

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 2/22 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01135770.3

[45] 授权公告日 2006 年 9 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1275986C

[22] 申请日 2001.10.17 [21] 申请号 01135770.3

[30] 优先权

[32] 2000.10.17 [33] US [31] 60/240,992

[71] 专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 S·C·布朗 R·C·埃文

审查员 危 峰

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

制备残余单体含量低的乳液聚合物的氧化还原方法

[57] 摘要

一种制备水乳液聚合物的方法，包括提供至少一种烯键式不饱和单体和在乳液聚合条件下的自由基氧化还原引发剂体系，该氧化还原引发剂体系包括一种水溶性氧化剂、一种水不溶性氧化剂、和还原剂亚磺酸或其盐；并将至少一些烯键式不饱和单体进行聚合反应。本发明还提供了一种减少水乳液聚合物中残余烯键式不饱和单体含量的方法。

1.一种制备水乳液聚合物的方法,包括:

提供至少一种烯键式不饱和单体和一种在乳液聚合条件下的自由基氧化

5 还原引发剂体系,所述氧化还原引发剂体系包括一种水溶性氧化剂、一种水不溶性氧化剂和一种还原剂,所述还原剂选自 2-羟基-2-亚磺酸基乙酸及其盐;和

以干聚合物重量计,使至少 40 重量%的所述烯键式不饱和单体聚合。

2.一种减少水乳液聚合物中残余烯键式不饱和单体含量的方法,包括:

将所述乳液聚合物与自由基氧化还原引发剂体系接触,其中所述氧化还原

10 引发剂体系包括一种水溶性氧化剂、一种水不溶性氧化剂和一种还原剂,所述还原剂选自 2-羟基-2-亚磺酸基乙酸及其盐;和

使至少 50 重量%的所述残余烯键式不饱和单体聚合。

制备残余单体含量低的乳液聚合物的氧化还原方法

发明领域

本发明涉及一种制备残余单体含量低的乳液聚合物的氧化还原方法。适宜地是，该氧化还原方法提供的乳液聚合物具有低的挥发性有机化合物含量以及低的残余单体含量。更具体地说，本发明涉及制备水乳液聚合物的方法，包括提供至少一种烯键式不饱和单体和在乳液聚合条件下一种自由基氧化还原引发剂体系，该氧化还原引发剂体系包括一种水溶性氧化剂、一种不溶于水的氧化剂、和还原剂亚磺酸或其盐；以及将至少一些烯键式不饱和单体进行聚合反应。本发明还涉及减少乳液聚合物中残余单体含量的方法。

背景技术

包括至少一种氧化剂和至少一种还原剂以及任选地一种金属助催化剂的氧化还原引发剂体系用在烯键式不饱和单体乳液聚合中是非常有利的，特别是如果聚合反应温度低于传统热引发体系提供有效量自由基产物时的温度，如在低于 85℃ 的温度下聚合是人们所希望的。然而，某些氧化还原引发剂体系对于降低单体含量，特别是对于降低特定单体的含量，以及降低总挥发性有机化合物含量是不太有效的，特别是由于为了使某些水不溶性氧化剂易于用于水乳液聚合中，必须使其作为在水混溶性溶剂中的溶液来提供。本发明提供氧化还原乳液聚合方法，与使用其它的氧化还原引发剂体系比较，希望其可降低残余单体含量和/或降低挥发性有机化合物的含量。

美国专利 5,087,676 揭示了一种由烯类不饱和单体使用自由基引发剂体系制备聚合物的方法，该体系是可溶性的，并由一种氧化剂、一种还原剂、一种铁盐和钒盐组成。

美国专利 5,886,140 揭示了一种在乳液聚合过程结束时，使用某种氧化剂和还原剂降低残余单体含量的氧化还原方法，所述还原剂选

自甲醛和次硫酸锌的络合物、还原糖或其酸的衍生物、和 C5 - C4 羧酸。

仍然期望有一种氧化还原乳液聚合方法提供较低的残余单体含量和/或较低的挥发性有机化合物含量。现在，令人惊奇的发现，当在乳液聚合条件下使用某种自由基氧化还原引发剂体系时，在烯键式不饱和单体的乳液聚合中会发现残余单体含量的降低，该氧化还原引发剂体系包括一种水溶性的氧化剂、一种水不溶性的氧化剂、和还原剂亚磺酸或其盐。在乳液聚合结束时以及在其乳液聚合中，发现在降低残余单体上得到改善。

发明简述

本发明的第一个目的是提供一种制备水乳液聚合物的方法，包括提供至少一种烯键式不饱和单体和在乳液聚合条件下的自由基氧化还原引发剂体系，氧化还原引发剂体系包括一种水溶性氧化剂、一种水不溶性氧化剂、和还原剂亚磺酸或其盐；以及将至少一些烯键式不饱和单体进行聚合反应。

本发明的第二个目的是提供一种减少水乳液聚合物中残余烯键式不饱和单体含量的方法，包括将水乳液聚合物与自由基氧化还原引发剂体系接触，氧化还原引发剂体系包括一种水溶性氧化剂、一种水不溶性氧化剂、和还原剂亚磺酸或其盐；以及将至少一些残余的烯键式不饱和单体进行聚合反应。

具体实施方案的描述

本发明制备水乳液聚合物的方法包括提供至少一种烯键式不饱和单体和在乳液聚合条件下的自由基氧化还原引发剂体系。

含水丙烯酸类乳液聚合物含有作为共聚单元的至少一种共聚的单元烯键式不饱和（甲基）丙烯酸类单体，包括（甲基）丙烯酸的酯类、酰胺类、腈类，例如（甲基）丙烯酸酯单体包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸羟丙基酯、（甲基）丙烯酸氨烷基酯、N-烷基氨烷基（甲基）丙烯酸酯、N，N-二烷基氨烷基（甲基）丙烯酸酯、

(甲基)丙烯酸脲基酯;(甲基)丙烯腈和(甲基)丙烯酰胺;苯乙烯或烷基取代的苯乙烯;丁二烯;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、或其它乙烯基酯类;乙烯基单体如氯乙烯、1,1-二氯乙烯、和N-乙烯吡咯烷酮;甲基丙烯酸烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、和二乙烯基苯;(甲基)丙烯酸;巴豆酸、衣康酸、甲基丙烯酸磺乙基酯、甲基丙烯酸二氧磷基乙基酯、富马酸、马来酸、衣康酸单甲酯、富马酸单乙酯、富马酸单丁酯、和马来酸酐。在整个公开文本中所用术语“(甲基)”以及紧跟其后的另一术语如丙烯酸酯、丙烯腈、或丙烯酰胺,分别指的是丙烯酸酯、丙烯腈、或丙烯酰胺和甲基丙烯酸酯、甲基丙烯腈、或甲基丙烯酰胺。

在本领域中众所周知的自由基加成聚合反应技术用于制备本发明的丙烯酸类乳液聚合物。可以使用传统的表面活性剂,例如,阴离子和/或非离子乳化剂,例如,烷基、芳基或烷基芳基硫酸、磺酸或磷酸的碱金属盐或铵盐;烷基磺酸;磺基丁二酸盐;脂肪酸;烯键式不饱和和表面活性剂单体;和乙氧基化的醇或酚。表面活性剂的用量通常为0.1% - 6%重量,以单体的重量计。

使用的氧化还原引发剂体系包括水溶性氧化剂、水不溶性氧化剂、和还原剂亚磺酸或其盐。使用至少一种亚磺酸还原剂或其盐,例如,烷基亚磺酸如异丙基亚磺酸;芳基亚磺酸如苯基亚磺酸;和羟烷基亚磺酸如羟甲基亚磺酸和2-羟基-2-亚磺酸基乙酸(2-hydroxy-2-sulfinatoacetic acid)和上述酸的盐,其含量通常为0.01 - 3.0%,优选为0.01 - 0.5%,更优选为0.025 - 0.25%重量,以单体的重量计。优选的还原剂是2-羟基-2-亚磺酸基乙酸。使用的氧化剂,以单体重量为基准,通常为0.01 - 3.0%,优选为0.02 - 1%,更优选为0.05 - 0.5%重量。氧化剂包括水溶性氧化剂,例如,过氧化氢和过硫酸的铵盐或碱金属盐、过硼酸盐、过乙酸盐、过氧化物、和过碳酸盐,以及水不溶性氧化剂,例如,过氧化苯甲酰、月桂基过氧化物、过氧化叔丁基、过氧化氢叔丁基、2,2'-偶氮二异丁腈,过氧化氢叔戊基、过氧新癸酸叔丁基酯、过氧新戊酸叔丁基酯。其中

“水不溶性氧化剂”的意思是，在 25℃ 的水中水溶解度低于 20%（重量）的氧化剂。可任选地使用催化氧化还原反应的铁、铜、锰、银、铂、钒、镍、铬、钨、或钴的金属盐，其用量为 0.01 - 25ppm，用或不用金属络合剂皆可。优选使用铁或铜。更优选使用 0.01 - 10ppm 的铜。

氧化剂和还原剂通常作为单独料流加到反应混合物中，优选与单体混合物同时加入。整个反应过程的反应温度保持在低于 100℃。优选的反应温度在 30℃ - 95℃ 之间，更优选在 50℃ - 90℃ 之间。加入的单体混合物可以是纯的或是在水中的乳液。在整个反应期间，单体混合物可以以一次或多次添加或连续、线性或非线性或其组合的形式加入。

另外，可使用链转移剂，例如，异丙醇、卤代化合物、正丁基硫醇、正戊基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、巯基乙醇酸烷基酯、巯基丙酸、和巯基链烷酸烷基酯，其用量为 0.1 - 5.0% 重量，以单体的重量计。优选线性或支化的 C₄ - C₂₂ 烷基硫醇例如，正十二烷基硫醇和叔十二烷基硫醇。链转移剂可在整个反应期间所有或大部分时间或在反应期间限定的时间段内一次或多次添加，或连续、线性或非线性添加，例如，在反应釜中进料和残余单体还原阶段添加。

然而，用包括水溶性氧化剂、水不溶性氧化剂和还原剂亚磺酸或其盐的氧化还原引发剂体系，在任何其它氧化剂不存在和任何其它还原剂不存在时，可形成至少一些，优选至少为 40% 重量，更优选为至少 75% 重量，最优选至少 95% 重量的乳液聚合物，基于干聚合物重量。此处，设想本乳液聚合包括这样的实施方案，通过聚合物种子引入某些聚合物，聚合物种子就地生成或不是就地生成，或在保留期间（hold periods）生成或在其单体进料结束时和残余单体转化为聚合物时生成。

在本发明的另外一个方面中，可以通过多阶段乳液聚合方法制备乳液聚合物，其中，在组成上不同的至少两个阶段要以顺序的方式聚合。这种方法通常导致形成至少两种互不相容的聚合物成分，因此，

导致在聚合物颗粒中生成至少两相。这种颗粒由不同几何形状的两相或多相组成，例如，核/壳型或芯/鞘型颗粒，壳相不完全密封核的核/壳型颗粒，具有多个核的核/壳型颗粒，和互穿网络颗粒。在所有这些情况下，颗粒的大部分表面将被至少一种外相占有，并且颗粒的内部将被至少一种内相占有。对于上文所述乳液聚合，多阶段乳液聚合的每一个阶段可以含有相同的单体、表面活性剂、链转移剂、等等。用于制备这种多阶段乳液聚合物的聚合技术，在工艺中是众所周知的，例如，美国专利 4,325,856; 4,654,397; 和 4,814,373。

乳液聚合物的平均颗粒直径为 20 - 1000 纳米，优选的是 70 - 300 纳米。其中颗粒尺寸是用 Holtsville NY Brookhaven 仪器公司生产的 Brookhaven BI-90 型粒度分级器测定的，其称为“有效直径”。另外，多模式 (multimodal) 颗粒尺寸乳液聚合物也可算出，正如在美国专利 5,340,858; 5,350,787; 5,352,720; 4,539,361 和 4,456,726 中所指出的那样，可提供两种或多种明显不同的颗粒尺寸或是非常宽的分布。

乳液聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 通常是 -60°C 至 100°C ，优选的是 -20°C 至 50°C ，选择单体和单体量以得到希望的聚合物 T_g 范围是本领域众所周知的。其中所用的 T_g 是通过 Fox 公式 (T. G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., 第 1 卷, 第 3 期, p123 (1956)) 计算的。即，计算单体 M1 和 M2 的共聚物的 T_g ,

$$1/T_g(\text{calc.}) = w(M1)/T_g(M1) + w(M2)/T_g(M2)$$

其中， $T_g(\text{calc.})$ 是共聚物的玻璃化转变温度计算值

$w(M1)$ 是单体 M1 在共聚物中的重量分数

$w(M2)$ 是单体 M2 在共聚物中的重量分数

$T_g(M1)$ 是 M1 均聚物的玻璃化转变温度

$T_g(M2)$ 是 M2 均聚物的玻璃化转变温度

所有温度都以 $^{\circ}\text{K}$ 表示。

例如，在 J. Brandrup 和 E. H. Immergut 编辑、Interscience Publishers 出版的“聚合物手册”中可以查到均聚物的玻璃化转变温

度。

在本发明的第二方面中，提供了减少上述生成的水乳液聚合物中残余烯键式不饱和单体含量的方法，该方法包括将水乳液聚合物与自由基氧化还原引发剂体系接触，该氧化还原引发体系包括一种水溶性氧化剂、一种水不溶性氧化剂、和还原剂亚磺酸或其盐；以及将至少某些残余烯键式不饱和单体进行聚合。本方面的乳液聚合物包括上面所描述并举例说明的组成、Tg、以及颗粒尺寸，该聚合物用本发明的氧化还原引发剂体系或任何其它自由基引发方法，例如，通过热引发和含有残余烯键式不饱和单体的光引发来制备。以聚合物重量为基准，残余烯键式不饱和单体通常少于5%，优选少于1%重量。然后，该乳液聚合物与包括一种水溶性氧化剂、一种水不溶性氧化剂、和还原剂亚磺酸或其盐的氧化还原引发剂体系接触，在上文中已描述并举例说明了其组成和用量，并且在上文所述的条件下进行至少某种程度的聚合，优选至少50%，更优选至少90%的残余烯键式不饱和单体进行聚合。

本发明的乳液聚合物和残余单体减少的乳液聚合物可以用于油漆、纸张涂料、皮革涂料、粘合剂、非织造和纸张饱和剂，等等。

以下所示的实施例是为了说明本发明，其结果是通过实验步骤得出的。

缩写

DI 水 = 去离子水

BA = 丙烯酸丁酯

MMA = 甲基丙烯酸甲酯

MAA = 甲基丙烯酸

实验方法

用 GC 技术测定 BA 和 MMA 的含量

Hewlett Packard 5890 Series II 气相色谱仪

柱: HP - Wax (Agilent/Hewlett-Packard) 30m 长, 0.32mm ID, 0.5um 薄膜

温度程序 (°C)

注射器温度 180

检测器温度 250

初始 45, 5 分钟 - 速率为 20/分钟升到 245 - 在 245 保持 3 分钟。

用离子交换色谱法测定甲基丙烯酸含量

Perkin Elmer Series 200 Biocompatible Binary LC

柱: 30cm × 7.8mm id Phenomenex Rezex ROA 磺化苯乙烯-DVB-7.5
微米

柱炉温度: 35°C

流速: 0.5 毫升/分钟

柱压: ~ 650psi

移动相: 5mM H₃PO₄

检测器波长: 210nm

注入体积: 15 微升

挥发性有机化合物 (VOC) 含量的计算

VOC 总量 = 丙烯酸丁酯 (ppm) + 甲基丙烯酸甲酯 (ppm) + 甲基丙烯酸 (ppm) + 来自过氧化氢叔丁基的 VOC (ppm)。来自过氧化氢叔丁基的 VOC 计算是假定 90% 的过氧化氢叔丁基生成叔丁醇和丙酮。将丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯的残余量低于 20ppm (GC 技术测定的残余单体最低含量) 处理为 0ppm。

实施例 乳液聚合物 A 的制备

用残余量均约 3000ppm 的 BA 和 MMA 以及大约 2000ppm MAA 来制备丙烯酸乳液聚合物 (BA/MMA/MAA)。该胶乳的聚合物固含量 = 44%，含有 5ppm 的铁，和 pH 为 6.1 (pH 是由 Orion 230A 型 pH 计测定的，该 pH 计装有用 pH4 和 7 缓冲液校准的 Orion 82-72 型电极。

比较例 A 残余单体的还原

在装有机械搅拌的多颈圆底烧瓶中，将 500g 乳液聚合物 A 在氮气下加热到 55°C。将 5g 胶乳样品加到 5g 0.2% 的 4-羟基 TEMPO 去离子水溶液中。在 40 分钟内，将 0.34g 过硫酸铵和 0.19g 70% 过氧化氢叔

丁基（总氧化剂为 0.0030 摩尔）以及 12.5g 去离子水组成的溶液加到胶乳中。同时将 0.19g 异抗坏血酸（0.0011 摩尔还原剂）和 12.5g 去离子水组成的溶液加入到胶乳中。加料完成后 20 分钟，将 5g 胶乳样品加到 5g 0.2% 的 4-羟基 TEMPO 去离子水溶液中。

实施例 1 残余单体的还原

除了用 0.23g 2-羟基-2-亚磺酸基乙酸（50% 重量的亚磺酸钠盐；0.0011 摩尔还原剂）代替异抗坏血酸外，按照比较例 A 的步骤进行。

实施例 2 残余单体的还原

除了在氧化剂和还原剂加料开始前将 2ppm 的铜（作为 0.1% 的半五水合硝酸铜溶液）加入到乳液聚合物中外，按照实施例 1 的步骤进行。

比较例 B 残余单体的还原

除了在 12.5g 去离子水中总氧化剂的加入量是 0.38g 70% 过氧化氢叔丁基（0.0030 摩尔总氧化剂）外，按照实施例 1 的步骤进行。

表 实施例 1-2 和比较例 A-B 的 VOC 和残余单体结果

	残余 BA	残余 MMA	残余 MAA	VOC (计算值)
在氧化还原处理前，比较例 A 中用的乳液聚合物 A	3428ppm	3093ppm	2064ppm	
比较例 A	392ppm	36 ppm	1323 ppm	1966 ppm
实施例 1 中用的乳液聚合物 A	3582 ppm	3200 ppm	2075 ppm	
实施例 1	<20 ppm	<20 ppm	820 ppm	1045 ppm
实施例 2 中用的乳液聚合物 A	3399 ppm	3072 ppm	2063 ppm	
实施例 2	<20 ppm	<20 ppm	1005 ppm	1230 ppm
在比较例 B 中用的乳液聚合物 A	3375 ppm	2971 ppm	2246 ppm	
比较例 B	<20 ppm	<20 ppm	1066 ppm	1516 ppm

本发明实施例 1-2 的减少水乳液聚合物中残余烯键式不饱和单体含量的方法，与比较例 A 相比，在减少残余单体含量上是非常有效的，而且在减少 VOC 的含量上也是非常有效的。本发明实施例 1-2 的减少水乳液聚合物中残余烯键式不饱和单体含量的方法，与比较例 B 相比，在减少残余单体含量上是非常有效的，而且在减少 VOC 含量上更加有效。