酸乙烯酯或乙酸乙烯酯和乙烯时,本发明也可成功。如果被分散的聚合物含有小于50%(重量)乙酸乙烯酯或乙酸乙烯酯和乙烯作为聚合的单元,本发明同样也成功。

特别是当残留单体混合物含有在水中有特别低的溶解度的苯乙烯、丁二烯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸2-乙基己酯中至少一种单体和特别易溶于水的丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丙烯酰胺和甲基丙烯酸中至少一种单体时,本发明也成功。但是,即使残留单体混合物已含有中等水溶性单体如甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯和/或丙烯腈,另外还含有至少一种上述规定为特别易溶的单体,新方法也是被推荐的。

特别值得注意的是,当使用新方法时,可完全令人满意地使残留

丙烯腈含量减少,因为通常认为除去丙烯腈是很困难的。

但是,更加特别值得注意的是,除去聚合物水分散液中残留单体的新方法也完全除去丙烯酸,当丙烯腈同时作为另一残留单体存在时,丙烯酸的含量可特别有效地减少。然而与新方法相比,用现有技术来减少聚合物水分散液中残留单体的含量,以使残留丙烯酸单体的含量(以阴离子和/或酸性形式存在)小于100或50、更不用说小于40或小于25或小于10mg丙烯酸/kg聚合物水分散液或kg分散的聚合物迄今是不可能的。根据本发明,通常甚至可达到1mg残留丙烯酸/kg聚合物水分散液或kg分散的聚合物或更小,没有特别的困难。在其他所述的单体情况下,低的残留单体含量也可达到。

理论上,通过水蒸汽汽提,相应减少丙烯酸的含量是可能的,但由于为此需要很长的时间和大量的水蒸汽,所以在实践中是不可实施的,而且迄今推荐的各种通过自由基引发剂体系的作用来进行后聚合的方法基本上或者只减少溶于水相的丙烯酸,或者只减少溶于聚合物中的丙烯酸,或者产生很宽范围的二次产物数量(视必需使用的数量而定),它造成聚合物水分散液的破坏。

相比而言且不确保其正确性,新方法的有利性质是由于低级酮与亚硫酸氢根离子的加成物(它用作还原剂)具有两性特征,即它有亲脂性质和亲水性质。加成物阴离子的低表面电荷密度也可能是特别重要的。假设相应的两性基团在新方法的实施过程中由上述加成物形成,它们可穿透聚合物相和水相。这就意味着,与现有技术方法不同,新方法假设影响存在于水分散介质中的残留单体部分(也就是说特别是有较高水溶解度的那些残留单体)以及留在聚合物颗粒中的残留单体部分(也就是说特别是有低水溶解度的那些残留单体)。

当然,就各个类型单体的减少来说,影响两种可能含有单体的相的事实也是有利的,而且它有可能是本发明达到明显有效地减少丙烯酸的原因。

在减少过程中,在根据本发明使用的加成物消耗过程中生成的二次产物使聚合物水分散液的质量(特别是稳定性)至少有较小程度的降低。这也为同时使用新方法和提高稳定性的汽提法提供了可能

性,即将残留单体含量的化学法减少与物理法减少结合起来,正如在 US-A 4529753 中推荐的那样。

与用水蒸汽汽提除去残留单体的方法相比,新方法的另一优点是,使用这一方法基本上与聚合物水分散液中的固体体积含量无关(固体体积以聚合物分散液的体积为基准),没有什么困难。这就意味着,固体体积含量可为 10~50%(体积),20~60%(体积)或 30~70%(体积),例如在 DE-A 4213965 的聚合物水分散液中,通常就是这样,高固体体积浓度(50~70%(体积)或更高)的可应用性是特别有意义的。

其分散的聚合物含有化学键联的丙烯酸单体的聚合物水分散液在各种各样的应用中是重要的,所以减少残留丙烯酸单体含量的问题是特别重要的。

常常除了其他至少有一个乙烯属不饱和基团的单体外,丙烯酸也加入到分散的聚合物中,以便单独地或共同地使分散聚合物稳定分散在水介质中。在这些情况下,按分散的聚合物计,通常加入的丙烯酸的含量为 0.1~5%(重量),优选 0.5~4%(重量)。正如丙烯酸的稳定作用是基于在解离时生成羧酸酯离子的性质一样,它对聚合物水分散液的流变性的影响也是基于这一性质。当,按聚合物计,加入到聚合物中的丙烯酸含量为 ≥ 5 至 60%(重量)时,提到的后一影响是特别重要的。如果有上述丙烯酸含量的聚合物水分散液的 PH 值增加,那么其动力粘度也显著增加。所以,这样的聚合物水分散液优选用作稠化剂分散液(例如参见德国专利 1164095、1264945、1258721、1546315 和 1265752)。在这方面,这些分散液在酸性介质中生成,有相当低的粘度。只有当使用者增加 PH 值时,才产生稠化作用。这是在水分散介质的 PH 值小于 7 时,由含水聚合物乳化液生产者来减少残留单体含量的一种情况。另外一些情况出现在分散的聚合物含有 N-羟烷基如 N-羟甲基时,这些基团在酸性 PH 值下的聚合物水分散液的成膜过程中可进行缩合反应,产生交联(参见德国专利 4040959 和 EP-A 147759)。从这一点看,新方法可用于在碱性和酸性 PH 值范围内、也就是水分散介质的 PH 值为 1~12、

优选 $2 < 7$ 、特别优选 $2 \sim 6$ 的范围内除去残留单体,这是特别有利的。在 PH 值 $2 \sim 5$ 下,本发明方法是特别适当的。由于根据本发明使用的自由基氧化还原引发剂体系的氧化还原势通常在酸性 PH 值范围内更高,通常产生高产率的自由基,所以在酸性水介质中减少残留单体含量也是有利的。

就在减少残留单体含量的新方法中所使用的温度来说,推荐 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$, 优选 $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$, 更优选 $20 \sim 85^{\circ}\text{C}$ 。在生成的聚合物水分散液的最小成膜温度 MFT(白点)以上进行新的后聚合是特别有利的。在聚合物水分散液的 MFT 低于 0°C 的情况下, MFT 用分散的聚合物的统计学玻璃化转变温度 T_g (DSC, 中点温度)代替(参见 Ullmann 的工业化学百科全书, VCH, Weinheim, 卷 A21(1992), 169 页)。操作温度比相关的 MFT 或 T_g 值高至少 20°C , 优选至少 40°C , 更优选至少 60°C , 特别优选至少 80°C , 最优选至少 100°C 。在有多数 T_g 的聚合物分散液的情况下, 使用这些值中最低的值。上述关系对于在聚合物水分散液中自由基后聚合通常也是适用的。

当反应温度增加时, 伴随用作还原剂的加成物的分解以及酮组分的汽化的危险也增加。在约 100°C 和 100°C 以上时, 新方法优选在高压釜中进行。特别优选的温度范围是 $20 \sim 65^{\circ}\text{C}$, 最优选 $40 \sim 65^{\circ}\text{C}$ 。适合的压力例如为 $1 \sim 15$ 巴。

如上所述, 新方法特别适用于这样的聚合物水分散液, 它们的分散聚合物(没有按本发明方法除去残留单体)用自由基含水乳化液聚合法由至少具有一个乙烯属不饱和基团的单体生产, 因此本说明书中的所有内容都特别涉及用自由基含水乳化液聚合法生产的那些一次水分散液。自由基含水乳化液聚合优选用进料法进行, 也就是仅仅从自由基含水乳化液聚合开始, 将主要量的要聚合单体—通常为总量的 $50 \sim 100$ 、优选 $70 \sim 100$, 特别优选 $80 \sim 100$, 最优选 $90 \sim 100\%$ (重量)—以存在于聚合容器中的单体进行聚合的速率加到聚合容器中。通常, 通过连续进料(通常作为纯单体进料或预先乳化在水相中)加入, 使得已存在于聚合容器中的至少 80 、优选至少 90 , 特别优选至少 95% (重量)的单体被聚合。为了确定分散聚合物颗粒

的粒度,同时使用含水晶种聚合物分散液(参见 EP-B 40419 和聚合物科学和工艺百科全书,卷 5, John Wiley & Sons 公司出版,纽约(1966), 847 页)。

适用于上述主聚合反应的自由基聚合引发剂是所有那些能引发自由基含水乳化液聚合的引发剂。它们可为过氧化物和偶氮化合物。但氧化还原引发剂体系当然也是适合的。通常,用于主聚合的自由基引发剂体系与用于本发明后聚合的自由基引发剂体系不同。此外,通常在没有新的还原剂的情况下,至少 50、较常见为至少 75,大多数至少 90%(重量)要聚合的单体在主聚合中被聚合,也就是主聚合通常不包括新的还原剂。从所需性质的角度看,为了特别有效地作为主聚合反应进行自由基含水乳化液聚合,且为了确保高的费用效率,过氧化焦硫酸和/或其碱金属盐和/或其铵盐用作自由基引发剂是优选的。按要聚合的单体总量计,所用的自由基引发剂体系的数量优选为 0.1~2%(重量)。在所述的自由基含水主乳化液聚合过程中,自由基引发剂体系加到聚合容器中的方式常常是次要的。可一开始就将全部引发剂体系加到聚合容器中,或者在自由基含水乳化液聚合过程中,以引发剂体系的消耗速率连续地或分批加入。具体地说,以本领域技术人员所熟悉的方式加入,它与引发剂体系的化学性质和聚合物的温度有关。

上述事实的直接结果是,作为上述自由基含水主乳化液聚合的反应温度,0~100℃ 的温度范围是适合的,但优选使用 70~100℃,优选 80~100℃,特别优选 >85~100℃。

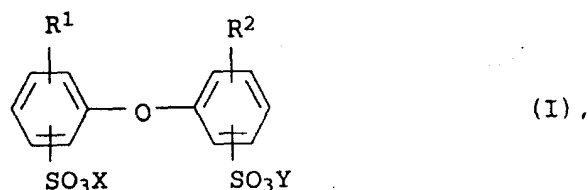
可使用超计压力或减压,以致聚合温度也可超过 100℃,可高至 130℃ 或更高。易挥发的单体如乙烯、丁二烯或氟乙烯优选在超计压力下聚合。当然,在自由基含水主乳化液聚合中,可同时使用分子量调节剂,如叔十二烷基硫醇。

保证生成的聚合物水分散液稳定性的分散剂通常同时用于自由基含水乳化液聚合中。适合的分散剂是通常用于进行自由基含水乳化液聚合的保护胶体和乳化剂。

适合的保护胶体的例子是聚乙烯醇、纤维素衍生物或含乙烯基

吡咯烷酮的共聚物。在 Houbel - Weyl 著:有机化学方法,卷 14/1,大分子材料,Georg - Thieme 出版社,斯图加特,1961,411 至 420 页中有另一些适合的保护胶体的详细说明。当然,也可使用乳化剂和/或保护胶体的混合物。优选的是,与保护胶体相比,其相对分子量通常低于 1000 的乳化剂优选单独用作分散剂。它们可为阴离子型、阳离子型或非离子型乳化剂。在使用表面活性剂混合物的场合下,当然各个组分必需彼此相容,在有疑问的情况下可通少数几个预备实验来选择。通常,阴离子型乳化剂彼此相容,并与非离子型乳化剂相容。同样也可使用阳离子型乳化剂,而阴离子型和阳离子型乳化剂通常是彼此不相容的。通常使用的乳化剂例如是乙氧基化的单、二和三烷基酚(乙氧基化度:3~50,烷基:C₄~C₉)、乙氧基化脂肪醇(乙氧基化度:3~50,烷基:C₈~C₃₆)和硫酸烷基酯的碱金属盐和铵盐(烷基:C₈~C₁₂),乙氧基化的烷醇(乙氧基化度:4~30,烷基:C₁₂~C₁₈)的和乙氧基化的烷基酚(乙氧基化度:3~50,烷基:C₄~C₉)的硫酸半酯的碱金属盐和铵盐、烷基磺酸(烷基:C₁₂~C₁₈)的和烷芳基磺酸(烷基:C₉~C₁₈)的碱金属盐和铵盐。在 Houbel - Weyl,有机化学方法,卷 VIX/1,大分子材料,Georg - Thieme 出版社,斯图加特,1961,192 至 208 页中描述了另一些适合的乳化剂。

此外,通式 I 的化合物已证明适合用作表面活性剂,



式中, R¹ 和 R² 都为氢或 C₄~C₂₄ 烷基,但不同时为氢, X 和 Y 可为碱金属离子和/或铵离子。在式 I 中, R¹ 和 R² 优选为含 6~18、优选 6、12 或 16 个碳原子的直链或支链烷基或氢, R¹ 和 R² 不同时为氢。X 和 Y 优选为钠、钾或铵离子,钠离子是特别优选的。特别优选的化合物 I 是这样的化合物,其中 X 和 Y 都为钠, R¹ 为 12 个碳原子的支链烷基, R² 为氢或 R¹。经常使用含有 50~90% (重量) 单烷基化的产物的工业混合物,例如 Dowfax^R 2A1 (Dow 化学公司的商

标)。在新方法中,化合物 I 优选以自身的形式用作分散剂,特别优选与乙氧基化的脂肪醇(乙氧基化度:3~50,烷基: $C_8 \sim C_{36}$)的混合物。化合物 I 通常是已知的,例如从 US-A 4269749 已知,并可商购。

通常,按进行自由基聚合的单体计,所用的分散剂数量为 1~3%(重量)。

当然,上述分散剂通常很适合用于稳定本发明的直接产物。但是,所述的产物也含有自乳化的聚合物即具有离子基团的聚合物的水分散液,由于相同符号电荷的排斥,它们可影响稳定作用。本发明的直接产物优选显示阴离子稳定作用,特别是阴离子型分散剂。

如果其残留单体含量待用新方法减少的聚合物水分散液用自由基含水乳液聚合法、由至少具有一个乙烯属不饱和基团的单体组合物来制备,那么就新方法来说,特别重要的单体组合物是含有至少两种彼此不同的、并至少具有一个乙烯属不饱和基团的单体、此外还含有以下单体的单体组合物:

- - 70~99.9%(重量)丙烯酸和/或甲基丙烯酸与 1~12 个碳原子烷醇的酯和/或苯乙烯,或
- - 70~99.9%(重量)苯乙烯和/或丁二烯,或
- - 70~99.9%(重量)氯乙烯和/或二氯乙烯,或
- - 40~99.9%(重量)乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和/或乙烯。

就新方法来说,特别适当的单体组合物是这样的单体组合物,它们含有:

- - 0.1~5(重量)%含 3~6 个碳原子的至少一种 α, β -单乙烯属不饱和羧酸和/或其酰胺(单体 A)和
- - 70~99.9%(重量)丙烯酸和/或甲基丙烯酸与 1~12 个碳原子的烷醇的酯和/或苯乙烯(单体 B),或
- - 0.1~5%(重量)至少一种含 3~6 个碳原子的 α, β -单乙烯属不饱和羧酸和/或其酰胺(单体 A)和
- - 70~99.9%(重量)苯乙烯和/或丁二烯(单体 B),或
- - 0.1~5%(重量)至少一种含 3~6 个碳原子的 α, β -单乙烯属

- 不饱和羧酸和/或其酰胺(单体 A)和
- - 70~99.9%(重量)氯乙烯和/或二氯乙烯(单体 B''), 或
 - - 0.1~5%(重量)至少一种含 3~6 个碳原子的 α, β -单乙烯属不饱和羧酸和/或其酰胺(单体 A)和
 - - 40~99.9%乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和/或乙烯(B''')

当单体 A 是丙烯酸时,在上述单体组合物的情况下,新方法是特别适当的。

而且,在以下单体组合物的自由基含水乳液聚合的情况下,新方法是优选的,所说单体组合物含有:

- - 0.1~30; 优选 0.5~15%(重量)丙烯腈和
- - 70~99.9%(重量)丙烯酸和/或甲基丙烯酸与含 1~12 个碳原子的烷醇的酯和/或苯乙烯, 或
- - 0.1~30、优选 0.5~15%(重量)丙烯腈和
- - 70~99.9%(重量)苯乙烯和/或丁二烯, 或
- - 0.1~40%(重量)乙酸乙烯酯和/或丙酸乙烯酯和
- - 60~99.9%(重量)丙烯酸和/或甲基丙烯酸与含 1~12 个碳原子的烷醇的酯和/或苯乙烯。

但是,在以下单体组合物的自由基含水乳液聚合的情况下,新方法是特别优选的,所有单体组合物含有:

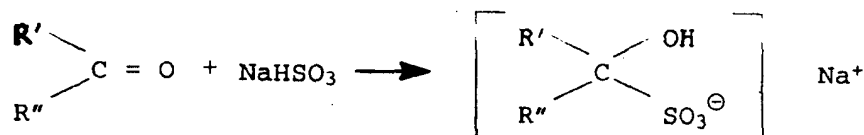
- - 0.1~5%(重量)至少一种含 3~6 个碳原子的 α, β -单乙烯属不饱和羧酸和/或其酰胺,特别是丙烯酸,
- - 0.1~30、优选 0.5~15%(重量)丙烯腈和
- - 69.9~99.9%(重量)丙烯酸和/或甲基丙烯酸与含 1~12 个碳原子的烷醇的酯和/或苯乙烯, 或
- - 0.1~5%(重量)至少一种含 3~6 个碳原子的 α, β -单乙烯属不饱和羧酸和/或其酰胺,特别是丙烯酸,
- - 0.1~30、优选 0.5~15%(重量)丙烯腈和
- - 69.9~99.9%(重量)苯乙烯和/或丁二烯, 或
- - 0.1~5%(重量)至少一种含 3~6 个碳原子的 α, β -单乙烯属不饱和羧酸和/或其酰胺,特别是丙烯酸,

- - 0.1~40% (重量) 乙酸乙烯酯和/或丙酸乙烯酯和
- - 59.9~99.9% (重量) 丙烯酸和/或甲基丙烯酸与 1~12 个碳原子的烷醇的酯和/或苯乙烯。

优选这样的上述单体组合物,使得生成的分散聚合物的 T_g 低于 50°C , 优选低于 25°C , 特别优选低于 0°C (低到 -70°C)。但是,当然 T_g 值也可高于 50°C 或高于 100°C 。

在含有残留单体的聚合物水分散液 - 其被分散的聚合物由具有至少一个乙烯属不饱和基团的单体用自由基含水乳化液聚合法来制备的情况下,通常在这一自由基含水主乳化液聚合中,按总的含水乳化液量计残留单体的含量达到或低于 1% (重量) 限。在这一点不可能的场合下,如上所述,减少残留单体含量的本发明新方法或者可随后直接使用,或者首先可使用已知用于减少残留单体含量的现有技术,一直到达到上述限度,此后接着进行本发明的方法,以便利新方法的优点。主聚合反应与减少残留单体含量的新步骤之间的转变通常是平稳的转变。此外,在主聚合反应中可同时使用新的自由基氧化还原引发剂体系。

低碳酮与亚硫酸氢盐阴离子的加成物在含有这两种化合物的含水介质中自动形成,根据本发明,该加成物同时用作还原剂。反应放热证明加成物生成。通常,不可能从含水介质中分离纯的加成物。所以,通常新的还原剂以含有酮和适合亚硫酸氢根源的水溶液形式使用。例如, SO_2 、碱金属亚硫酸氢盐或碱金属焦亚硫酸盐可用作后者。优选使用 NaHSO_3 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 。由于水解由后者可得到亚硫酸氢盐。通常相当容易挥发的酮,按反应的化学计量量计,优选过量 1.2~1.5 倍 (R' 和 R'' 都是有机基团)。



一方面,这样的过量使平衡位置向有利于生成所需的加成物的方向移动,而且在新的后聚合条件使某些酮汽化的场合下,也能保证

在含水体系中有足够的加成物含量。

适合的含3~8、优选3~5个碳原子的酮是脂族酮和环酮,例如丙酮、甲乙酮、二乙酮乙酰基丙酮、乙酰基乙酸甲基酯、环己酮、丙酮醇和4-羟基-4-甲基-2-戊酮,其中丙酮、甲乙酮和二乙酮是优选的。丙酮是特别优选的。这些酮在25℃的水溶解度至少为1g/1000g水的这一事实是所述酮的特征,对本发明来说是很重要的。

当然,本发明使用的自由基氧化还原引发剂除所述的加成物外还可含有另外的还原剂,如还原糖类如乳糖和果糖;它们的衍生物,如抗坏血酸;或亚磺酸如羟基甲烷亚磺酸或烷烃亚磺酸,如异丙烷亚磺酸。但是,根据本发明,同时使用的加成物的数量优选为所用还原剂总量的25%(重量)以上,优选50%(重量)以上,特别优选75%(重量)以上,最优选构成唯一的还原剂。

本发明使用的自由基氧化还原引发剂的适合氧化组分例如是分子氧、臭氧、提供氧并生成自由基但无过氧化物结构的试剂如碱金属氯酸盐和高氯酸盐、过渡金属氧化物化合物如高锰酸钾、二氧化锰和二氧化铅,以及四乙酸铅和碘苯。但是,过氧化物或氢过氧化物或其混合物是优选使用的。

过氧化氢、过氧化焦硫酸及其盐特别是碱金属盐、蒎烷氢过氧化物、叔丁基氢过氧化物、二苯甲酰基过氧化物和异丙苯氢过氧化物是特别有效的。叔丁基氢过氧化物优选单独使用。

通常在新方法中,氧化剂和还原剂应按以下摩尔比使用:0.1:1至1:0.1,优选0.5:1至1:0.5,特别优选0.75:1至1:0.75。它们优选等摩尔量使用。

在新方法中,本发明使用的自由基氧化还原引发剂体系原则上可一次全部加到含残留单体的聚合物水分散液中。但是,优选仅氧化剂一次全部加入,而还原剂在几小时内连续加入。但是,特别优选通过单独的进料,将氧化剂和还原剂在几小时内连续加到要处理的聚合物水分散液中。通常,两种进料基本上同时开始和结束,也就是说进料基本上是同步的。进料优选以水溶液的形式进行。

当然,本发明使用的自由基氧化还原引发剂体系使用的数量与

仍存在的残留单体的数量以及与所需达到的减少程度有关。

通常,按分散的聚合物计,所用的数量为0.01~5%(重量),优选0.1~1%(重量)。当然,新方法接在减少残留单体含量的其他方法之后也是可能的。

值得注意的是,在新的减少残留单体含量的情况下,在可溶于含水反应介质中的金属化合物存在下,且其金属组分如铁,钒或其混合物可以多种价态出现时,不必使用新的氧化还原引发剂体系。但是,当然它也可在这样的一种化合物存在下使用。通常,按氧化剂或还原剂(每一情况下组分以低于化学计量的数量存在)计并计算为加入的金属化合物,它的用量为0.01~1%(重量)。适合的化合物的例子是硫酸铁(Ⅲ)、氯化亚铁(Ⅱ)、硝酸亚铁(Ⅱ)、乙酸亚铁(Ⅱ)和相应的铁(Ⅲ)盐、铵或碱金属钒酸盐(V)、氯化钒(Ⅲ)、三氯化氧钒(V);特别是五水合硫酸氧钒(V)。常常也加入使金属在反应条件下保持在溶液中的络合剂。正如在自由基聚合法的情况下一样,新方法也可在惰性气氛下(如 N_2 、Ar)和在含氧气氛(如空气)下使用。

最后,还应当指出,本发明使用的自由基氧化还原引发剂体系能在相当短的时间内有效地减少残留单体含量。同样重要的是,本发明作为还原剂使用的加成物优选不会降低通常作为防腐剂加到聚合物水分散液中的小杀菌素的含量的。所以它的过量使用不会使聚合物水分散液在这方面的质量变坏。在以下实施方案中,测定的残留单体含量都以气相色谱测定为基础,丙烯酸含量的测定除外。

丙烯酸含量用起PH值稳定化作用的缓冲剂稳定了的含水介质的isocratic洗提、并用柱反洗法以再生色谱柱、用带有UV检测器的反相高压液体色谱来测定,用水稀释待研究的聚合物水分散液,主要量的聚合物用 $BaCl_2/H_2SO_4$ 或Carrez沉淀法来沉淀。研究样品的上层清液,用浓缩法使其固定化。

实施例和对比例

实施例A

由50%(重量)苯乙烯、48%(重量)丁二烯、1.5%(重量)丙烯酸

和 0.5% (重量) 衣康酸组成的单体混合物用自由基含水乳化液聚合方法聚合如下(在氮气气氛下):

将 264g 水、216g 细分散的含水聚苯乙烯晶种分散液和 2.5g 衣康酸首先放入聚合容器中, 并加热到 85℃。然后将 18.5g 水和 1.5g 过氧化焦硫酸铵盐的混合物一次全部加入。然后在 6 小时内将进料 I、II 和 III 同时开始且连续加入, 同时将聚合温度保持在 85℃。

进料 I: 249g 苯乙烯
239g 丁二烯
8.5g 叔十二烷基硫醇

进料 II: 97g 水
1g 焦磷酸钠(PH 缓冲剂)
7.7g 丙烯酸
10.84g 硫酸乙氧基化的月桂醇(2 个环氧乙烷单元)的半酯的钠盐

进料 III: 18.4g 水
1.5g 过氧化焦硫酸铵

然后在 85℃ 下再搅拌 1 小时。按所述的分散液计, 生成的聚合物水分散液的总残留单体含量为 1.47% (重量)。其中, 基本上不水溶的苯乙烯(在 25℃、1 巴下溶解度为 0.07% (重量)) 占 4700mg/kg 分散液, 而在 25℃、1 巴下与水无限混溶的丙烯酸占 700mg/kg 分散液。

用氢氧化钠水溶液将上述含有残留单体的聚合物水分散液中和到 PH 值为约 7, 此后在 55℃ 下、在 2 小时内将进料 IV 和 V 同时开始并连续加入开始加入。进料结束后, 在 55℃ 下继续搅拌 1 小时。在所有的本方法步骤中都保持在 N₂ 气氛下。

进料 IV: 8.6g 水
1.4g 叔丁基氢过氧化物

进料 V: 11.5g 水
1g 焦亚硫酸钠(N₂O₂S₂O₅)
0.65g 丙酮

新方法结束后,按所述的分散液计,聚合物水分散液的总残留单体含量远远小于1%(重量)。

其中,苯乙烯占860mg/kg分散液,而丙烯酸占100mg/kg分散液。

当进料V不含丙酮而本方法的其他方面相同时,苯乙烯占2100mg/kg分散液,而丙烯酸占700mg/kg分散液。

实施例B

如实施例A一样,不同的是,后聚合在空气中进行,进料IV含溶解形式的2.1g叔丁基氢过氧化物,而进料V含1.5g焦亚硫酸钠和0.98g丙酮。按聚合物水分散液计,生成的总残留单体含量远远低于1%(重量),其中苯乙烯占170mg/kg分散液,而丙烯酸酯占20mg/kg分散液。

实施例C

如实施例A中一样,不同的是进料IV含溶解形式的2.8g叔丁基氢过氧化物,而进料V含2g焦亚硫酸钠和1.3g丙酮。按聚合物水分散液计,生成的总残留单体含量远远低于1%(重量),其中苯乙烯占75mg/kg分散液,而丙烯酸酯占<10mg/kg分散液。

对生成的聚合物水分散液的质量无不良影响。

对比例A

在实施例A中制得的聚合物水分散液用已知方法水蒸汽汽提降低残留单体含量后,苯乙烯含量由860mg/kg分散液下降到115mg/kg分散液,而在测量准确度范围内,丙烯酸含量保持在100mg/kg分散液下,没有改变。

实施例D

重复实施例A,不同的是,在事先未用氢氧化钠水溶液中和的情况下,降低残留单体含量。含水分散介质的PH值为约4。得到以下残留单体含量:

苯乙烯 417mg/kg乳液

丙烯酸 52mg/kg乳液

虽然用阴离子型乳化剂可稳定含水聚合过程,在PH值小于7

时其稳定作用下降,能减少残留单体含量的新方法的使用不会使分散液的质量下降,特别是不生成微粒。

当进料 V 不含丙酮、且方法的其他条件相同时,苯乙烯占 1560mg/kg 分散液,而丙烯酸占 550mg/kg 分散液。

对比例 B

如实施例 D 一样,不同的是,用含等摩尔量的溶解形式的羟基甲烷磺酸的钠盐的进料 V 代替新加成物。得到以下残留单体含量:

苯乙烯: 560mg/kg 分散液

丙烯酸: 645mg/kg 分散液

通过增加进料 V 和 IV 中有效成分的含量不能进一步明显减少丙烯酸含量。但是,同时由于微粒生成,使聚合物水分散液的质量变坏。

实施例 E

重复实施例 A,不同的是,用 4%(重量)丙烯腈代替 4%(重量)苯乙烯。得到以下残留单体含量:

苯乙烯: 824mg/kg 分散液

丙烯酸: 59mg/kg 分散液

实施例 F

象在实施例 A 中一样,不同的是,进料 III 含有 3g 过氧化焦硫酸铵。含水乳液自由基主聚合后,按聚合物水分散液计,总的残留单体含量为 1.17%(重量)。

其中,苯乙烯占 3900mg/kg 分散液,而丙烯酸占 500mg/kg 分散液。

新的后聚合结束后,按聚合物水分散液计,总的残留单体含量小于 1%(重量),其中,苯乙烯占 360mg/kg 分散液,而丙烯酸占 39mg/kg 分散液。

实施例 G

如在实施例 F 中一样,不同的是,进料 IV 含 2.8g 叔丁基氢过氧化物,而进料 V 含 2g 焦亚硫酸钠和 1.3g 丙酮。生成的残留单体含量为:

苯乙烯： 55mg/kg 分散液

丙烯酸： <10mg/kg 分散液。

实施例 H

如在实施例 F 中一样，不同的是，进料 IV 含 3.5g 叔丁基氢过氧化物，进料 V 含 2.5g 焦亚硫酸钠和 1.6g 丙酮。生成的残留单体含量为：

苯乙烯： 19mg/kg 分散液

丙烯酸： <<10mg/kg 分散液

实施例 I

如在实施例 D 中一样，不同的是，后聚合的温度为 85℃，进料 IV 含 1.39g 过氧化焦硫酸钠，而不是 1.4g 叔丁基氢过氧化物，而进料 V 只含 0.5g 焦亚硫酸钠和 0.33g 丙酮。生成的残留单体含量为：

苯乙烯： 1005mg/kg 分散液

丙烯酸： 56mg/kg 分散液

实施例 J

由 49.1% (重量) 丙烯酸正丁酯、49.1% (重量) 乙酸乙烯酯和 1.8% (重量) 丙烯酸的混合物按“有机化学方法”(Houben - Weyl), 卷 XIV/1, 大分子材料, 部分 I, Georg Thieme 出版社, 斯图加特 (1961), 186 页 (Acronal[®] 500D 的制备) 中描述的方法, 用含水乳液自由基聚合法在空气下聚合, 然后分离混合物。将混合物冷却到 35℃ 后, 按聚合物水分散液计, 总的残留单体含量为约 3.2% (重量), 含水分散介质的 PH 值为 3.5。

其中, 基本上不溶于水 (在 25℃、1 巴下溶解度为 0.14% (重量)) 的丙烯酸正丁酯占 21500mg/kg 分散液, 在 25℃、1 巴下与水无限混溶的丙烯酸占 965mg/kg 分散液。

在 55℃ 下将以下进料 I 和 II 在 2 小时内同时连续加到 500g 这种聚合物水分散液中：

进料 I： 10g 水

1.6g 叔丁基氢过氧化物

进料 II： 13.3g 水

1.13g 焦亚硫酸钠

0.73g 丙酮

进料结束后,在 55℃ 下继续搅拌 1 小时。按所述的分散液计,聚合物水分散液的总残留单体含量远远低于 1%(重量)。在所有的本方法步骤中都保持在空气气氛中。

其中,丙烯酸正丁酯占 44mg/kg 分散液,而丙烯酸占 < 10mg/kg 分散液。

当进料 II 不含丙酮,而本方法的其他条件相同时,丙烯酸正丁酯占 10500mg/kg 分散液,丙烯酸占 800mg/kg 分散液。

实施例 K

由 14%(重量)苯乙烯、69.2%(重量)丙烯酸正丁酯、2.9%(重量)丙烯酸和 13.9%(重量)丙烯腈组成的单体混合物用含水乳化液自由基聚合法(在 N₂ 气氛下)聚合如下。

首先将 144g 水和 1.8g 月桂基硫酸钠的混合物装入聚合容器中,并加热到 85℃。然后将 0.26g 过氧化焦硫酸铵于 5g 水中的溶液一次全部加入。然后在 6 小时内将进料 I 和 II 连续加入,在 6.5 小时内将进料 III 连续加入,它们同时开始加入,同时将温度保持在 85℃。

进料 I: 274g 水

2.4g 焦磷酸钠(PH 缓冲剂)

8.5g 月桂基硫酸钠

15.9g 丙烯酸

74.3g 苯乙烯

366g 丙烯酸正丁酯

进料 II: 74g 丙烯腈

进料 III: 45g 水

2.4g 过氧化焦硫酸铵

然后在 85℃ 下继续搅拌 1 小时。按所述的分散液计,生成的聚合物水分散液的总残留单体含量小于 1%(重量)。其中,丙烯酸正丁酯占 5400mg/kg 分散液,丙烯酸占 800mg/kg 分散液,苯乙烯占

100mg/kg 分散液,而丙烯腈(在 20℃、1 巴下的溶解度为 7.35%(重量))占 500mg/kg 分散液。

将上述聚合物水分散液加热到 60℃,并在此温度下 2 小时内将进料 IV 和 V 连续加入。进料结束后,在 60℃ 下继续搅拌 1 小时。在所有的步骤过程中都保持在 N₂ 气氛中。

进料 IV: 9.1g 水

1.52g 叔丁基氢过氧化物

进料 V: 12.3g 水

1g 焦亚硫酸钠

0.66g 丙酮

在新方法结束后,按所述的分散液计,聚合物水分散液的总残留单体含量小于 1%(重量),

丙烯酸正丁酯占 60mg/kg 分散液

丙烯酸占 <10mg/kg 分散液

丙烯腈占 <10mg/kg 分散液

苯乙烯占 <10mg/kg 分散液。

当进料 V 不含丙酮、方法的其他条件相同时,

丙烯酸正丁酯占 1200mg/kg 分散液

丙烯酸占 600mg/kg 分散液

丙烯腈占 250mg/kg 分散液

苯乙烯占 100mg/kg 分散液。

在上述实施例中,后聚合也在 80℃ 下、在耐压容器中以类似的方法进行。