



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102574935 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201180004251. 1

*C08F 20/18* (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 04. 06

*C08K 5/09* (2006. 01)

(30) 优先权数据

10-2010-0036021 2010. 04. 19 KR

(56) 对比文件

CN 1194652 A, 1998. 09. 30,

CN 1107161 A, 1995. 08. 23,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 04. 18

US 4415703 A, 1983. 11. 15,

US 4435524 A, 1984. 03. 06,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2011/002411 2011. 04. 06

US 4659793 A, 1987. 04. 21,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/132869 KO 2011. 10. 27

审查员 孙悦健

(73) 专利权人 韩国化学研究院

地址 韩国大田市

(72) 发明人 文相珍 河钟郁 苏源郁 朴东淳

李寿福 朴仁濬 金光济

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司  
11002

代理人 张晶

(51) Int. Cl.

*C08F 2/18* (2006. 01)

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

将碱性水溶性高分子乳液用作分散稳定剂的  
甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合法

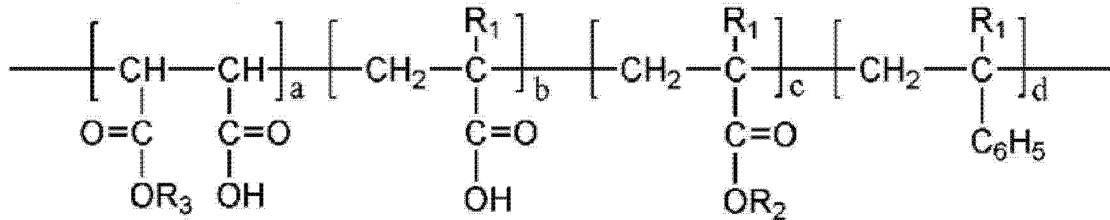
(57) 摘要

本发明涉及一种将碱性水溶性高分子乳液用作分散稳定剂的甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合法。其聚合稳定性优秀,反应器内的垢产生少,可以最大化地抑制难以过滤的微细粒子的产生并提高反应收率及生产性。并且,用作分散稳定剂的碱性水溶性高分子溶液全部从水性介质中回收,所用溶剂的再次使用容易,从而提供了一种经济的、简便的悬浮聚合方法。

1. 一种甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合法,其包括:将下述化学式 1 所表示的碱性水溶性高分子乳液用作分散稳定剂,对甲基丙烯酸甲酯与一种以上的反应性单体进行悬浮聚合的步骤;及

聚合反应结束后,过滤聚合的甲基丙烯酸类树脂,调节水性介质的 pH 使之达到 3 ~ 5,然后从水性介质中回收碱性水溶性高分子的步骤,

[化学式 1]



上式中,  $R_1$  为氢或者甲基,

$R_2$  为碳为 1 ~ 4 的直链型或支链型的烷基,

$R_3$  为氢或碳为 1 ~ 18 的直链型或分支型的烷基,

a 为马来酸或其酯化合物的重量分数,

b 为丙烯酸或甲基丙烯酸的重重量分数,

c 为甲基丙烯酸烷基酯或丙烯酸烷基酯的重量分数,

d 为苯乙烯单体的重量分数,

a+b 为 10 ~ 40 重量%,

c+d 为 60 ~ 90 重量%,

c>0。

2. 如权利要求 1 所述的甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合法,其特征在于,所述化学式 1 的 c 为 50 ~ 80 重量%。

3. 如权利要求 1 所述的甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合法,其特征在于,所述化学式 1 的碱性水溶性高分子乳液具有 3,000 ~ 30,000 的范围的重量平均分子量。

4. 如权利要求 1 所述的甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合法,其特征在于,相对于 100 重量份的甲基丙烯酸甲酯与一种以上的反应性单体,所述化学式 1 的碱性水溶性高分子乳液使用 0.01 ~ 5 重量份。

5. 如权利要求 1 所述的甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合法,其特征在于,所述一种以上的反应性单体为丙烯酸、甲基丙烯酸的酯类或者乙烯基芳香族单体。

6. 如权利要求 5 所述的甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合法,其特征在于,所述一种以上的反应性单体使用(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯甲苯单体。

7. 如权利要求 5 所述的甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合法,其特征在于,所述反应性单体为丙烯酸或者甲基丙烯酸的酯类。

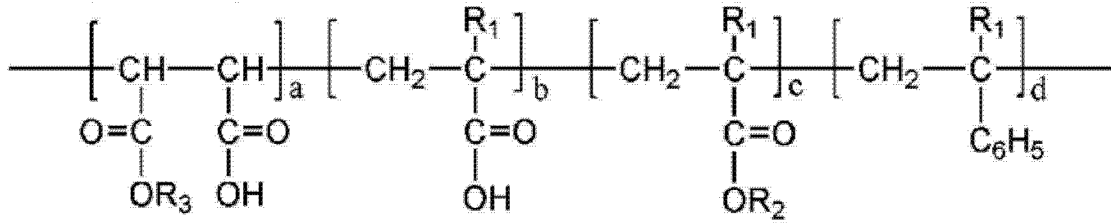
8. 如权利要求 1 所述的甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合法,其特征在于,悬浮聚合法使用包含碱性水溶液的水性介质,水性介质的 pH 为 6.5 ~ 12。

9. 如权利要求 1 所述的甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合法,其特征在于,进一步地使用

自由基引发剂催化剂、链转移剂或者两者都使用。

10. 一种如下述化学式 1 所示的碱性水溶性高分子乳液,其用作权利要求 1 中所述的甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合方法中使用的分散稳定剂,

[化学式 1]



上式中,  $R_1$  为氢或者甲基,

$R_2$  为碳为 1 ~ 4 的直链型或支链型的烷基,

$R_3$  为氢或碳为 1 ~ 18 的直链型或支链型的烷基,

a 为马来酸或其酯化合物的重量分数,

b 为丙烯酸或甲基丙烯酸的重量分数,

c 为甲基丙烯酸烷基酯或丙烯酸烷基酯的重量分数,

d 为苯乙烯单体的重量分数,

a+b 为 10 ~ 40 重量%,

c+d 为 60 ~ 90 重量%,

c>0。

## 将碱性水溶性高分子乳液用作分散稳定剂的甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合法, 其将碱性水溶性高分子乳液作为分散稳定剂使用, 使得聚合稳定性优秀, 并易于再次利用所使用的溶剂, 且具备可回收分散稳定剂的经济效益。

### 背景技术

[0002] 以甲基丙烯酸甲酯为基础的复合丙烯酸类树脂涂覆组合物与现有的环氧类或者聚氨酯类差别化的特殊用途在于, 其应用于防水材料或底材、混凝土及铁材料涂覆、针对马路沥青的薄膜包装等多种用途的特殊涂料产品。复合丙烯酸类树脂涂覆组合物通过改变多种丙烯酸类的聚合组成, 可以实现与用途相符的多种物性, 尤其是在随着温度变化体现伸缩性特征的所谓弹性涂覆领域内, 其具有很大的应用范围。

[0003] 作为复合丙烯酸类树脂涂覆组合物的甲基丙烯酸类树脂, 其作为一种无溶剂型涂覆剂, 是在形成了作为核心单体的甲基丙烯酸甲酯与一种以上的反应性单体的聚合物之后, 溶解置于(甲基)丙烯酸类单体中, 在反应之前混合催化剂固化剂, 然后进行反应时, 在低温下以高速开始固化, 从而使聚合物及单体全部形成一个聚合物, 是一种无溶剂型涂覆剂。

[0004] 美国授权专利第 7049355 号中为了制造复合丙烯酸类树脂涂覆组合物, 公开了将甲基丙烯酸甲酯与一种以上的反应性单体的聚合物通过本体聚合法聚合, 将其中未反应的单体去除并纯化之后, 将其与(甲基)丙烯酸类单体及添加剂一起混合, 来制备涂覆组合物的方法。

[0005] 但是, 从本体聚合的特性来说, 不易调节聚合反应热, 由此, 反应条件细微的变化都会使聚合物的物性, 特别是会使分子量出现大的差异。并且, 根据本体聚合法的话, 随着聚合度的增加, 聚合物的黏度增加, 从而增加了搅拌的难度, 进而难以进行最终产品的回收以及未反应单体的分离及纯化。

[0006] 一般的高分子化学教科书, 比如, 根据‘聚合原理 (Principles of Polymerization) (George Odian, 第四版 (4th ed)., Wiley-Interscience, 2004)’的话, 作为本体聚合的替代方案, 可以考虑溶液聚合等, 相对而言, 其反应热的调节较为容易且稳定, 可以调节聚合物的物性, 但由于可使用的大部分溶剂均有害于环境, 就需要从最终产品中将其去除, 从而需要付出相当大的努力。

[0007] 甲基丙烯酸甲酯及单体的共聚合中, 作为聚合的溶剂可以使用对环境友好的水溶相, 代表性的例子有乳液聚合及悬浮聚合法。依据乳液聚合法的话, 具备聚合热的调节很优异、生成高分子量的聚合物、单体的转换率很高等优点, 但由于形成了不足一微米的微粒子, 从而难以通过过滤对其进行分离。

[0008] 为了解决该问题, 韩国公开专利第 2007-0044603 号中, 公开有将平均粒径最小  $0.3 \mu\text{m}$  的乳胶粒子通过一次乳液聚合法制造之后, 经过喷雾干燥过程, 从而提供平均粒径为  $100 \mu\text{m}$  以下的粉末状的丙烯酸类共聚物的方法。但是, 考虑到用于喷雾干燥的能量费

用等的话,还存在不够经济,以及难以去除表面活性剂等添加剂的缺点。

[0009] 另一方面,为了使乙烯基类聚合物,尤其是甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯聚合物、苯乙烯类聚合物、聚氯乙烯树脂等进行工业规模的聚合,一般采用悬浮聚合法,其单体的转换率高,可以获得高分子量的聚合物,最重要的是,具有易于从反应溶剂的水溶相回收聚合物而进行纯化的优点。

[0010] 依据现有悬浮聚合法,(甲基)丙烯酸酯等乙烯基类单体在水性介质中分散之后,在存有油溶性引发剂的情况下将其聚合。一般地,决定根据所述悬浮聚合生成的聚合物的质量因素,可以考虑有:单体的转换率、单体与水的比例、聚合温度、引发剂的种类及量、搅拌速度、分散稳定剂的形态及量等。其中,分散稳定剂的形态具有对聚合物的品质最重要的影响。

[0011] 优选的分散稳定剂的条件为:(1)通过少量使用即可表现出充分的保护胶体能力及分散能;(2)聚合中,形成少量泡沫;(3)抑制难以通过过滤而进行分离的各种微细粒子的形成;(4)聚合结束后,可以从水性媒质中完全去除掉,聚合介质可以再次利用。并且更为优选地是,反应结束后,可以从介质中分离并回收。

[0012] 作为乙烯基类化合物的悬浮聚合用分散稳定剂,目前为止,单独或者配合使用了甲基纤维素、羟甲基纤维素等纤维素衍生物及部分水解作用的聚乙烯醇(PVA)。

[0013] 美国授权专利第 4868238 号中,公开有:使用由疏水性改性的非离子性的纤维素醚以及其与环氧乙烷的共聚合物,可以减少悬浮聚合中产生的乳胶粒子的形成。

[0014] 国际公开专利第 W0 91/15518 号中,记载有乙烯基类化合物的悬浮聚合用分散剂,其末端上具有氨基、氨基盐基、羧基、磺酸基,含有 100 以上的聚合度及 50 ~ 90mol% 的水解度的 PVA。并且,美国授权专利第 5629378 号中,公开有将水解度最低 60mol% 以上、末端具有硫醇基的 PVA 用作悬浮聚合用分散稳定剂的方法。日本公开专利第 2001-233905 号中,公开有将含有 1.9mol% 以上的 1,2-乙二醇键合的 PVA 类树脂用作分散稳定剂的方法。

[0015] 作为乙烯基类化合物的悬浮聚合用分散稳定剂,也公开有将丙烯酸或者甲基丙烯酸的单独聚合物或者这些酸与甲基丙烯酸甲酯的共聚合物作为分散稳定剂使用的方法(韩国授权专利第 10-0215515 号)。并且,将磷酸钙、滑石、硅土等难溶性无机化合物的悬浮液用作分散稳定剂的方法也在美国授权专利第 5889285 号得到公开。

[0016] 另一方面,韩国授权专利 10-0926347 中,公开有:利用包括乙烯或者苯乙烯单体与羧酸基的碱性水溶性高分子的不定形调色剂(toner)粒子的制造方法。但是,作为疏水性单体,仅仅使用乙烯或者苯乙烯的情况下,在悬浮聚合甲基丙烯酸类树脂的过程中,难以提供充分的分散稳定性,因此需要进行改善。

[0017] 并且,依靠所述分散稳定化剂的悬浮聚合中,为了完全抑制微细的粒子的形成,并且在聚合结束后易于再次使用水性介质,将分散稳定化剂完全从水性媒质中去除的问题至今尚未解决。

[0018] 为了解决上述问题,对聚合稳定性优秀、所用溶剂的再次利用容易的悬浮聚合法进行研究后,发现了一种将碱性水溶性高分子乳液用作分散稳定剂的甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合法,从而完成了本发明。

## 发明内容

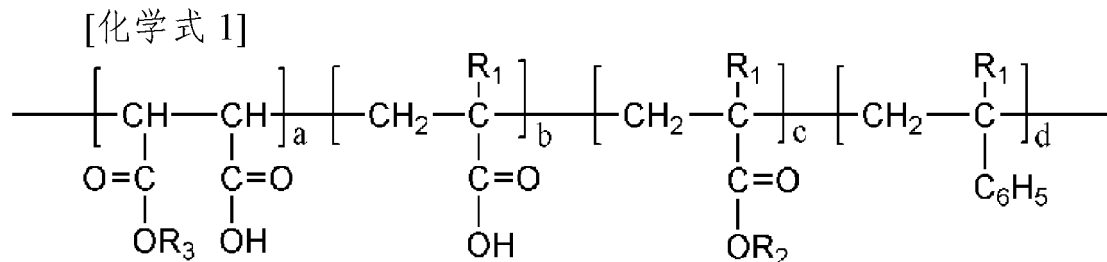
[0019] (一) 本发明要解决的技术问题

[0020] 本发明的目的在于提供一种将碱性水溶性高分子乳液用作分散稳定剂的甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合法。

[0021] (二) 技术方案

[0022] 为了达到上述目的, 本发明提供一种甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合法, 其包括: 将下述化学式 1 所表示的碱性水溶性高分子乳液用作分散稳定剂, 对甲基丙烯酸甲酯与一种以上的反应性单体进行悬浮聚合的步骤。

[0023]



[0024] 上式中,  $R_1$  为氢或者甲基,

[0025]  $R_2$  为碳为 1 ~ 4 的直链型或支链型的烷基,

[0026]  $R_3$  为氢或碳为 1 ~ 18 的直链型或支链型的烷基,

[0027] a 为马来酸或其酯化合物的重量分数,

[0028] b 为丙烯酸或甲基丙烯酸的重量分数,

[0029] c 为甲基丙烯酸烷基酯或丙烯酸烷基酯的重量分数,

[0030] d 为苯乙烯单体的重量分数,

[0031] a+b 为 10 ~ 40 重量%,

[0032] c+d 为 60 ~ 90 重量%,

[0033]  $c > 0$ 。

[0034] 并且, 本发明还提供一种悬浮聚合法, 其在反应结束后, 通过过滤来分离聚合物, 进一步地, 还包括将过滤的水性介质的 pH 值调节在 3 ~ 5 之间, 然后从水性介质中回收碱性水溶性高分子的步骤。

[0035] 此外, 本发明提供一种如所述化学式 1 所示的碱性水溶性高分子乳液, 其用作甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合方法中使用的分散稳定剂。

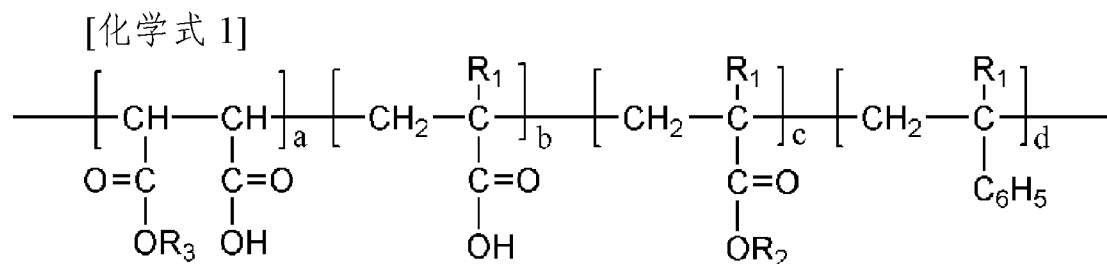
[0036] (三) 有益效果

[0037] 本发明的方法将碱性水溶性高分子乳液用作分散稳定剂, 其聚合稳定性优秀, 反应器内的垢产生少, 可以最大化地抑制难以过滤的微细粒子的产生。并且, 用作分散稳定剂的碱性水溶性乳液高分子与聚合的共聚合物一起从水性介质中全部回收, 易于再次使用所用介质, 从而提供了一种经济的、简便的悬浮聚合方法。

### 具体实施方式

[0038] 本发明提供一种甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合法, 其包括: 将下述化学式 1 所表示的碱性水溶性高分子乳液用作分散稳定剂, 对甲基丙烯酸甲酯与一种以上的反应性单体进行悬浮聚合的步骤。

[0039]



- [0040] 上式中,  $R_1$  为氢或者甲基,  
 [0041]  $R_2$  为碳为 1 ~ 4 的直链型或支链型的烷基,  
 [0042]  $R_3$  为氢或碳为 1 ~ 18 的直链型或支链型的烷基,  
 [0043] a 为马来酸或其酯化合物的重量分数,  
 [0044] b 为丙烯酸或甲基丙烯酸的重量分数,  
 [0045] c 为甲基丙烯酸烷基酯或丙烯酸烷基酯的重量分数,  
 [0046] d 为苯乙烯单体的重量分数,  
 [0047] a+b 为 10 ~ 40 重量%,  
 [0048] c+d 为 60 ~ 90 重量%,  
 [0049]  $c > 0$ 。

[0050] 下面,对本发明进行更详细的说明。

[0051] 本发明的悬浮聚合方法中,所述碱性水溶性高分子乳液,一般地,在分子结构内大量包括丙烯酸、甲基丙烯酸或马来酸等,作为共聚单体包括甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸烷基酯或苯乙烯单体。使用具备下述结构的共聚物碱性水溶性高分子乳液:分子内包括 10 ~ 40 重量%范围内的丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或马来酸的酯类化合物中一种以上的单元,以及 60 ~ 90 重量%范围内的甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸烷基酯或苯乙烯单体中一种以上的单体。

[0052] 对甲基丙烯酸树脂进行悬浮聚合时,为了提高分散稳定性,所述碱性水溶性高分子乳液的结构中,必须包括甲基丙烯酸烷基酯较为有利,优选地包含 50 ~ 80 重量%。

[0053] 碱性水溶性高分子乳液具有如下特征:在酸性或中性 pH 的水性介质中,以乳化粒子的形态分散,但水性介质的 pH 碱性化的话,则会溶解为均一的相。此时,分子结构内所包括的各种酸基由阳离子中和,可以用作高分子阴离子表面活性剂。一旦水性介质的 pH 再次还原回酸性时,已溶解的碱性水溶性高分子乳液在水性介质中的溶解度急剧地减少,从而可以以固体粒子来回收。

[0054] 所述碱性水溶性高分子乳液可以使用表面活性剂或者通过不使用表面活性剂的乳液聚合法来制备。并且,可以在市售的多种产品中选择一种。比如,可以从汽巴精化股份有限公司 (Ciba Specialty Chemicals Inc.) 的 DISPEX G40 或者 DISPEX GA40;罗门哈斯公司的 ACRY SOL™ ASE、RHOPLEX™ I-2426D 或者 RHOPLEX™ 1531;沙多玛公司的 SMA 树脂;罗门哈斯公司的 Morez101 或者 Morez300 等中选择一种以上的产品来使用。

[0055] 所述碱性水溶性高分子乳液优选为使用重量平均分子量为 3,000 ~ 30,000 的范围。为了合成不足 3,000 的碱性高分子,需要包含多种链转移剂,这使得单体的转换率显著降低,从而并不优选适合获得碱性水溶性乳液高分子本身。并且,超过 30,000 的情况下,使用相同的量也会使聚合介质的黏度过度增加,从而存在从聚合介质中回收聚合物时过滤

速度降低的问题。

[0056] 所述碱性水溶性高分子乳液的使用量与 100 重量份的甲基丙烯酸甲酯及一种以上的反应性单体相比,优选为使用 0.01 ~ 5 重量份。以乳化粒子形态添加的碱性水溶性高分子乳液,在添加氢氧化钠、氢氧化钾或氨水等碱性水溶液的同时,构成为溶解于水性介质中并形成均一相,并用作离子型分散稳定剂。

[0057] 本发明的悬浮聚合方法中,一种以上的反应性单体可以使用丙烯酸、甲基丙烯酸的酯类或者乙烯基芳香族单体等通常悬浮的全部反应性单体。比如,可以使用:(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯甲苯等,优选地,使用丙烯酸或者甲基丙烯酸的酯类。

[0058] 本发明的悬浮聚合方法使用包含碱性水溶液的水性介质,水性介质的 pH 优选为 6.5 ~ 12。若碱性水溶液的添加量不足,使得水性介质的 pH 比所提出的范围低的话,碱性水溶性高分子乳液的溶解度过低,无法充分发挥作为分散稳定剂的作用,而如果添加了过多的量的话,在无法向分散稳定性提供帮助的同时,也在反应工序中必须进一步投入大量的原料,从而并非优选。

[0059] 并且,所述悬浮聚合反应中可以进一步地使用自由基引发剂催化剂、链转移剂或者两者都使用。自由基引发剂催化剂可以使用 10 小时半衰期、温度为 120℃ 以下的过氧化物类及偶氮化合物作为聚合引发剂,优选地,可以使用 10 小时半衰期、温度为 90℃ 以下的过氧化物类聚合引发剂。

[0060] 这样的聚合引发剂包括:1,1-双(过氧化叔丁基)环己烷、异丁基过氧化物、月桂酰过氧化物、丁二酸过氧化物、3,5,5-三甲基己酰过氧化物、二 2-乙氧基乙基过氧化碳酸氢钠、二异丙烷过氧化碳酸氢钠、二 2-乙基己基过氧化碳酸氢钠、二甲氧基丁基过氧化碳酸氢钠、叔丁基过氧化异丁酸酯、叔丁基过氧化新癸酸酯、叔丁基过氧化 2-乙基己酸酯、叔丁基过氧化三甲基乙酸酯、 $\alpha$ , $\alpha$ -双癸酰过氧化二异丙烷苯、枯基过氧化新癸酸、叔己基过氧化新癸酸酯、叔己基过氧化三甲基乙酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化新癸酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化 2-乙基乙基己酸、叔戊基过氧化三甲基乙酸酯、叔戊基过氧化 2-乙基乙基己酸酯、叔戊基过氧化新癸酸酯及苯甲酰基过氧化物。根据一般的方式组合所述聚合引发剂中任何一种或两种以上的引发剂,相对于单体,以 0.1 ~ 5 重量%的比率来使用,优选地使用 0.2 ~ 2 重量%的量。

[0061] 所述悬浮聚合反应中,以单体为基准,将 0.01 ~ 10 重量%的一种以上的链转移剂以公知的方式进行添加,来进行聚合,从而可以调节甲基丙烯酸类树脂的分子量。链转移剂可以使用从正辛基硫醇、正十二烷基硫醇等烷基硫醇,巯基醋酸或巯基醋酸的酯类化合物, $\alpha$ -甲基苯乙烯的二聚物中选择的任何一种。

[0062] 本发明的悬浮聚合方法可以通过传统的方式来进行。在间歇式反应中制备包含分散稳定剂及碱性水溶液的水性介质,将其投入到适当的反应器中。制备以溶解的形态将溶解性的添加剂,比如聚合引发剂及链转移剂等包含在甲基丙烯酸酯及一种以上的单体的有机相,然后在搅拌下将其添加到水性介质。根据公知技术进行悬浮化。为了获得粒度在 20  $\mu$ m 以上的甲基丙烯酸类树脂的聚合物粉末,一般使用叶轮 (impeller) 式或锚 (anchor) 式搅拌装置。然后对反应介质进行加热,开始进行聚合。



[0063] 有机相 / 水相介质的比率大概为 1/10 ~ 1/1 之间, 优选为在 1/5 ~ 1/1 之间。聚合温度根据使用的聚合引发剂而决定在约 40°C ~ 90°C 之间是惯例。

[0064] 通过断热方式或者将聚合反应热的至少一部分冷却去除的同时发生聚合, 根据使用的有机相 / 水相介质的比率而不同。悬浮聚合一般持续 1 小时 ~ 3 小时。之后, 反应物的温度升高, 聚合引发剂充分分解, 从而以使得最终聚合物粒子中实际不存在聚合引发剂残留。此时的聚合引发剂分解温度大约选择为引发剂的半衰期 10 分钟程度时对应的温度, 从而在 2 小时内结束。

[0065] 所述悬浮聚合反应结束后, 通过过滤来分离聚合物, 进一步地, 在过滤液中慢慢添加盐酸或硫酸等无机酸水溶液, 进行调节以使水性介质的 pH 达到弱酸性, 优选 pH 达到 3 ~ 5, 然后可以从水性介质中回收碱性水溶性高分子。

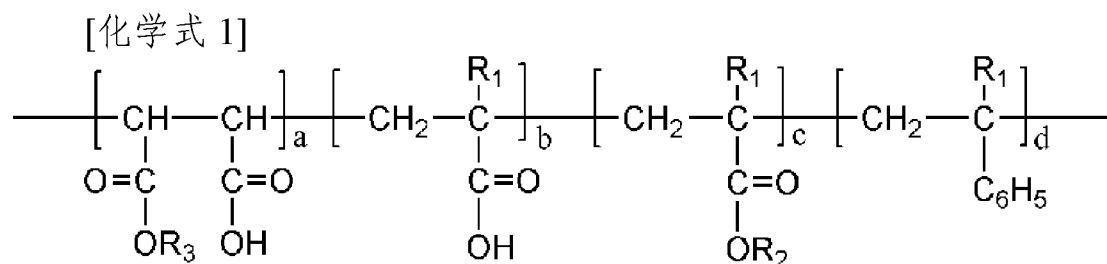
[0066] 随着 pH 的降低, 水性介质中溶解了的碱性水溶性高分子的溶解度减少, 以粒子形态沉淀。聚合的甲基丙烯酸树脂及碱性水溶性高分子沉淀物通过过滤或者离心分离来进行分离。在滤纸上或者离心分离机内直接以水进行冲洗, 从而可以除去各种盐等。并且, 在合适的干燥装置, 比如干燥炉内或者具备流动床的干燥器内进行干燥回收。

[0067] 根据所述方法而获得的甲基丙烯酸类树脂粉末的平均直径由所使用的分散稳定剂的量来决定, 优选地, 具有平均直径为 100 μm 以上的珍珠形珠状形态。

[0068] 另一方面, 过滤后, 水性媒质中不会残留有聚合时使用的单体及各种添加物, 尤其是作为分散稳定剂使用的碱性水溶性高分子乳液。只不过碱性水性媒质的中和过程中产生的无机盐, 比如, 根据所使用的碱性水溶液与无机酸水溶液的种类而产生的氯化钠、氯化钾、氯化铵、硫化钠、硫化钾或硫化铵等会微量地残存。可以通过离子交换等一般性的废水处理工序或者净水工序来除去。

[0069] 并且, 本发明提供一种如下述化学式 1 所示的碱性水溶性高分子乳液, 其用作甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合方法中使用的分散稳定剂。

[0070]



[0071] 上式中, R<sub>1</sub> 为氢或者甲基,

[0072] R<sub>2</sub> 为碳为 1 ~ 4 的直链型或支链型的烷基,

[0073] R<sub>3</sub> 为氢或碳为 1 ~ 18 的直链型或支链型的烷基,

[0074] a 为马来酸或其酯化合物的重量分数,

[0075] b 为丙烯酸或甲基丙烯酸的重量分数,

[0076] c 为甲基丙烯酸烷基酯或丙烯酸烷基酯的重量分数,

[0077] d 为苯乙烯单体的重量分数,

[0078] a+b 为 10 ~ 40 重量%,

[0079] c+d 为 60 ~ 90 重量%,

[0080] c > 0。

## 具体实施方式

[0081] 下面,依据本发明的下述实施例来进行更详细的说明,但本发明并不受限于下述实施例。

[0082] 实施例 1-1:利用碱性水溶性高分子乳液分散稳定剂的甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合 1

[0083] (1) 碱性水溶性高分子乳液的合成

[0084] 在装载有搅拌机、温度计、回流冷却器的 1L、4 口的玻璃反应器中加入 392g 蒸馏水,溶解 1.2g 碳酸氢钠(西格玛奥德里奇公司)、1.6g 过硫酸钠(西格玛奥德里奇公司),然后利用油浴来使反应器内的温度上升至 60℃。此时,将由 48g 丙烯酸、130g 甲基丙烯酸酯、22g 的  $\alpha$ -甲基苯乙烯构成的单体混合物经 100 分钟投入到反应器中。之后持续搅拌 6 小时,结束反应。水性媒质及挥发性成份蒸发之后,测定的固体成份在 30 重量%,使四氢呋喃用作流动相,经凝胶渗透色谱法测定的结果,确定为重量平均分子量为 18,500。

[0085] (2) 利用碱性水溶性高分子乳液分散稳定剂的甲基丙烯酸树脂的悬浮聚合

[0086] 在装载有搅拌机、温度计、回流冷却器的 1L、4 口的玻璃反应器中加入 250g 蒸馏水,将所获得的碱性水溶性高分子乳液(A)作为稳定分散剂通过氨水中和,投入 4g 的 15 重量%的水溶液。此时,将 35g 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、15g 甲基丙烯酸丁酯(BMA)以及作为链转移剂的 0.5g 的  $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚物( $\alpha$ -MSD,西格玛奥德里奇公司)及 1g 苯甲酰基过氧化物(BPO, Arkema 股份有限公司的 Luperox A75)进行混合,制备出有机相,然后投入到反应器中。然后利用油浴来使反应器内的温度上升至 80℃。聚合反应大概进行 3 小时,然后在 90℃的温度下搅拌 6 小时,诱导残留的聚合引发剂进行分解。然后将反应物的温度冷却至常温,进行过滤,分离聚合物,然后将 3g 的 1N-盐酸水溶液边搅拌边慢慢地投入,再回收碱性水溶性高分子。

[0087] 实施例 1-2 ~ 1-10:利用碱性水溶性高分子乳液分散稳定剂的甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合 1

[0088] 按与实施例 1-1 相同的方法来进行甲基丙烯酸甲酯(MMA)与甲基丙烯酸丁酯(BMA)的共聚合悬浮反应,此时所使用的甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)的量、碱性水溶液的量、链转移剂的种类及量、引发剂的种类及量、盐酸水溶液的量等,整理如表 1 所示。

[0089] 实施例 2-1:利用碱性水溶性高分子乳液分散稳定剂的甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合 2

[0090] (1) 碱性水溶性高分子乳液的合成

[0091] 在装载有搅拌机、温度计、回流冷却器的 1L、4 口的玻璃反应器中加入 392g 蒸馏水,溶解 1.2g 碳酸氢钠(西格玛奥德里奇公司)、1.6g 过硫酸钠(西格玛奥德里奇公司),然后利用油浴来使反应器内的温度上升至 80℃。此时,将由 36g 丙烯酸、12g 马来酸、130g 丙烯酸甲酯、22g 的  $\alpha$ -甲基苯乙烯、1g 辛基硫醇构成的单体混合物经 100 分钟投入到反应器中。之后持续搅拌 6 小时,结束反应。水性介质及挥发性成份蒸发之后,测定的固体成份在 30 重量%,使四氢呋喃用作流动相,经凝胶渗透色谱法测定的结果,确定为重量平均分子量为 8,500。

[0092] (2) 利用碱性水溶性高分子乳液分散稳定剂的甲基丙烯酸树脂的悬浮聚合

[0093] 在装载有搅拌机、温度计、回流冷却器的 1L、4 口的玻璃反应器中加入 250g 蒸馏水,将所获得的碱性水溶性高分子乳液 (B) 作为稳定分散剂通过氨水中和,投入 4g 的 15 重量%的水溶液。此时,将 35g 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、15g 甲基丙烯酸丁酯 (BMA) 以及作为链转移剂的 0.5g 的  $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚物 ( $\alpha$ -MSD, 西格玛奥德里奇公司) 及 1g 苯甲酰基过氧化物 (BPO, Arkema 股份有限公司的 Luperox A75) 进行混合,制备出有机相,然后投入到反应器中。然后利用油浴来使反应器内的温度上升至 80°C。聚合反应大概进行 3 小时,然后在 90°C 的温度下搅拌 6 小时,诱导残留的聚合引发剂进行分解。然后将反应物的温度冷却至常温,进行过滤,分离聚合物,然后将 3g 的 1N- 盐酸水溶液边搅拌边慢慢地投入,再回收碱性水溶性高分子。

[0094] 实施例 2-2 ~ 2-3 :利用碱性水溶性高分子乳液分散稳定剂的甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合 2

[0095] 按与实施例 2-1 相同的方法来进行甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 与甲基丙烯酸丁酯 (BMA) 的共聚合悬浮反应,此时所使用的甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、甲基丙烯酸丁酯 (BMA) 的量、碱性水溶液的量、链转移剂的种类及量、引发剂的种类及量、盐酸水溶液的量等,整理如表 1 所示。

[0096] 比较例

[0097] 将 1g 的 2-羟基乙基纤维素 (HEC, 西格玛奥德里奇公司) (比较例 1)、1g 的水解度为 99% 的聚乙烯醇树脂 (PVA, 西格玛奥德里奇公司) (比较例 2) 及 2g 的 30 重量%的由氨水中和的丙烯酸与苯乙烯的共聚合物 (平均分子量为 25,000) (比较例 3) 来代替实施例中使用的碱性水溶性高分子乳液用作分散稳定剂,从而进行甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸丁酯的悬浮聚合。所使用的蒸馏水、甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 及甲基丙烯酸丁酯 (BMA) 的量、链转移剂的种类及量、引发剂的种类及量、盐酸水溶液的量等,整理如表 1 所示。

[0098] 【表 1】

[0099]

实施例	分散稳定剂	蒸馏水	MMA	BMA	链转移剂	引发剂	1N-NH <sub>4</sub> OH	1N-HCl
1-1	4g(A)	250g	40g	10g	0.5g(MSD)	1g(BPO)	2g	3g
1-2	4g(A)	250g	35g	15g	0.5g(MSD)	1g(BPO)	2g	3g
1-3	4g(A)	250g	30g	20g	0.5g(MSD)	1g(BPO)	2g	3g
1-4	4g(A)	250g	25g	25g	0.5g(OM)	1g(LPO)	2g	3g
1-5	2g(A)	250g	40g	10g	0.5g(OM)	1g(LPO)	2g	3g
1-6	1g(A)	250g	40g	10g	0.5g(OM)	1g(LPO)	2g	3g
1-7	2g(A)	250g	50g	20g	0.7g(OM)	1g(LPO)	2g	-

[0100]

1-8	2g(A)	250g	35g	15g	0.5g(OM)	1g(LPO)	4g	-
1-9	2g(A)	250g	35g	15g	0.5g(OM)	1g(LPO)	6g	3g

1-10	2g(A)	250g	35g	15g	1.0g(OM)	1g(LPO)	2g	3g
2-1	4g(B)	250g	35g	15g	0.5g(MSD)	1g(BPO)	2g	3g
2-2	4g(B)	250g	30g	20g	0.5g(OM)	1g(LPO)	2g	3g
2-3	4g(B)	250g	25g	25g	0.5g(OM)	1g(LPO)	2g	3g
比较例 1	1g	250g	35g	15g	0.5g(MSD)	1g(BPO)	-	-
比较例 2	1g	250g	35g	15g	0.5g(MSD)	1g(BPO)	-	-
比较例 3	2g	250g	35g	15g	0.5g(MSD)	1g(BPO)	-	-

[0101] MSD :  $\alpha$  - 甲基苯乙烯二聚物

[0102] OM : 辛基硫醇

[0103] LPO : 月桂酰过氧化物

[0104] BPO : 苯甲酰基过氧化物

[0105] 试验例 1 : 聚合的甲基丙烯酸类树脂的分析

[0106] 对于实施例 1-1 ~ 1-10 及 2-1 ~ 2-3, 在反应结束后减压, 通过滤纸进行过滤之后, 用蒸馏水冲洗并干燥, 获得聚合物。干燥后测定质量, 通过与理论上的获取量进行比较来计算聚合收率。重量平均分子量通过将四氢呋喃用作流动相, 并通过凝胶渗透色谱测定法来进行测定。在过滤后的水性介质中加入 1N- 盐酸水溶液, 然后过滤掉沉淀物, 回收碱性水溶性高分子。利用液相色谱法及水为流动相的凝胶渗透色谱法来分析过滤液, 其结果为没有检测到残留的碱性水溶性高分子或者其他的反应原料。

[0107] 然而, 对于比较例, 聚合稳定性优秀, 但聚合物粒子过滤之后过滤液中存在大量的微细粒子, 利用液相色谱法及水为流动相的凝胶渗透色谱法对残留的分散稳定剂的量进行定量是很困难的。因此, 水性介质的再次应用并不容易。

[0108] 下表 2 中, 整理了有关于各实施例的聚合的甲基丙烯酸类树脂的重量平均分子量、过滤后水性介质状态及回收率。

[0109] 【表 2】

[0110]

	重量平均分子量	过滤后水性介质状态	回收率 (%)
1-1	78,000	无色透明	94.1
1-2	73,000	无色透明	97.1

1-3	73,000	无色透明	96.8
1-4	69,000	无色透明	93.1
1-5	81,000	无色透明	94.4
1-6	77,000	无色透明	97.6
1-7	71,000	无色透明	95.2
1-8	66,000	深蓝色透明	97.3
1-9	68,000	深蓝色透明	94.6
1-10	52,000	无色透明	94.3
2-1	54,000	无色透明	95.5
2-2	61,000	无色透明	96.2
2-3	58,000	无色透明	93.8
比较例 1	80,000	白色不透明	88.1
比较例 2	75,000	白色不透明	92.8
比较例 3	110,000	白色不透明	89.2

[0111] 工业实用性

[0112] 本发明涉及一种甲基丙烯酸类树脂的悬浮聚合法, 其将碱性水溶性高分子乳液作为分散稳定剂使用, 使得聚合稳定性优秀, 并易于再次利用所使用的溶剂, 且具备可回收分散稳定剂的经济效益。其聚合稳定性优秀, 反应器内的垢产生少, 可以最大化地抑制难以过

滤的微细粒子的产生,并且易于进行所用溶剂的再次使用,从而提供了一种经济型简便的悬浮聚合方法,具备工业实用性。