

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F210/02

C08F 2/22

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00136186.4

[43] 公开日 2001 年 8 月 1 日

[11] 公开号 CN 1306015A

[22] 申请日 2000.12.27 [21] 申请号 00136186.4

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 韩孝族 李红军 徐世义

肖莲英 王兰琴

[74] 专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 高乙烯含量醋酸乙烯-乙烯胶乳的制备方法

[57] 摘要

本发明属于高乙烯含量醋酸乙烯-乙烯胶乳的制备方法,该方法是把乙烯含量 60% 的固体 EVA 树脂溶到醋酸乙烯单体中,在高速搅拌下加入到含乳化剂、胶体稳定剂、缓冲剂的水中,在 70-80℃ 下高速搅拌乳化,然后转移到高压釜中,通入乙烯单体到 2.5-4.0MPa 压力,加入引发剂水溶液,在 70±5℃ 正常速度搅拌下进行乳液聚合,并不断补加引发剂溶液,得到乙烯含量达到 24% 的 VAE 胶乳。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种高乙烯含量醋酸乙烯-乙烯胶乳的制备方法，其特征在于使用的乙烯-醋酸乙烯(EVA)树脂乙烯含量为 60%，使用的乳化剂为非离子型和阴离子型的混合物，非离子型乳化剂选用聚氧化乙烯基醚类、聚氧化乙烯基多元醇羧酸酯类、多元醇羧酸酯类，优先选用聚氧化乙烯基醚类；使用的阴离子型乳化剂有烷基硫酸盐类、烷基磺酸钠等，优先选用十二烷基硫酸钠；胶体保护剂选用聚乙烯醇(PVA)；胶体稳定剂选用焦磷酸钠；自由基引发剂可用过硫酸钾或过硫酸铵；

基本配方为：

组分	百分用量，%
EVA 树脂	5-8
醋酸乙烯	32-37
乙烯	2.5-4MPa (压力)
非离子型乳化剂	1-3
阴离子型乳化剂	0.5-2
PVA	1-3
胶体稳定剂	0.1-0.4
引发剂	0.1-0.4
去离子水	余量

工艺过程：首先把固体 EVA 树脂颗粒在搅拌下于 60℃溶解到醋酸乙烯单体中，制得 EVA-单体溶液，在高速搅拌反应器中加入去离子水、PVA，搅拌下加热到 90℃溶解，温度降低到 70℃，加入乳化剂和胶体稳定剂，搅拌溶解；然后把热的 EVA-单体溶液在高速搅拌下滴加到反应中，搅拌速度 5000-8000 转/分，温度保持在 70±5℃，半小时加完，然后转移到高压釜中搅拌，搅拌速度 100-300 转/分，通入乙烯单体，达到 2.5-4.0MPa 压力，温度升到 60℃时，

加入部分引发剂水溶液，进行乳液聚合，继续升温到  $75\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，然后不断地补加剩余的引发剂水溶液，4 小时加完，再在  $78\pm 2^{\circ}\text{C}$  反应 1 小时，得到所需的胶乳。

2. 如权利要求 1 所述的高乙烯含量醋酸乙烯-乙烯胶乳的制备方法，其特征在于使用的乳化剂为 OP-10。

3. 如权利要求 1 所述的高乙烯含量醋酸乙烯-乙烯胶乳的制备方法，其特征在于使用的阴离子型乳化剂为十二烷基硫酸钠。

# 说明书

## 高乙烯含量醋酸乙烯-乙烯胶乳的制备方法

本发明属聚合物胶乳类，具体说是用作聚合物砂浆胶等的醋酸乙烯-乙烯胶乳（VAE 胶乳）的制备方法。

聚合物胶乳不含有机挥发物，对环境不产生污染，其应用日益广泛，尤其是建筑业，内外墙涂料向水基涂料发展，聚合物砂浆胶乳在建筑节能墙体方面发挥巨大作用，聚合物砂浆胶乳主要使用 VAE 胶乳，这种胶乳在主链上有乙烯链节，起内增塑作用，降低最低成膜温度，改善低温性能。乙烯含量越高，最低成膜温度越低，低温性能越好。VAE 胶乳除以上用途外，还可以作纤维处理剂、卷烟胶粘剂、纸塑复合胶粘剂。

VAE 胶乳国内外均有生产，其合成方法采用一般乳液聚合方法，因乙烯含量主要取决于聚合釜内乙烯的压力，现行产品乙烯含量在 15%左右，是在 4MPa 左右压力下合成的，再高的乙烯含量，聚合釜压力非常高，一般的反应釜就不能用，较新的专利（U. S. 5, 629, 370）声称可以合成 5-40%乙烯含量的 VAE 胶乳，但其实例中，聚合压力 4.5MPa，乙烯含量最高也只有 21%，在 20MPa 压力下合成 VAE 胶乳，乙烯含量可以达到 50%以上（U. S. 3, 534, 009），这种高压釜就非常昂贵，工业上很难实现，即使能作出来，胶乳价格也很高。另一个方法（U. S. 3, 347, 811）是把乙烯含量 50%以上的乙烯-醋酸乙烯树脂（EVA）溶到有机溶剂（如甲苯）中，在高速搅拌下加入到含乳化剂的水中，形成乳液，再蒸除溶剂，这种方法避免了高压带来的设备方面的困难，但消耗具有毒性的溶剂和大量的能量，提高了胶乳成本。还有一个方法是把乙烯含量 50%以上固体 EVA 树脂在高温、高压、高速搅拌下直接加入到含乳化剂的水中，制备胶乳（U. S. 4, 151, 133），同样遇到高压设备的困难。中国专利：99121796.9 提出了一种把固体 EVA 树脂溶解到醋酸乙烯-丙烯酸酯单体化合物中（而不是溶解在有机溶剂中）的方法，在高速搅拌下进行乳液聚合，

得到一种具有壳-核结构的胶乳，核为 EVA，其乙烯具有长序列结构，适合作土壤凝结剂，这种方法得到的胶乳，因 EVA 在单体混合物中溶解度的限制，总的乙烯含量不高，在 10%左右。

本发明的目的是提供一种高乙烯含量醋酸乙烯-乙烯胶乳的制备新方法，该方法在聚合釜乙烯压力为 4MPa 时，合成乙烯含量大约 24%的 VAE 胶乳；在乙烯压力 2.5 MPa 时，合成乙烯含量 15%的 VAE 胶乳，达到普通聚合方法在乙烯压力 4MPa 下的效果。这种胶乳具有壳-核结构，核为乙烯含量高的乙烯-醋酸乙烯共聚物，具有乙烯-乙烯长序列结构，壳为乙烯含量低的醋酸乙烯-乙烯共聚物。在这种胶乳中，乙烯含量达到 24%。

实现上述目的所采用的方法是把乙烯含量 60%的固体 EVA 树脂溶到醋酸乙烯单体中，在高速搅拌下加入到含乳化剂、胶体稳定剂、缓冲剂的水中，在 70-80℃下高速搅拌乳化，然后转移到高压釜中，通入乙烯单体到 2.5-4.0MPa 压力，加入部分引发剂水溶液，在 70 ±5℃正常速度搅拌下进行乳液聚合，并不断补加引发剂溶液，得到高乙烯含量的 VAE 胶乳。

本发明使用的乙烯-醋酸乙烯(EVA)树脂乙烯含量为 60%，以保证有一定的乙烯链节和在醋酸乙烯中良好的溶解性。使用的乳化剂为非离子型和阴离子型的混合物，非离子型乳化剂选用聚氧化乙烯基醚类、聚氧化乙烯基多元醇羧酸酯类、多元醇羧酸酯类，优先选用聚氧化乙烯基醚类。使用的阴离子型乳化剂有烷基硫酸盐类、烷基磺酸钠等，优先选用十二烷基硫酸钠。胶体保护剂选用聚乙烯醇(PVA)；胶体稳定剂选用焦磷酸钠。自由基引发剂可用过硫酸钾或过硫酸铵。

本发明的基本配方为：

组分	百分用量，%
EVA 树脂	5-8
醋酸乙烯	32-37
乙烯	2.5-4MPa (压力)
非离子型乳化剂	1-3

阴离子型乳化剂	0.5-2
PVA	1-3
胶体稳定剂	0.1-0.4
引发剂	0.1-0.4
去离子水	余量

本发明的工艺过程：首先把固体 EVA 树脂颗粒在搅拌下于 60℃ 溶解到一定量的醋酸乙烯单体中，制得 EVA-单体溶液。在高速搅拌反应器中加入去离子水、PVA，搅拌下加热到 90℃ 溶解，温度降低到 70℃，加入乳化剂和胶体稳定剂，搅拌溶解。然后把热的 EVA-单体溶液在高速搅拌下滴加到反应中，搅拌速度 5000-8000 转/分，温度保持在 70±5℃，半小时加完，然后转移到高压釜中搅拌，搅拌速度 100-300 转/分，通入乙烯单体，达到 2.5-4.0MPa 压力，温度升到 60℃ 时，加入部分引发剂水溶液，进行乳液聚合，继续升温到 75±2℃，然后不断地补加剩余的引发剂水溶液，大约 4 小时加完，再在 78±2℃ 反应 1 小时，得到所需的胶乳。

本发明避免使用更高压力的设备，采用固体 EVA 树脂溶解到醋酸乙烯单体中，高速搅拌乳化，然后在普通搅拌下进行乳液聚合，得到普通乳液聚合得不到的高乙烯含量的 VAE 胶乳。这种胶乳的乙烯链节具有长序列结构，具有更好的低温性能。

实施例 1:

使用的配方如下:

组 分	百分用量, %	实际用量, 克
EVA 树脂	7	70
醋酸乙烯	34	340
乙烯(压力)	4 (MPa)	4 (MPa)
OP-10	1.2	12
十二烷基硫酸钠	0.8	8
PVA	2.3	23

焦磷酸钠	0.16	1.6
过硫酸钾	0.16	1.6
去离子水	44	440

具体的合成过程：首先把 70 克乙烯含量 60%的固体 EVA 树脂颗粒在搅拌下于 60℃溶解到 340 克醋酸乙烯单体中，制得 EVA—单体溶液。在高速搅拌反应器中加入 385 克去离子水、23 克 PVA，搅拌下加热到 90℃溶解，温度降低到 70℃，加入 12 克 OP—10 和 1.6 克焦磷酸钠，搅拌溶解。然后把热的 EVA—单体溶液在高速搅拌下滴加到反应器中，搅拌速度 7000 转/分，温度保持在 70±5℃，搅拌半小时进行乳化，然后转移到高压釜中搅拌，搅拌速度 120 转/分，通入乙烯单体，达到 4MPa 压力，温度升到 60℃时，加入 20 克 3%的过硫酸钾水溶液（1.6 克溶于 55 克水中），进行乳液聚合，继续升温到 75±2℃时，反应进行 30 分钟后，不断地补加剩余的引发剂溶液，4 小时加完，再在 78±2℃下反应 1 小时，得到固体含量 55%，乙烯含量 24%的胶乳。而普通的聚合方法得到的 VAE 胶乳，乙烯含量 15%左右。

#### 实施例 2

按实例 1 的方法，只是乙烯压力分别为 2.5MPa、3.0MPa 和 3.5MPa，得到的胶乳乙烯含量分别为 15%、18%和 22%。可见，在 2.5 MPa 的压力下，就可以得到乙烯含量 15%的普通 VAE 胶乳。

#### 实施例 3:

按实施例 1 的方法，只是用十二烷基磺酸钠代替十二烷基硫酸钠，用过硫酸铵代替过硫酸钾，得到的胶乳固体含量 54%，乙烯含量 23.5%。

#### 实施例 4:

按实施例 1 的方法，只是固体 EVA 树脂用量为 5%，得到的胶乳固体含量 53%，乙烯含量 20.5%。