



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201331233 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：101135081

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 25 日

(51)Int. Cl. : **C08F2/24 (2006.01)** **C08F212/08 (2006.01)**

(30)優先權：2011/10/07 日本 2011-223108

2012/08/03 日本 2012-172562

(71)申請人：第一工業製藥股份有限公司 (日本) DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：小笠原亞沙子 OGASAWARA, ASAKO (JP)；橋本賀之 HASHIMOTO, MASAYUKI
(JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 56 頁

(54)名稱

使用反應性乳化劑之乳化聚合方法、藉此製得之水系聚合物分散液及聚合物薄膜

(57)摘要

本發明提供一種乳化聚合方法，其係在水媒體中並且在聚合起始劑的存在下，使用反應性乳化劑進行單體的乳化聚合的乳化聚合方法，並且可解決反應性乳化劑與單體的共聚合率提升、氣泡問題的解決、塗膜的耐水性的進一步改善等的課題。本發明係使用在分子內具有至少 1 個碳-碳雙鍵的聚合性不飽和單體 X 之 1 種或 2 種以上、在分子內具有至少 1 個的反應性乳化劑 Y 之 1 種或 2 種以上、在分子內具有 2 個以上聚合性不飽和基，每個官能基的分子量未滿 150 的多官能性單體 Z1 之 1 種或 2 種以上，或在分子內具有 1 個聚合性不飽和基，且在分子內具有親水性基，平均分子量未滿 250 的親水性單體 Z2 之 1 種或 2 種以上來進行乳化聚合，多官能性單體 Z1 或親水性單體 Z2 的總使用量相對於反應性乳化劑 Y 的總使用量而言的比例以質量比而計在 $Z1/Y=1/3\sim 1/30$ 或 $Z2/Y=1/1\sim 1/30$ 的範圍內。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201331233 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：101135081

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 25 日

(51)Int. Cl. : **C08F2/24 (2006.01)** **C08F212/08 (2006.01)**

(30)優先權：2011/10/07 日本 2011-223108

2012/08/03 日本 2012-172562

(71)申請人：第一工業製藥股份有限公司 (日本) DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：小笠原亞沙子 OGASAWARA, ASAKO (JP)；橋本賀之 HASHIMOTO, MASAYUKI
(JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 56 頁

(54)名稱

使用反應性乳化劑之乳化聚合方法、藉此製得之水系聚合物分散液及聚合物薄膜

(57)摘要

本發明提供一種乳化聚合方法，其係在水媒體中並且在聚合起始劑的存在下，使用反應性乳化劑進行單體的乳化聚合的乳化聚合方法，並且可解決反應性乳化劑與單體的共聚合率提升、氣泡問題的解決、塗膜的耐水性的進一步改善等的課題。本發明係使用在分子內具有至少 1 個碳-碳雙鍵的聚合性不飽和單體 X 之 1 種或 2 種以上、在分子內具有至少 1 個的反應性乳化劑 Y 之 1 種或 2 種以上、在分子內具有 2 個以上聚合性不飽和基，每個官能基的分子量未滿 150 的多官能性單體 Z1 之 1 種或 2 種以上，或在分子內具有 1 個聚合性不飽和基，且在分子內具有親水性基，平均分子量未滿 250 的親水性單體 Z2 之 1 種或 2 種以上來進行乳化聚合，多官能性單體 Z1 或親水性單體 Z2 的總使用量相對於反應性乳化劑 Y 的總使用量而言的比例以質量比而計在 $Z1/Y=1/3\sim 1/30$ 或 $Z2/Y=1/1\sim 1/30$ 的範圍內。

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：101135081

※ 申請日：101. 9. 25

※IPC 分類：

C08F 2/24 (2006.01)
212/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

使用反應性乳化劑之乳化聚合方法、藉此製得之水系聚合物分散液及聚合物薄膜

二、中文發明摘要：

本發明提供一種乳化聚合方法，其係在水媒體中並且在聚合起始劑的存在下，使用反應性乳化劑進行單體的乳化聚合的乳化聚合方法，並且可解決反應性乳化劑與單體的共聚合率提升、氣泡問題的解決、塗膜的耐水性的進一步改善等的課題。本發明係使用在分子內具有至少1個碳-碳雙鍵的聚合性不飽和單體X之1種或2種以上、在分子內具有至少1個的反應性乳化劑Y之1種或2種以上、在分子內具有2個以上聚合性不飽和基，每個官能基的分子量未滿150的多官能性單體Z1之1種或2種以上，或在分子內具有1個聚合性不飽和基，且在分子內具有親水性基，平均分子量未滿250的親水性單體Z2之1種或2種以上來進行乳化聚合，多官能性單體Z1或親水性單體Z2的總使用量相對於反應性乳化劑Y的總使用量而言的比例以質量比而計在 $Z1/Y=1/3\sim 1/30$ 或 $Z2/Y=1/1\sim 1/30$ 的範圍內。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

[0001]本發明關於一種使用反應性乳化劑之乳化聚合方法；以及藉此製得之水系聚合物分散液及聚合物薄膜。

【先前技術】

發明背景

[0002]近年來，為了保護地球環境或作業環境，在樹脂製造程序或在黏著劑、塗料等方面，正逐漸由溶劑系轉變至水系。因此，在各領域中，對於水系聚合物分散液(含有聚合物乳劑、乳膠)所要求的性能日漸提高。利用乳化聚合法得到的聚合物分散液，可使用於樹脂的製造或鍍膜材料，在塗佈鍍膜材料所形成的塗膜的功用方面，有保護對象物、美觀、賦予機能性等。較具體而言，在對象物的保護方面如防蝕、防污、防水、耐藥品、耐火、害蟲等的避免或抗菌等；在美觀方面如平滑化、賦予光澤、彩色、模樣、式樣、景觀創造等；在機能性賦予方面如接著、黏著、撥水・撥油、光控制、熱控制、吸附等的各種性能的賦予。

[0003]乳化聚合法在聚合物分散液的工業製造程序中是極為有效的方法，然而必須成分的乳化劑(界面活性劑)係以游離狀態存在於系統中，因此在攪拌操作或運送、助劑添加、塗佈等的各步驟中會引起氣泡問題，而會有導致生產效率降低的情形。另外，在這些步驟所產生的氣泡殘存至聚合物分散液的處理步驟的情況，會對塗膜的強度特

性、保護性、美觀性、機能特性等造成不良影響，而會導致商品價值降低的情形。另外，界面活性劑流出系統外造成廢水負荷也會成為問題。

[0004]上述聚合物分散液在製造程序或各種利用中的製造步驟中的氣泡問題、塗膜的耐水性，以及界面活性劑流出系統外造成廢水負荷等，是在乳化聚合法，亦即在聚合物分散液的製造程序之中使用界面活性劑(乳化劑)所伴隨本質上的共通課題，其解決方法可說是極為重要。對於上述氣泡問題，以往是使用消泡劑或藉由生產設備的設計來解決，而近年來有文獻提出利用反應性乳化劑，而以乳化聚合用乳化劑的方式實用化(專利文獻1、2等)。

[0005]在使用具有自由基聚合性基的反應性乳化劑並藉由乳化聚合法調製聚合物分散液的情況，反應性乳化劑被認為在聚合起始至初期階段與一般的界面活性劑同樣地，有助於微胞形成、單體的可溶化、以及乳化，在聚合中期至後期，反應性乳化劑本身與系統中的單體進行共聚合，有助於聚合物粒子的分散安定化。亦即，反應性乳化劑在乳化聚合步驟中具有作為乳化劑的機能，同時其本身會與系統中的單體發生共聚合，藉由化學鍵而固定在聚合物骨架，因此與使用不具有反應性基以往類型的乳化劑的情況相比，大幅減低了在聚合物分散液中以游離狀態存在的乳化劑(界面活性劑)量，有助於解決上述氣泡問題、提升塗膜的耐水性、減低廢水負荷。

[0006]所以，藉由使用反應性乳化劑，可大幅改善以往

類型的乳化劑所產生的各項問題，然而系統中的反應性乳化劑的反應率(與單體的共聚合率)會依照反應性乳化劑種類或單體種類、或聚合條件等而變低，系統中殘存許多游離狀態的乳化劑，因此會有無法解決這些問題的情形。

[0007]具體而言，依照所使用的單體與反應性乳化劑的組合，會導致單體的轉化率降低、或分子量分布的變化(多分散度的增加)、寡聚物量增加等，在實際的製造步驟之中，會有引起氣泡問題或聚合物塗膜的各項物性降低的情形，即使使用了反應性乳化劑，實際情況中的各項問題未必能完全解決。特別是在欲使用不具有壬酚骨架的反應性乳化劑使苯乙烯單體共聚合的情況中，此傾向顯著。在乳化聚合步驟中副生成的寡聚物量增加的情況，對於該聚合步驟以及後續步驟所產生的氣泡而言，以往所使用的消泡劑會有難以消泡的情形，其解決方法仍然不明。

[0008]再者，以乳化聚合法調製出的聚合物分散液通常供給至i)形成作為塗料或黏著劑的塗膜、或ii)利用沉澱劑來回收固體聚合物，然而分別有以下的問題。

[0009]首先，在i)的塗膜形成之中，其用途上最重要的要求事項可列舉耐水性提升，而在使用反應性乳化劑的情況中，其本身的反應率(與單體的共聚合率)低時會有對塗膜的耐水性造成不良影響的情形。具體而言，在使塗膜與水接觸或將塗膜置於水中的情況下，會發生塗膜白化(白濁)現象、吸水・膨潤現象、黏著力降低等的情形。

[0010]另外，在ii)的固體聚合物回收之中，是藉由利用

鹽析法或酸析法等進行的沉澱步驟而由分散液或乳膠回收固體聚合物，而此時在游離乳化劑或上述沉澱步驟中無法固體化的寡聚物，會在固體聚合物的水洗時或附帶進行的生產線洗淨時流出至水系廢液，在工廠廢水處理步驟之中，會有其廢水負荷增加的顧慮。另外，該等游離乳化劑或寡聚物的水洗不足而混入所回收的固體聚合物中，會成為聚合物加熱時的色相劣化的原因。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0011][專利文獻1]日本特開昭63-183998號公報

[專利文獻2]日本特開平8-41113號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

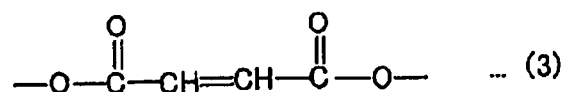
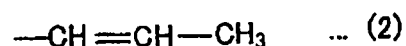
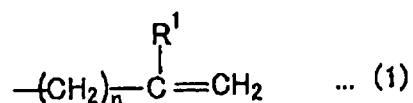
[0012]本發明鑑於上述情況而完成，目的為提供一種使用反應性乳化劑之乳化聚合方法，其係提升反應性乳化劑與單體的共聚合率，藉此解決氣泡問題、進一步改善塗膜的耐水性、可解決固體聚合物回收所關連的廢水負荷減低等的各項課題；一種藉此所得到的沒有氣泡問題的水系聚合物分散液；以及一種耐水性提升的聚合物薄膜。

[0013]較具體而言目的為解決系統中的反應性乳化劑的反應率依照反應性乳化劑種類、單體種類、或聚合條件而變低，會有系統中殘存許多游離狀態的乳化劑的情形或所不希望的副產物的含量增加的情形這樣的問題；提升反

應性乳化劑與單體的共聚合率；解決在其製造程序之中，與生產效率大幅相關的氣泡問題；以及大幅減低由生產線排出的廢液所造成的廢水負荷，進一步抑制在使聚合物塗膜與水接觸的情況下或在將塗膜置於水中的情況下所發生的塗膜白化(白濁)現象、吸水·膨潤現象、黏著力降低等。用於解決課題之手段

[0014]本發明之乳化聚合方法係一種在水媒體中並且在聚合起始劑的存在下使用反應性乳化劑進行單體的乳化聚合之乳化聚合方法，且為了解決上述課題而使用下述成分來進行乳化聚合：1種或2種以上之聚合性不飽和單體X，其係在分子內具有至少1個碳-碳雙鍵； 1種或2種以上之反應性乳化劑Y，其係在分子內具有至少1個下述化學式(1)～(3)中任一者所示之聚合性基；及，1種或2種以上之多官能性單體Z1或者1種或2種以上之親水性單體Z2，該多官能性單體Z1係在分子內具有2個以上聚合性不飽和基且平均每個官能基的分子量未滿150，該親水性單體Z2係在分子內具有1個聚合性不飽和基且在分子內具有選自羥乙基、2-羥基乙氧基乙基、羥丙基、2-羥基丙氧基丙基、聚氧伸乙基、聚氧伸丙基、甘油基、聚甘油基及該等的碳數1～4之烷氧基化衍生物的親水性基，平均分子量未滿250來；並且，多官能性單體Z1或親水性單體Z2的總使用量相對於反應性乳化劑Y之總使用量的比例以質量比計係在 $Z1/Y = 1/3 \sim 1/30$ 或 $Z2/Y = 1/1 \sim 1/30$ 的範圍內。

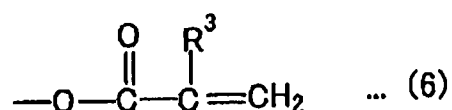
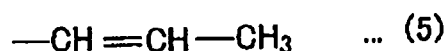
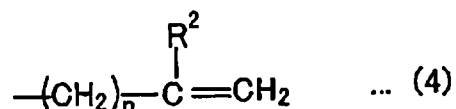
[化1]



[0015]但是，式(1)中 R^1 表示氫或甲基， n 表示1~5之整數。

[0016]在上述乳化聚合方法之中，上述多官能性單體Z1或親水性單體Z2宜在分子內具有至少1個下述化學式(4)~(6)中任一者所示之基團來作為聚合性不飽和基。

[化2]



[0017]但是，式(4)中的 R^2 及式(6)中的 R^3 分別表示氫原子或甲基，式(4)中的 n 表示1~5之整數。

[0018]上述多官能性單體Z1可適合使用選自於由乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三

丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、三烯丙基氰尿酸酯、三甲基烯丙基氰尿酸酯、三烯丙基異氰尿酸酯、三甲基烯丙基異氰尿酸酯及八烯丙基蔗糖所構成之群組中的1種或2種以上。

[0019]另外，上述親水性單體Z2可適合使用選自於由丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥乙酯、丙烯酸2-(2-羥基乙氧基)乙酯、甲基丙烯酸2-(2-羥基乙氧基)乙酯、丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、丙烯酸2-(2-羥基丙氧基)丙酯、甲基丙烯酸2-(2-羥基丙氧基)丙酯、羥乙基烯丙基醚、羥丙基烯丙基醚、2-(2-羥基乙氧基)乙基烯丙基醚、2-(2-羥基丙氧基)丙基烯丙基醚及該等的甲氧基化衍生物所構成群組中的1種或2種以上。

[0020]在上述聚合性不飽和單體X至少使用苯乙烯的情況，可特別明顯得到本發明的效果。

[0021]本發明之聚合物分散液係藉由上述本發明之乳化聚合方法所得。

[0022]另外，本發明之聚合物薄膜係使藉由上述乳化聚合方法所得到的聚合物分散液乾燥而成。

發明效果

[0023]依據本發明，在使用具有特定構造的反應性乳化劑的乳化聚合步驟之中，單體種類及/或聚合條件的不良狀況對於反應性乳化劑與單體的共聚合性造成不良影響的情形的問題得以解決，並且在系統中殘存許多游離狀態的乳

化劑的情況，或不希望得到的副產物的含量增加的情況所產生的問題得以解決。較具體而言可得到以下的效果。

[0024](1)提升反應性乳化劑與各種單體的共聚合性。特別是在欲使用不具有壬酚骨架的反應性乳化劑使苯乙烯單體共聚合的情況，苯乙烯的共聚合性得以大幅改善。

[0025](2)不失去所希望的特性，並且可抑制在使聚合物塗膜與水接觸、或在將塗膜置於水中的情況下所發生的塗膜白化(白濁)現象、吸水・膨潤現象、黏著力降低等的發生，大幅提升塗膜的耐水性。

[0026](3)可解決在乳化聚合程序中對於商業生產上的生產效率大幅影響的氣泡問題。另外，藉由上述本發明之乳化聚合方法所得到的本發明之水系聚合物分散液，可解決如上述般的氣泡問題。另外，由該水系聚合物分散液所得到的本發明之聚合物薄膜如上述般，可大幅提升耐水性。

【圖示簡要說明】

(無)

【實施方式】

用以實施發明之形態

[0027]關於使用本發明之反應性乳化劑的乳化聚合步驟及藉其所得到的水系聚合物分散液並且聚合物塗膜，於以下針對其實施方式作說明。此外，在本說明書之中，將乳化聚合法所得到的聚合物水分散體總稱為「聚合物分散液」，這包含了同義語如一般稱為聚合物乳劑、聚合物乳膠。另外，「聚合物薄膜」這樣的用語是指形成於基材表面

的狀態的塗膜以及將其由基材剝離的膜這兩者。

[0028](1)聚合性不飽和單體X

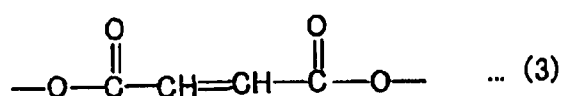
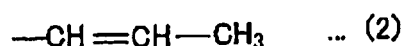
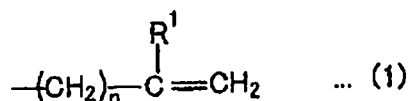
本發明所使用的聚合性不飽和單體X並不受特別限定，可列舉例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十一烷酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十三烷酯、丙烯酸硬脂酯等的丙烯酸酯類。另外還可列舉例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸庚酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸十一烷酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十三烷酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯等的甲基丙烯酸酯類，以及丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、丙烯酸、甲基丙烯酸等。另外還可列舉苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、二甲基苯乙烯、第三丁基苯乙烯、二乙烯基苯、苯乙烯磺酸鈉等的芳香族單體、醋酸乙烯酯、VeoVa(註冊商標)9(新壬酸乙烯酯、MOMENTIVE公司)、VeoVa(註冊商標)10(新癸酸乙烯酯、MOMENTIVE公司)等的乙烯酯系單體、氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、2-氯丙烯、2-氟丙烯、六氟丙烯等的鹵化烯烴單體、丁二烯、

異戊二烯、氯丁二烯等的共軛系二烯烴系單體等，以及乙烯、馬來酸酐、馬來酸甲酯、乙烯基磺酸鈉等。這些單體可僅使用1種，或可使用2種以上。在上述之中，亦適合利用丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、苯乙烯、共軛二烯烴系單體等，特別是在其中1種共聚合單體採用苯乙烯的情況下，本發明的效果會顯著地表現出來。

[0029](2)反應性乳化劑Y

本發明所使用的反應性乳化劑Y如上述般在分子內具有至少1個下述化學式(1)～(3)所表示的聚合性基，式(1)中， R^1 表示氫或甲基， n 表示1～5之整數，宜為1～3。

[化3]



[0030]化學式(1)所表示的聚合性基為烯丙基(2-丙烯基)、甲基烯丙基(2-甲基-2-丙烯基)、異丙烯基、3-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基等，另外，芳香族基亦可經上述聚合性基取代，例如烯丙基苯基或甲基烯丙基苯基、異烯丙基苯基、烯丙基烷基酚基、甲基烯丙基烷基酚、異丙烯基烷基酚等亦為可適合使用的聚合性基的一例。化學式(2)所表示的聚合性基為1-丙烯基，另外，芳香族基亦可經1-丙烯基取代，

例如1-丙烯基苯基或1-丙烯基烷基苯基等亦為可適合使用的聚合性基的一例。化學式(3)所表示的聚合性基係來自馬來酸或富馬酸。此外，上述反應性乳化劑Y之親水基可為非離子性、陰離子性、或陽離子性。另外還可將該等以任意的摻合比混合來使用。例如可列舉陰離子性的反應性乳化劑與非離子性的反應性乳化劑的併用、陽離子性的反應性乳化劑與非離子性的反應性乳化劑的併用。非離子性的親水基適合為聚氧伸烷基鏈，而較佳為聚氧伸乙基鏈。另外，多元醇亦可適合使用親水基。陰離子性的親水基可列舉磺酸鹽、羧酸鹽、硫酸酯鹽、磷酸酯鹽、磺酸基琥珀酸鹽等。陽離子性的親水基適合為第四級銨鹽、胺鹽。

[0031]關於本發明可適用的反應性乳化劑，具體地例示如下，而反應性乳化劑只要滿足上述條件即可，並不限於以下的例示。

[0032]日本特公昭49-46291號公報所記載的磺酸基琥珀酸二酯鹽，其係來自高級醇與烯丙基縮水甘油醚或甲基烯丙基縮水甘油醚；

日本特昭58-203960號公報所記載的磺酸基琥珀酸二酯鹽，其係來自高級醇或高級醇環氧烷加成物與烯丙基縮水甘油醚或甲基烯丙基縮水甘油醚；

日本特昭62-104802號公報所記載的反應性乳化劑，其係在碳數8～24之醇或烷基酚與烯丙基縮水甘油醚或甲基烯丙基縮水甘油醚的反應物導入氧伸烷基鏈的非離子性反應性乳化劑並且導入氧伸烷基鏈後，導入陰離子性基；

日本特2002-301353號公報所記載的反應性乳化劑，其係在分支型高級醇與烯丙基縮水甘油醚或甲基烯丙基縮水甘油醚的反應物導入氧伸烷基鏈的非離子性反應性乳化劑，並且導入氧伸烷基鏈後，導入陰離子性基；

日本特表2005-536621號公報所記載的反應性乳化劑，其係在烯丙醇加成環氧烷、烷基縮水甘油醚或苯基縮水甘油醚所得到的非離子性的反應性乳化劑，並且加上導入陰離子性基；

日本特開2002-80506號公報、日本特開2002-97212號公報所記載的反應性乳化劑，其係在3-甲基-3-丁烯-1-醇加成 α -烯烴環氧化物或烷基縮水甘油醚，接下來加成環氧乙烷，所得到的非離子性的反應性乳化劑，進一步在氧伸乙基鏈末端導入硫酸酯鹽；

日本特開昭63-319035號公報所記載的非離子性反應性乳化劑，其係在碳數10~32之 α -烯烴環氧化物與烯丙醇或甲基烯丙基醇的反應物導入氧伸烷基鏈；

日本特平1-99638號公報所記載的反應性乳化劑，其係在碳數10~32之 α -烯烴環氧化物與烯丙醇或甲基烯丙基醇的反應物導入氧伸烷基鏈後，在該氧伸烷基鏈末端導入硫酸酯鹽；

日本特2002-275115號公報所記載的反應性乳化劑，其係在分支烯烴氧化物或內部烯烴氧化物與烯丙醇或甲基烯丙基醇的反應物導入氧伸烷基鏈的非離子性反應性乳化劑，並且在該氧伸烷基鏈末端導入硫酸酯鹽；

日本特平7-18009號公報所記載的反應性乳化劑，其係在碳數8～32之 α -烯烴環氧化物與烯丙醇或甲基烯丙基醇的反應物導入氧伸烷基鏈後，在其末端導入羧酸鹽基；

日本特平4-50204號公報所記載的反應性乳化劑，在丙烯基壬酚加成環氧烷所得到的非離子性；

日本特平4-53802號公報所記載的反應性乳化劑，其係在丙烯基壬酚加成環氧烷後，使該氧伸烷基鏈末端硫酸酯化所得到的；

日本特平6-248005號公報所記載的反應性乳化劑，其係在丙烯基壬酚加成環氧烷後，導入羧酸鹽所得到的；

日本特開平4-55401號公報所記載的反應性乳化劑，其係在丙烯基壬酚加成環氧烷後進行磷酸酯化所得到的；

日本特2011-6684號公報所記載的反應性乳化劑，其係使馬來酸酐與1,2-二羥基烷烴或1,2-二羥基烷烴與環氧烷之反應物進行反應後，以鹼中和所得到的；

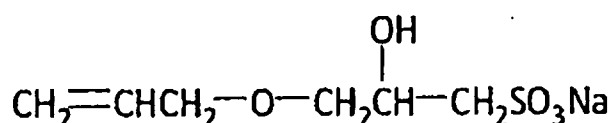
日本特2011-16996號公報所記載的反應性乳化劑，其係使馬來酸酐與高級醇的環氧烷加成物反應後，進一步加成環氧烷，然後導入硫酸酯鹽或磷酸酯鹽所得到的反應性乳化劑，另外，使馬來酸酐與1,2-二羥基烷烴或1,2-二羥基烷烴與環氧烷的反應物進行反應後，進一步加成環氧烷，然後導入硫酸酯鹽或磷酸酯鹽所得到的；

日本特昭58-45236號公報所記載的反應性乳化劑，其係使馬來酸酐與高級醇反應後，接下來進行碘化所得到的。

[0033]其他還有以下的烯丙醇衍生物亦為可在本發明

使用反應性乳化劑的一例。例如有在烯丙醇加成環氧烷所得到的非離子性的反應性乳化劑，進一步使其末端硫酸酯化、磺化、醚羧酸化、磷酸酯化，或在末端導入四級銨鹼所得到的離子性的反應性乳化劑等。另外，使由表氯醇與亞硫酸氫鈉的反應所得到的3-氯-2-羥基-1-丙磺酸鈉在氫氧化鈉的存在下與烯丙醇進行反應所得到的下述構造式所表示的3-烯丙氧基-2-羥基-1-丙磺酸鈉，亦為可在本發明使用的反應性乳化劑。

[化4]



[0034]本發明之乳化聚合方法中的反應性乳化劑的使用量通常以相對於全單體重量而言的0.1～20重量%為佳，較佳為0.2～10重量%。

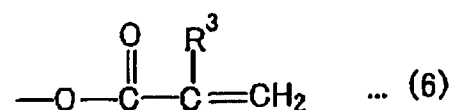
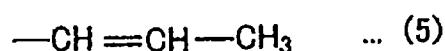
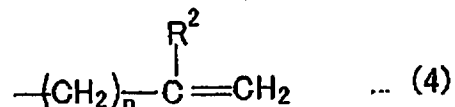
[0035](3)多官能性單體Z1

本發明所使用的在分子內具有2個以上聚合性不飽和基的多官能性單體Z1係以每個官能基的分子量未滿150的多官能性單體為佳。每個官能基的分子量為150以上的情況，聚合物塗膜在耐水性方面會缺乏效果，具體而言，反應性乳化劑在提升共聚合率方面會缺乏效果，此外在塗膜白化(白濁)現象的抑制、或吸水・膨潤現象的抑制方面也會缺乏效果，在為了補足其效果而大量添加此多官能單體的情況下，與未添加此多官能單體的情況相比，會發生塗膜

的力學特性降低、黏著力降低、或無法製作良好的塗膜等的不良狀況。此外還會發生乳化聚合時凝集物量增加，聚合物分散液之固體成分降低、產率降低、過濾用的濾膜阻塞造成步驟遲延等的不良狀況。另外，在將固體聚合物取出的情況或生產線的洗淨時，所排出的廢液的廢水負荷減低效果並未表現出來，不僅如此，還會發生使排水負荷惡化等的問題。

[0036]多官能性單體Z1係以在分子內具有至少1個化學式(4)～(6)所表示的基團作為聚合性不飽和基為佳。此外，式(4)中的 R^2 、式(6)中的 R^3 分別表示氫或甲基。 n 表示1～5之整數，宜為1～3。

[化5]



[0037]化學式(4)所表示的聚合性不飽和基為烯丙基(2-丙烯基)或甲基烯丙基(2-甲基-2-丙烯基)，具體而言，可列舉三烯丙基異氰尿酸酯、三甲基烯丙基異氰尿酸酯、三烯丙基氰尿酸酯、三甲基烯丙基氰尿酸酯、二烯丙基胺、三烯丙基胺、己二酸二烯丙酯、碳酸二烯丙酯、二烯丙基二甲基氯化銨、富馬酸二烯丙酯、間苯二甲酸二烯丙酯、丙

二酸二烯丙酯、草酸二烯丙酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、二烯丙基丙基異氰尿酸酯、癸二酸二烯丙酯、琥珀酸二烯丙酯、對苯二甲酸二烯丙酯、酒石酸二烯丙酯、二烯丙基苯、二甲基烯丙基苯、2,6-二烯丙基酚、2,6-二烯丙基酚衍生物、2,6-二甲基烯丙基酚、2,6-甲基烯丙基酚衍生物等。

[0038]化學式(5)所表示的聚合性不飽和基為1-丙烯基，具體而言有二-1-丙烯基苯、二-1-丙烯基酚、二-1-丙烯基酚衍生物等。

[0039]化學式(6)所表示的聚合性不飽和基為丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基，二官能單體具體而言，可列舉乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、其他伸烷二醇二丙烯酸酯、伸烷二醇二甲基丙烯酸酯，以及新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯等。其他還可利用由烴所產生的二醇、或其環氧烷衍生物的二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸酯等。另外，三官能單體具體而言可列舉三羥甲基丙烷三丙烯酸

酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、參(丙烯醯氧基乙基)異氰尿酸酯等。其他四官能以上的單體可列舉季戊四醇丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇聚丙烯酸酯、二季戊四醇聚甲基丙烯酸酯、八烯丙基蔗糖等。

[0040]此外，在本發明中，以選自上述二官能、三官能、或其以上的多官能單體之中的1種來使用為佳，而只要在不曾對於本發明所欲解決的課題造成不良影響的範圍，即可組合兩種以上來使用。

[0041]為了使本發明的效果特別顯著地表現，多官能性單體Z1適合使用三烯丙基氰尿酸酯、三甲基烯丙基氰尿酸酯、三烯丙基異氰尿酸酯、三烯丙基氰尿酸酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、間苯二甲酸二烯丙酯、富馬酸二烯丙酯、蘋果酸二烯丙酯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、八烯丙基蔗糖等。

[0042]此外，多官能性單體中具有氧伸烷基鏈骨架的情況，在反應性乳化劑在共聚合率提升方面會缺乏效果，塗膜的耐水性惡化，具體而言會有促進塗膜白化(白濁)現象或吸水・膨潤現象的傾向，並且從聚合物分散液的起泡、塗膜的力學特性降低或黏著力降低的觀點看來，此情況為不希望發生。

[0043]本發明的效果會依存於反應性乳化劑Y的化學

式(1)~(3)所表示的聚合性不飽和基與多官能性單體Z1中所合適的化學式(4)~(6)所表示的聚合性不飽和基的交互作用、以及其合計添加量，因此本發明中的多官能性單體Z1的添加量是以反應性乳化劑Y的添加量為基準來決定。亦即，以設定為多官能性單體的總使用量相對於反應性乳化劑的總使用量而言的比例($Z1/Y$)以重量比而計在 $Z1/Y = 1/3 \sim 1/30$ 的範圍內， $Z1/Y$ 的比率在 $1/5 \sim 1/20$ (重量比)的範圍為較佳。在多官能性單體Z1的添加量高於上述範圍、 $Z1/Y$ 比成為 $Z1/Y > 1/3$ 的情況，會發生乳化聚合時凝集物量增加，聚合物分散液的固體成分降低、產率降低、過濾用的濾膜阻塞造成步驟遲延等的不良狀況的情形，與未添加此多官能單體的情況相比，會發生塗膜的力學特性大幅降低、黏著力大幅降低、或無法製作良好的塗膜等的不良狀況。另一方面，在多官能性單體Z1的添加量小於上述範圍， $Z1/Y$ 成為 $Z1/Y < 1/30$ 的情況，反應性乳化劑的共聚合率提升效果降低，聚合物塗膜在耐水性方面會缺乏效果，塗膜白化(白濁)現象的抑制、或吸水・膨潤現象的抑制變得不足。另外在抑制聚合物分散液的起泡方面也會缺乏效果。

[0044](4)親水性單體Z2

本發明所使用的在分子內具有1個聚合性不飽和基的親水性單體Z2，可列舉在分子內具有1個聚合性不飽和基且在分子內具有作為親水性基的羥乙基、2-羥基乙氧基乙基、羥丙基、2-羥基丙氧基丙基、聚氧伸乙基、聚氧伸丙基、甘油基、聚甘油基、或該等的碳數1~4之烷氧基化衍

生物，平均分子量未滿250的親水性單體，可由該等選擇1種或2種以上來使用。此時親水性單體Z2的平均分子量係以未滿250為佳，平均分子量為250以上的情況，在聚合物塗膜的耐水性方面會缺乏效果，具體而言在反應性乳化劑在提升共聚合率方面會缺乏效果，並且從抑制塗膜白化(白濁)現象、或抑制吸水・膨潤現象的觀點看來，此情況不希望發生。另外還會發生乳化聚合時凝集物量增加，聚合物分散液之固體成分降低、產率降低、過濾用的濾膜阻塞造成步驟遲延等的不良狀況。另外，在將固體聚合物取出的情況或生產線的洗淨時，所排出的廢液的廢水負荷減低效果並未表現出來，不僅如此，還會發生使排水負荷惡化等的問題。另外，親水性單體Z2係以在分子內具有1個上述化學式(4)~(6)所表示的基團作為聚合性不飽和基為佳。式(4)中的 R^2 、式(6)中的 R^3 與上述同樣地分別表示氫或甲基，n表示1~5之整數，宜為1~3。

[0045]為了使本發明的效果特別顯著地表現，親水性單體Z2適合使用丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥乙酯、丙烯酸2-(2-羥基乙氧基)乙酯、甲基丙烯酸2-(2-羥基乙氧基)乙酯、丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、聚氧乙烯丙烯酸酯、聚氧乙烯甲基丙烯酸酯，或該等的甲氧基衍生物等。

[0046]本發明的效果會依存於反應性乳化劑Y的化學式(1)~(3)所表示的聚合性不飽和基與親水性單體Z2中所合適的化學式(4)~(6)所表示的聚合性不飽和基的交互作用，以及其合計添加量，因此本發明中的親水性單體Z2的

添加量也是以反應性乳化劑(Y)的添加量為基準來決定。亦即，親水性單體Z2的添加量，宜為親水性單體的總使用量相對於反應性乳化劑的總使用量而言的比例($Z2/Y$)以重量比而計在 $Z2/Y = 1/1 \sim 1/30$ 的範圍內，且 $Z2/Y$ 的比率在 $1/2 \sim 1/20$ (重量比)的範圍。在親水性單體Z2的添加量高於上述範圍、 $Z2/Y$ 比成為 $Z2/Y > 1/1$ 的情況下，會發生乳化聚合時凝集物量增加，聚合物分散液的固體成分降低、產率降低、過濾用的濾膜阻塞造成的步驟遲延等的不良狀況，與無添加此親水性單體的情況相比，會發生塗膜的力學特性大幅降低、黏著力大幅降低、或無法製作良好的塗膜等這些不良狀況。另一方面，在親水性單體Z2的添加量小於上述範圍， $Z2/Y$ 成為 $Z2/Y < 1/30$ 的情況，反應性乳化劑的共聚合率提升效果降低，在聚合物塗膜的耐水性方面會缺乏效果，塗膜白化(白濁)現象的抑制或吸水・膨潤現象的抑制變得不足。另外，在抑制聚合物分散液的起泡方面也會缺乏效果。

[0047](5)其他添加成分

在本發明之乳化聚合之中，為了謀求提升乳化聚合時的聚合安定性，或提升後續步驟中的顏料、填料類的混和性、提升與基材之間的濕潤性等，在不曾對於本發明所欲解決的課題造成不良影響的範圍，亦可使用1種或併用2種以上不具有自由基聚合性的聚合性基的一般界面活性劑。所併用的界面活性劑不受特別限定，而例如非離子性界面活性劑可列舉聚氧伸烷基烷基苯醚、聚氧伸烷基烷基醚、聚

氧伸烷基苯乙烯化苯醚、聚氧伸烷基苄基化苯醚、聚氧伸
 烷基異丙苯基苯醚、脂肪酸聚乙二醇醚、聚氧伸烷基去水
 山梨醇脂肪酸酯、去水山梨醇脂肪酸酯等，陰離子性界面
 活性劑除了適合使用脂肪酸皂、松脂酸皂、烷基磺酸鹽、
 烷基芳香基磺酸鹽、烷基硫酸酯鹽、烷基磺酸基琥珀酸鹽
 以外，還適合使用具有上述聚氧伸烷基鏈的非離子界面活
 性劑的硫酸酯鹽、磷酸酯鹽、醚羧酸鹽、磺酸基琥珀酸鹽
 等。另外，陽離子性界面活性劑可列舉硬脂醯三甲基銨鹽、
 鯨蠟基三甲基銨鹽、月桂基三甲基銨鹽、二烷基二甲基銨
 鹽、烷基二甲基苄基銨鹽、烷基二甲基羥乙基銨鹽等。另
 外，為了提升乳化聚合時的聚合安定性，可併用周知的保
 護膠體劑。所能夠併用的保護膠體劑的一例，可列舉完全
 皂化聚乙烯醇(PVA)、部分皂化PVA、羥乙基纖維素、羧甲
 基纖維素、甲基纖維素、聚丙烯酸、聚乙基吡咯烷酮等。
 另外，在本發明之乳化聚合之中，聚合起始劑的種類及其
 添加量並不受特別限定，而過硫酸銨、過硫酸鉀等的過硫
 酸鹽希望使用過氧化氫、過氧化苯甲醯基等的過氧化物。
 另外還可因應必要將作為可在低溫度使聚合反應起始的氧
 化還原系聚合起始劑如過硫酸鹽與鹼金屬之亞硫酸鹽、重
 亞硫酸鹽等的還原劑組合來使用。另外，在不曾對於本發
 明所欲解決的課題造成不良影響的範圍，可因應必要適當
 地使用在乳化聚合步驟中所使用的分子量調整劑。分子量
 調整劑可使用正十二烷基硫醇、辛基硫醇、第三丁基硫醇、
 硫乙醇酸、硫代蘋果酸、硫代水楊酸等的硫醇類、二異丙

基黃原素二硫化物、二乙基黃原素二硫化物、二乙基秋蘭姆二硫化物等的硫化物類、碘仿等的鹵化烴、二苯乙烯、對氯二苯乙烯、對氰基二苯乙烯、 α -甲基苯乙烯二聚物等。

[0048](6)聚合方法

本發明所能夠適用之乳化聚合方法只要是將本發明所使用的上述各成分摻合至水媒體中使其乳化聚合之方法，則不受特別限定，可由以單體的投入方法為基準所分類的一次聚合法、單體滴入法、乳劑滴入法、種子聚合法、多階段聚合法、幕級加料聚合法等適當地選擇。

[0049](7)聚合物分散液的用途等

藉由上述本發明之乳化聚合方法所得到的聚合物分散液，可依照常法使用於形成塗膜以作為塗料或黏著劑，或作為沉澱劑來回收固體聚合物。亦即，藉由使所得到的聚合物分散液在常溫下乾燥，或可因應必要藉由加熱使其乾燥，而得到聚合物薄膜。另外還可藉由添加以往所使用作為沉澱劑的酸或鹽並且攪拌，使聚合物凝集，進行過濾等而進行固體聚合物的回收。

實施例

[0050]以下藉由實施例對本發明作進一步具體說明，而本發明並不受以下的實施例所限定。此外，只要沒有特別指定，所謂的「份」或「%」分別定為「重量份」或「重量%」。

[0051]1.反應性乳化劑

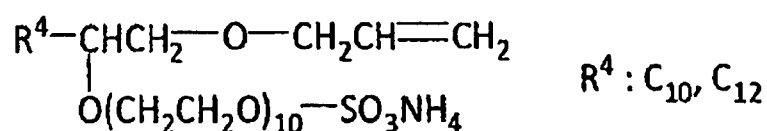
本發明所能夠使用的反應性乳化劑只要滿足本發明所

限定的條件，則市售品或試作品皆可，為了例示本發明的效果，在實施例中將以下所揭示的反應性乳化劑供作測試。此外，關於無法以市售品的方式取得的反應性乳化劑，則是採用以下條件合成出來以供作測試。

[0052]反應性乳化劑[1]

將下述構造式的反應性乳化劑(第一工業製藥股份有限公司製的Aqualon KH-10)供作測試。

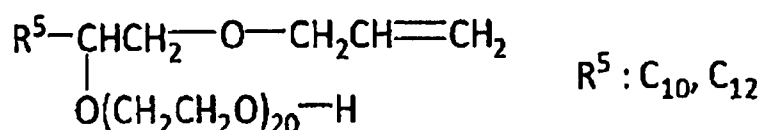
[化6]



[0053]反應性乳化劑[2]

以氫氧化鉀作為觸媒，使上述反應性乳化劑[1]之前驅物(環氧乙烷加成反應前)的碳數12及14之 α -烯烴環氧化物與烯丙醇的反應物與相當於20莫耳的環氧乙烷進行反應，而得到下述構造式所表示的非離子性的反應性乳化劑[2]。

[化7]

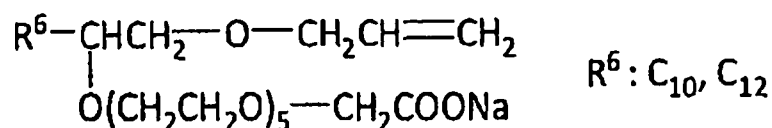


[0054]反應性乳化劑[3]

以氫氧化鉀作為觸媒，使上述反應性乳化劑[1]之前驅物(環氧乙烷加成反應前)的碳數12及14之 α -烯烴環氧化物

與烯丙醇的反應物與相當於5莫耳的環氧乙烷進行反應後，依照周知的方法(日本特開平7-18009號公報所記載)得到下述構造式所表示的反應性乳化劑[3]。

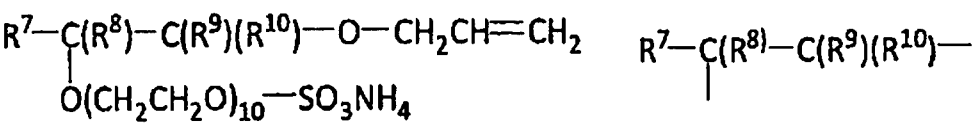
[化8]



[0055]反應性乳化劑[4]

在具備攪拌機、溫度計、氮氣導入管、環氧乙烷導入管而具有加熱・冷卻機能的3L不銹鋼製加壓反應裝置中裝入異十五烯氧化物678g(3莫耳)、烯丙醇174g(3莫耳)及作為觸媒的氫氧化鈉30g，以氮氣置換反應裝置內的環境氣體後，使其在90℃下反應5小時，接下來在130℃、0.25MPa下按照順序導入環氧乙烷1320g(30莫耳)，同時使其反應後，在維持溫度的狀態下持續攪拌1小時以進行熟成。熟成結束後使其冷卻至40℃，裝入可與觸媒中和的量的醋酸並攪拌30分鐘後，使用過濾助劑將沉澱物過濾，而得到烯丙醇的異十五烯氧化物1莫耳・環氧乙烷10莫耳加成物。接下來，將所得到的烯丙醇的異十五烯氧化物1莫耳・環氧乙烷10莫耳加成物1448g裝入具備攪拌機、溫度計、氮氣導入管而具有加熱・冷卻機能的3L玻璃製反應裝置中，並裝入磺胺酸196g，使其在120℃並且在劇烈攪拌條件下反應3小時進行硫酸化，而得到下述構造式所表示的反應性乳化劑[4]。

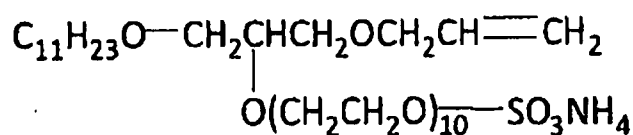
[化9]



[0056] 反應性乳化劑[5]

在具備攪拌機、溫度計、氮氣導入管、環氧乙烷導入管而具有加熱・冷卻機能的3L不銹鋼製加壓反應裝置中裝入異十一烷醇517g(3莫耳)及作為觸媒的氫氧化鈉10g，將反應裝置內的環境氣體以氮氣置換後，在90℃下裝入烯丙基縮水甘油醚342g(3莫耳)，然後，在90℃下熟成5小時，接下來在130℃，0.25MPa按照順序導入環氧乙烷1320g(30莫耳)，同時使其反應後，在維持溫度的狀態下持續攪拌1小時以進行熟成。熟成結束後使其冷卻至40℃，裝入可與觸媒中和的量的醋酸並攪拌30分鐘後，使用過濾助劑將沉澱物過濾，而得到異十一烷醇的烯丙基縮水甘油醚1莫耳・環氧乙烷10莫耳加成物。接下來，製得所得異十一烷醇之烯丙基縮水甘油醚1莫耳・環氧乙烷10莫耳加成物。接下來，將所得到的異十一烷醇的烯丙基縮水甘油醚1莫耳・環氧乙烷10莫耳加成物1453g裝入具備攪拌機、溫度計、氮氣導入管而具有加熱・冷卻機能的3L玻璃製反應裝置中，並裝入磺胺酸196g，使其在120℃並且在劇烈攪拌條件下反應3小時進行硫酸化，而得到下述構造式所表示的反應性乳化劑[5]。

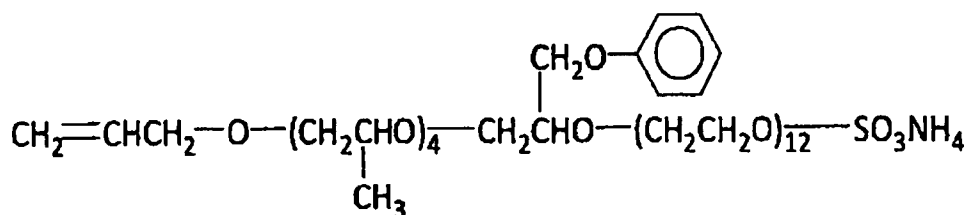
[化10]



[0057]反應性乳化劑[6]

在具備攪拌機、溫度計、氮氣導入管、環氧烷類導入管而具有加熱、冷卻機能的3L不銹鋼製加壓反應裝置中裝入烯丙醇228g(2莫耳)及作為觸媒的甲氧基鉀14g，在減壓條件下除去甲醇。然後加熱至130℃，同時按照順序導入環氧丙烷464g(8莫耳)，同時使其反應後，在維持溫度的狀態下持續攪拌1小時以進行熟成。接下來，冷卻至40℃後，裝入苯基縮水甘油醚330g(2.2莫耳)，再度昇溫至90℃後，攪拌15小時，進一步在0.25MPa按照順序導入環氧乙烷1056g(24莫耳)，同時使其反應後，在維持溫度的狀態下持續攪拌1小時以進行熟成。熟成結束後使其冷卻至40℃，裝入可與觸媒中和的量的醋酸並攪拌30分鐘後，使用過濾助劑將沉澱物過濾，而得到烯丙醇的環氧丙烷4莫耳·苯基縮水甘油醚1莫耳·環氧乙烷12莫耳加成物。接下來，將所得到的烯丙醇的環氧丙烷4莫耳·苯基縮水甘油醚1莫耳·環氧乙烷12莫耳加成物1039g裝入具備攪拌機、溫度計、氮氣導入管而具有加熱·冷卻機能的3L玻璃製反應裝置，並裝入磺胺酸98g，使其在120℃並且在劇烈攪拌條件下反應3小時以進行硫酸化，而得到下述構造式所表示的反應性乳化劑[6]。

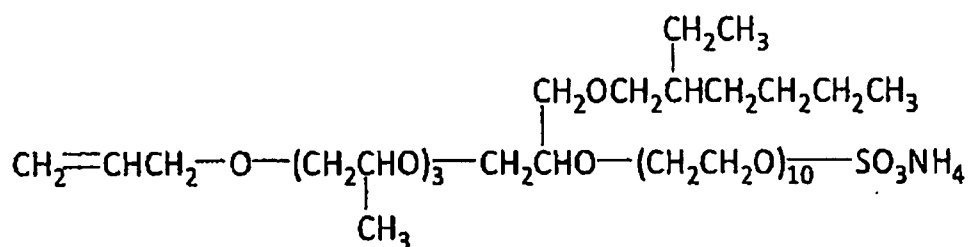
[化11]



[0058]反應性乳化劑[7]

除了在上述反應性乳化劑[6]之製造實施例之中，將環氧丙烷、苯基縮水甘油醚分別變更為丁烯氧化物、2-乙基己基縮水甘油醚以外，以同樣的操作得到烯丙醇的丁烯氧化物3莫耳·2-乙基己基縮水甘油醚1莫耳·環氧乙烷10莫耳加成物之硫酸酯銨鹽，其係由下述構造式所表示的反應性乳化劑[7]。

[化12]

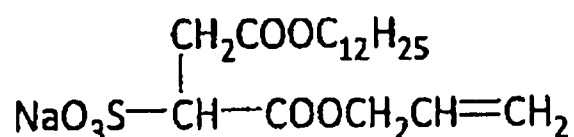


[0059]反應性乳化劑[8]

在具備攪拌機、溫度計、回流冷卻管、氮氣導入管而具有加熱·冷卻機能的3L玻璃製壓反應裝置中裝入馬來酸酐491g(5莫耳)及烯丙醇290g(5莫耳)，徐緩地加熱，在60℃下攪拌2小時，同時使其反應後，裝入月桂醇930g(5莫耳)及對甲苯磺酸15g、氫醌15g，加以攪拌同時將產生的水除去，同時徐緩昇溫至140℃，使其反應5小時，而得到烯丙

基月桂基馬來酸酯。接下來，將所得到的烯丙基月桂基馬來酸酯320g裝入另外準備且同樣的5L玻璃製反應裝置後，攪拌同時裝入1000ml的蒸餾水，進一步加入酸性亞硫酸鈉104g，使其在90℃下反應5小時，接下來在減壓下濃縮，而得到下述構造式所表示的反應性乳化劑[8](烯丙基月桂基磺酸基琥珀酸鈉)的40%水溶液。

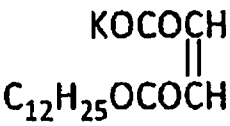
[化13]



[0060]反應性乳化劑[9]

在具備攪拌機、溫度計、回流冷卻管、氮氣導入管而具有加熱・冷卻機能的3L玻璃製加壓反應裝置中裝入馬來酸酐294g(3莫耳)及月桂醇558g(3莫耳)，徐緩地加熱，在80℃下攪拌2小時，同時使其反應。接下來加入庚烷1000ml，在反應粗產物變得均勻時使其冷卻至室溫。然後，在室溫下靜置5小時後，藉由過濾回收析出物，而得到馬來酸單月桂酯740g。接下來，使氫氧化鉀145g懸浮於第三丁醇1500ml，於其中加入馬來酸單月桂酯740g，在室溫下攪拌1小時後，在減壓下除去第三丁醇，而得到下述構造式所表示的反應性乳化劑[9]。

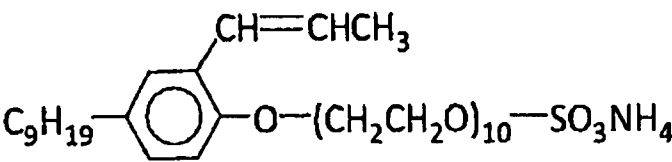
[化14]



[0061]反應性乳化劑[10]

將下述構造式所表示的反應性乳化劑(第一工業製藥股份有限公司製的Aqualon BC-10(HITENOL BC-10))供作測試。

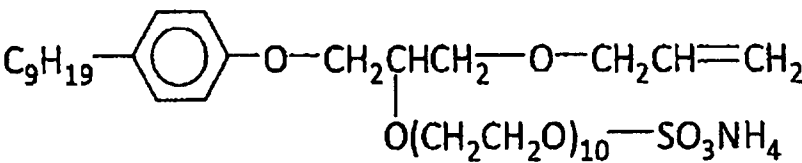
[化15]



[0062]反應性乳化劑[11]

將下述構造式所表示的反應性乳化劑(第一工業製藥股份有限公司製HITENOL A-10)供作測試。

[化16]

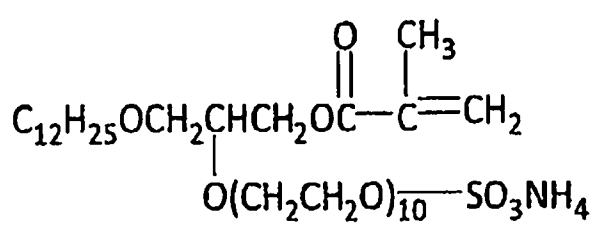


[0063]反應性乳化劑[12]

在具備攪拌機、溫度計、氮氣導入管、環氧乙烷導入管而具有加熱・冷卻機能的3L不銹鋼製加壓反應裝置中裝

入月桂醇558g(3莫耳)及作為觸媒的三氟化硼醚1.8g，將反應裝置內的環境氣體以氮氣置換後，裝入甲基丙烯酸縮水甘油酯426g(3莫耳)，然後在80℃下熟成5小時，接下來在130℃、0.25MPa下按照順序導入環氧乙烷1320g(30莫耳)，同時使其反應後，在維持溫度的狀態下持續攪拌1小時以進行熟成。熟成結束後使其冷卻至40℃，裝入可與觸媒中和的量的醋酸並攪拌30分鐘後，使用過濾助劑將沉澱物過濾，而得到月桂醇的甲基丙烯酸縮水甘油酯1莫耳·環氧乙烷10莫耳加成物。接下來，製得所得異十一烷醇之烯丙基縮水甘油醚1莫耳·環氧乙烷10莫耳加成物。接下來，將所得到的月桂醇的甲基丙烯酸縮水甘油酯1莫耳·環氧乙烷10莫耳加成物1152g裝入具備攪拌機、溫度計、氮氣導入管而具有加熱·冷卻機能的3L玻璃製反應裝置中，並裝入磺胺酸196g，使其在120℃並在劇烈攪拌條件下反應3小時以進行硫酸化，而得到下述構造式所表示的反應性乳化劑[12](日本特開昭63-183998號公報所揭示之化合物)。

[化17]



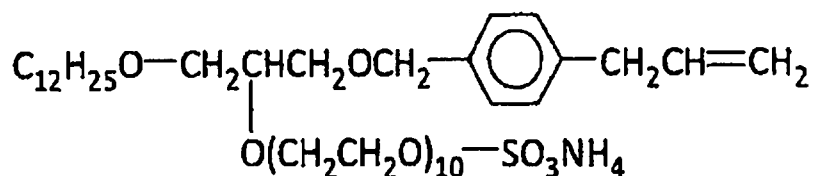
[0064]反應性乳化劑[13]

在上述反應性乳化劑[5]之製造例之中，除了將烯丙基縮水甘油醚變更為乙烯基苄基縮水甘油醚，將異十一烷醇



變更為月桂醇以外，藉由同樣的操作得到月桂醇的乙烯基苄基縮水甘油醚1莫耳・環氧乙烷10莫耳加成物之硫酸酯銨鹽，其係由下述構造式所表示的反應性乳化劑[13](日本特開平8-41113號公報所揭示之化合物)。

[化18]



[0065]2.使用多官能性單體的聚合物分散液的調製及所得到的聚合物分散液與聚合物薄膜的評估

[實驗1：甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯系聚合物分散液的調製](實施例1-1～1-10、比較例1-1～1-9)

將作為單體的甲基丙烯酸甲酯123.75g、丙烯酸丁酯123.75g、丙烯酸2.5g摻合，接下來以均質攪拌機表1所記載的乳化劑及多官能性單體的既定量進一步離子交換水105g加以混合，調製出混合單體乳化懸浮液。

[0066]接下來，在具備攪拌機、回流冷凝器、溫度計、氮氣導入管及滴液漏斗的反應器中裝入離子交換水122g、碳酸氫鈉0.25g，使氮氣流通，同時持續攪拌，於其中裝入上述事先調製好的混合單體乳化懸浮液的一部分36g，昇溫至80℃。然後，在持續攪拌15分鐘後，加入使作為聚合起始劑的過硫酸銨0.5g溶於離子交換水20g而成的溶液，使聚合起始。接下來，從添加聚合起始劑15分鐘後開始花費3小時滴入混合單體乳化懸浮液的剩餘部分324份，使其聚合。

進一步，持續熟成2小時後進行冷卻，以氨水調整成pH8，而得到可供本發明的評估實驗的聚合物分散液。

[0067][實驗2：苯乙烯/丙烯酸丁酯系聚合物分散液的調製](實施例2-1～2-8、比較例2-1～2-11)

除了將上述實驗1中的單體成分由甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯變更為苯乙烯、丙烯酸丁酯，將乳化劑及多官能性單體變更為表2所記載的條件以外，以與實驗1同樣的操作來進行乳化聚合，而得到可供本發明的評估實驗的聚合物分散液。

[0068][實驗3：苯乙烯/丁二烯分散液的調製](實施例3-1～3-9、比較例3-1～3-7)

在作為反應器的具有耐壓性的玻璃瓶中，具體而言在碳酸飲料用的空瓶中裝入離子交換水60g，藉由氮氣除去溶存的氧，使玻璃瓶在冰水浴中冷卻後，加入表3所記載之乳化劑及多官能性單體，進一步加入苯磺酸甲醛縮合物0.12g、碳酸鈉0.12g、十二烷基硫醇0.12g，以橡膠栓將玻璃瓶暫時加蓋，將玻璃瓶內容物輕輕搖動使其均勻後，開蓋並裝入苯乙烯20g、過硫酸鉀0.12g，再度以橡膠栓將玻璃瓶暫時加蓋，在冰水浴中冷卻靜置。接下來，將丁二烯由丁二烯鋼瓶導入甲醇乾冰浴中的附有刻度的取樣管，使用附有活栓的注射器將液化且計量後的丁二烯20g裝入玻璃瓶，立刻蓋上既定金屬製蓋子並且壓蓋，然後準備瓶聚合反應器。接下來，將壓蓋的該玻璃瓶劇烈搖動，使玻璃瓶中的內容液成為乳化懸浮狀態。接下來，將玻璃瓶設置

於水溫調整成50℃的瓶聚合用旋轉式聚合槽內的夾具，以轉速50rpm使其聚合20小時，藉由瓶聚合法，進行乳化聚合。然後，將玻璃瓶投入冰水浴中，冷卻後開蓋，並添加對第三丁基兒茶酚0.12g，在通風室內藉由氮氣起泡使未反應的丁二烯揮散，而得到聚合物分散液。

[0069][實驗4：丙烯腈/丁二烯/苯乙烯樹脂的調製](實施例4-1～4-8、比較例4-1～4-8)

在具備攪拌機、溫度計、氮氣導入管、氣體導入管而具有加熱、冷卻機能的0.75L不銹鋼製加壓反應裝置中裝入離子交換水100g、萘磺酸甲醛縮合物0.5g、碳酸鈉0.5g、十二烷基硫醇0.5g，加入表4所記載之乳化劑(3.0g)，進一步加入過硫酸鉀0.3g後，將反應器內置換為氮氣。接下來，使-5℃的冷卻水流通於反應裝置的套管部而使內容物冷卻，然後將丁二烯100g由丁二烯鋼瓶導入反應器，藉由高速攪拌使內容物成為乳化懸浮狀態。接下來，使反應器內升溫至60℃，使其在攪拌條件下聚合，在固體成分40～43%(丁二烯轉化率80±3%)的範圍內使反應結束。此時，其所需要的時間為約35小時。

[0070]聚合結束後進行冷卻，在減壓下將未反應的丁二烯餾除，而得到聚丁二烯分散液。接下來，在具備攪拌機、回流冷凝器、溫度計、氮氣導入管及滴液漏斗而具有加熱、冷卻機能的反應器中，裝入藉由上述操作調製好的以固體成分40%換算為64g的聚丁二烯分散液、離子交換水36g，接下來將苯乙烯75g、丙烯腈19g、離子交換水100g，以及

表4所記載之反應性乳化劑(1.9g)和多官能性單體另外混合攪拌所得到的混合單體乳化懸浮液13g加以攪拌同時添加至反應器後，進行氮氣置換。接下來，使10℃的冷卻水通過反應器調整內溫後，加入氫過氧化對薄荷烷0.24g、硫酸亞鐵7水合物0.12g、甲醛亞碲鈉0.06g使其先行聚合。接下來，從聚合起始15分鐘後花費3小時，花費3小時滴入殘餘的混合單體乳化懸浮液使其聚合。進一步，持續在聚合溫度熟成2小時後，添加N,N-二乙基羥基胺，使聚合停止，接下來在氮氣通氣、減壓條件下將殘存單體餾除，而得到聚合物分散液。

[0071]接下來，在所得到的聚合物分散液50g中添加1%硫酸使pH成為2以下的結果，聚合物分散液受到破壞，聚合物會立刻析出。持續攪拌同時昇溫至60℃，以氫氧化鈉水溶液將pH調整成中性後，靜置使聚合物浮起，接下來以200網目的濾布將其回收，以溫水洗淨3次後，使聚合物脫水、乾燥。此時，將回收聚合物時的全部的廢水回收並且濃縮，以供總有機碳(TOC)量的測定。

[0072]對於上述實驗1～4的各實施例及比較例之中所得到的聚合物分散液及聚合物薄膜進行以下的評估測試。將其結果揭示於表1～4。

[0073](1)聚合物分散液的評估

依照以下的方法，測定或評估固體成分、聚合安定性、平均粒徑、反應性乳化劑的共聚合率、起泡性、機械安定性、過濾器的過濾性。

[0074]固體成分：秤取聚合物分散液2g置於鋁製杯子，由在105℃下乾燥2小時後的殘渣重量求得固體成分重量，將此固體成分重量以相對於分散液秤取量的重量%來表示。

[0075]聚合安定性：以80網目的金屬網將聚合物分散液中在乳化聚合步驟中所產生的凝集物過濾出來，將過濾殘渣水洗後，在105℃下乾燥2小時，將其重量以相對於分散液的固體成分的重量%來表示。此外，在此測定之中，凝集物量愈小意指乳化聚合步驟中的聚合安定性愈高。

[0076]平均粒徑：採取聚合物分散液的一部分，藉由動態光散射式粒度分布測定裝置(日機裝股份有限公司製，MICROTRAC UPA9340)粒徑測定。

[0077]反應性乳化劑的共聚合率：秤取一定量的聚合物分散液，並加入過量的甲醇。進行此甲醇稀釋溶液的離心分離處理，分成聚合物與上清液。接下來回收此上清液，由減壓蒸餾後所得到的殘渣的¹H-NMR測定來測定乳化劑共聚合率。

[0078]起泡性：量取聚合物分散液100ml與水100ml至1L量筒，調溫成25℃後，通過木下式玻璃球過濾器502G·No.2(40~50μm)，以300ml/分鐘使氮氣通氣1分鐘後，停止氮氣的通氣，讀取此剛通氣完成時的氣泡高度(氣泡量)而定為通氣後氣泡高度(ml)。另外，進一步將氮氣通氣停止5分鐘後的氣泡高度(氣泡量)定為5分鐘後讀取氣泡高度(ml)，藉由下述算式求得消泡性(%)。此外，在此情況中，通氣後

氣泡高度(ml)愈低、另外，消泡性(%)愈低，表示聚合物分散液的起泡性愈低。

[0079]消泡性(%)=5分鐘後的氣泡高度(ml)/通氣後的氣泡高度(ml)×100

[0080]機械安定性：秤取聚合物分散液50g，藉由MARON式測試機以荷重10kg、轉速1000rpm處理5分鐘，將所產生的凝集物以150網目的金屬網過濾，將殘渣水洗後，在105℃下乾燥2小時，將其重量以相對於分散液的固體成分的重量%來表示。此外，在此測定之中，凝集物量愈小，意指高剪切條件下中的聚合物分散液的安定性愈高。

[0081]過濾器的過濾性：將所得到的聚合物分散液80g以200網目的金屬網進行重力過濾，測量此過濾所需要的時間，並且以目視確認金屬網上殘留的凝集物殘渣的狀況，依據以下的基準進行過濾器的過濾性的評估。此外，在此測定之中，過濾時間愈短，金屬網上的殘渣愈少，意指乳化聚合步驟中的聚合安定性愈高、商業生產上產率愈高、過濾用的濾膜阻塞造成的步驟問題發生愈少。

[0082]◎：過濾所需要的時間為15秒鐘以內且金屬網上並未觀察到固體狀物質

○：過濾所需要的時間為15秒鐘以內，然而金屬網上稍微觀察到固體狀殘渣

△：過濾所需要的時間超過15秒鐘、30秒鐘以內，金屬網上觀察到固體狀殘渣

×：過濾所需要的時間超過30秒鐘或觀察到阻塞，金

屬網上觀察到許多固體狀殘渣

[0083](2)聚合物薄膜的評估

依照以下的方法測定或評估耐水白化性、剝離狀態、及吸水率。

[0084]耐水白化性測試：將所得到的聚合物分散液塗佈至市售的玻璃板，使膜厚成為 $120\mu\text{m}(\text{dry})$ ，並使其在 $20^{\circ}\text{C} \times 65\%\text{RH}$ 的環境氣體下乾燥24小時，將其浸漬於 25°C 的離子交換水，將玻璃板置於16點的印刷文字上，在透過聚合物薄膜可觀察到文字時，測定無法觀察到該文字為止的天數。

[0085]剝離狀態評估：在上述耐水白化測試之中，在無法觀察到16點的文字的時間點以目視觀察聚合物薄膜的狀態，依據以下的基準進行評估。

[0086]◎：完全沒有剝離

○：周圍稍微剝離

△：幾乎所有的部分由玻璃剝離

×：完全由玻璃剝離

[0087]吸水率：將所得到的聚合物分散液塗佈於市售的玻璃板，使膜厚成為 $120\mu\text{m}(\text{dry})$ ，使其在 $20^{\circ}\text{C} \times 65\%\text{RH}$ 的環境氣體下乾燥24小時，將聚合物薄膜由玻璃板小心地剝離，將此聚合物薄膜切成 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 的大小，測定聚合物薄膜重量(初期重量)。接下來，將其浸漬於 25°C 的離子交換水，24小時後，由水中取出聚合物薄膜，將表面的水分以乾淨的濾紙輕輕拭去之後，測定聚合物薄膜重量(浸漬後的重量)，藉由下述算式求得薄膜的吸水率。

[0088]吸水率(重量%) = $\{(\text{浸漬後聚合物薄膜重量} - \text{初期聚合物薄膜重量}) / \text{初期聚合物薄膜重量}\} \times 100$

[0089](3)聚合物回收步驟中的聚合物回收率及廢水負荷評估

依照以下的方法測定聚合物回收率及總有機碳(TOC)。

[0090]聚合物回收率：將聚合物回收步驟所得到的凝集聚合物脫水後，求得在105℃下減壓乾燥回收聚合物的重量，以相對於由聚合物分散液的固體成分值計算出的理論固體成分重量的重量%來表示。

[0091]總有機碳(TOC)測定：將聚合物回收步驟所得到的全部的廢水(含有聚合物洗淨水)回收，濃縮至100ml之後，採取其一部分，使用島津製作所製的總有機體碳計TOC-VCPH，測定總有機碳(TOC)量(ppm)。此外，在此測定中，TOC值愈小意指流出至廢水中的乳化劑、未反應單體、寡聚物成分這些有機物的量愈少、聚合物回收步驟中的廢水負荷得以減低。

[表 1]

處方 /組成 (裝填單位(g))	實施例										比較例									
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	
甲基丙烯酸甲酯										123.75										
丙烯酸丁酯										123.75										
丙烯酸										2.5										
過硫酸銨										0.5										
碳酸氫鈉										0.25										
離子交換水										殘餘部分 *1										
[乳化劑] (括弧內為反應性基)																				
反應性乳化劑[1](烯丙基型)	5.0										5.0									
反應性乳化劑[4](烯丙基型)		5.0		5.0	5.0	5.0						5.0	5.0							
反應性乳化劑[8](烯丙基型) (有效成分 40%)			5.0					12.5												
反應性乳化劑[10](丙烯基型)									5.0											
反應性乳化劑[11]/反應性乳化劑[2] (烯丙基型)										1.5/3.5										
反應性乳化劑[12](甲基丙烯酸酯型)														5.0	5.0					
反應性乳化劑[13](乙烯基型)																5.0	5.0		5.0	
Hitenol LA-12 *2																				
[多官能性單體]																				
三羥甲基丙烷三丙烯酸酯		0.5																		
乙二醇二甲基丙烯酸酯			0.5	1.0									2.0							
三烯丙基氣尿酸酯	0.5				0.5		0.5	0.5	0.5	0.5				0.5		0.5			0.5	
三烯丙基異氣尿酸酯						0.5														
裝填總計 500.0																				
[評估項目]																				
聚合物分散液	固體成分 (重量%)	51.1	51.2	51.2	51.2	51.0	51.1	50.6	50.8	51.1	50.4	51.0	51.1	50.2	51.1	51.0	51.2	50.7	51.1	
	聚合安定性 (重量%)	0.10	0.08	0.09	0.10	0.09	0.10	0.16	0.17	0.06	0.14	0.07	0.08	0.89	0.82	0.75	0.47	0.88	0.08	
	平均粒徑 (μm)	0.18	0.18	0.17	0.18	0.17	0.17	0.20	0.17	0.19	0.35	0.18	0.18	0.28	0.23	0.21	0.25	0.17	0.17	
	起泡性・通氣後氣泡高度 (ml)	285	295	300	285	290	295	275	310	290	285	350	340	270	355	365	355	320	690	705
	起泡性・消泡性 (%)	52	53	55	48	53	52	50	49	51	55	74	72	48	56	59	61	48	83	88
聚合物薄膜	機械安定性 (重量%)	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.03	0.09	0.05	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	2.03	0.83	0.45	0.45	0.66	0.03	0.02
	耐水白化性 (天數)	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	4	15	14	7	8	4	4
	剝離	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	△	×	△	○	○
	吸水率 (重量%)	9.5	9.7	9.3	6.8	9.4	9.7	11.6	12.1	11.2	10.5	18.0	17.5	10.5	26.7	27.5	26.4	25.8	28.8	29.5
* 1) 藉由乳劑有效成分濃度來調整																				
* 2) 聚氧乙烯月桂醚硫酸銨(不具有反應性基的陰離子性的泛用乳劑聚合用乳劑)、第一工業製藥股份有限公司製																				

[表 2]

處方/組成 (裝填單位(g))	實施例								比較例										
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11
苯乙烯										123.75									
丙烯酸丁酯										123.75									
丙烯酸										2.5									
過硫酸銨										0.5									
碳酸氫鈉										0.25									
離子交換水									殘餘部分 *1										
[乳 化 劑] (括弧內為反應性基)																			
反應性乳化劑[1](烯丙基型)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0				5.0	5.0									
反應性乳化劑[5](烯丙基型)						5.0					5.0								
反應性乳化劑[6](烯丙基型)							5.0					5.0							
反應性乳化劑[8](有效成分 40%) (烯丙基型)								12.5						12.5					
反應性乳化劑[12](甲基丙烯酸酯型)															5.0	5.0	5.0		
反應性乳化劑[13](乙烯基型)																			
Hitenol NF-13 *2																		5.0	5.0
[多官能性單體]																			
三羧甲基丙烷三丙烯酸酯	0.5																		
乙二醇二甲基丙烯酸酯		0.5																	
三烯丙基氧尿酸酯			0.5	1.0		0.5	0.5	0.5		2.0				0.5		0.5		0.5	
三烯丙基氧尿酸酯					0.5														
裝填總計																			
500.0																			
[評估項目]																			
固體成分 (重量%)	51.1	50.8	50.9	51.1	50.7	50.8	50.6	50.5	50.1	49.5	50.2	49.8	49.9	50.8	51.0	50.8	51.2	51.1	51.0
聚合安定性 (重量%)	0.11	0.10	0.11	0.15	0.11	0.12	0.16	0.13	0.10	0.82	0.13	0.15	0.11	3.02	3.05	4.04	4.60	0.20	0.14
平均粒徑 (μm)	0.15	0.15	0.15	0.16	0.15	0.15	0.19	0.15	0.15	0.19	0.15	0.20	0.15	0.20	0.19	0.20	0.21	0.17	0.16
起泡性・通氣後氣泡高度 (ml)	275	280	285	275	285	290	285	315	345	315	340	315	370	340	350	340	325	705	685
起泡性・消泡性 (%)	51	52	50	47	49	49	47	48	71	47	70	68	77	69	70	73	68	80	78
乳化劑共聚合率 (%)	71	69	70	76	71	75	70	69	45	59	47	40	38	78	53	55	66	—	—
耐水白化性 (天數)	10	10	11	14	10	12	9	8	5	3	6	4	4	2	3	2	4	1	<1
剝離	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	x	△	x	△	◎	◎
吸水率 (重量%)	8.7	7.5	6.8	5.5	7.2	6.1	9.4	9.5	16.7	12.3	15.0	17.3	18.1	26.5	28.4	27.2	25.7	27.0	28.1

* 1) 藉由乳化劑有效成分濃度來調整

* 2) 聚氧乙烯苯乙烯化苯醚磺酸銨(不具有反應性基的陰離子性的乳化合用乳化劑)、第一工業製藥股份有限公司製



[表 3]

處方/組成 (裝填單位(g))	實施例											比較例				
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-6
苯乙烯								20.0								
丁二烯								20.0								
過硫酸鉀								0.12								
苯磺酸鈉甲酯縮合物 (有效成分 40%)								0.30								
碳酸鈉								0.12								
十二烷基硫酸醇								0.12								
離子交換水								殘餘部分 *1								
對第三丁基兒茶酚								0.12								
[乳化劑]																
反應性乳化劑[1](烯丙基型)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2			1.2	1.2	1.2					
反應性乳化劑[5](烯丙基型)						1.2						1.2				
反應性乳化劑[8](有效成分 40%) (烯丙基型)							3.0						3.0			
反應性乳化劑[11](烯丙基型)																
十二烷基二苯醚二磺酸鈉 (有效成分 50%)*2								1.2						2.4		2.4
[多官能性單體]																
三羥甲基丙烷三丙烯酸酯	0.20															
乙二醇二甲基丙烯酸酯		0.20														
三烯丙基氧尿酸酯			0.10	0.20	0.30	0.20	0.20	0.20			0.45					0.20
1,6-己二醇二丙烯酸酯									0.20							
裝填總計								100.0								
[評估項目]																
固體成分 (重量%)	39.7	39.7	39.3	39.8	40.2	39.3	39.4	40.1	39.3	39.3	38.6	39.0	38.6	39.9	40.2	40.2
聚合物分散液	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	◎	◎	◎	△	△
過濾器的過濾性評估																
乳化劑共聚率 (%)	80	81	74	82	86	68	68	86	69	59	82	52	43	—	—	—

*1) 藉由裝填成分的有効成分濃度來調整
*2) 非反應性型乳化劑



[表 4]

處方/組成 (裝填單位(g))	實施例								比較例							
	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7	4-8	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7	4-8
[聚丁二烯分散液調製]																
[乳化劑(1)] (括弧內為反應性基)																
反應性乳化劑[1](烯丙基型)	3.0	3.0	3.0	3.0					3.0							
反應性乳化劑[3](烯丙基型)				3.0						3.0						
反應性乳化劑[10](烯丙基型)					3.0						3.0					
反應性乳化劑[12](甲基丙烯酸酯型)						12.0	12.0	12.0				3.0	3.0			12.0
RONDIS K *1 (有效成分 25%)														12.0	12.0	12.0
聚丁二烯分散液固體成分(重量%)	40.7	40.8	40.7	40.8	41.0	41.1	41.1	41.2	40.8	40.8	40.9	40.9	40.0	41.2	41.1	42.2
[ABS分散液調製]																
[乳化劑(2)] (括弧內為反應性基)																
反應性乳化劑[1](烯丙基型)	1.9	1.9	1.9	1.9		1.9			1.9							
反應性乳化劑[3](烯丙基型)				1.9						1.9						
反應性乳化劑[7](烯丙基型)							1.9									
反應性乳化劑[9](馬來酸型)								1.9						1.9		
反應性乳化劑[10](烯丙基型)					1.9						1.9		1.9			
反應性乳化劑[12](甲基丙烯酸酯型)												1.9				
RONDIS K *1 (有效成分 25%)															7.6	7.6
[多官能性單體]																
三環甲基丙炔三甲基丙烯酸酯	0.3			0.3	0.3	0.3	0.3	0.3								0.3
三烯丙基氣尿酸酯		0.3														
1,3-丁二烯二甲基丙烯酸酯			0.3													
Z/Y比 *2	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.16	0.16	0.16	0	0	0	0	0.11	0	—	—
[評估項目]																
聚合物分散液	固體成分 (重量%)															
	聚合安定性 (重量%)															
	乳化劑共聚合率 (%) *3															
聚合物回收步驟	聚合物回收率 (%)															
	總有機碳(TOC)量 (ppm)															
	44.3	43.8	42.3	42.8	44.0	44.7	42.5	42.8	42.0	41.8	42.8	42.7	42.1	41.9	43.0	42.1
*1) 不均化松脂皂水溶液(不具有反應性基的的陰離子性的乳化劑聚合用乳化劑)、荒川化學工業股份有限公司製																
*2) 相對於基於聚丁二烯分散液固體成分計算出的乳化劑(1)的使用量與乳化劑(2)的使用量的合計量而言多官能性單體的使用量的比率																
*3) 關於實施例4-1~4-5、比較例4-1~4-8、比較例4-6是表示ABS分散液調製步驟中的反應性乳化劑的共聚合率，關於實施例4-6~4-8、比較例4-6是表示ABS分散液調製步驟																



[0092]由表1~4所示的結果可知，依據本發明，與反應性乳化劑種類或單體類種無關，可提升反應性乳化劑與單體的共聚合率，解決其製造程序中的氣泡問題，而得到安定性高的聚合物分散液，另外還可知能夠大幅減低廢水負荷。此外還可知在由其所得到的聚合物薄膜中，與水接觸造成的白化現象、或吸水・膨潤現象的問題得以解決。

[0093]3.使用親水性單體的聚合物分散液的調製及所得到的聚合物分散液與聚合物薄膜的評估

[實驗5：甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯系聚合物分散液的調製]

(實施例5-1~5-8、比較例5-1~5-8)

將作為單體的甲基丙烯酸甲酯123.75g、丙烯酸丁酯123.75g、丙烯酸2.5g摻合，接下來表5所記載之乳化劑及多官能性單體的既定量，進一步將離子交換水105g以均質攪拌機混合，調製出混合單體乳化懸浮液。

[0094]接下來，在具備攪拌機、回流冷凝器、溫度計、氮氣導入管及滴液漏斗的反應器中裝入離子交換水122g、碳酸氫鈉0.25g，使氮氣流通，同時持續攪拌，於其中裝入上述事先調製好的混合單體乳化懸浮液的一部分36g，昇溫至80℃。然後，在持續攪拌15分鐘後，加入使作為聚合起始劑的過硫酸銨0.5g溶於離子交換水20g而成的溶液，使聚合起始。接下來，在添加聚合起始劑的15分鐘後，花費3小時滴入混合單體乳化懸浮液的剩餘部分324份，使其聚合。進一步持續熟成2小時後進行冷卻，以氨水調整成pH8，而

得到可供本發明的評估實驗的聚合物分散液。

[0095][實驗6：苯乙烯/丙烯酸丁酯系聚合物分散液的調製](實施例6-1～6-7、比較例6-1～6-9)

除了將上述實驗5中的單體成分之甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯變更為苯乙烯、丙烯酸丁酯，將反應性及多官能性單體變更為表6所記載的條件以外，以與實驗5同樣的操作來進行乳化聚合，而得到可供本發明的評估實驗的聚合物分散液。

[0096][實驗7：苯乙烯/丁二烯分散液的調製](實施例7-1～7-10、比較例7-1～7-6)

在作為反應器而具有耐壓性的玻璃瓶中，具體而言碳酸飲料用的空瓶中，裝入離子交換水60g，藉由氮氣除去溶存的氧，使玻璃瓶在冰水浴中冷卻後，加入表7所記載之乳化劑及多官能性單體，進一步加入萘磺酸甲醛縮合物0.12g、碳酸鈉0.12g、十二烷基硫醇0.12g，將玻璃瓶以橡膠栓暫時加蓋，將玻璃瓶內容物輕輕搖動使其均勻後，開蓋並裝入苯乙烯20g、過硫酸鉀0.12g，再度以橡膠栓將玻璃瓶暫時加蓋，並且在冰水浴中冷卻靜置。接下來，將丁二烯由丁二烯鋼瓶導入甲醇乾冰浴中的附有刻度的取樣管，使用附有活栓的注射器將液化且計量後的丁二烯20g裝入玻璃瓶，立刻蓋上既定金屬製蓋子並且壓蓋，然後準備瓶聚合反應器。接下來，將壓蓋後的該玻璃瓶劇烈搖動，使玻璃瓶中的內容液成為乳化懸浮狀態。接下來，將玻璃瓶設置於水溫調整成50℃的瓶聚合用旋轉式聚合槽內的夾

具，以轉速50rpm使其聚合20小時，藉由瓶聚合法進行乳化聚合。然後，將玻璃瓶投入冰水浴中，冷卻後開蓋，添加對第三丁基兒茶酚0.12g，在通風室內藉由氮氣起泡使未反應的丁二烯揮散，而得到聚合物分散液。

[0097]對於在上述實驗5～7的各實施例及比較例所得到的聚合物分散液及聚合物薄膜，以與上述實驗1～4同樣的方式進行評估測試。將其結果揭示於表5～7。

[表 5]

處方/組成 (裝填單位(g))	實施例								比較例								
	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6	5-7	5-8	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6	5-7	5-8	
甲基丙烯酸甲酯								123.75									
丙烯酸丁酯								123.75									
丙烯酸								2.5									
過硫酸銨								0.5									
碳酸氫鈉								0.25									
離子交換水								殘餘部分	* 1								
[乳化劑] (括弧內為反應性基)																	
反應性乳化劑[1](烯丙基型)	5.0	5.0	5.0	5.0				1.5	5.0		5.0						
反應性乳化劑[2](烯丙基型)								3.5									
反應性乳化劑[4](烯丙基型)					5.0					5.0							
反應性乳化劑[8](烯丙基型) (有效成分 40%)						12.5											
反應性乳化劑[10](丙烯基型)							5.0										
反應性乳化劑[12](甲基丙烯酸酯型)												5.0	5.0				
反應性乳化劑[13](乙烯基型)														5.0	5.0		
Hitenol LA-12 * 2																5.0	
[親水性單體]																	
丙烯酸 2-羥乙酯	0.5				0.5	0.5	0.5						0.5				
甲基丙烯酸 2-羥乙酯		0.5									6.0						
甲基丙烯酸 2-羥丙酯			0.5														
2-羥乙基烯丙基醚				0.5				0.5									
裝填總計																	
500.0																	
[評估項目]																	
聚合物分散液	固體成分 (重量%)	51.2	51.2	51.1	51.0	51.0	50.5	51.2	51.1	51.0	51.1	50.1	51.1	51.0	51.2	51.1	
	聚合安定性 (重量%)	0.02	0.07	0.10	0.13	0.16	0.15	0.10	0.05	0.07	0.08	1.24	1.10	0.75	1.30	0.88	
	平均粒徑 (μm)	0.18	0.17	0.17	0.18	0.18	0.18	0.17	0.19	0.18	0.18	0.22	0.23	0.21	0.25	0.17	
	起泡性・通氣後氣泡高度 (ml)	290	295	280	280	285	285	285	290	350	340	340	350	365	300	320	705
	起泡性・消泡性 (%)	54	55	55	53	50	48	47	51	74	72	68	72	59	65	48	88
聚合物薄膜	機械安定性 (重量%)	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	0.06	0.09	0.02	0.01	<0.01	<0.01	3.45	1.22	0.45	1.20	0.66	0.02
	耐水白化性 (天數)	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	5	12	14	7	8	4
	剝離	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	x	△	x	△	○
	吸水率 (重量%)	10.5	10.0	10.2	8.0	11.8	12.5	12.1	9.8	18.0	17.5	16.4	25.6	27.5	30.2	25.8	29.5
	藉由乳化劑有效成分濃度來調整																

* 1) 藉由乳化劑有效成分濃度來調整

* 2) 聚氧乙烯月桂基醚硫酸銨(不具有反應性基的陰離子性的泛用乳化劑)、第一工業製藥股份有限公司製



[表 6]

處方/組成 (裝填單位(g))	實施例										比較例						
	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6	6-7	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6	6-7	6-8	6-9	
苯乙烯	123.75																
丙烯酸丁酯	123.75																
丙烯酸	2.5																
過硫酸銨	0.5																
碳酸氫鈉	0.25																
離子交換水	殘餘部分 *1																
[乳化劑] (括弧內為反應性基)																	
反應性乳化劑[1](烯丙基型)	5.0							5.0			5.0	5.0					
反應性乳化劑[5](烯丙基型)		5.0							5.0								
反應性乳化劑[6](烯丙基型)			5.0														
反應性乳化劑[8](烯丙基型)				12.5													
(有效成分40%)																	
反應性乳化劑[10](烯丙基型)					5.0	5.0	5.0			5.0							
反應性乳化劑[12](甲基丙烯酸酯型)													5.0				
反應性乳化劑[13](乙烯基型)														5.0			
Hitenol NF-13 *2															5.0	5.0	
[親水性單體]																	
丙烯酸2-羧乙酯					0.5								0.5	0.5			
甲基丙烯酸2-羧乙酯	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5											
甲氧基三乙二醇丙烯酸酯							0.5				6.0						
甲氧基聚氧乙烯(5)丙烯酸酯												0.5					
裝填總計																	
500.0																	
[評估項目]																	
聚合物分散液	固體成分 (重量%)	50.7	51.1	50.8	50.7	50.9	50.6	51.0	50.1	50.2	50.5	50.3	49.5	49.8	51.0	51.0	
	聚合安定性 (重量%)	0.10	0.12	0.18	0.20	0.10	0.08	0.11	0.10	0.13	0.11	1.45	1.25	3.60	0.15	0.14	
	平均粒徑 (μm)	0.15	0.16	0.19	0.15	0.16	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.20	0.18	0.16	0.16	
	起泡性・通氣後氣泡高度 (ml)	290	280	270	295	280	285	280	345	340	340	420	405	330	695	685	
	起泡性・消泡性 (%)	50	51	45	42	40	41	42	71	70	70	76	78	68	69	81	78
	乳化劑共聚合率 (%)	67	66	72	74	90	88	91	45	47	75	52	43	43	75	—	—
聚合物薄膜	耐水白化性 (天數)	15	14	15	12	12	10	11	5	6	5	3	5	3	<1	<1	
	剝離	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	◎	◎	
	吸水率 (重量%)	10.2	9.5	8.5	9.2	6.5	6.2	6.6	16.7	15.0	9.5	29.5	20.6	30.2	31.5	28.1	

*1) 藉由乳化劑有效成分濃度來調整
*2) 聚氧乙烯苯乙稀化苯磺酸銨(不具有反應性基的陰離子性的乳化聚合用乳化劑)、第一工業製藥股份有限公司製

[表 7]

處方/組成 (裝填單位(g))	實施例										比較例					
	7-1	7-2	7-3	7-4	7-5	7-6	7-7	7-8	7-9	7-10	7-1	7-2	7-3	7-4	7-5	7-6
苯乙烯									20.0							
丁二烯									20.0							
過硫酸鉀									0.12							
蒸磺酸鈉甲酯縮合物 (有效成分40%)									0.30							
碳酸鈉									0.12							
十二烷基硫酸醇									0.12							
離子交換水									殘餘部分	* 1						
對第三丁基兒茶酚									0.12							
[乳劑1] (括弧內為反應性基)																
反應性乳化劑[1](烯丙基型)	1.2	1.2	1.2							1.2	1.2			1.2		
反應性乳化劑[3](烯丙基型)			1.2													
反應性乳化劑[5](烯丙基型)				1.2								1.2				
反應性乳化劑[7](烯丙基型)						1.2										
反應性乳化劑[9](烯丙基型)							1.2									
反應性乳化劑[10](烯丙基型)								1.2					1.2			
反應性乳化劑[11](烯丙基型)									1.2							
十二烷基二苯醚二磺酸鈉 (有效成分50%) * 2															2.4	2.4
[親水性單體]																
丙烯酸2-羥乙酯	0.20			0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.05				1.5		
甲基丙烯酸2-羥乙酯		0.20														
2-羥乙基烯丙基醚			0.20													0.20
裝填總計																
[評估項目]																
聚合物分散液	固體成分 (重量%)															
	起泡性・通氣後氣泡高度 (ml)															
	過濾器的過濾性評估															
	乳化劑共聚合率 (%)															
	39.5	39.6	39.3	39.4	39.5	39.2	39.4	39.3	40.0	39.5	39.3	39.6	38.5	38.3	39.9	39.8
	240	245	240	250	245	255	240	180	245	250	290	300	240	310	450	445
	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	○
	70	68	69	82	70	80	77	94	88	76	59	54	75	64	—	—



[0098]由表5～7所示的結果可知，依據本發明，與反應性乳化劑種類或單體類種無關，可提升反應性乳化劑與單體的共聚合率，其製造程序中的氣泡問題得以解決，可得到安定性高的聚合物分散液。另外還可知在由其所得到的聚合物薄膜中，與水的接觸造成的白化現象、或吸水・膨潤現象的問題得以解決。

產業上的可利用性

[0099]藉由本發明所得到的水系聚合物分散液為低起泡性，由其所得到的聚合物薄膜的耐水性優異，因此適合利用作為建築構造物、住家室內外裝潢、汽車、鐵道、各種車輛、船舶、收納容器、電氣機械、電子機器、精密機器、表示機器、金屬製品、樹脂製品、家具類、皮革製品、纖維製品等所使用的塗料、鍍膜材料等。另外還適合使用作為紙、橡膠、樹脂、皮革、纖維、木材、金屬、玻璃、陶瓷等的接著劑、黏著劑。

【主要元件符號說明】

(無)

七、申請專利範圍：

1. 一種乳化聚合方法，係在水媒體中並且在聚合起始劑的存在下使用反應性乳化劑進行單體的乳化聚合者，其特徵在於使用下述成分來進行乳化聚合：

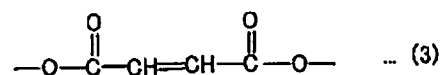
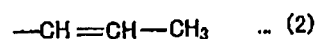
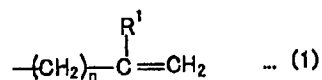
1種或2種以上之聚合性不飽和單體X，其係在分子內具有至少1個碳-碳雙鍵；

1種或2種以上之反應性乳化劑Y，其係在分子內具有至少1個下述化學式(1)～(3)中任一者所示之聚合性基；及

1種或2種以上之多官能性單體Z1或者1種或2種以上之親水性單體Z2，該多官能性單體Z1係在分子內具有2個以上聚合性不飽和基且平均每個官能基的分子量未滿150，該親水性單體Z2係在分子內具有1個聚合性不飽和基，且在分子內具有選自羥乙基、2-羥基乙氧基乙基、羥丙基、2-羥基丙氧基丙基、聚氧伸乙基、聚氧伸丙基、甘油基、聚甘油基及其等之碳數1～4之烷氧基化衍生物的親水性基，平均分子量未滿250；

並且，多官能性單體Z1或親水性單體Z2之總使用量相對於前述反應性乳化劑Y之總使用量的比例以質量比計係在 $Z1/Y = 1/3 \sim 1/30$ 或 $Z2/Y = 1/1 \sim 1/30$ 的範圍內；

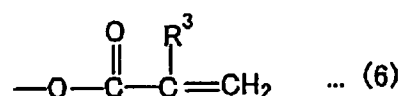
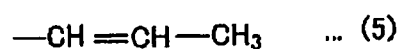
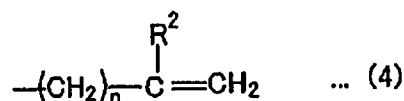
[化1]



但是，式(1)中 R^1 表示氫或甲基， n 表示1~5之整數。

2. 如申請專利範圍第1項之乳化聚合方法，其中前述多官能性單體Z1或親水性單體Z2係在分子內具有至少1個下述化學式(4)~(6)中任一者所示之基團來作為前述聚合性不飽和基，

[化2]



但是，式(4)中的 R^2 及式(6)中的 R^3 分別表示氫原子或甲基，式(4)中的 n 表示1~5之整數。

3. 如申請專利範圍第2項之乳化聚合方法，其中前述多官能性單體Z1係選自於由乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、三烯丙基氰尿酸酯、三甲基烯丙基氰尿酸酯、三烯丙基異氰尿酸酯、三甲基烯丙基異氰尿酸酯

及八烯丙基蔗糖所構成群組中的1種或2種以上。

4. 如申請專利範圍第2項之乳化聚合方法，其中前述親水性單體Z2係選自於由丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥乙酯、丙烯酸2-(2-羥基乙氧基)乙酯、甲基丙烯酸2-(2-羥基乙氧基)乙酯、丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、聚氧乙烯丙烯酸酯、聚氧乙烯甲基丙烯酸酯及其等之甲氧基衍生物所構成群組中的1種或2種以上。
5. 如申請專利範圍第1或2項之乳化聚合方法，其係至少使用苯乙烯作為前述聚合性不飽和單體X。
6. 一種聚合物分散液，係藉由如申請專利範圍第1～5項中任一項之乳化聚合方法所製得者。
7. 一種聚合物薄膜，係使如申請專利範圍第6項之聚合物分散液乾燥而成者。