

公告本

400336

400336

|      |                |
|------|----------------|
| 申請日期 | 88.1.6         |
| 案 號  | 88100132       |
| 類 別  | C08F 3/2, 2/56 |

A4  
C4

88.12.31

中文說明書修正頁(88年12月)

(以上各欄由本局填註)

# 發明專利說明書

|            |               |                                                                                                                  |
|------------|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱 | 中 文           | 游離基引發至少一種烯系不飽和單體的加成聚合作用之方法                                                                                       |
|            | 英 文           | METHOD OF FREE RADICAL INITIATED ADDITION<br>POLYMERISATION OF AT LEAST ONE ETHYLENICALLY<br>UNSATURATED MONOMER |
| 二、發明<br>人  | 姓 名           | 1. 崔佛 葛瑞漢 布利斯<br>2. 強尼 丹尼斯 葛瑞德                                                                                   |
|            | 國 籍           | 1. 英國                      2. 比利時                                                                                |
|            | 住、居所          | 1. 英國克利夫蘭郡史坦頓提斯市阿貝克洛斯路5號<br>2. 比利時梅德特市比其納布洛使翠特路19號                                                               |
| 三、申請人      | 姓 名<br>(名稱)   | 英商卜內門洋鹼公司                                                                                                        |
|            | 國 籍           | 英國                                                                                                               |
|            | 住、居所<br>(事務所) | 英國倫敦市西南一區米爾本卜內門大廈                                                                                                |
|            | 代 表 人<br>姓 名  | 強納森 溫斯坦利 羅伯茲                                                                                                     |

裝

訂

線

公告本

400336

400336

|      |                |
|------|----------------|
| 申請日期 | 88.1.6         |
| 案 號  | 88100132       |
| 類 別  | C08F 3/2, 2/56 |

A4  
C4

88.12.31

中文說明書修正頁(88年12月)

(以上各欄由本局填註)

# 發明專利說明書

|            |               |                                                                                                                  |
|------------|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱 | 中 文           | 游離基引發至少一種烯系不飽和單體的加成聚合作用之方法                                                                                       |
|            | 英 文           | METHOD OF FREE RADICAL INITIATED ADDITION<br>POLYMERISATION OF AT LEAST ONE ETHYLENICALLY<br>UNSATURATED MONOMER |
| 二、發明<br>人  | 姓 名           | 1. 崔佛 葛瑞漢 布利斯<br>2. 強尼 丹尼斯 葛瑞德                                                                                   |
|            | 國 籍           | 1. 英國                      2. 比利時                                                                                |
|            | 住、居所          | 1. 英國克利夫蘭郡史坦頓提斯市阿貝克洛斯路5號<br>2. 比利時梅德特市比其納布洛使翠特路19號                                                               |
| 三、申請人      | 姓 名<br>(名稱)   | 英商卜內門洋鹼公司                                                                                                        |
|            | 國 籍           | 英國                                                                                                               |
|            | 住、居所<br>(事務所) | 英國倫敦市西南一區米爾本卜內門大廈                                                                                                |
|            | 代 表 人<br>姓 名  | 強納森 溫斯坦利 羅伯茲                                                                                                     |

裝

訂

線

(由本局填寫)

|          |
|----------|
| 承辦人代碼：   |
| 大 類：     |
| I P C分類： |

A6  
B6

本案已向：

|          |             |           |                                                                       |
|----------|-------------|-----------|-----------------------------------------------------------------------|
| 國 ( 地區 ) | 申請專利，申請日期：  | 案號：       | ， <input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權          |
| 英國       | 1997年12月20日 | 9726890.8 | <input type="checkbox"/> 有 <input checked="" type="checkbox"/> 無主張優先權 |

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

本發明係關於在表面活性劑存在下(包括陰離子非遷移表面活性劑)游離基引發的不飽和單體的加聚作用，特別是使用這種表面活性劑的乳液聚合方法，以及用這種表面活性劑的水包油乳液聚合方法特殊地生產丙烯酸系聚合物。

PCT發表專利號 WO/13849 A 描述了某種不飽和醇的脂肪族醇乙氧基化物和它們作為水包油乳液聚合方法表面活性劑的用途。所述的不飽和醇是由亞油醇轉化的雙不飽和脂肪醇。據稱共軛雙鍵有助於表面活性劑在聚合物上結合，以使表面活性劑不發生遷移。儘管這些化合物是有效的，但由於在通常乳液聚合的溫度下它們不是有效的表面活性劑，這樣它們的用途就受到了限制。WO/13849 的聚合實例中，一種"共軛亞油基"10-乙氧基化物使用在 30 °C 的一種乳液聚合試驗中。另一方面，工業上放熱引發的乳液聚合一般是在 50 至 100 °C 進行，通常在 60 至 90 °C。使用較低的溫度會導致相當低的聚合率，這樣就急劇地減少了反應產率。通過使用更高含量的乙氧基化物在較高溫度下操作也是可能的，但這會減少表面活性劑的重量效率，還可能有害地影響聚合和使用中的聚合乳液。這些聚合物在顆粒聚合成核階段的效力也相對較低。

本發明採用了一種不同的方法，通過陰離子改進共軛不飽和脂肪族醇乙氧基化物表面活性劑，使聚合能夠在所需的較高溫度下進行。這種陰離子改進表面活性劑，可用在高於先前技藝中不飽和脂肪族醇適度乙氧基化物可能使用的較高溫度，而沒有分子量的障礙和極高乙氧基化物的其它缺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

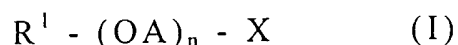
訂

象

## 五、發明說明(2)

點。在顆粒成核時(包括在 60 至 100 °C 的提高溫度)，它們也很有效。因此，就能夠產生可控制較小顆粒大小顆粒的聚合產物，而不需要使用其它表面活性劑，尤其是在顆粒的成核階段。我們相信，陰離子改進表面活性劑可大範圍地共價移入到聚合產物中，同時這些聚合物生產的膠乳改進了抗發白的防水性能並且比一般產品吸收的水分要少。

據此，本發明提供了一種游離基引發至少一種烯不飽和單體的加聚方法，其中分散相通過表面活性劑加以穩定，表面活性劑至少包括一種陰離子表面活性劑通式 I 化合物：



其中

$R^1$  為一種至少包括兩個雙鍵的  $C_{16}$  至  $C_{22}$  的烴基：

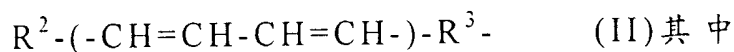
OA 為氧伸烷基：

$n$  為 2 至 60，較佳為 5 至 30；以及

X 為至少包括一個酸系氫原子或其鹽的基因。

本發明的方法特別適用於乳液聚合，尤其是烯不飽和單體水包油的乳液聚合。特定言之，本發明適用於使用或包括丙烯酸系單體和/或乙烯基單體的聚合體系，特別是水包油的乳液聚合。這些形成了本發明的獨特方面。

基團  $R^1$  少包括兩個雙鍵  $C_{16}$  至  $C_{22}$  的一個烴基。特別是  $C_{18}$  至  $C_{20}$  的不飽和烴基(如不飽和烷基)。較佳為至少兩個雙鍵是共軛的，特定言之，基團  $R^1$  包括兩個雙鍵，並且這些雙鍵是共軛的。特定需要的基團  $R^1$  具有通式：

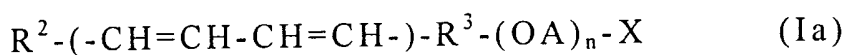


## 五、發明說明(3)

$R^2$  為  $C_1$  至  $C_8$  的烷基，特別是基團  $CH_3 \cdot (CH_2)_l$ ， $l$  為 0 至 7；以及

$R^3$  為  $C_4$  至  $C_{12}$  的亞烷基，特別是基團  $(CH_2)_m$ ， $m$  為 4 至 12。

在此情形下，通式(I)化合物具有通式(Ia)：



其中  $R^2$ 、 $R^3$ 、OA、 $n$  和  $X$  均如上所述。

所需要的共軛雙鍵體系在整個烴基中以不在末端為佳。特別是提到的通式(II)中，基團  $R^2$  需提供至少兩個碳原子的鏈，一般為至少 3 個，至少 4 個碳原子的烴鏈更佳；相應的  $l$  需至少為 2，較佳為 3。在  $R^1$  基團為一個醇( $R^1OH$ )殘基(即需要的亞油醇共軛異構體)時，我們得到了較佳的結果。這些殘基在通式 II 中， $R^2$  為  $n$ -戊基或  $n$ -己基( $l=4$  或 5)同時  $R^3$  相應為  $n$ -壬基或  $n$ -辛基( $m=9$  或 8)。由亞油醇轉化得到：

$CH_3(CH_2)_4 \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot CH=CH \cdot (CH_2)_7CH_2OH$  變化形成一種共軛體系。殘基可通過強鹼催化重排制得的相應的醇轉化而來。這種用於表面活性劑合成的醇或殘基，可通過強鹼亞油醇烷氧在鹼催化下發生重排制得。在以此種方式從亞油醇轉化時，產物將具有兩種共軛不飽和類型化合物的混合物，一般它含有的每個化合物的量近乎相等。其它雙不飽和殘餘基可用類似的方法從相應天然來源的原料制得；其系統命名為：1,2,3,4,4a,5,6,10,10a-十氫-1,4a-二甲基-7-(1-甲基乙基)-1-羥甲基-菲)。

一般在使用天然來源的轉化醇時，雙不飽和原料可從具

(請先閱讀背面之注意事項再填為本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(4)

有不同含量的不飽和其它類似化合物的混合物中得到。具有單不飽和殘基甚至一定比例飽和殘基的混合物均可使用。一般需要多個特別是兩個不飽和  $R^1$  殘基的比例至少為 15 莫耳%，至少 40 莫耳%較理想，至少 50 莫耳%時更佳。通常工業上得到的雙不飽和原料含有 40 至 65 莫耳%(一般大約 50%)的雙不飽和殘基。這種原料可滿意地用於本發明中。具有較高含量雙不飽和殘基的原料雖能帶來附加的益處，但更加昂貴。

基團 X 為至少包括一個酸系氫原子或鹽的基團，我們的用意是基團 X 可以在含水介質中離子化形成一種陰離子團。使用時，基團 X 發揮了提供陰離子功能的作用，表面活性劑成為一種陰離子表面活性劑。陰離子官能度可通過含磷酸系基團、含硫酸系基團或羧酸基團提供。適合的磷酸族包括磷酸化物： $-O-P-(O)(OH)_2$  和磷酸單酯： $-O-P-(O)(OR^4)(OH)$ ，其中  $R^4$  為酯形成的基團；其典型的基團通式： $R^1-O-(OA)_n-$ ，其中  $R^1$ 、OA 和 n 均如上通式(I)所述。同時與之相同基團  $R^1-O-(OA)_n-$  通式(I)中，其硫酸族包括硫酸酯： $O-S-(O)_2-OH$ ，磺化物： $-R^5-S-(O)_2-OH$ ，其  $R^5$  至  $C_2$  至  $C_6$  的亞烷基，尤其為  $-C_3H_6-$  基團或  $-C_2H_4-$  基團(給出的 X 作為一種羥乙磺酸酯： $-C_2H_4-S-(O)_2-OH$  基團)，適合的羧酸族包括羧基甲氧基： $-O-CH_2-CO_2H$ ；馬來酸酯： $-O-(O)C-CH=CH-CO_2H$ ；琥珀酸酯： $-O-(O)C-CH_2-CH_2-CO_2H$  及酸酯  $-O-(O)C-[C_2H_3(SO_3H)]-CO_2H$ 。

在通過含磷酸基團提供陰離子官能度時，通常期望表面

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(5)

活性劑含有很高比例的通式表面活性劑  $R^1-(OA)_n-O-P-(O)(OH)_2$  一般至少 50%，較常用為至少 60%，特別是至少 65%，其  $R^1$ 、A 和 n 如通式(I)所述，即具有不飽和醇殘基的磷酸酯。

通過已知技藝的一般方法可將陰離子引入到分子中。這些主要是通過化合物  $R^1-O-(OA)_n-OH$  與適合反應的陰離子化合物反應進行的。例如，X 為磷酸鹽或酯的化合物，可用化合物  $R^1-O-(OA)_n-OH$  與多磷酸、五氧化二磷、三氯氧化磷反應制得。反應產生了單酯、二酯和三酯的統計混合物，並且可通過改變起始在原料的比例來控制增加所要得到化合物的比例。硫酸酯可通過化合物  $R^1-O-(OA)_n-OH$  與硫酸進行反應制得，而磺化物可通過這種化合物與羥基亞烷基磺酸化物進行反應(如羥乙磺酸)或  $R^5$  為一種 1,3 亞丙基的亞內磺內酯。甲氧甲醯(甲酯基)末端基團可通過適合的條件或控制聚合乙氧化物中末端乙氧基的氧化作用，使烷氧醇與  $\alpha$ -鹵代乙酸或丙醯酸酯反應提供。馬來酸酯和琥珀酸酯末端基團可通過相應酐的酯化作用提供，而磺基琥珀酸酯則通過馬來酸酯產物與亞硫酸氫鈉的向前反應進行。

鹽形成的部分出現時，可以是鹼性金屬，特別是鋰、鈉、鉀、銨，包括胺，特別是烷胺，尤其為三級烷胺和羥取代胺，如鏈烷醇胺，尤其是三級烷醇胺，如三乙醇胺(三羥乙基胺)。鹽一般通過適當的鹼與游離酸母體直接反應制得。

氧伸烷基團 OA 通常為通式： $-(OC_mH_{2m})-$ ，其中 m 典型為 2、3 或 4，較佳為 2 或 3，如氧伸乙基或氧化丙烯基。

## 五、發明說明(6)

聚氧伸烷鏈可以完全為氧伸乙基殘基，若不太需要，也可完全為氧化丙烯殘基，或是同時包括氧伸乙基和氧化丙烯殘基，從而得到不規則的或嵌段的共聚物鏈。

選擇  $n$  的數目一般用於提供產品合乎需要的性質。通常，在聚氧伸烷鏈為聚氧乙烯鏈時，它一般為 2 至 60，較常用為 5 至 30 個氧乙烯殘基，而它作為聚氧丙烯鏈時，一般有 2 至 30 個氧化丙烯殘基。在鏈為一個不規則或嵌段氧伸乙基和氧化丙烯殘基的共聚物時，選擇的鏈長應與上述範圍一致，但鏈上的數目應根據氧伸乙基和氧化丙烯殘基的比例而定。在共聚鏈中，氧伸乙基殘基提供氧伸烷殘基總數的至少 50 莫耳%。鏈中還可包括氧化丁烯殘基，但出現時它們通常是作為鏈的次要成分出現的，可達全部聚合氧伸烷鏈的大約 20 莫耳%左右。

當然，聚氧伸烷鏈上重覆單元數目的數值為平均值。在表面活性劑共同含有聚氧伸烷鏈時，氧伸乙基殘基的比例越高，聚氧伸乙基鏈越長，產物越具親水性。

能夠聚合的烯不飽和單體包括不飽和羧酸和它們的烷基酯、鹽胺、N-取代鹽胺以及腈、芳香族乙烯系化合物、可作為單體或特殊用作交聯劑的二烯、乙烯基醚、乙烯基酯、鏈烯和疏水烯丙基化合物。

不飽和羧酸和它們的衍生物包括丙烯酸種類，其包括  $\alpha$  烷基特別是甲基種類，如(甲)丙烯酸和(甲)丙烯酸酯，其酯包括烷基和烴烷基(甲)丙烯酸酯，如甲基丙烯酸甲酯、乙烯基甲基丙烯酸酯；丙烯腈和甲基丙烯腈；水不溶性(甲)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(7)

丙烯醯胺類如丙烯醯胺、N-異丙基-丙烯醯胺和N-羥甲基丙烯醯胺；陽離子和四元種類；鏈烷雙醇(甲)丙烯酸酯如(聚)亞乙基二醇二(甲)丙烯酸酯和甲氧基聚乙二醇(甲)丙烯酸酯、胺基甲酸乙酯丙烯酸酯和環氧丙烯酸酯；富馬酸(fumaric acid)、馬來酸(maleic acid)和酞及衣康酸(itaconic acid)和它們的酯，特別是馬來酸二烷酯、富馬酸二烷酯、衣康酸二烷酯、醯胺和醯亞胺。

乙烯基的種類包括乙烯鹵化物，尤其是氯乙烯：亞乙烯的鹵化物，特別是亞乙烯基二氯(1,1-二氯乙烯)；乙烯基酯，如乙烯基乙酸酯、乙烯基丙酸酯和較高線性的和分支的酸酯、乙烯基醚。芳香族乙烯基化合物包括苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯和p-第三-丁基苯乙烯以及乙烯基吡啶。其它的烯不飽和單體包括鏈烯，尤其是 $\alpha$ -鏈烯，如乙烯、丙烯、丁烯和二烯化合物，包括丁二烯、異戊二烯、異丁二烯、氯丁二烯和二乙烯基苯。

可進行聚合作用以製造均聚物，例如聚(乙烯基乙酸酯)，聚苯乙烯及聚(甲基丙烯酸甲酯)或共聚物，例如乙烯-乙烯基乙酸酯共聚物，丙烯共聚物及苯乙烯/丙烯共聚物，苯乙烯-丁二烯橡膠及羧酸化苯乙烯-丁二烯橡膠，丁二烯-丙烯腈橡膠及氯化聚合物，例如聚氯丁二烯。

本發明可特別應用於生產丙烯酸系共聚物，例如其至少50%，較常用為至少60%，較理想為至少80%(如90%或多至100%)重量的單體為丙烯酸系單體。採用丙烯酸系單體方法成為本發明一個獨特的方面。丙烯酸系共聚物可以那

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

象

## 五、發明說明(8)

些混合的丙烯酸烷酯為基礎，尤其是主要單體為甲基丙烯酸甲酯，其共聚物可包括陰離子單元，如(甲)丙烯酸單元；或陽離子單元，如胺基取代的烯不飽和單體(如烯丙胺和二烯丙二甲基-氯化銨)。

使用表面活性劑的量取決於使用的特定單體和使用的聚合系統，所需膠體穩定度和膠乳產品需要的聚合物顆粒大小。因而，對不同的常用油包水乳液聚合而言，要得到顆粒大小 80 至 500 納米(nm)的膠乳，表面活性劑的用量一般為 0.25 至 5 份重量的表面活性/100 份單體總重量(phm)。較為常用的量為 0.5 至 2.5 phm，尤其是 1 至 2 phm。

在微(滴)乳化聚合體系中，單體的濃度一般典型低於常用乳液或其它分散聚合體系中單體重量的 3 至 10%。與單體用量有關的表面活性劑比例也相關高，這是因為微滴乳液(單體的單位質量)具有較高的接觸面，相當於有較小的顆粒大小，一般的表面活性劑含量可以為 10 至 150 ppm。微滴乳液體系的全部固體含量通常在乳液總重量的 15 至 30%範圍之間。

較理想為，通式(I)化合物用作本發明方法的唯一表面活性劑。當然，在基團  $R^1$  性質、聚氧伸烷鏈的性質和長度或陰離子基團性質方面有所不同的通式(I)化合物可與非離子烷氧不飽和醇前體一起作為罐混合物，以特定適合於最終產品聚合物的性質。若需要，還可使用少量常用的陽離子，陰離子或非離子表面活性劑。在本文中，從不具有多不飽和粗料原料的  $R^1$ [在通式(I)中]轉化出現的"常用原

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(9)

料"不被認作是添加了常用表面活性劑。

一般生產中的聚合催化劑可以是一些用於烯不飽和體系特別是乳液聚合體系的常用游離基聚合引發劑。實例包括，過氧化物，如無機過-化合物(如過(二)硫酸鉀)；有機過-化合物，如第三丁基過氧化氫和其它的游離基發生劑(如2,2'-偶氮雙異丁基腈)。使用催化劑的比例一般為單體總重量的0.001至10%，較常用為0.01至7%。在氧化還原偶聯作為引發劑時，還原劑的比例一般為聚合引發劑莫耳數量的0.05至100%，較常用0.1至80%。

反應系統中的其它添加劑還包括，鏈轉移劑，如烷基硫醇，相應反應化合物一般包括在0至5 phm，較常用為0.1至1 phm；交聯劑，如二乙烯基苯或乙基乙二醇二甲丙烯酸酯，一般用於調節聚合產物的莫耳重量，其一般濃度為0至5 phm，更常用0.1至1 phm水溶性聚合物，如羥乙基纖維素、羥甲基纖維素、聚乙二醇和部分水解聚乙烷基乙酸酯，一般用於調節體系的黏度，其濃度為0至10 phm，較常用為0.1至2 phm；用於調節pH的緩沖液、螯合劑、電解質和有機溶劑，其總計用量一般為0至5 phm，較常用0.1至3 phm。

聚合反應用傳統方法完成，其溫度一般在環境溫度至100℃範圍內，通常是在60至100℃，在70至95℃較理想，普遍大約85℃。本發明使用通式(I)表面活性劑的優點是它們可有效地在高溫使用。

本發明的聚合方法，特別是乳液聚合，尤其是水包油乳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

象

## 五、發明說明(10)

液聚合，可在較寬的 pH 範圍內完成，如 3 至 11，特別是 4 至 10；但更常用中等酸性的 pH，如 3 至 6，尤其為 4 至 5。聚合完成後，中和得到的膠乳聚合物，一般為 pH 7 至 10，可使用有機鹼，如胺或烷醇胺；或者無機鹼，如鹼金屬的氫氧化物或碳酸鹽。

聚合反應可在一個密閉的釜中進行，並裝配加熱和冷卻裝置、攪拌器、溫度計、冷凝器和隋性氣體、單體和引發劑流的入口管。從已知的起始方式將所有的配方成分分批充入反應器中。採用本發明化合物較佳的生產方法為一種半連續方式。部分成分裝入到反應器中，其餘的以一次多口進料流逐漸進入到反應器。單體可作為淨單體流進料，或將一部分水與一部分表面活性劑和(若需要)其它添加劑攪拌形成一種預乳劑。單體成分在進料階段到控制顆粒形態期間發生變化。

用本發明方法合成的膠乳與使用傳統非遷移表面活性劑制出的產物比較，具有較低含量的游離表面活性劑種類。產生的終產物具有改善的防水性能和較高的膠體穩定性，顯示出給予底物的較佳的黏合力和與減少游離表面活性劑含量有關的其它優點。

本發明方法得到的聚合產物可用作黏合劑或成膜劑，用於內部和外部建築塗料、地板塗料、紙張和紙板塗料、金屬防護塗料、水中黏合劑、墨水、用於非織造織物、混凝土和水泥添加劑的黏合劑。膠乳可用這種水作為載體，聚合物通過凝絮、噴霧乾燥或其它已知技術與水相分離的方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

泉

## 五、發明說明(11)

式來表達。

下面舉例對本發明進行說明。所有的份數和百分數除另作說明外均以重量計。

### 原料

CS1 '共軛亞油醇' 12-乙氧基化物，如 WO/13849 A 所述生產(基於奧斯諾(Ocenol)110/130 亞油醇，其碘價為 110 至 130)

下列產物如下所述用 CS1 生產：

S1 中和單-磷酸化的'共軛亞油醇' 10-乙氧基化物。

S2 中和二-磷酸化的'共軛亞油醇' 10-乙氧基化物。

S3 單-磷酸化的'共軛亞油醇' 6-乙氧基化物。

S4 單-磷酸化的'共軛亞油醇' 12-乙氧基化物。

S5 單-磷酸化的'共軛亞油醇' 20-乙氧基化物。

S6 單-磷酸化的'共軛亞油醇' 30-乙氧基化物。

水-使用前將軟化水用氮氣清潔 15 分鐘。

KPS 過(二)硫酸鉀游離基引發劑

### 試驗方法

黏度-用布魯克費爾德(Brookfield) RV 黏度計，使用 4 號心軸在 100 rpm(轉/分)(約 1.7 Hz)轉速下測定。結果作為 "Visc" 給出，用毫帕秒(mPa.s)表示。

表面張力-用威廉米(Wilhelmy)懸片法測定，結果作為 "ST"，用毫牛頓/米(mN/m)表示。

顆粒大小-用麥爾文截塔大小測定儀(Malvern Zetasizer)測定。截塔-平均顆粒大小作為 "Z-Ave" 給出，用納米表示

## 五、發明說明 ( 12 )

：而體積顆粒平均大小作為 "V-ave" 給出，用納米表示。

濕渣-通過將膠乳用篩過濾測定，結果基於全部膠乳固體的濕渣重量%，並使用 240 微米和 80 微米細篩。

起泡-用羅斯密耳測試法對 0.5% 重量的表面活性劑溶液或稀釋 5% 固體的膠乳進行測定。對果作為 RM 泡沫高度給出，分別為 0.5 至 10 分鐘以後。

剪切穩定性-用一個能從垂直圓周伸長的帶槽圓形槳攪拌器，以大約 3000 轉/分 (50 Hz) 將膠乳高速攪拌進行檢定。

凍熔穩定性 (FT Stab)-以在 -20 °C 和 23 °C 的 24 小時循環數進行評估 (中和膠乳每個溫度承受 12 小時而不折斷)。

小漬 (斑點)-向用膠乳生產的膜上放一片水並於 24 小時後對膜變白的程度劃分評定：0=膜完全變白，10=膜未受影響。為便於比較，用 (飽和) 十八烷醇 10-乙氧基化單磷酸酯 (鹽) 作表面活性劑的膠乳聚合的膜在測試中得分為 1。

接觸角 (度)-將潮濕厚度 150 納米 (nm) 的膠乳膜在 40 °C 乾燥 7 天，放滴水後，於 1，5 和 11 分鐘進行測量。

白化-將潮濕厚度 150 納米的膠乳膜在 40 °C 乾燥 7 天，浸入水中，測定其最初 (OH)，2 小時 (2H)、1 天 (1D)、1 星期 (1W) 的浸漬 % 光霧。

水分吸收 (%) - 將潮濕厚度 150 納米的膠乳膜在 40 °C 乾燥，浸入水中，測定其 1 天 (1D)、5 天 (5D) 和 2 星期 (2W) 的浸漬吸收水分。

### 磷酸化表面活性劑的合成

S1-'共軛亞油醇' 12-乙氧基單磷酸酯

## 五、發明說明 ( 13 )

將共軛亞油醇 12-乙氧基化物 CS1(400 克；分子量 719.2-用乙氧物的羥值計算：0.56 莫耳)在氮氣覆蓋及環境溫度下裝到一個 1 升圓底燒瓶中，並裝配一個架空攪拌器、氮氣覆蓋接頭、溫度計、加熱罩和一個含有粉狀  $P_2O_5$  (39.5 克；0.28 莫耳)塞好的康泰斯(Kontes)粉末加入漏斗。康泰斯漏斗在出口管中有一個帶槽 PTFE(聚四氟乙烯)鑽軸控制粉末的加入，以及一個很小的穿孔管和能圍繞整個添加龍頭調壓的龍頭。漏斗出口朝向燒瓶的中心，以把瓶壁的聚積減少至最小。將 CS1 在  $75^\circ C$  以 400 轉/分(大約 6.7 赫茲)的轉速攪拌加熱，加入水(3.6 克)以將反應介質中的水分總量增加至 1 莫耳，通過康泰斯漏斗逐步加入  $P_2O_5$ ，使反應放熱將溫度提高到最大值  $100^\circ C$ 。 $P_2O_5$  完全加入後，將反應混合物加熱到  $140^\circ C$ ，在此溫度保持 1.5 小時，然後冷卻至  $100^\circ C$ 。加入(21.6 克)水，使水的總含量(以重量)計為 5%，混合物在  $100^\circ C$  保持 0.5 小時，隨後冷卻至環境溫度。核磁共振(NMR)分析結果列在表 1 中，使用單/二酯比率從核磁共振分析計算的產物分子量為 1065。磷酸酯用氨水(25%：大約為產物重量的 13%)中和，混合物用軟化水進一步稀釋，得到 10%重量的表面活性劑溶液(pH 6.8)，經過夜平衡之後。這種表面活性劑就可作為表面活性劑 S1 的來源使用在實例中。

## S2-'共軛亞油醇'12-乙氧基化二-磷酸酯

將'共軛亞油醇'12-乙氧基化物 CS1(143.8 克；分子量 719.2：0.2 莫耳)在氮氣覆蓋及環境溫度下裝入到如上所述用於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 14 )

生產單磷酸化物的燒瓶中。將醇在真空下(7 mmHg ; 大約 130 Pa)攪拌(400 轉/分 ; 大約 6.7 茲)脫水 1 小時, 將真空釋放, 混合物冷卻至 70 °C。通過康泰斯漏斗經 25 分鐘逐漸加入 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (8.5 克 ; 0.06 莫耳)。然後將反應混合物加熱到 140 °C 在此溫度保持 3 小時隨後冷卻至 100 °C。加入水(9.0 克)使水的總含量以重量計為 5%, 在 100 °C 保持 0.5 小時, 混合物隨即冷卻至環境溫度。產物用氨水(大約為重量的 7%)中和, 如 S1 所述進行稀釋, 得到的溶液為 S2。

生產 S1 所述的方法也可用於生產含有 6 和 12 個乙氧(EO)殘基的 S3 和 S4 ; 而分別含有 20 和 30 個乙氧殘基的 S5 和 S6 可用多磷酸而不是五氧化二磷的下列方法 :

S6-'共軛亞油醇'20-乙氧基化單-磷酸酯

將'共軛亞油醇'20-乙氧基化物(341 克 : 0.325 莫耳-根據從乙氧基化物的羥值計算的分子量 1049)在氮氣覆蓋和環境溫度下裝入一個 500 毫升圓底燒瓶中, 燒瓶配有調壓的滴液漏斗、攪拌器、氮氣覆蓋用的接口(反應期間以每分鐘 0.2 毫升氮氣通過燒瓶)、溫度計、恆溫控制加熱罩和連接接受器的水平冷凝器。將乙氧基化物加熱至 80 °C 熔化, 然後逐漸加入多分子磷酸(工業級-84.53% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 42.0 克 : 相當於 0.25 莫耳 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)並使溫度保持在 80 至 100 °C 範圍。多分子磷酸完全加入後將反應混合物加熱至 140 °C。在此溫度保持 3 小時後冷卻到 90 至 100 °C, 加入水使水的總含量為重量的 5%。混合物在 100 °C 保持 0.5 小時冷卻至環境溫度。這種表面活性劑溶液用於實例中作為表面活性劑 S6 的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

表

## 五、發明說明 ( 15 )

來源。用類似的方法生產表面活性劑 S7，但應以共軛亞油醇 30-乙氧基化物代替 20-乙氧基化物原料。

用上述方法生產的陰離子表面活性劑分析數據和性質摘要在下表中：

| Code<br>代號 | EO No<br>乙氧數目 | 分析(%重量)     |           |      |       |                 |                     |
|------------|---------------|-------------|-----------|------|-------|-----------------|---------------------|
|            |               | H3PO4<br>磷酸 | Mono<br>單 | Di 二 | Tri 三 | Poly Pyro<br>聚焦 | Free Alcohol<br>游離醇 |
| S1         | 10            | 2.2         | 62        | 32   | 1.6   | 0.1             | 2.5                 |
| S2         | 10            | 0.4         | 36        | 60   | 未檢    | 0.2             | 4.3                 |
| S3         | 6             | 3           | 67        | 27   | 未檢    | <0.1            | 3                   |
| S4         | 12            | 2.7         | 69        | 24   | 未檢    | 0.1             | 4.2                 |
| S5         | 20            | 5.6         | 75        | 14   | 未檢    | 0.1             | 5.5                 |
| S6         | 30            | 4.6         | 79        | 15   | 未檢    | 0.4             | 1.9                 |

表面張力(以 Log[表面活性劑濃度重量%]給出)和 RM 泡沫高度(對陰離子表面活性劑 S4 而言為 0.5%(表面活性劑溶於水))

| 表面活性劑 | 表面張力 |      |      |      | RM 泡沫高度 |      |      |
|-------|------|------|------|------|---------|------|------|
|       | 0    | -1   | -2   | -3.3 | 0       | 5    | 10   |
| S3    |      |      |      |      | 3       | 2.5  | 2    |
| S4    | 34.3 | 36.5 | 38.2 | 49.2 | 12      | 11.8 | 10.3 |
| S5    | 40.0 | 40.8 | 44.0 | 47.0 | 10.8    | 7    | 6    |

## 五、發明說明(16)

實例 1

## 間段乳液聚合

在低固體(10%)下，模擬半連續乳液聚合晶體種階段的條件實現間斷聚合，以對表面活性劑顆粒成核期間的效能作出評價。

## 每批配方

| 原料           | (重量份數) |        |
|--------------|--------|--------|
| 單體：          | (重量%)  | 100    |
| 丙烯酸丁酯(BA)    | 48.8   |        |
| 甲基丙烯酸甲酯(MMA) | 49.9   |        |
| 甲基丙烯酸(MAA)   | 1.3    |        |
| 過(二)硫酸鉀      |        | 0.3    |
| 碳酸氫鈉         |        | 0.1    |
| 水            |        | 15     |
| S1           |        | 變量*    |
| 水            |        | 至 1000 |

\*表示 S1 有不同的濃度 phm(份數/百份單體)

聚合顆粒 Z-平均顆粒大小用麥爾文截塔大小測定儀 4(Malvern Zetasizer 4)(光子關聯能譜法)在 90 °C 測定。

## 五、發明說明(17)

## Z-平均顆粒大小

| 試驗編號(No) | 每百份單體的份數(phm) | 大小納米(nm) |
|----------|---------------|----------|
| 1.1      | 0.5           | 86.4     |
| 1.2      | 0.9           | 76.8     |
| 1.3      | 1.6           | 61.2     |
| 1.4      | 2             | 61.2     |

實例 2

用半連續乳液聚合生產 45%固體的三個丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸(BA/MMA/MAA)(48.8/49.9/1.3重量%)膠乳。其中兩個用表面活性劑 S1(試驗 1 和 2)生產，另一個用表面活性劑 CS1(試驗 3)生產作為比較。選擇起始乳液表面活性劑的濃度，以得到引發聚合階段使用表面活性劑需要的顆粒數，以便產生 150 納米顆粒大小的最終膠乳。從例 1 中表面活性劑用量和最終顆粒大小分布計算表面活性劑含量。全部表面活性劑濃度在 1.05 至 1.81 phm 之間變化。

原料

每個試驗由四種進料混合物組成：

|            | 試驗 1  | 試驗 2  | 試驗 3  |
|------------|-------|-------|-------|
| 1 起始乳液     |       |       |       |
| 水          | 510.9 | 510.9 | 510.9 |
| 單體         | 61.1  | 61.1  | 61.1  |
| 表面活性劑溶液(%) | 9.8   | 9.8   | 9.8   |

1 起始乳液

|            |       |       |       |
|------------|-------|-------|-------|
| 水          | 510.9 | 510.9 | 510.9 |
| 單體         | 61.1  | 61.1  | 61.1  |
| 表面活性劑溶液(%) | 9.8   | 9.8   | 9.8   |

## 五、發明說明 ( 18 )

2 起始引發劑

|            |      |      |      |
|------------|------|------|------|
| 過二硫酸鉀(KPS) | 0.2  | 0.2  | 0.2  |
| 碳酸氫鈉       | 0.06 | 0.06 | 0.06 |
| 水          | 20   | 20   | 20   |

3 主要單體進料

|            |       |       |       |
|------------|-------|-------|-------|
| 單體         | 838.9 | 838.9 | 838.9 |
| 表面活性劑溶液(%) | 153.1 | 85    | 153.1 |
| 水          | 343.7 | 411.8 | 343.7 |

4 引發劑進料

|            |      |      |      |
|------------|------|------|------|
| 過二硫酸鉀(KPS) | 1.7  | 1.7  | 1.7  |
| 碳酸氫鈉       | 0.6  | 0.6  | 0.6  |
| 水          | 60   | 60   | 60   |
| 總計         | 2000 | 2000 | 2000 |

生產方法

反應器為一個(備有)套層的 2 升 4 頸圓底玻璃燒瓶，並配有一個懸空攪拌器、溫度計、冷凝器和用於氮氣及進料流的補充入口。

1. 將表面活性劑溶液和水混合物的單體相用槳式攪拌器在 400 轉/分(大約 6.7 赫茲)下攪拌乳化，製成和單體預制乳狀液。
- 2 將水、表面活性劑部分單體裝入反應器中，在可得到大約  $2.3 \times 10^{17}$  聚合顆粒的表面活性劑含量下，製成起始

## 五、發明說明 ( 19 )

乳狀液。

- 3 反應器在攪拌下加熱到 85℃，加入第一部分引發劑，使反應在氮氣覆蓋下進行 15 分鐘。
- 4 單體乳液和引發劑進料的剩餘部分經 3 小時以兩個分離流同時送入反應器中。
- 5 反應器在聚合溫度下另外保持 90 分鐘，然後冷卻至 30℃。
- 6 乳液產物通過孔隙大小 240 微米、80 微米的濾器連續過濾，然後貯入一個瓶中。

## 實例 2-半連續聚合

## 結果

|                   | 試驗 1  | 試驗 2  | 試驗 3         |
|-------------------|-------|-------|--------------|
| 渣>240 微米(克：濕重)    | 0     | 0.13  | 18.5         |
| 渣 80-240 微米(克：濕重) | 1.7   | 1.6   | 未檢           |
| 凝固物(克：濕重)         | 0     | 0     | 4            |
| 體積平均顆粒大小(微米)      | 146.6 | 144.8 | 421.9/706.6* |

\*多形式分布

這些數據表明，在聚合顆粒成核階段使用常量的表面非離子乙氧基化'共軛亞油醇'表面活性劑 CS1 不具有效性。使用磷酸酯表面活性劑 S1 生產的膠乳產物，除了在顆粒成核期間提供有效的反應外，還在聚合產生較低含量的微渣和凝固物方面顯示出較佳的穩定性。有 CS1 穩定的膠乳在貯存一周後沉降，可能是因為它顆粒巨大。不能在採取顆粒大小分析樣品之產前使沉降層重新分散，因此，微渣的含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 五、發明說明(20)

量未檢。

## 實例 3

用不同數量的表面活性劑 S4 代替實例 1 使用的 S1，重新進行如實例 1 所述的間歇聚合。測定膠乳的 Z-平均顆粒大小(用納米表示)，結果列在下表中：

|         | 表面活性劑用量(phm) |      |      |      |      |       |
|---------|--------------|------|------|------|------|-------|
|         | 0.5          | 0.9  | 1.6  | 2    | 5    | 10    |
| 中和的 S4  | 86.4         | 76.8 | 61.2 | 61.2 |      |       |
| 未中和的 S4 |              |      |      | 73.9 | 65.1 | 47.7  |
| NPE6*   |              |      |      |      |      | 101.1 |

\* NPE6 為一種常用的壬基酚 6-乙氧化磷酸酯表面活性劑。

這些數據表明，即使不用中和，表面活性劑 S4 也比用於乳化單體的一般活性劑更加有效，更進一步的數據列在下面的表 1、2 和 3 中。

## 實例 4

用陰極子表面活性劑 S4 通過實例 2 所述的一般半連續方法生產四種共聚丙烯酸系膠乳。目標膠乳共聚物顆粒大小為 150 納米，膠乳聚合物固體用量 450 克，聚合顆粒的目標數  $2.3 \cdot 10^{17}$ ，使用的單體為丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸，其比率為 48.8/49.9/1.3 (BA/MMA/MAA)。對有些試驗，MAA 的全部百分率可減少至 0.5，同時應調節補償 BA 和 MMA 的用量，使 BA 與 MMA 的比率恆定。使用的比例包括在表 1 中，膠乳顆粒大小，剪切穩定性

## 五、發明說明(21)

和凍溶穩定性數據包括在表 2 中，水吸收試驗數據在表 3 中給出，每個試驗由四種進料混合物組成。

|                  | 4a    | 4b    | 4c     | 4d    |
|------------------|-------|-------|--------|-------|
| 1 <u>起始乳液</u>    |       |       |        |       |
| 水                | 236.3 | 236.3 | 236.3  | 236.3 |
| 單體               | 29.8  | 29.8  | 29.8   | 29.8  |
| 表面活性劑溶液(20%)     | 7.45  | 7.45  | 7.45   | 7.45  |
| 2 <u>起始引發劑</u>   |       |       |        |       |
| 過(二)硫酸鉀(KPS)     | 0.09  | 0.09  | 0.09   | 0.09  |
| 碳酸氫鈉             | 0.04  | 0.04  | 0.04   | 0.04  |
| 水                | 10    | 10    | 10     | 10    |
| 3 <u>主要單體進料</u>  |       |       |        |       |
| 單體               | 420.2 | 420.2 | 420.2  | 420.2 |
| 表面活性劑溶液(10%)     | 26.4  | 49.4  | 71.5   | 49.4  |
| 水                | 225.6 | 201.7 | 180.45 | 202.5 |
| 4 <u>進料引發劑</u>   |       |       |        |       |
| 過二硫酸鉀            | 0.84  | 0.84  | 0.84   | 0.84  |
| 碳酸氫鈉             | 1.25  | 1.25  | 1.25   | 0.4   |
| 水                | 30    | 30    | 30     | 30    |
| t-J 基水氫過氧化物(70%) | 0.23  | 0.23  | 0.23   | 0.23  |
| (溶於水)            | 5     | 5     | 5      | 5     |
| 甲醛化次硫酸鈉(溶於水)     | 0.18  | 0.18  | 0.18   | 0.18  |
|                  | 7.5   | 7.5   | 7.5    | 7.5   |
| <u>總計</u>        | 1000  | 1000  | 1000   | 1000  |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

## 五、發明說明(22)

## 實例 5 和 6

將陰離子表面活性劑 S4 以 0.33 phm 用於起始乳液(1)，同時以 S5(實例 5)和 S6(實例 6)用於主要單體進料，進行與實例 4 相似的試驗。使用的比例包括在表 1 中，膠乳顆粒大小，剪切穩定性和凍熔穩定性包括在表 2 中，水分吸收試驗數據在表 3 中給出。

表 1-方法變異和膠乳性質

| 實驗<br>編號 | 甲基丙<br>烯酸(%) | 表面活性劑<br>(份數/百份單<br>體) | Z-平均顆粒<br>大小(納米) | pH   | 表面張力<br>(毫牛頓/秒) | 濕渣<br>(%) | 黏度<br>(毫帕.秒) | 羅斯密耳泡沫高度 |     |     |
|----------|--------------|------------------------|------------------|------|-----------------|-----------|--------------|----------|-----|-----|
|          |              |                        |                  |      |                 |           |              | 0        | 5   | 10  |
| 3a       | 1.3          | 1.5                    | 141.3            |      |                 |           | 110          | 4.5      | 2   | 0.5 |
| 3b       | 1.3          | 2.5                    | 143.7            | 2.8  |                 |           | 130          | 7.5      | 6.5 | 6   |
| 3c       | 0.5          | 2.5                    | 144.2            | 2.8  |                 |           | 110          | 9        | 9   | 8   |
| 4a       | 1.3          | 1.5                    | 142.4            | 6.02 |                 | 0.01      | 60           |          | 3   | 0.5 |
| 4b       | 1.3          | 2.5                    | 143.1            | 3.15 | 46.8            | 0.02      | 90           | 9.9      | 9.5 | 9   |
| 4c       | 1.3          | 3.5                    | 145.8            | 2.75 | 48.2            | 0.02      | 130          | 10.8     | 9   | 5.5 |
| 4d       | 0.5          | 2.5                    | 145.3            | 3.66 | 44.4            | 0.04      | 90           | 10       | 5.5 | 4   |
| 5a       | 1.3          | 1.5                    | 140.1            | 2.8  |                 | 0.04      |              | 6        | 2   | 1.5 |
| 5b       | 1.3          | 2.5                    | 142.5            | 2.7  |                 | 0.01      | 80           | 7.5      | 5   | 3.5 |
| 5c       | 0.5          | 2.5                    | 143.2            | 2.9  |                 | 0.4       | 100          |          |     |     |
| 6a       | 1.3          | 1.5                    | 142.9            | 3.6  |                 | 0.23      | 65           | 3.5      | 0.5 | 0.5 |
| 6b       | 1.3          | 2.5                    | 143.7            | 3.4  |                 |           | 130          | 4        | 3.5 | 3.5 |
| 6c       | 0.5          | 2.5                    | 141              | 3.7  |                 | 0.02      | 120          | 5.5      | 3.5 | 1.5 |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

泉

## 五、發明說明 ( 23 )

表 2-膠乳試驗

顆粒大小、剪切穩定性和凍熔穩定性(FT Stab)

| 實驗<br>編號 | 非中和膠乳            |                  | 剪切穩定性            |                  | 凍熔穩定性<br>中和 |
|----------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------|
|          | Z-平均顆粒<br>大小(納米) | 體積平均顆粒<br>大小(納米) | Z-平均顆粒<br>大小(納米) | 體積平均顆粒<br>大小(納米) |             |
| 3a       | 141.3            | 137.5            | 146.7            | 139.5            | 5           |
| 3b       | 143.7            | 138.4            | 143.4            | 132              | 5           |
| 3c       | 144.2            | 133.3            | 144.5            | 132.3            | -           |
| 4a       | 142.4            | 127.1            | -                | -                | 5           |
| 4b       | 143.1            | 135.2            | 142.7            | 135.9            | 5           |
| 4c       | 145.8            | 141.1            | 144.4            | 136.4            | 5           |
| 4d       | 145.3            | 136.5            | -                | -                | -           |
| 5a       | 140.1            | 131.2            | -                | -                | 5           |
| 5b       | 142.5            | 130.5            | 170              | 155              | 5           |
| 5c       | 143.2            | 136.6            | -                | -                | -           |
| 6a       | 142.9            | 135.6            | -                | -                | 1           |
| 6b       | 143.7            | 139.2            | 145.5            | 129              | 5           |
| 6c       | 141              | 131.5            | -                | -                | -           |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

## 五、發明說明 ( 24 )

表 3

## 膠乳膜防水性檢驗

| 試驗<br>編號 | 斑點 | 接觸角 |     |      | 白化(%光霧) |      |      |      | 水分吸收(重量%) |     |     |
|----------|----|-----|-----|------|---------|------|------|------|-----------|-----|-----|
|          |    | 1 分 | 5 分 | 11 分 | 0 小時    | 2 小時 | 1 天  | 1 周  | 1 天       | 5 天 | 2 周 |
| 3a       |    |     |     |      | 0.9     | 2.6  | 13.3 | 17   | 8         | 13  | 18  |
| 3b       |    | 66  | 63  | 55   | 1.9     | 2.8  | 6.8  | 15.5 | 8         | 24  | 25  |
| 3c       |    | 66  | 63  | 55   | 0.7     | 2.3  | 12   | 20.7 | 15        | 20  | 33  |
| 4a       | 6  | 63  | 62  |      | 0.5     | 2.1  | 9.2  | 24.9 | 10        | 15  | 15  |
| 4b       | 6  | 62  | 62  |      | 0.6     | 1.8  | 6.8  | 20.4 | 10        | 17  | 22  |
| 4c       |    | 65  | 58  |      | 0.6     | 3.1  | 18   | 66.5 | 10        |     | 70  |
| 4d       | 6  | 65  | 59  |      | 1.3     | 3.2  | 8    | 22.7 | 11        | 13  | 19  |
| 5a       |    | 71  | 65  | 58   | 0.3     | 2.8  | 13.2 | 34.9 | 6         | 13  |     |
| 5b       |    | 62  | 57  | 50   | 0.3     | 3.8  | 22.5 | 64   | 14        | 24  |     |
| 5c       |    | 64  | 56  | 49   | 0.9     | 6.1  | 35.2 | 77.2 | 12        | 20  |     |
| 6a       |    | 73  | 72  | 68   | 0.5     |      | 25   | 54.4 | 11        | 16  | 24  |
| 6b       |    | 77  | 71  | 64   | 0.7     | 4.3  | 22.4 | 47.2 | 13        | 23  | 32  |
| 6c       |    | 69  | 64  | 57   | 0.4     | 8.6  | 48.5 | 82   | 12        | 21  | 36  |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

游離基引發至少一種烯系不飽和單體的加成  
聚合作用之方法

本發明係有關游離基引發的烯系不飽和單體(特別是丙烯酸單體)的加成聚合作用，其分散相利用表面活性劑穩定化，該表面活性劑包括至少一種如式(I)陰離子表面活性劑化合物： $R^1 - (OA)_n - X(I)$ 其中

$R^1$  為包括至少兩個雙鍵之  $C_{16}$  至  $C_{22}$  烴基；

OA 為氧伸烷基；

n 為 2 至 60；以及

X 包括至少一個酸性 H 原子，特定言之磷酸酯基團或其鹽。

使用式(I)表面活性劑能有效發生乳化，這樣就能夠在高於非離子不飽和表面活性劑效力溫度之溫度下發生聚合作用。聚合膠乳產物使聚合膜具有良好的防水性能。

英文發明摘要(發明之名稱：

METHOD OF FREE RADICAL INITIATED  
ADDITION POLYMERISATION OF AT LEAST  
ONE ETHYLENICALLY UNSATURATED  
MONOMER )

The free radical initiated addition polymerisation of ethylenically unsaturated, particularly acrylic monomers in which the dispersed phase is stabilised by a surfactant including at least one anionic surfactant compound of the formula (I):  $R^1 - (OA)_n - X(I)$  where

$R^1$  is  $C_{16}$  to  $C_{22}$  hydrocarbyl including at least two double bonds;

OA is oxyalkylene group;

n is from 2 to 60; and

X includes at least one acidic H atom, and is particularly a phosphate ester group, or a salt thereof.

is described. The use of the surfactants of the formula (I) enable efficient emulsification and thus polymerisation at temperatures above those at which non-ionic unsaturated surfactants are effective. The polymer latex products give polymer films having good water resistance properties.

四、中文發明摘要(發明之名稱：

游離基引發至少一種烯系不飽和單體的加成  
聚合作用之方法

本發明係有關游離基引發的烯系不飽和單體(特別是丙烯酸單體)的加成聚合作用，其分散相利用表面活性劑穩定化，該表面活性劑包括至少一種如式(I)陰離子表面活性劑化合物： $R^1 - (OA)_n - X(I)$ 其中

$R^1$  為包括至少兩個雙鍵之  $C_{16}$  至  $C_{22}$  烴基；

OA 為氧伸烷基；

n 為 2 至 60；以及

X 包括至少一個酸性 H 原子，特定言之磷酸酯基團或其鹽。

使用式(I)表面活性劑能有效發生乳化，這樣就能夠在高於非離子不飽和表面活性劑效力溫度之溫度下發生聚合作用。聚合膠乳產物使聚合膜具有良好的防水性能。

英文發明摘要(發明之名稱：

METHOD OF FREE RADICAL INITIATED  
ADDITION POLYMERISATION OF AT LEAST  
ONE ETHYLENICALLY UNSATURATED  
MONOMER )

The free radical initiated addition polymerisation of ethylenically unsaturated, particularly acrylic monomers in which the dispersed phase is stabilised by a surfactant including at least one anionic surfactant compound of the formula (I):  $R^1 - (OA)_n - X(I)$  where

$R^1$  is  $C_{16}$  to  $C_{22}$  hydrocarbyl including at least two double bonds;

OA is oxyalkylene group;

n is from 2 to 60; and

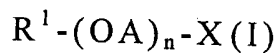
X includes at least one acidic H atom, and is particularly a phosphate ester group, or a salt thereof.

is described. The use of the surfactants of the formula (I) enable efficient emulsification and thus polymerisation at temperatures above those at which non-ionic unsaturated surfactants are effective. The polymer latex products give polymer films having good water resistance properties.

## 六、申請專利範圍

## 公告本

1. 一種以游離基引發至少一種烯系不飽和單體的加成聚合作用之方法，其分散相利用表面活性劑穩定化，該表面活性劑包括至少一種式(I)陰離子表面活性劑化合物：



其中

$R^1$  為包括至少兩個雙鍵的  $C_{16}$  至  $C_{22}$  的烴基；

OA 為一種氧伸烷基；

$n$  為 2 至 60；及

X 為包括至少一個酸性 H 原子之基團，或其鹽。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中  $R^1$  基團為包括兩個共軛雙鍵的  $C_{16}$  至  $C_{22}$  烴基。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中式(I)化合物與類似化合物形成混合物存在，但其中與  $R^1$  相應的化合物殘基含有少於兩個之雙鍵，同時多不飽和  $R^1$  殘基的比例至少為 15 莫耳%。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中多不飽和  $R^1$  殘基的比例至少為 40 莫耳%。
5. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中 X 基團為磷酸根或其鹽。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中 X 基團為磷酸根、 $-O-P-(O)(OH)_2$  基團或其鹽。
7. 根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中至少 60% 的表面活性劑具有 X 基團為磷酸根， $-O-P-(O)(OH)_2$  基團或其鹽。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

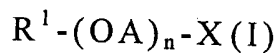
訂

線

## 六、申請專利範圍

## 公告本

1. 一種以游離基引發至少一種烯系不飽和單體的加成聚合作用之方法，其分散相利用表面活性劑穩定化，該表面活性劑包括至少一種式(I)陰離子表面活性劑化合物：



其中

$R^1$  為包括至少兩個雙鍵的  $C_{16}$  至  $C_{22}$  的烴基；

OA 為一種氧伸烷基；

$n$  為 2 至 60；及

X 為包括至少一個酸性 H 原子之基團，或其鹽。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中  $R^1$  基團為包括兩個共軛雙鍵的  $C_{16}$  至  $C_{22}$  烴基。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中式(I)化合物與類似化合物形成混合物存在，但其中與  $R^1$  相應的化合物殘基含有少於兩個之雙鍵，同時多不飽和  $R^1$  殘基的比例至少為 15 莫耳%。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中多不飽和  $R^1$  殘基的比例至少為 40 莫耳%。
5. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中 X 基團為磷酸根或其鹽。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中 X 基團為磷酸根、 $-O-P-(O)(OH)_2$  基團或其鹽。
7. 根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中至少 60% 的表面活性劑具有 X 基團為磷酸根， $-O-P-(O)(OH)_2$  基團或其鹽。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

8. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中的 OA 基團為氧伸乙基且  $n$  為 5 至 30。
9. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中烯系不飽和單體為或包括至少一種丙烯酸單體。
10. 根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中的丙烯酸單體至少佔烯系不飽和單體重量的 50%。
11. 根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中丙烯酸單體至少佔烯系不飽和單體重量的 75%。
12. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中陰離子表面活性劑的用量為每 100 份全部單體重量使用 0.25 至 5 份重量。
13. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中的聚合反應溫度為 60 至 100 °C。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂