



(21)申請案號：101112733

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 11 日

(51)Int. Cl. : C08F2/26 (2006.01)

C09D4/02 (2006.01)

C09D7/12 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/11 歐洲專利局 11161907.8

(71)申請人：紐佩斯樹脂公司 (荷蘭) NUPLEX RESINS B. V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：瑪斯泰 迪克 愛蜜爾 波拉 MESTACH, DIRK EMIEL PAULA (BE) ; 胡茲 馬特 HEUTS, MART (NL) ; 阿多爾普斯 羅伯 ADOLPHS, ROB (NL)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

EP 0338486A2

審查人員：陳文正

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 41 頁

(54)名稱

製備水性乙烯基聚合物分散液的方法

PROCESS FOR PREPARING AQUEOUS VINYL POLYMER DISPERSIONS

(57)摘要

本發明係關於一種製備具有良好成膜性質、良好穩定性及罐內透明性(in can clarity)之水性乙烯基聚合物分散液之方法、可藉由該方法獲得之聚合物分散液及自該等聚合物分散液製備之塗料組成物及其用途。

該方法包含：(1)第一聚合步驟，其包含(1a)製備包含羧酸官能性單體之第一單體混合物(1a1)、界面活性劑(1a2)及鹽(1a3)於水中之乳液(1A)，其中界面活性劑(1a2)為含有小於 60 wt%環氧乙烷之基於硫之陰離子界面活性劑且其中在聚合(1b)開始時，該鹽(1a3)含量介於每公斤水 0.01 g 與 3 g 之間，(1b)乳化聚合該所得乳液 1A，從而形成可水塑性的(hydroplasticisable)第一階段聚合物粒子分散液(1B)，該第一階段聚合物之 Tg 為 10°至 125°，(2)第二聚合步驟，其包含(2a)向分散液 1B 中添加第二單體混合物(2a1)，其中羧酸官能性單體之存在量使得所得聚合物之酸值小於 23 KOH/g 且其中單體混合物(2a1)之量介於單體(1a1)加(2a1)之總重量的 10 wt%與 90 wt%之間，(2b)聚合第二單體混合物(2a1)以在該第一粒子分散液(1B)中形成第二階段聚合物而形成多相粒子分散液(2B)。

The invention relates to a process for the preparation of aqueous vinyl polymer dispersions having good film forming properties, good stability and in can clarity, to the polymer dispersions obtainable by the process and coating compositions prepared from said polymer dispersions and the use thereof.

The process comprising, (1) a first polymerisation step comprising (1a) preparing an emulsion (1A) in water of a first monomer mixture (1a1) comprising carboxylic acid functional monomers, a surfactant (1a2) and salt (1a3) wherein surfactant (1a2) is a sulfur based anionic surfactant containing less than 60 wt% ethylene oxide and wherein the salt (1a3) content at the start of polymerization (1b) is between 0.01 and 3 gr/kg water, (1b) emulsion polymerizing the obtained emulsion 1A forming a hydroplasticisable first stage

polymer particle dispersion (1B) said first stage polymer having a Tg from 10 to 125°, (2) a second polymerization step comprising (2a) adding to dispersion 1B a second monomer mixture (2a1) wherein carboxylic acid functional monomers is present in an amount such that the acid value of the resulting polymer is less than 23 KOH/g and wherein the amount of monomer mixture (2a1) is between 10 and 90 wt% of the total weight of monomers (1a1) plus (2a1), (2b) polymerizing second monomer mixture (2a1) to form a second stage polymer in the first particle dispersion (1B) to form a multiphase particle dispersion (2B).

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體上係關於一種製備在低溫下具有良好成膜性質之水性乙烯基聚合物分散液之方法、可藉由該方法獲得之聚合物分散液及用該等聚合物分散液製備之塗料組成物。

【先前技術】

關於使用及排放揮發性有機組分（VOC）之環境法規正促使習知溶劑媒（solvent-borne）塗料向水媒（waterborne）塗料轉變。儘管當前可用之水媒塗料之品質愈發接近溶劑媒塗料之品質，但仍然存在一些顯著缺點。在用於多種不同基板上之透明塗層、染色劑及清漆中之水媒無顏料塗料中可注意到最重要之品質差異。歸因於大多數水媒塗料包含由分散聚合物粒子構成之水媒黏合劑之事實，濕塗層將為不透明的或乳狀的，因此其缺乏與溶劑媒塗料相關之罐內透明性（ICC）。此性質最佳描述為可見光能夠穿過聚合物分散液。乙烯基聚合物分散液吸收並散射之光愈少，ICC愈佳。ICC由如下所述之透明度值量測結果特性化。

在施用塗料時，濕塗層將具有白色至淺藍色外觀，其在乾燥時將緩慢消失。在許多情況下，乾水媒塗料的透明度亦將低於溶劑媒塗料。在諸如透明木材塗料之許多應用中，此等效應高度不合需要，因此需要濕及乾塗層透明性改良之水媒塗料。導致乾膜透明性不良之一個原因為成膜或聚結不充分。為促進聚結，水媒塗料仍然含有大量 VOC

以降低聚合物分散液之最低成膜溫度 (MFT)。

當需要水媒塗料具有良好硬度、防黏性及抗印痕性時，聚合物分散液應具有遠超過環境溫度之玻璃轉移溫度 (T_g)。特定言之，對於此等高 T_g 聚合物，為確保在環境溫度下或低於環境溫度下發生適當成膜所需之 VOC 含量將過高而不能滿足法規所允許之當前最大含量。因此，降低 MFT 可不再僅依賴於有機溶劑之塑化效應。

藉由設計分散聚合物粒子於乙烯基聚合物分散液中之形態，已開發出許多方法使 MFT 降低為環境溫度或低於環境溫度。此等方法之實例論述於 Heuts 等人之「Influence of morphology on the film formation of acrylic dispersions」ACS Symposium Series (1996), 648 (Film Formation in Waterborne Coatings), 271-285 中，其中描述呈摻合物形式或依序聚合之硬質聚合物部分與軟質聚合物部分的組合。然而，在聚合物組成物中存在大量低 T_g 聚合物將對諸如耐化學性、硬度及防黏性之塗佈性質具有負面影響。

EP0758364 (WO95-29963, Overbeek 等人) 描述一種水性組成物，其最佳地兼顧一方面之成膜性質與另一方面之手工塗佈性質 (特定言之，科尼格硬度 (Koenig hardness))。該組成物包含低分子量親水性第一階段聚合物 (寡聚物)。所用方法之缺點為以下事實：在第二階段聚合物聚合之前必須藉由添加鹼來溶解寡聚物。寡聚物之鹼性溶液充當使第二階段聚合物穩定之聚合分散劑。寡聚物具有可交聯基團以降低由低分子量親水性寡聚物引起之所得塗料的水敏

感性。另外，不可避免的是最終聚合物分散液之 pH 值將呈鹼性，此通常不需要，例如當用於鹼敏感性基板（諸如橡木）之塗料中時。此外，寡聚物之分子量必須相對較低以防止鹼性溶液之黏度變得過高或所溶解之第一階段聚合物之分散作用喪失，從而形成具有廣泛粒度分佈、缺乏透明度之產物且大量形成凝結塊。低分子量親水性組分不利於所得塗佈性質。

EP 1008 635 B1 (Bardman 等人) 描述一種核-殼聚合物，其中以第一聚合物之重量計，第一聚合物含有 0.5% 至 7%，較佳 1% 至 5% 之共聚單烯系不飽和離子單體。第二聚合物在第一聚合物存在下聚合。在第二階段，此第二聚合物中必須存在 0.25% 至 6%（以該第二聚合物之重量計）之共聚多烯系不飽和單體。此專利使用預饋有低濃度無機鹽之反應器，但未提及為獲得所需性質組合所需之界面活性劑類型。儘管提及 30 nm 至 500 nm 之粒度，但所有實例皆具有 90 nm 以上之粒度，因此分散液不具有所需罐內透明性。提及使用鏈轉移劑，但該專利未說明在最低成膜溫度與硬度之間達成良好平衡所需之分子量範圍。

【發明內容】

本發明之問題在於提供一種製備乙烯基聚合物之水性分散液之方法且提供一種可藉由該方法獲得之水性分散液，該分散液一方面具有良好成膜性質且另一方面具有良好塗佈性質且其不具有一或多個以上提及之先前技術缺點。

根據本發明，此問題已藉由提供一種製備可水塑性的多相乙烯基聚合物粒子之水性分散液之方法得以解決，該方法包含：

(1) 第一聚合步驟，其包含：

(1a) 製備第一單體混合物 (1a1)、界面活性劑 (1a2) 及水溶性無機鹽 (1a3) 於水中之乳液 (1A)，

其中該第一單體混合物 (1a1) 包含：

- 1) 羧酸官能性單體，
- 2) 視情況選用之不同於 1 之交聯單體
- 3) 不同於 1) 及 2) 之乙烯基單體及
- 4) 視情況選用之鏈轉移劑，

其中界面活性劑 (1a2) 為含有小於 60 wt% 環氧乙烷之基於硫之陰離子界面活性劑且其中在聚合 (1b) 開始時，該水溶性無機鹽 (1a3) 含量介於每公斤水 0.01 g 與 3 g 之間，

(1b) 乳化聚合該所得乳液 1A，從而形成可水塑性的第一階段聚合物粒子分散液 (1B)，該第一階段聚合物之 T_g 為 10 至 125°C，

(2) 第二聚合步驟，其包含：

(2a) 向分散液 1B 中添加第二單體混合物 (2a1)，其包含：

1) 選自與該第一單體混合物 (1a1) 中相同之群組之單體

2) 視情況選用之包含用於預交聯之 2 個或 2 個以上烯

系不飽和基團的單體 (2a2)，含量較佳小於 2 wt%，

其中該第二單體混合物中之羧酸官能性單體之存在量使得所得第二聚合物之酸值小於 23 KOH/g 且

其中單體混合物 (2a1) 之量介於單體混合物 (1a1) 加 (2a1) 之總重量的 10 wt% 與 90 wt% 之間，

(2b) 聚合第二單體混合物 (2a1) 以在該第一粒子分散液 (1B) 中形成第二階段聚合物以形成多相粒子分散液 (2B)，

(3) 視情況藉由添加鹼，較佳揮發性鹼至 pH 值介於 6.5 與 10 之間來水塑化該多相粒子分散液 (2B)，

(4) 視情況添加各別交聯劑以與單體混合物 (1a1) 或 (2a1) 中之交聯單體或與不飽和基團 (2a2) 反應。

在如本發明方法中所指定之條件下，在第一聚合物分散液中獲得明確的粒度及粒度分佈，典型地小於 80 nm，甚至小於 50 nm (以 Z 平均值表示，如藉由光子相關光譜術所量測)，該等粒子可接著在第二聚合步驟中生長成所要最終粒度。所得聚合物分散液 2B 即使在相對較高固體含量下亦具有良好穩定性、小粒度及極其良好罐內透明性。

應注意在第二聚合步驟中，添加第二單體混合物至包含可水塑性的第一聚合物之分散液 1B 中且聚合。此暗示在第二聚合步驟中，第一階段聚合物尚未經水塑化，亦即在第二階段聚合之前未中和。因此，在第二階段聚合期間之 pH 值較低；典型地小於 7、較佳小於 6.5、更佳小於 6。乙烯基聚合物分散液可 (但不必定) 在聚合過程結束時藉由添

加鹼而進行水塑化。在中和步驟 3 之後，pH 值為 7 至 10、較佳 7-9。本發明之一個優勢在於其允許藉由在水塑化之前於較低黏度之塗料添加劑中混合而將水性分散液調配成塗料組成物。尚未（完全）中和且 pH 值小於 8、7.5 或甚至小於 7 之塗料組成物之另一優勢在於其宜用於對高 pH 值敏感之基板，例如某些木料基板上。

典型地，在聚合步驟（2b）中，多相粒子分散液（2B）中之多相粒子之平均粒度小於 80 nm 且在至少 35 wt% 固體含量下之透明度值較佳為至少 35。如下文中更詳細所述，所定義之透明度值係如使用 LICO 200 所量測。此處及下文之固體含量（除非有不同說明）為上文說明之聚合物組分的非揮發性乾重，如藉由 ISO 3251 所測定。

應注意 EP338486 及 US 4,894,397（Morgan 等人）描述一種乳化聚合方法，其中在第一階段中，製備親水性低分子量聚合物且其中在第二階段中，疏水性第二聚合物形成於第一階段聚合物中，隨後添加鹼，由此產生反轉核-殼乳液。然而，檔未說明獲得良好成膜性質同時保持良好塗佈性質。另外，未描述如何達成良好粒度控制且所得聚合物分散液具有低固體含量及/或缺乏透明度。比較實施例顯示 Morgan 方法產生之聚合物分散液的粒度顯著大於本發明分散液，導致罐內透明性較低且成膜性質較差。

【實施方式】

在第一聚合步驟中，單體混合物（1a1）、指定基於硫之陰離子界面活性劑（1a2）、較佳以及引發劑於水中混合以製

備乳液 (1A)，其中水溶性無機鹽 (1a3) 係以指定較低量 (1a1) 存在。原則上，在聚合步驟 1b 之前，如此項技術中所知，乳液 1A 中之組分可以任何若干不同順序混合。單體混合物中之單體可在饋入水、界面活性劑、引發劑之前、期間或之後及在加熱至反應溫度之前、期間或之後，以預混合形式或各別地以連續或一或多份方式加以提供。

然而，在一較佳具體實例中，向乳化聚合反應器中饋入水及基於硫之陰離子界面活性劑。預饋入之水及界面活性劑加熱至反應溫度。乳化聚合反應可在廣泛溫度範圍內進行；例如介於 50°C 與 120°C 之間、較佳介於 60°C 與 100°C 之間，但為使單體向聚合物之轉化足夠快速，當在大氣壓下進行反應時，較佳選擇介於 70°C 與 95°C 之間的溫度。較佳當反應器之內含物已達到所要反應溫度時，通常添加自由基引發劑至反應器中以開始聚合。此等一般性聚合條件適用於第一及第二聚合步驟。

適合的基於硫之界面活性劑 (1a2) 包括 (但不限於) 烷基乙氧化硫酸鹽及烷基乙氧化磺酸鹽、烷基酚乙氧化硫酸鹽及烷基酚乙氧化磺酸鹽、烷基硫酸鹽及烷基磺酸鹽、烷基芳基磺酸鹽、磺基琥珀酸鹽及其混合物。除習知類型之界面活性劑之外，亦包括含有含量小於 60 wt%、較佳小於 50 wt% 且更佳小於 40 wt% 且大於 5 wt% (wt% 相對於界面活性劑總重量) 之環氧乙烷且較佳具有可參與自由基聚合之烯系不飽和鍵的基於硫之界面活性劑 (所謂反應性界面活性劑)。此等界面活性劑可用作單一乳化劑或與習知界

面活性劑組合使用。相對於第一階段單體 (1a1) 之總量，界面活性劑之量較佳小於 5 wt%、更佳小於 3 wt% 且最佳小於 2 wt%。

在第一聚合步驟 (1b) 開始時，反應器中之總水溶性無機鹽濃度應小於 3 公克/1000 公克水、更佳小於 2.5 公克/公斤水、更佳小於 2.0 公克/公斤水且最佳小於 1.5 公克/公斤水。已發現在第一聚合步驟中，較低量之水溶性無機鹽與指定基於硫之陰離子界面活性劑組合為達成較低粒度所必需。水溶性無機鹽包括存在於所用水中之鹽、作為雜質存在於所用界面活性劑中之鹽（但不包括有機界面活性劑鹽自身）、自由基引發系統之鹽或緩衝鹽。相關的是在聚合反應之核化起始時存在於反應系統中之總無機鹽含量，因此若單體以含有水溶性無機鹽之預乳化單體乳液形式添加，則此等鹽亦相關且應包括在內。在本文中，無機鹽定義為由陽離子與陰離子之組合組成之化合物，排除如 IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 第 2 版 (「Gold Book」, A. D. McNaught 及 A. Wilkinson 編纂, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997), ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook) 中所定義之膠態電解質。排除諸如離子界面活性劑或陽離子界面活性劑之有機鹽（膠態電解質），因為此等界面活性劑含有有機部分且會形成微胞。

因此，在本申請案之情形下，水溶性無機鹽之實例為：氯化鈉 (NaCl)、硫酸鈉 (Na_2SO_4) (兩者均可作為雜質存在於硫酸化界面活性劑中)、過硫酸銨 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)、過硫

酸鉀 ($K_2S_2O_8$)、過硫酸鈉 ($Na_2S_2O_8$)、亞硫酸氫鈉 ($NaHSO_3$)、低亞硫酸鈉 ($Na_2S_2O_4$)，此等鹽可為自由基引發系統之一部分。在計算水溶性無機鹽之量時，不包括來自界面活性劑之活性離子物質，但量包括如所供應之界面活性劑中含有之無機鹽、存在於所用水、自由基引發劑中之無機鹽及添加至初始饋料中之任何其他無機鹽。最大無機鹽濃度可根據供應商提供之原料使用說明書加以計算。較佳地，用於製備水性聚合物分散液之水具有低水溶性無機鹽含量。因此，較佳地，水為根據 ISO 5687 之電導率小於 $20\mu S/m$ 之去離子水或去礦質水。通常用於測定水溶液中之水溶性無機鹽濃度之方法包括電導率量測或離子選擇性電極之使用。所需最大鹽濃度可例如藉由使用混合物中不同量之鹽之電導率的預製作校正曲線用電導率確定。

單體混合物 (1a1) 較佳包含以下且更佳由以下組成：
1-45 wt%、較佳 2.5-40 wt%、更佳 5-35 wt%、最佳 7.5-30 wt% 之羧酸官能性單體；0-20 wt%、較佳 1-15 wt%、更佳 3-10 wt%、最佳 5-10 wt% 之不同於 i) 中所提及者之交聯單體；98.5-50 wt%、較佳 90-50 wt%、更佳 85-60 wt%、最佳 80-70 wt% 之不同於 i) 及 ii) 中所提及者之乙烯基單體、及視情況選用之鏈轉移劑。重量百分比係相對於第一單體混合物中之單體總重量。引入第一單體混合物 1a1 中之酸官能性單體之量使得所得第一聚合物之酸值將大於 23 mg KOH/g、較佳大於 35 mg KOH/g、更佳大於 45 mg KOH/g 且最佳大於 55 mg KOH/g。酸值較佳小於 150、更佳小於 125 且在小於

100 或小於 75 mg KOH/g 酸值下亦可獲得良好結果。給出固體聚合物之酸值且根據單體組成加以計算。由 50 份甲基丙烯酸甲酯、40 份丙烯酸丁酯及 10 份甲基丙烯酸組成之單體混合物聚合獲得之共聚物將具有每公克固體聚合物 0.001161 莫耳羧酸。用 56,100 乘以此值將得出用毫克 KOH/公克固體聚合物表示之酸值，因此在此情況下為 65.2 mg KOH/g。酸值亦可根據 DIN EN ISO 2114 用實驗測定。

單體可不以純形式饋入或使用額外水及界面活性劑乳化。應注意，聚合系統之 pH 值在第一階段聚合期間仍為酸性，較佳小於值 6。第一階段聚合物由以下構成：烯系不飽和單體，較佳為丙烯酸及甲基丙烯酸之酯，諸如(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸環烷酯（例如(甲基)丙烯酸異冰片酯及(甲基)丙烯酸環己酯）；或烯系不飽和化合物，諸如苯乙烯（例如正常苯乙烯或經取代苯乙烯，例如 α -甲基苯乙烯或第三丁基苯乙烯）、乙烯基甲苯、二烯（諸如 1,3-丁二烯或異戊二稀）；或其混合物。此外，乙烯酯，諸如乙酸乙烯酯、烷酸乙烯酯或其衍生物或其混合物可用於單體組成物中。亦可使用腈，諸如(甲基)丙烯腈。

單體組成物亦含有具有羧酸官能基之不飽和單體。酸基視情況以潛在形式存在，例如順丁烯二酸酐中，其中酸官能基以酸酐基團形式存在。較佳使用諸如(甲基)丙烯酸之單體。其他可能之羧酸官能性單體為伊康酸 (itaconic acid)、反丁烯二酸、順丁烯二酸、焦檸檬酸或其酸酐。除

具有羧酸官能基之單體之外，單體組成物中亦可存在具有不同於羧酸基之另一酸官能基之單體，諸如甲基丙烯酸乙酯-2-磺酸或2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸。

具有不同於酸性基團之另一官能基之其他單體亦可存在於單體組成物中。此等單體之實例為羥基官能性單體，諸如(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯、(甲基)丙烯酸羥丁酯；(甲基)丙烯酸醯胺之衍生物，諸如N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺及雙丙酮丙烯醯胺。此外，羥基官能性單體與環氧乙烷或環氧丙烷之加合物可存在於單體組成物中。具有乙醯乙醯氧基官能基之乙烯基單體亦可存在於單體組成物中。此等乙烯基單體之實例為甲基丙烯酸乙醯乙醯氧基乙酯、丙烯酸乙醯乙醯氧基乙酯、丙烯酸乙醯乙醯氧基(甲基)乙酯、丙烯酸乙醯乙醯氧基丙酯、乙醯乙酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙醯乙醯胺基乙酯及丙烯酸乙醯乙醯氧基丁酯。較佳地，第一階段聚合物為(甲基)丙烯酸與其他(共)單體，例如(甲基)丙烯酸酯及/或(甲基)丙烯酸醯胺衍生物之共聚物。較佳地，第一階段聚合物含有羧基官能基。因此，將與親水性第一聚合物以及與水不溶性聚合物發生共價交聯。較佳地，羧基官能基藉由雙丙酮丙烯醯胺引入親水性第一聚合物中。

本發明方法超越使用水溶性第一階段聚合物之先前技術方法之一獨特優勢在於第一階段聚合物之數目平均分子量(如藉由凝膠滲透層析；GPC所測定)可相對較高。先前技術方法可使用分子量多達10000之第一階段聚合物，

但在顯著較低分子量（例如 7000 g/mol 以上）下已顯現黏度問題。第一階段聚合物 1B 之數目平均分子量通常可介於 750 與 100000 之間、較佳介於 2500 與 75000 之間且最佳介於 5000 與 75000 g/mol 之間。本發明允許使用適用於一些應用之較高分子量，特定言之，超過 7000、8000、9000、10000 或甚至 20000 g/mol。一個顯著優勢在於含高分子量第一聚合物之分散液與締結型增稠劑之相互作用得以改良。影響乳化聚合中之分子量以達成所要數目平均分子量之方法為熟習此項技術者所熟知且描述於例如 Bob Gilbert, 「Emulsion Polymerization, A Mechanistic Approach」, 245-291, Academic Press, 1995 中。

在一較佳具體實例中，鏈轉移劑用於降低聚合中之分子量。例示性鏈轉移劑為丁硫醇、巰基丙酸、巰基丙酸 2-乙基己酯、正十二烷基硫醇、第三-十二烷基硫醇、巰基丙酸正丁酯、巰基乙醇、辛硫醇、異癸硫醇、十八烷基硫醇、巰基乙酸、巰基丙酸烯丙酯、巰基乙酸烯丙酯、巰基丙酸巴豆酯、巰基乙酸巴豆酯。其他非基於硫之鏈轉移劑包括鹵化烴或催化性鏈轉移劑，諸如鈷螯合劑，諸如 N. S. Enikolopyan 等人, J.Polym.Chem.Ed, 第 19 卷, 879 (1981) 中所用者。此外， α -甲基苯乙烯二聚體或 α -甲基苯乙烯二聚體之寡聚物可如 US 2007/0043156 A1 及 US 6,872,789 中所說明加以使用。合成具有明確分子量之聚合物之另一方法係使用二芳基乙烯達成。二芳基乙烯之使用詳述於 W. Bremser 等人, Prog. Org. Coatings, 45, (2002), 95 及 JP

3135151、DE 10029802 及 US 2002/0013414 中。通常使用之二芳基乙烯包括二苯基乙烯。

成膜性質可達成顯著改良的原因為第一階段分散液含有玻璃轉移溫度 (T_g) 較高之聚合物。此聚合物可藉由在第二階段聚合物聚合之後調整聚合物分散液之 pH 值而經水塑化。中和第一階段聚合物中含有之酸基將使其被水相部分或完全溶解，從而顯著降低最終聚合物分散液之最低成膜溫度。蒸發塗料中之水及中和性鹼時，水塑化硬聚合物減少且出現對應於高 T_g 聚合物之性質。第一階段聚合物之 T_g 應在 10 至 125°C、更佳 20 至 125°C、更佳 30 至 125°C、甚至更佳 50 至 125°C 之範圍內；對於某些應用而言，甚至 70 至 125°C 較佳。第二階段聚合物之 T_g 應低於第一階段聚合物之 T_g 至少 25°C、更佳至少 40°C。通常，第二階段聚合物之 T_g 將在 -50°C 至 50°C、更通常 -25°C 至 40°C 之範圍內。 T_g 可根據由下式表示之 Fox 方程 (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956), 123) 計算：

$$1/T_g = W_1/T_g(1) + W_2/T_g(2) + W_3/T_g(3) + \dots$$
，其中 W_1 、 W_2 、 W_3 等為共聚單體 (1)、(2) 及 (3) 等之重量分率，且 $T_g(1)$ 、 $T_g(2)$ 、 $T_g(3)$ 意謂其各別均聚物之玻璃轉移溫度。以下給出均聚物之玻璃轉移溫度之清單。

表 I. 所選單體之均聚物之玻璃轉移溫度。

單體	均聚物之 Tg (克耳文 (Kelvin))
丙烯酸	379
丙烯酸甲酯	283
丙烯酸乙酯	249
丙烯酸丁酯	219
丙烯酸異丁酯	249
丙烯酸 2-羥乙酯	258
丙烯酸 2-羥丙酯	266
甲基丙烯酸	501
甲基丙烯酸甲酯	378
甲基丙烯酸乙酯	338
甲基丙烯酸丁酯	293
甲基丙烯酸異丁酯	326
甲基丙烯酸 2-羥乙酯	328
甲基丙烯酸 2-羥丙酯	349
丙烯酸異冰片酯	367
苯乙烯	373
丙烯腈	370
丙烯酸 2-乙基己酯	205
丙烯醯胺	438
雙丙酮丙烯醯胺	350

對於上表中未列出之單體，可使用如 Encyclopedia Of Polymer Science and Technology, 第 4 版(Wiley 線上 ISBN: 9780471440260) 中所公開之 Tg 值。組成物之最低成膜溫度 MFT 之範圍通常為約 0 至 55°C、更佳為 0 至 30°C。

在第一階段聚合步驟中獲得之聚合物分散液 1B 之粒度 (如使用動態光散射獲得之 Z 平均值所量度) 較佳小於 80 nm、更佳小於 70 nm、甚至更佳小於 60 nm 且在良好條件下典型地小於 50 nm、較佳介於 30 nm 與 45 nm 之間。在完成第一單體饋料且歷時足以允許單體之轉化率變得足夠高

(較佳至少 80%或 90%)之後，可添加第二單體混合物(2a1)至第一聚合物分散液 1B 中。此第二單體混合物之單體可選自與用於第一階段聚合物之單體混合物 1a1 相同之群組，其限制條件為若酸官能性單體引入第二階段單體混合物中，則所得聚合物之酸值將小於 23 mg KOH/g、較佳小於 20、更佳小於 17、甚至更佳小於 15 且最佳至多 10 mg KOH/g。

以總單體含量計，第二階段單體混合物亦可包含較佳至多約 2 重量百分比之量之多官能性烯系不飽和單體(2a2)以提供預交聯或增加第二階段聚合物之分子量。適用預交聯劑包括三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、二乙烯基苯及其類似物。

第二階段單體混合物(2a1)可以純形式添加或使用額外水及界面活性劑預乳化。在第二聚合開始之前，pH 值不調整或僅作很小調整，使得第一聚合物不被中和及溶解且粒子保持為粒度可量測之粒子，較佳地，在第二聚合開始時之 pH 值小於 7、較佳小於 6。應注意，聚合系統之 pH 值在第二階段聚合期間亦保持酸性($\text{pH} < 7$)、較佳小於值 6。混合物可連續饋入反應器中或可以數份方式添加。或者，第二階段單體混合物可分成組成不同之兩個部分且可使用將產生異質或梯度形態之添加流程。原則上，第一階段聚合物之量與第二階段聚合物之量之間的比率可在廣泛範圍內變化，但較佳在 20 wt%與 80 wt%之間、更佳在 30 wt%與 70 wt%之間、且最佳在 40 wt%與 60 wt%(第一單體混合物的量相對於第一及第二單體混合物之總量)之間選擇。

第二階段單體組成物可如同第一階段單體組成物一般，藉由熱引發系統，諸如鹼金屬過硫酸鹽，諸如過硫酸鈉、過硫酸鉀或過硫酸銨聚合，或藉由氧化還原引發系統聚合。氧化還原系統中之典型引發劑包括過氧化氫、過氧化二苯甲醯、過氧化月桂基、過氧化二-第三丁基、氫過氧化第三丁基、過氧化苯甲醯及其類似物。

適合還原劑為有助於自引發劑形成自由基之還原劑且包括例如亞硫酸氫鈉、低亞硫酸鈉、甲醛合次硫酸氫鈉、2-羥基-2-亞磺酸乙酸二鈉、抗壞血酸、異抗壞血酸及其混合物。

聚合催化劑為與上述還原劑組合之可促進聚合引發劑在反應條件下分解之彼等化合物。適合催化劑包括過渡金屬化合物，諸如硫酸亞鐵七水合物、氯化亞鐵、硫酸銅、氯化銅、乙酸鈷、硫酸亞鈷及其混合物。

本發明方法之一特定優勢在於其對乙烯基聚合物分散液之粒度提供極其良好的控制。由此產生極其良好的透明度（及罐內透明性 ICC），即使固體含量較高。就獲得良好 ICC 來看，分散液 2B 之粒度較佳小於 100 nm、但更佳小於 80 nm、甚至更佳小於 75 且最佳小於 70 nm。須謹慎的是，分散液中存在較大粒子部分之可能性最低，因為至少量較大粒子亦將對 ICC 具有不利影響。因此，乙烯基聚合物分散液較佳具有小於 20 wt%、更佳小於 15 wt% 且最佳小於 10 wt% 之粒度大於 100 nm 或較佳甚至大於 80 nm 之粒子。

第二階段單體組成物一經聚合，乙烯基聚合物分散液

2B 即可藉由冷卻完成。所得水性分散液具有可水塑性的。在本發明方法之一較佳具體實例中，方法另外包含步驟（3），其包含藉由添加鹼，較佳揮發性鹼至 pH 值介於 6.5 與 9 之間、更佳介於 6.5 與 8 或 6.5 與 7.5 之間來水塑化多相粒子分散液（2B）。

揮發性鹼較佳為氨。其他可能之鹼為例如揮發性胺，諸如胺基甲基丙醇、二甲基乙醇胺或 2-二甲胺基-2-甲基-1-丙醇、三乙胺或單乙醇胺。視情況，可使用不同揮發性鹼之摻合物。

視情況，可延緩可水塑性的添加中和性鹼直至聚合物分散液調配成塗料組成物。因此，在本發明方法之另一具體實例中，塗料組成物係用某一方法製備，在該方法中，藉由在以上提及之水塑化步驟（3）之前或期間添加一或多種塗料添加劑來將可水塑性的分散液 2B 調配成塗料組成物。術語塗料添加劑在此處意義廣泛且包括如此項技術中調配用於特定應用之塗料組成物所用的共黏合劑聚合物、交聯劑、顏料、填料、流變改進劑及穩定性改進劑。優勢在於在水塑化之前，分散液之黏度顯著較低且塗料添加劑可更易於均質混合。

方法可另外包含步驟（4），其包含添加各別交聯劑以與單體混合物（1a1）或（2a1）中之交聯單體或與不飽和基團（2a2）反應。原則上，交聯劑可在其不會產生化學干擾之任何方法階段添加，但較佳在方法步驟 2 之後，更佳在步驟 3 之後添加。

選擇可添加至聚合物分散液中且可與由第一階段聚合物與（視情況）第二階段聚合物中之交聯單體產生之聚合物的官能基反應之交聯劑視此基團之化學性質而定。此化合物可為聚合化合物或低分子量化合物。為實現交聯，交聯化合物必須具有至少兩個反應性基團。適用於指定側位官能基之共反應性基團之實例為熟習此項技術者所知。非限制性實例在表 II 中給出。

表 II

側位官能基	共反應性基團
胺	環氧乙烷、異氰酸酯、酮、醛、乙醯乙醯氧基
羥基	羥甲基、醚化羥甲基、異氰酸酯、醛
酮	胺基、醯肼、醛
乙醯乙醯氧基、乙醯乙醯胺	胺基、異氰酸酯、醛、金屬離子、醯肼
醛	胺基、醯肼
脲	乙二醛
環氧乙烷	羧酸、胺基、硫醇
羧基	氮丙啶、環氧乙烷、碳化二亞胺、金屬離子

當所用交聯單體具有酮或乙醯乙醯氧基官能基時，較佳交聯劑為酸二醯肼，諸如草酸二醯肼、丙二酸二醯肼、丁二酸二醯肼、戊二酸二醯肼、己二酸二醯肼、癸二酸二醯肼、順丁烯二酸二醯肼、反丁烯二酸二醯肼、伊康酸二醯肼、鄰苯二甲酸二醯肼或對苯二甲酸二醯肼。或者，交聯劑可為水溶性脂族二肼，諸如伸乙基-1,2-二肼、伸丙基-1,3-二肼及伸丁基-1,4-二肼；或聚胺，諸如異佛爾酮二胺（isophoronediamine）或 4,7-二氧雜癸烷-1,10-二胺。最佳為己二酸二醯肼或酮封端己二酸二醯肼。當使用具有不同於

酮或乙醯氧基之官能基之交聯單體時，其他適合交聯劑包括（但不限於）烷基化脲或三聚氰胺甲醛樹脂、（封端）聚異氰酸酯、環氧基-矽烷、碳化二亞胺、聚氮雜環丁烷及其類似物。

本發明之可水塑性的乙烯基聚合物分散液 2B 可單獨或連同其他水媒聚合物一起用於塗料組成物中。本發明方法可另外包含步驟（5），其包含在水塑化之前、期間或之後向可水塑性的乙烯基聚合物分散液 2B 中添加較佳呈水性聚合物分散液形式之另一水性聚合物。此等聚合物包括（但不限於）水分散性聚合物，諸如由以下組成之水分散性聚合物：聚酯、聚酯-醯胺、纖維素酯、氧化乾燥醇酸樹脂、聚胺基甲酸酯、環氧樹脂、聚醯胺、丙烯酸樹脂、乙烯基聚合物、具有側位烯丙基之聚合物、苯乙烯-丁二烯聚合物、乙酸乙烯酯-乙烯共聚物及其類似物。此等聚合物亦可根據本發明製備或含有異質或梯度形態。若使用其他聚合物（共黏合劑），則用量視所設想應用而定，較佳介於 1 wt% 與 50 wt% 之間、較佳介於 5 wt% 與 40 wt% 之間、更佳介於 5 wt% 與 35 wt%（相對於第一及第二階段聚合物與共黏合劑之總量）之間。

本發明亦關於一種可根據本發明方法獲得之多相乙烯基聚合物粒子分散液，其呈包含經中和之水塑化第一階段聚合物且 pH 值介於 7 與 10 之間、較佳介於 7 與 9 之間的中和形式，或呈包含可水塑性的第一階段聚合物且 pH 值介於 4 與 7 之間的未中和形式。本發明亦關於一種包含本發

明之多相乙烯基聚合物粒子分散液及一或多種其他塗料添加劑之塗料組成物。本發明方法之優點在於塗料組成物可用不同方法製備，在該方法中，藉由在水塑化步驟（3）之前或期間添加塗料添加劑來將可水塑性的分散液 2B 調配成塗料組成物。另一優勢在於多相乙烯基聚合物粒子分散液可用於製造 pH 值介於 4 與 8 之間的塗料組成物，該 pH 值特別有利於對高 pH 值敏感之基板，例如在暴露於鹼時變暗之木料。

本發明之水媒塗料組成物可包含單獨或連同其他水媒聚合物一起使用之本發明之水塑化乙烯基聚合物分散液及水、以及有機溶劑、顏料（有機或無機顏料）及/或此項技術中已知之其他添加劑及填料。當使用有機溶劑時，水混溶性溶劑較佳。用於調配塗料之添加劑或填料包括（但不限於）調平劑、流變劑、防黏劑及流動控制劑，諸如聚矽氧、氟碳化物、胺基甲酸酯或纖維素；展延劑；平整劑；顏料濕潤劑及分散劑及界面活性劑；紫外（UV）吸收劑；紫外光穩定劑；著色顏料；展延劑；去泡劑及消泡劑；抗沈積劑、抗流淌劑及質感化劑；抗結皮劑；防浮色發花劑（anti-flooding and anti-floating agents）；殺真菌劑及防黴劑；腐蝕抑制劑；增稠劑；增塑劑；反應性增塑劑；乾燥劑；催化劑；或聚結劑。

在調配時，含有本發明之水塑化聚合物分散液之塗料調配物可接著施用於多種表面、基板或物品上，例如紙張、塑膠、鋼、鋁、木料、石膏板、混凝土、磚、砌體（masonry）

或鍍鋅薄片（塗底漆或未塗底漆）。欲塗佈之表面、基板或物品之類型通常決定所用塗料調配物之類型。塗料調配物可使用此項技術中已知之手段施用，例如噴塗、浸塗、刷塗、輥塗、柔性印刷（flexo printing）、凹板印刷（gravure printing）、噴墨印刷、任何其他製版工藝（graphic art）施用方法及其類似方法。

一般而言，塗料可藉由加熱加以乾燥，但較佳使其風乾。採用本發明聚合物之塗料可熱交聯或在環境溫度下交聯。作為另一態樣，本發明係關於一種已經本發明之塗料調配物塗佈之成形（shaped/formed）物品。

下列實施例意欲說明製備本發明之可水塑性的及水塑化乙烯基聚合物分散液之方法，所得產物及其應用且不意欲限制本發明。

測試方法

聚合物分散液之透明度值

藉由使用 LICO 200 分光光度計（HACH LANGE）量測分散液之透明度來測定聚合物分散液之透明性。LICO 200 分光光度計在施加標準光 C（如 DIN 標準 5033 中所定義）下量測樣品在範圍 380-720 nm 內之透射率。透射率（T）為自樣品出射之光之強度與入射輻射之強度（ I_0 ）的比率 I/I_0 。透射率可表示為透明度值 $dL = T \times 100$ ，其中 $dL = 100$ 表示透明且 $dL = 0$ 表示不透明。分光光度計使用 11 毫米圓形樣品比色管。

分子量測定

使用尺寸排阻層析法測定分子量及分子量分佈。所用尺寸排阻裝置為由泵、自動取樣器及 He 脫氣器（得自 Uniflows 之 Degasys DG-1210）組成之 Alliance 系統，其配備有 PLgel 5 μ m MIXED-C 600 $\times$ 7.5 mm 管柱及 Plgel 5 μ m 保護管柱（50 $\times$ 7.5 mm-Polymer Laboratories）。管柱烘箱（Separations Analytical Instruments）設定在 30 $^{\circ}$ C。四氫呋喃（THF-無水溶劑級，Biosolve 206347）+ 2%乙酸（Baker 6052）在流速 0.8 ml/min 下用作溶離劑。二硫化碳（Backer）用作標記。Waters 410 折射率偵測器用作偵測器。注射體積為 100 μ l，濃度為 1.5 mg/ml。使用聚苯乙烯標準物（Polymer Laboratories, Easical PS-1, 2010-0501（分子量範圍 580 g/mol-8.500.000 g/mol）及 Easical PS-2, 2010-0601（分子量範圍 580 g/mol-400.000 g/mol））、利用三階多項式進行校正。用於資料分析之軟體為 Empower（Waters）。

測定 MFT

藉由使用溫度範圍為 0 $^{\circ}$ C 至 60 $^{\circ}$ C 之 Rhopoint MFT-Bar 60 來測定 MFT。以 25 微米之濕膜厚度施用薄膜。MFT 為薄膜不顯示破裂時之最低溫度。

測定粒度

藉由使用 Nano-S90 型 Malvern Zetasizer 進行動態光散射來測定粒度。Z 平均值報導為粒度。z 平均直徑為平均流體動力學直徑且根據動態光散射國際標準 ISO13321 進行計算。

測定 pH 值

使用 Proline QIS pH 計量測 pH 值。

測定布絡克菲爾德黏度 (Brookfield viscosity)

根據 ISO 2555-1974 用布絡克菲爾德 RVT 黏度計在 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 溫度下量測布絡克菲爾德黏度。

實施例中之術語之定義：

第 1 階段聚合物固體為所用單體及鏈轉移劑之總和。
總聚合物固體為第 1 階段聚合物固體及第 2 階段聚合物固體之總和。第一階段中之水溶性無機鹽濃度為水溶性無機鹽相對於第一階段水相之重量。界面活性劑濃度為界面活性劑相對於總聚合物固體之重量。水添加量在各實驗之間可不同。

實施例中使用之原料：

月桂基硫酸鈉：得自 Cognis 之 Texapon K 12 G，含有至多 2.5% 硫酸鈉及 1% 氯化鈉，如製造商所指定。

去礦質水：藉由離子交換或逆滲透產生，根據 ISO 5687 之電導率小於 $20 \mu\text{S/m}$ ，對應於最大鹽含量 0.018%。

過硫酸銨由 Caldic 供應且最小純度為 99%。

實施例 1

向 3 公升反應器中饋入 968.3 公克去離子水及 7.1 公克月桂基硫酸鈉。在反應器中產生氮氣氛圍的同時加熱反應器內含物至 83°C 。在整個聚合過程中維持氮氣氛圍。當反應器達到 83°C 時，添加 1.1 公克過硫酸銨溶解於 15.0 公克去離子水中之溶液至反應器中以引發第一聚合反應。如根據原料規格計算之預饋料之鹽濃度小於 1.6 g/kg (1.1 公克

過硫酸銨+7.1+1.6 公克月桂基硫酸鈉中之 0.25 公克 (最大 3.5%) 可溶性鹽雜質及水中最大 0.174 公克)。隨即在 1 小時內將第一單體饋料饋入反應器中。第一單體饋料為由以下組成之預乳化饋料：194.6 公克去離子水、1.6 公克月桂基硫酸鈉、5.7 公克正十二烷基硫醇、2.9 公克 3-巰基丙酸、22.2 公克雙丙酮丙烯醯胺、44.4 公克甲基丙烯酸、288.5 公克甲基丙烯酸甲酯及 88.8 公克甲基丙烯酸正丁酯。當完成第一單體饋料時，饋料槽用 19.6 公克去離子水沖洗。沖洗水添加至批料中。在沖洗之後，批料在 83℃ 再保持 15 分鐘，隨後冷卻至 70℃。此時，獲取樣品以進行粒度及分子量分析。樣品之粒度 (PS1) 為 32 nm。數目平均分子量 (Mn) 為 7700。

當批料冷卻至 70℃ 時，向批料中添加 1.9 公克氫過氧化第三丁基 (70%) 及 4.6 公克去離子水之混合物、及每 100 公克溶液含有 0.065 公克硫酸鐵(II)七水合物及 0.079 公克乙二胺四乙酸二鈉鹽脫水物之 1.0 公克溶液。當批料達到 70℃ 時，開始還原劑饋料及第二單體饋料。還原劑饋料含有 111.3 公克去離子水、1.1 公克異抗壞血酸及 1.1 公克氫 (25%，以中和異抗壞血酸)。第二單體饋料由 332.9 公克甲基丙烯酸甲酯及 111.0 公克丙烯酸正丁酯組成。在 1.5 小時內將第二單體饋料饋入反應器中，在 2 小時內將還原劑饋料饋入反應器中。在第二單體饋料結束時，饋料槽用 19.6 公克去離子水沖洗。沖洗水添加至批料中。當完成第二單體饋料時，在仍然進行還原劑饋料下使批料之溫度逐漸降

低至 60°C。在完成還原劑饋料之後約 20 分鐘，獲取樣品以進行粒度分析。在第二聚合步驟（PS2）之後之粒度為 45 nm。接著冷卻批料至室溫。在冷卻過程中，添加 20.93 公克氨（25%濃度）至批料中以中和並水塑化聚合物中之酸基。在室溫下，向批料中添加 11.5 公克己二酸二鹽肼，隨後添加 23.5 公克去離子水。在水塑化之後，最終產物具有 pH 值 7.6、粒度（PSF）63 nm、dL 值 45.4、固體含量（SC）39.9 wt%及布絡克菲爾德黏度（BV）65 mPa.s。量測之產物性質概述於表 1 中。

表 1：

	PS1	Mn1	PS2	PH	PSF	dL	SC	BV
實施例 1	32	7700	45	7.6	63	45.4	39.9	65
比較實施例 2	42	7600	68	7.5	75	30.5	39.9	28
實施例 3	35	12400	50	8.4	58	55	37.3	-
實施例 4	48	12400	60	8.6	67	39	37.5	-
比較實施例 5	*	12100	*					
實施例 7	21	-	-	8.8	64	61	40	425

-：未量測出

*：無粒子形成；在第二階段中形成凝膠

比較實驗 2

用如實施例 1 中所述之方法製備水性組成物，例外之

處為預饋料中使用 3.3 (異於 1.1) 公克過硫酸銨，使得鹽濃度高於 3 g/kg。量測之產物性質概述於表 1 中。比較實施例顯示本發明方法產生之分散液的粒度顯著低於根據先前技術方法 (Morgan) 獲得之分散液。

實施例 3

用如實施例 1 中所述之方法製備水性組成物，例外之處為預饋料中使用 4.0 (異於 7.1) 公克月桂基硫酸鈉及 1.8 (異於 1.1) 公克過硫酸銨，使得鹽濃度小於 2.3 g/kg。對於預乳化饋料，使用 4.9 (異於 1.6) 公克月桂基硫酸鈉及 3.6 (異於 5.7) 公克正十二烷基硫醇。量測之產物性質概述於表 1 中。

實施例 4

用如實施例 1 中所述之方法製備水性組成物，例外之處為預饋料中使用 2.0 (異於 1.1) 公克過硫酸銨及 6.2 (異於 1.2) 公克月桂基硫酸鈉，使得鹽濃度小於 2.7 g/kg。在預乳化饋料中，使用 3.6 (異於 5.7) 公克正十二烷基硫醇且不使用 3-巰基丙酸。向 400 公克最終產物中添加含 2.0 公克己二酸二醯肼之 24.7 公克去離子水。量測之產物性質概述於表 1 中。

比較實驗 5 (根據 EP 0758364; Overbeek) .

用如實施例 4 中所述之方法製備水性組成物。向此聚合物分散液中添加 34.3 公克氨 (25%) 於 24.0 公克去離子水中之溶液以中和並溶解聚合物。在添加氨之後約 3 分鐘，批料變得極其黏稠且必須再添加 328.0 公克水至批料中以

能夠繼續攪拌。在添加由 167.2 公克甲基丙烯酸甲酯及 55.7 公克丙烯酸丁酯組成之第二階段單體混合物時，反應器之內含物變成堅硬凝膠。比較實施例顯示在本發明方法中，相較於先前技術方法，可在第一聚合步驟中使用較高分子量而不在第二聚合步驟中形成凝膠。

實施例 6.

藉由混合表 2 中呈現之組分製備油漆調配物。實施例 6A 係基於來自實施例 1 之分散液（低 Mn1）且實施例 6B 係基於來自實施例 4 之分散液（高 Mn1）。

表 2：

組分	實施例 6A（公克）	實施例 6B（公克）
來自實施例 1 之分散液	188.0	----
來自實施例 4 之分散液	----	200.0
去礦質水	22.9	10.9
Dowanol DPM（二丙二醇 甲基醚，例如 Dow Chemicals）	10.6	10.6
Dehydran 1293（消泡劑， 例如 Cognis）	0.8	0.8
Surfynol 104 DPM（濕潤 劑，例如 Air Products and Chemicals 公司）	0.8	0.8
TegoVisco Plus 3060（締結 型增稠劑，例如 Evonik）	3.1	3.1
總計	226.2	226.2

隨時間記錄調配物之黏度。表 3 呈現實施例 6A 及 6B 之調配物之黏度。

表 3：

時間 (天數)	實施例 6A 黏度 (mPa.s)	實施例 6B 黏度 (mPa.s)
0	195	620
1	370	1100
7	610	3800

如表 3 中之結果所指示，相較於來自實施例 4 之分散液（塗料 6B），在相同量之締結型增稠劑（TegoVisco Plus 3060）存在下，來自實施例 1 之分散液（塗料 6A）之黏度隨時間的增加明顯較小。此暗示在調配物 6B 中，達成適當施用黏度所需之締結型增稠劑之量較低。此不僅更經濟，而且就所得塗佈性質而言亦有利。此顯示一個益處在於能夠在第一聚合階段中製備較高分子量可水塑性的聚合物。

實施例 7.

用如實施例 1 中所述之方法製備水性組成物，例外之處為使用 947.2 公克去離子水及 3.73 公克月桂基硫酸鈉及 1.87 公克過硫酸銨，從而使無機鹽濃度小於 2.3 g/kg。在 1 小時內將表 4 中給出之預乳化第一單體饋料組成物（公克）饋入反應器中。

表 4：

去礦質水	147.4
月桂基硫酸鈉	2.2
雙丙酮丙烯醯胺	43.6
甲基丙烯酸	26.1
甲基丙烯酸甲酯	300.5
甲基丙烯酸丁酯	65.3
辛硫醇	4.5

批料之 pH 值量測為 3.1。樣品之粒度為 21 nm 且透明度值 dL 為 71。表 5 中給出第二單體饋料之組成。

表 5：

甲基丙烯酸甲酯	126.4
丙烯酸正丁酯	304.9
苯乙烯	15.9
二乙烯基苯	6.8

在冷卻過程中，添加氨以達成中和。在室溫下，向批料中添加 11.71 公克己二酸二醯肼，隨後添加 23.46 公克去離子水。最終產物性質概述於表 1 中。

實施例 8. 塗料評估。

藉由使用高速溶解器摻合表 6 中給出之組分來調配透明清漆。

表 6：

	重量
來自實施例 7 之聚合物分散液	171.4
丁基二乙二醇	6.9
預混合 Tegofoamex 800/去礦質水 1:1 份	1.1
Surfynol 104 DPM (濕潤劑, 例如 Air Products and Chemicals 公司)	1
預混合 Byk 333 (例如 BykChemie) /去礦質水 (1:3 份) 溶液	2.2
去礦質水	8.6
預混合增稠劑溶液 Borchigel L75N (增稠劑, 例如 Borchers) /Dowanol PnP (聚結劑, 例如 Dow Chemical) 1:2 份	1.9
Acticide MBS (殺生物劑, 例如 Thor Specialities)	0.4
去礦質水	3.2

所調配清漆之透明性為 42。清漆以 150 微米濕層厚度施用於玻璃盤上且在環境溫度下乾燥。根據 DIN 52157 量測 Köinig 硬度。以下給出硬度隨溫度之變化：

乾燥時間 (天數)	König 硬度 (s)
1	43
7	92
14	100
21	110

根據 DIN 68861-1B 測試耐化學性質。以下給出結果：

丙酮	3
乙醇 (50%水溶液)	4
氨 (25%)	4
黑墨水	3
咖啡	5

評級 5 極佳且評級 0 不良。所調配清漆之布絡克菲爾德黏度為 925 mPa.s。在 21 天之後，再次量測黏度且得到值 863 mPa.s，表明產物具有極佳黏度穩定性。

實施例 9

向 3 公升反應器中饋入 900 公克去離子水及 16 公克月桂基硫酸鈉。在反應器中產生氮氣氛圍的同時加熱反應器內含物至 80°C。在整個聚合過程中維持氮氣氛圍。當反應器達到 80°C 時，添加 1 公克過硫酸銨溶解於 50 公克去離子水中之溶液至反應器中。如根據原料規格計算之預饋料之水溶性無機鹽濃度小於 1.5 g/kg。隨即在 1 小時內將第一單體饋料饋入反應器中。第一單體饋料由 16 公克正十二烷基硫醇、50 公克甲基丙烯酸及 350 公克甲基丙烯酸甲酯組成。批料在 80°C 再保持 15 分鐘。開始由 200 公克甲基丙烯酸甲酯及 200 公克丙烯酸丁酯組成之第二單體饋料且在 60 分鐘期間內定量投入反應器中。同時開始添加 1 公克過硫酸銨溶解於 50 公克去離子水中之溶液。溶液在 70 分鐘期間定量投入反應器中。在添加結束之後，批料在 80°C 再保持 60 分鐘。在保持期之後，冷卻批料至環境溫度。所得聚合物分散液具有固體含量 43%、pH 值 2.7 及布絡克菲爾德黏度 7850 cPa.s。粒度 (PSF) 量測為 54 nm 且得到 dL (透明性) 值 30。

比較實施例 9

如同實施例 9 製備聚合物分散液，例外之處為使用 3.75 (而非 1) 公克過硫酸銨之溶液以使預饋料之水溶性無機鹽

濃度高於 3.0 (而非小於 1.5) g/kg。在第二聚合步驟中，使用 3.75 (而非 1) 公克過硫酸銨溶解於 50 公克去離子水中之溶液。所得聚合物分散液具有固體含量 42%、pH 值 2.3 及布絡克菲爾德黏度 15 cPa.s。粒度 (PSF) 量測為 107 nm 且得到 dL 值 6。

因此，本發明已藉由參考以上論述之某些具體實例加以描述。應認識到此等具體實例易產生熟習此項技術者熟知之各種修改及替代性形式。除上述修改之外，可在不脫離本發明之精神及範疇之情況下對本文所述之結構及技術作出修改。因此，儘管已描述特定具體實例，但此等具體實例僅為實例且不限制本發明之範疇。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101112733

C08F2/66

(2006.01)

※申請日：101. 4. 11

※IPC 分類：C08F2/66

(2006.01)

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製備水性乙烯基聚合物分散液的方法

Process for preparing aqueous vinyl polymer dispersions

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種製備具有良好成膜性質、良好穩定性及罐內透明性 (in can clarity) 之水性乙烯基聚合物分散液之方法、可藉由該方法獲得之聚合物分散液及自該等聚合物分散液製備之塗料組成物及其用途。

該方法包含：(1) 第一聚合步驟，其包含 (1a) 製備包含羧酸官能性單體之第一單體混合物 (1a1)、界面活性劑 (1a2) 及鹽 (1a3) 於水中之乳液 (1A)，其中界面活性劑 (1a2) 為含有小於 60 wt% 環氧乙烷之基於硫之陰離子界面活性劑且其中在聚合 (1b) 開始時，該鹽 (1a3) 含量介於每公斤水 0.01 g 與 3 g 之間，(1b) 乳化聚合該所得乳液 1A，從而形成可水塑性的 (hydroplasticisable) 第一階段聚合物粒子分散液 (1B)，該第一階段聚合物之 T_g 為 10° 至 125° ，(2) 第二聚合步驟，其包含 (2a) 向分散液 1B 中添加第二單體混合物 (2a1)，其中羧酸官能性單體之存在量使得所得聚合物之酸值小於 23 KOH/g 且其中單體混合物 (2a1) 之量介於單體 (1a1) 加 (2a1) 之總重量的 10 wt% 與 90 wt% 之間，

(2b) 聚合第二單體混合物 (2a1) 以在該第一粒子分散液 (1B) 中形成第二階段聚合物而形成多相粒子分散液 (2B)。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a process for the preparation of aqueous vinyl polymer dispersions having good film forming properties, good stability and in can clarity, to the polymer dispersions obtainable by the process and coating compositions prepared from said polymer dispersions and the use thereof.

The process comprising, (1) a first polymerisation step comprising (1a) preparing an emulsion (1A) in water of a first monomer mixture (1a1) comprising carboxylic acid functional monomers, a surfactant (1a2) and salt (1a3) wherein surfactant (1a2) is a sulfur based anionic surfactant containing less than 60 wt% ethylene oxide and wherein the salt (1a3) content at the start of polymerization (1b) is between 0.01 and 3 gr/kg water, (1b) emulsion polymerizing the obtained emulsion 1A forming a hydroplasticisable first stage polymer particle dispersion (1B) said first stage polymer having a Tg from 10 to 125°, (2) a second polymerization step comprising (2a) adding to dispersion 1B a second monomer mixture (2a1) wherein carboxylic acid

functional monomers is present in an amount such that the acid value of the resulting polymer is less than 23 KOH/g and wherein the amount of monomer mixture (2a1) is between 10 and 90 wt% of the total weight of monomers (1a1) plus (2a1), (2b) polymerizing second monomer mixture (2a1) to form a second stage polymer in the first particle dispersion (1B) to form a multiphase particle dispersion (2B).

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

104 年 8 月 26 日修正替換頁

七、申請專利範圍：

1. 一種製備可水塑性的(hydroplasticisable)多相乙烯基聚合物粒子之水性分散液之方法，其包含：

(1) 第一聚合步驟，其包含：

(1a) 製備第一單體混合物(1a1)、界面活性劑(1a2)及水溶性無機鹽(1a3)於水中之乳液(1A)，

其中該第一單體混合物(1a1)包含：

- 1) 羧酸官能性單體，
- 2) 視情況選用之不同於 1 之交聯單體
- 3) 不同於 1) 及 2) 之乙烯基單體及
- 4) 視情況選用之鏈轉移劑，

其中界面活性劑(1a2)為含有小於 50 wt%環氧乙烷(ethylene oxide)之基於硫之陰離子界面活性劑且其中在聚合(1b)開始時，該水溶性無機鹽(1a3)含量介於每公斤水 0.01 g 與 3 g 之間，

(1b) 乳化聚合該所得乳液 1A，從而形成可水塑性的第一階段聚合物粒子分散液(1B)，根據 Fox 方程計算之該第一階段聚合物之 Tg 為 10°C 至 125°C，

其中該第一粒子分散液(1B)之粒度小於 50 nm (如藉由動態光散射量測之 Z 平均值)；

(2) 第二聚合步驟，其包含：

(2a) 向分散液 1B 中添加第二單體混合物(2a1)，其包含：

- 1) 選自與該第一單體混合物(1a1)中相同之群組之單

體

2) 視情況選用之包含用於預交聯之 2 個或 2 個以上烯系(ethylenically)不飽和基團的單體 (2a2)，其含量較佳小於 2 wt%，

其中該第二單體混合物中之羧酸官能性單體之存在量使得所得第二聚合物之酸值小於 23 mg KOH/g 且

其中單體混合物 (2a1) 之量介於單體混合物 (1a1) 加 (2a1) 之總重量的 10 wt% 與 90 wt% 之間

(2b) 聚合第二單體混合物 (2a1) 以在該第一粒子分散液 (1B) 中形成第二階段聚合物以形成多相粒子分散液 (2B)；

(3) 視情況藉由添加鹼，較佳揮發性鹼至 pH 值介於 6.5 與 10 之間，較佳 9，來水塑化該多相粒子分散液 (2B)；

(4) 視情況添加各別交聯劑以與單體混合物 (1a1) 或 (2a1) 中之交聯單體或與不飽和基團 (2a2) 反應。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在該聚合步驟 (2b) 中，該多相粒子分散液 (2B) 中之該等多相粒子之平均粒度小於 80 nm(如藉由動態光散射量測之 Z 平均值)。

3.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該多相粒子分散液 (2B) 在至少 35 wt% 固體含量下之透明度值為至少 35。

4.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該第一單體混合物 (1a1) 包含：

1) 1-45 wt% 羧酸官能性單體 (wt% 係相對於該第一單

體混合物中之單體總重量)

- 2) 0-20 wt%視情況選用之不同於 1 之交聯單體，
- 3) 98.5-50 wt%不同於 1) 及 2) 之乙烯基單體，
- 4) 視情況選用之鏈轉移劑。

5.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中相對於該第一單體混合物 (1a1) 之總量，該界面活性劑 (1a2) 之量小於 2 wt%。

6.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該界面活性劑 (1a2) 係選自以下之群：烷基乙氧化硫酸鹽及烷基乙氧化磺酸鹽、烷基酚乙氧化硫酸鹽及烷基酚乙氧化磺酸鹽、烷基硫酸鹽及烷基磺酸鹽、烷基芳基磺酸鹽、磺基琥珀酸鹽、含有小於 50 wt%環氧乙烷之基於硫之界面活性劑、具有可參與自由基聚合之烯系不飽和鍵之基於硫之界面活性劑及其混合物。

7.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中在該第二聚合開始之前，pH 值僅調整成使得該第一聚合物不被中和及溶解且該等粒子保持為粒度可量測之粒子。

8.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中在該第二聚合開始時之 pH 值小於 7。

9.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其另外包含步驟 (3)，該步驟 (3) 包含藉由添加鹼，較佳揮發性鹼至 pH 值介於 6.5 與 9 之間來水塑化該多相粒子分散液 (2B)。

10.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其另外包含步驟 (4)，該步驟 (4) 包含添加各別交聯劑以與該第一

階段聚合物或該第二階段聚合物中之交聯單體或與該第二階段聚合物中之預交聯單體 (2a2) 之不飽和基團反應。

11. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其另外包含步驟 (5)，該步驟 (5) 包含添加另一水性聚合物，較佳水性聚合物分散液。

12. 一種多相乙烯基聚合物粒子分散液，其可根據如申請專利範圍第 1 項至第 11 項中任一項之方法獲得。

13. 如申請專利範圍第 12 項之多相水塑化乙烯基聚合物粒子分散液，其中該等多相粒子具有小於 80 nm 之平均粒度且較佳包含小於 20 wt%、較佳小於 10 wt% 之粒度大於 80 nm 之粒子。

14. 如申請專利範圍第 12 項或第 13 項之多相乙烯基聚合物粒子分散液，其在至少 35 wt% 固體含量下之透明度值為至少 35 (dL)。

15. 如申請專利範圍第 12 項或第 13 項之多相乙烯基聚合物粒子分散液，其包含經中和之水塑化第一階段聚合物且具有 6.5 與 10 之間的 pH 值。

16. 如申請專利範圍第 12 項或第 13 項之多相乙烯基聚合物粒子分散液，其包含未中和之可水塑性的第一階段聚合物且具有 4 與 7 之間，較佳 6.5 之 pH 值。

17. 一種塗料組成物，其包含如申請專利範圍第 15 項或第 16 項之多相乙烯基聚合物粒子分散液及一或多種其他塗料添加劑。

18. 一種製備塗料組成物之方法，其包含提供藉由包含

下列之方法獲得的可水塑性的分散液 2B：

(1) 第一聚合步驟，其包含：

(1a) 製備第一單體混合物 (1a1)、界面活性劑 (1a2) 及水溶性無機鹽 (1a3) 於水中之乳液 (1A)，

其中該第一單體混合物 (1a1) 包含：

- 1) 羧酸官能性單體，
- 2) 視情況選用之不同於 1 之交聯單體
- 3) 不同於 1) 及 2) 之乙烯基單體及
- 4) 視情況選用之鏈轉移劑，

其中界面活性劑 (1a2) 為含有小於 50 wt% 環氧乙烷 (ethylene oxide) 之基於硫之陰離子界面活性劑且其中在聚合 (1b) 開始時，該水溶性無機鹽 (1a3) 含量介於每公斤水 0.01 g 與 3 g 之間，

(1b) 乳化聚合該所得乳液 1A，從而形成可水塑性的第一階段聚合物粒子分散液 (1B)，根據 Fox 方程計算之該第一階段聚合物之 T_g 為 10°C 至 125°C ，

其中該第一粒子分散液 (1B) 之粒度小於 50 nm (如藉由動態光散射量測之 Z 平均值)；

(2) 第二聚合步驟，其包含：

(2a) 向分散液 1B 中添加第二單體混合物 (2a1)，其包含：

- 1) 選自與該第一單體混合物 (1a1) 中相同之群組之單體
- 2) 視情況選用之包含用於預交聯之 2 個或 2 個以上烯

系 (ethylenically) 不飽和基團的單體 (2a2)，其含量較佳小於 2 wt%，

其中該第二單體混合物中之羧酸官能性單體之存在量使得所得第二聚合物之酸值小於 23 mg KOH/g 且

其中單體混合物 (2a1) 之量介於單體混合物 (1a1) 加 (2a1) 之總重量的 10 wt% 與 90 wt% 之間

(2b) 聚合第二單體混合物 (2a1) 以在該第一粒子分散液 (1B) 中形成第二階段聚合物以形成多相粒子分散液 (2B)；

(3) 視情況藉由添加鹼，較佳揮發性鹼至 pH 值介於 6.5 與 10 之間，較佳 9，來水塑化該多相粒子分散液 (2B)；

(4) 視情況添加各別交聯劑以與單體混合物 (1a1) 或 (2a1) 中之交聯單體或與不飽和基團 (2a2) 反應；

其中藉由在該水塑化步驟 (3) 之前或期間添加塗料添加劑來將該可水塑性的分散液 2B 調配成塗料組成物。

19. 一種如申請專利範圍第 16 項之多相乙烯基聚合物粒子分散液之用途，其係用於製造供塗佈木料之 pH 值介於 4 與 8 之間的塗料組成物。

八、圖式：

無