

公告本

294677

申請日期	84.10.05
案 號	84110481
類 別	Int. Cl. 6: 02F 2/62

A4
C4

294677

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	水性聚合物乳液之製備
	英 文	PREPARATION OF AN AQUEOUS POLYMER EMULSION
二、發明 人	姓 名	1. 羅蘭德·波姆史塔克 2. 羅伯·路潘納
	國 籍	均德國
	住、居所	1. 德國紐史泰德市吉普史街14號 2. 德國來恩河勞域沙芬市柏林納街19號
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國來恩河勞域沙芬市
	代 表 人 姓 名	卡爾-菲得里契·班格 克勞斯·狄特·藍芬

294677

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

德 國 (地 區) 申請專利，申請日期：1994.10.4 案號：P44 35 422.3，☐有 ☐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)

本發明係關於一種製備水性聚合物乳液之方法，其中含有至少一個化學結合單體具有至少一個烯不飽和基之聚合物之水性乳液係以已知方式製造，以致具有至少一個烯不飽和雙鍵之自由單體(即該種單體未經化學結合)在水性聚合物乳液中總含量(於本說明書中稱為殘餘單體含量)為 >0 至 ≤ 1 重量%，按水性聚合物乳液之聚合物含量計，然後該殘餘單體含量以包含至少一個氧化劑及至少一個還原劑之自由基氧化還原引發劑系統之作用降低。

水性聚合物乳液為流體系統，含有聚合物粒子以安定之分散形式(分散相)存在水性分散介質中。聚合物粒子之直徑一般大抵為 0.01 至 5 微米，經常大抵為 0.01 至 1 微米。分散相之安定性常延長 ≥ 1 個月，甚至經常 ≥ 3 個月。對於水性聚合物乳液之總體積，聚合物體積一般為 10 至 70 體積%。

在聚合物溶液於溶劑蒸發中，水性聚合物乳液於水性分散介質蒸發時具有形成聚合物膜之性質，因此該乳液可廣泛用作例如表面塗層或塗覆皮革材料之粘合劑。

原則上，熟習技藝人士將水性聚合物乳液分類為水性二級乳液及水性一級乳液。水性二級乳液為在製備中聚合物於水性分散介質之外部(例如於適當非水性溶劑之溶液中)製造者。然後，該溶液移入水性分散介質中，溶劑一般以蒸餾分離，並分散。水性一級乳液為聚合物於水性分散介質中製造且立即以分散相存在者。所有製備方法之共同特徵主要為具有至少一個烯不飽和基之單體同時用以合成聚

五、發明說明(2)

合物，或者該合成專用該單體進行。

具有至少一個烯不飽和基之單體之併入通常由引發之聚合反應進行，引發反應之種類特別由所欲之終產物性能特徵決定，因此可以配合。例如，離子或自由基引發反應適合。然而，該併入亦可以催化引發之聚合物相似反應進行。自由基引發反應特別常用，因此一或多個具有至少一個烯不飽和基之單體之併入，在水性一級乳液情況通常由自由基水性乳液聚合法進行，在水性二級乳液情況通常由自由基溶液聚合法進行。

因為在所需時間列入考慮時，一或多個具有至少一個烯不飽和基之單體之併入，在維持決定所欲之終產物性質(例如分子量，分子量分布，分支程度等)之實際聚合反應條件下，一般不能達到完全轉化，因此該主要聚合反應結束後所生之水性聚合物乳液通常含有自由單體，具有至少一個烯不飽和雙鍵，並未以化學鍵結併入分散之聚合物中。由於烯不飽和雙鍵具高反應性，殘餘之單體，例如丙烯腈及醋酸乙烯酯，在毒物學上並非完全安全，因此由製造者及消費者之觀點來看並不令人滿意。

有極廣泛範圍之方法可用以降低水性聚合物乳液之殘餘單體含量。

EP-A 584 458揭示水性聚合物乳液之殘餘單體含量可由蒸氣汽提而降低。EP-B 327 006建議使用習知之蒸餾法。

這些方法之缺點在於可降低水性聚合物乳液之殘餘單體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

含量，但不處理殘餘單體。後一問題祇轉移到另一層面。此外，使用該等方法一般使水性聚合物乳液之固體含量改變，且對分散相之安定性有不利影響。

EP-A 505 959係關於一種降低水性聚醋酸乙烯酯乳液中醋酸乙烯酯含量之方法。在EP-A 505 959之方法中，殘餘之醋酸乙烯酯單體在弱鹼性介質中水解產生醋酸及乙醛，後者由加入過氧化氫氧化成醋酸。然而，該方法之缺點在於不利地影響水性聚合物乳液之安定性，因為其他電解質之負載。

DE-A 42 10 208係關於一種降低水性聚合物乳液中自由醋酸乙烯酯及丙酸乙烯酯含量之方法。該方法主要為合併使用汽提及水解該等單體，上述程序之缺點亦適於DE-A 42 10 208之方法。

DE-A 30 06 172係關於一種降低水性聚合物乳液中自由丙烯腈含量之方法。在該方法中，其他有顯著傾向與丙烯腈進行自由基共聚合反應之單體加入水性聚合物乳液中，並繼續主要自由基聚合反應。

DE-A 38 34 734，EP-A 379 892及EP-A 327 006揭示水性聚合物乳液中殘餘單體之含量可藉主要聚合反應結束後之自由基後聚合作用(postpolymerization)由特別自由基氧化還原引發劑系統之作用而降低，該系統因各種原因常不適合主要聚合反應。該氧化還原引發劑系統包含至少一種氧化劑，至少一種還原劑，若需要，及一或多種適渡金屬離子以各種價數存在。其中，還原劑為水性聚合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

乳液中自由基氧化還原引發劑系統之後聚合活性之主要角色。該還原劑在用作水性聚合物乳液中自由基後聚合作用之氧化還原引發劑系統時，應特別如下：

- 分散相在水性聚合物乳液中之安定性實質上未受影響，
- 氧化還原引發系統顯示有利效果 特別在水性分散介質之 ≥ 6 至10，較佳7至10，因為所有水性聚合物乳液之極大多數在陰離子下安定，
- 過渡金屬離子之附加作用並不重要，因其在後聚合作用結束之後仍保留在水性聚合物乳液中，
- 盡可能無令人不滿意之揮發二級產物產生，及
- 水性聚合物乳液之薄膜實質上無褪色發生。

US-A 4 529 753之第3及4欄建議還原糖及其酸衍生物(例如抗壞血酸及鹼金屬亞硫酸氫鹽)作為還原劑，其適合用於水性聚合物乳液中自由基後聚合作用之自由基氧化還原引發劑系統，亞硫酸氫鈉係選為特別適合之還原劑。EP-B 327 006第7頁支持US-A 4 529 753之建議，並述及次硫酸鹽，如羥基甲烷亞磺酸之鈉鹽(Rongalit® C)，為更適合之還原劑。包含Rongalit C之氧化還原引發劑系統亦用於EP-A 379 892之實例1及DE-A 38 34 734中用於水性聚合物乳液之自由基後聚合作用。

然而，先前技藝中所建議之這些還原劑之缺點為彼等不完全符合上述要求。

先前技藝中所建議之還原劑之另一缺點為彼等必須與具有高氧化能力之氧化劑組合。若少量氧化劑保留在水性聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

合物乳液中，彼等對於例如以保存劑處理之乳液有不利影響，因為殺生物劑一般對於具有高氧化能力之氧化劑極為敏感(參考例如 L. Conquer, Polymer Point Col. J. Vol. 183, No.4335 (1993), 421-423)。

此外，根據 F. Hölscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Part I, Springer-Verlag, New York (1969), page 117, 氧化劑之殘餘物，例如在過氧化物氧化劑之情況，對於分散系統之性能特徵有不利影響。

US-A 4 529 753 建議同時使用後聚合程序及以蒸氣汽提之程序，因而該建議亦具有上述缺點。

此外，雖然使用先前技藝降低水性聚合物乳液之殘餘單體含量之方法通常可使殘餘單體含量達水性聚合物乳液之聚合物含量之1重量%或以下，但降低殘餘單體含量低於1重量%愈加困難。經推測，歸因於事實上分散之聚合物粒子及水性分散介質均可為水性聚合物乳液中殘餘單體之可能存在位置。分布平衡形成於二相之間。用以降低水性聚合物乳液中殘餘單體含量之已知方法之缺點係在於事實上彼等實質上僅對於水性分散介質或僅對於聚合物粒子。因此，水性聚合物乳液中殘餘單體含量之顯著總減少量實質上經擴散控制(分布平衡重複形成)，這大概是使用已知方法時水性聚合物乳液中殘餘單體降低率不令人滿意之原因。

二不同相間之分布機率可能亦為先前技藝方法中水性聚合物乳液之殘餘單體減少在殘餘單體混合物包含至少二種

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

不同單體A及B中不同殘餘單體不一致之原因，該差異一般亦造成彼等在水性分散介質及在分散聚合物粒子中之溶解度不同。

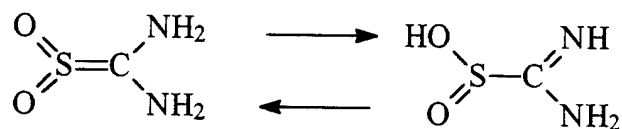
本發明之一目的為提供一種降低水性聚合物乳液中殘餘單體含量之方法，藉包含至少一種氧化劑及至少一種還原劑之自由基氧化還原引發劑系統之作用，此方法不具已知方法用以降低水性聚合物乳液中殘餘單體含量之缺點。

吾等已發現，該目的可由一種製備水性聚合物乳液之方法達成，其中含有至少一個化學結合單體具有至少一個烯不飽和基之聚合物之水性乳液係以已知方式製造，以致具有至少一個烯不飽和雙鍵之自由單體(即該種單體未經化學結合)在水性聚合物乳液中總含量為 >0 至 ≤ 1 重量%，按水性聚合物乳液之聚合物含量計，然後該殘餘單體含量以包含至少一個氧化劑及至少一個還原劑之自由基氧化還原引發劑系統之作用降低，其中氧化還原引發劑系統包含還原劑化合物於水溶液中以至少二個互變體形式相互平衡存在，較佳為胺基亞胺基甲烷亞磺酸及/或其鹽。當然，此新穎方法亦可用於殘餘單體含量為水性聚合物乳液之聚合物含量之 10^{-3} 至 0.5 重量%或 10^{-3} 至 0.1 重量%之範圍內。

下列先前技藝亦可用作達成本發明目的之基礎。

Römpf, Chemie Lexikon, Cm-G, 第9版, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1990), 第1426頁, 揭示胺基亞胺基甲烷亞磺酸以二種形式相互平衡(互變)存在於水溶液中:

五、發明說明(7)



硫脲二氧化物

胺基亞胺基甲烷亞磺酸

(甲脒亞磺酸)

Degussa AG以還原劑下銷售該物質，用於織物工業。

Farbf. Bayer之德國專利申請案F2886(1944)揭示胺基亞胺基甲烷亞磺酸在氧存在下可引發自由基水性主要乳液聚合作用。實例中報告60，80及100%產率(實例6)。吾等再操作實例6，獲得聚合單體之聚合轉化率為5%。

US-A 3 344 128建議使用胺基亞胺基甲烷亞磺酸作為引發共軛二烯及共軛二烯與乙烯基芳香烴之混合物之自由基水性主要乳液聚合作用之氧化還原引發劑系統之還原劑。所報告之聚合轉化率均低於70%。

JP 60/118706係關於在胺基亞胺基甲烷亞磺酸存在下製備氯丁二烯聚合物之自由基水性主要乳液聚合作用。聚合轉化率達70%。殘餘單體係以蒸氣汽提而移除。

DE-A 36 05 331亦關於氯丁二烯之自由基水性主要乳液聚合作用。所建議之氧化還原引發劑系統包括含胺基亞胺基甲烷亞磺酸者。50至99%之可能單體轉化率述於說明中。在例示之具體實施例中，單體轉化率均為<70%。該專利極概括地建議未轉化之有機化合物在自由基水性主要乳液聚合作用期間以蒸氣蒸餾移除。對應程序採用於實例中。

五、發明說明(8)

EP-B 155 805亦關於製備氯丁二烯聚合物之自由基水性主要乳液聚合作用。實例係在氮氣壓下進行，包括同時使用胺基亞胺基甲烷亞磺酸。EP-B 155 805並未揭示同時使用氧化劑。此外，氯丁二烯之聚合轉化在所有實例中限於<95%。EP-B 155 805建議以蒸氣汽提去除未轉化之單體。

DE-A 36 05 334亦包括使用含有胺基亞胺基甲烷亞磺酸之自由基氧化還原引發劑之氯丁二烯之自由基水性主要乳液聚合作用。一般所達成之單體轉化率為63至85%。其建議使用蒸氣蒸餾以去除未轉化之有機化合物。

DE-A 36 05 332亦關於氯丁二烯之自由基水性主要乳液聚合作用。所建議之自由基氧化還原引發劑系統亦包括含有胺基亞胺基甲烷亞磺酸者。在說明中提及可能之單體轉化率為50至99%。在例示之具體實施例中，在所有例中，單體轉化率限於<70%。其亦建議以蒸氣汽提移除殘餘單體。

EP-B 505 163係關於一種降低主要由聚(甲基)丙烯酸組成之吸水聚合物(超吸收劑)之殘餘單體含量之方法，其中聚合物，呈固體水凝膠形式、水凝膠於油中之乳液形式或其無水形式，特別以包含胺基亞胺基甲烷亞磺酸之氧化還原引發劑系統處理。

DE-A 40 15 085揭示一種製備超吸收劑之方法，由具有顯著酸功能之乙烯單體於水溶液中以包含胺基亞胺基甲烷亞磺酸之氧化還原引發劑系統引發之自由基聚合作用。

五、發明說明(9)

獲得具有高濃度及低殘餘單體含量之聚合物凝膠終產物。

這些先前技藝方法均未指出胺基亞胺基甲烷亞磺酸適合於自由基氧化還原引發劑系統用以降低水性聚合物乳液中殘餘單體量達 ≤ 1 重量%殘餘單體(基於聚合物)，因為水性聚合物乳液(聚合物粒子/水性分散介質)中殘餘單體之特定二相分布對於任一已知方法毫無關係。此亦適用於DE-A 39 09 790。

因此，根據 High Polymers Vol. IX, Emulsion Polymerization, Interscience Publishers, Inc., New York, 3rd Edition (1965) p.14/16，重要的是在自由基水性主要乳液聚合作用中自由基形成之發生不在乳化單體液滴中，係在水相中；而自由基水性懸浮液聚合作用之特徵在於自由基形成事實上發生於單體液滴中。在使用該二程序時，此差異造成例如所生成聚合物之分子量顯著不同。因此，適合該二方法之自由基引發劑系統為高親水性或高親脂性者，視方法而定。

EP-A 590 468證實這些關係。

相對地，可在水相及在親脂性聚合物粒子中局部形成自由基之引發劑系統較可能適合有效自由基後聚合作用以降低水性聚合物乳液中殘餘單體含量。

因此，吾等將使用本發明新穎方法(其定義部份開始於自由基水性主要乳液聚合方法結束而無任何有效性請求)所發現有利結果特別歸之於事實上水溶液中胺基亞胺基甲烷亞磺酸以二種互相平衡之形式存在，其中之一胺基亞胺基甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

烷亞磺酸為較親水性之形式，而另一硫脲二氧化物為轉疏水之形式。有利之處在於互變平衡可以自然方式平衡位移使特定聚合物乳液達特定親水性/親脂性平衡。

在此方面，應再次說明，分散於水介質中之聚合物之本質實質上對於本發明方法之成功並不重要，此處之聚合物包括縮聚物如聚酯，及加聚物如聚脲烷，及可由具至少一個烯不飽和雙鍵之單體之離子或自由基聚合作用而獲得之聚合物，以及上述種類之混合物。重要的是至少一種具有至少一個烯不飽和基之單體涉及於水介質中所分散之聚合物之合成，因而殘餘單體之移除可毫無問題。根據本發明，一或多種具有至少一個烯不飽和雙鍵之單體併入分散之聚合物中之方法並不重要。可直接經由離子或自由基聚合作用，經由聚合物相似反應，或經由直接加聚作用或縮聚作用進行。此外，再次說明，在本說明書中「水性聚合物乳液」乙詞並無其他意義，包括水性一級乳液及水性二級乳液。

上述不同聚合物種類之水性聚合物乳液之製備已在許多文獻中說明，因此充分為熟習技藝人士所周知(參見例如 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, page 659以後 (1987); D.C. Blackley in High Polymer Latices, Vol. 1, page 35以後 (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, page 246以後, Chapter 5 (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, (1990), 135-142; Emulsion Polymerization,

五、發明說明 (11)

Interscience Publishers, New York (1965); DE-A 40 03 422及Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, Springer-Verlag, Berlin (1969))。

適用於本新穎方法中之具有至少一個烯不飽和基之單體特別包括可以簡單方式自由基聚合之單體，如烯，例如乙烯；乙烯基芳族單體，如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、鄰-氯苯乙烯或乙烯基甲苯；乙烯基醇及1至18個碳原子之單羧酸之酯，如醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、正丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯及硬脂酸乙烯酯，及商業上可得之單體VEOVA® 9-11(VEOVA X為Shell之商品名，代表羧酸，亦稱為Versatic® X酸，之乙烯基酯)； α, β -單烯不飽和單及二羧酸，較佳3至6個碳原子，特別是丙烯酸、異丁烯酸、順式丁烯二酸、反式丁烯二酸及分解烏頭酸，與一般1至12個，較佳1至8個，特別是1至4個碳原子之烷醇之酯，特別是甲基、乙基、正丁基、異丁基、第三丁基及2-乙基己基丙烯酸酯及異丁烯酸酯，順式丁烯二酸二甲酯或順式丁烯二酸正丁酯； α, β -單烯不飽和羧酸之腈，如丙烯腈；及共軛C₄₋₈-二烯，如1,3-丁二烯及異戊二烯。在專門以自由基水性乳液聚合方法所產生之水性聚合物乳液中，上述單體一般為主要單體，佔自由基水性乳液聚合方法所聚合單體總量之50重量%以上。一般，這些單體在標準溫度及壓力條件(25°C, 1 atm)下在水中僅有中度至少許之溶解度。

在上述條件下具有較高水溶解度之單體為例如 α, β -單

五、發明說明(12)

烯不飽和單及二羧酸及其醯胺，例如丙烯酸，異丁烯酸，順式丁烯二酸，反式丁烯二酸，分解烏頭酸，丙烯醯胺及異丁烯醯胺，乙烯基磺酸及其水溶性鹽，及N-乙烯基吡咯烷酮。

在專門以自由基水性乳液聚合方法產生之水性聚合物乳液中，具有較高水溶解度之上述單體通常僅以所欲聚合單體之總量之低於50，一般為0.5至20，較佳1至10重量%之修飾單體另外聚合。

通常可增加水性聚合物乳液之薄膜之內部強度之單體一般具有至少一個環氧基、羥基、N-羥基甲基或羰基，或至少二個非共軛烯不飽和雙鍵。實例為3至10個碳原子之 α ， β -單烯不飽和羧酸之N-烷醇醯胺，及其與1至4個碳原子之烯醇之酯，其中N-羥甲基丙烯醯胺及N-羥甲基異丁烯醯胺為極佳者；具有二個乙烯基之單體；具有二個次乙烯基之單體；及具有二個烯基之單體。二羥醇與 α ， β -單烯不飽和單羧酸之二酯特別有利，其中丙烯酸及異丁烯酸者較佳。具有二個非共軛烯不飽和雙鍵之單體之實例為次烷二醇二丙烯酸酯及二異丁烯酸酯，如乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯及丙二醇二丙烯酸酯，二乙烯基苯，異丁烯酸乙烯酯，丙烯酸乙烯酯，異丁烯酸丙烯酯，丙烯酸丙烯酯，順式丁烯二酸二丙烯酯，反式丁烯二酸二丙烯酯，亞甲基二丙烯醯胺，丙烯酸環戊二烯酯或三聚氰酸三丙烯酯。異丁烯酸及丙烯酸之羥基-C₁₋₈烷酯，如丙烯酸及異丁酸之羥基正乙酯、羥基

五、發明說明(13)

正丙酯或羥基正丁酯，及化合物如二丙酮丙烯醯胺、丙烯酸或異丁烯酸乙醯基乙醯氧基乙酯、異丁烯酸脲基乙酯及丙烯醯胺基乙醇酸在本發明中亦特別重要。在專門以自由基水性乳液聚合方法所產生之水性聚合物乳液中，上述單體係另外聚合，一般含量為所聚合單體總量之0.5至10重量%。

在欲去除之殘餘單體包含二或多種具有至少一個烯不飽和基之不同單體時，本發明新穎方法之一致單體減少之優點特別適合。因此，在三或四或五或六或多種不同殘餘單體為根據本發明所處理之水性聚合物乳液之一部份時，已證明有用。

在水性聚合物乳液中所存在之殘餘單體於1000克水中之克分子溶解度 S (水中克分子溶解度)在後聚合作用條件下顯著不同(一般這些溶解度極相似於在 25°C ，1巴下者)時，本發明方法確實有用。

若在殘餘單體混合物中具有最高克分子溶解度 S_A 之殘餘單體以 A 表示及具有最低克分子溶解度 S_B 之殘餘單體以 B 表示，本發明達到成功實質上無關於是否 S_A/S_B 之比例為 ≥ 1.1 或 ≥ 1.5 或 ≥ 2 或 ≥ 5 或 ≥ 10 或 ≥ 50 或 ≥ 100 或 ≥ 1000 或 ≥ 100000 。

因此，一般若殘餘單體含有至少一種在上述可能之殘餘單體名單中所述中度至少許水溶性單體之殘餘單體及至少一種在該名單中所述較高水溶解度之殘餘單體，本發明之成功可以達成。

五、發明說明 (14)

在殘餘單體混合物不含氯丁二烯時，根據本發明之成功亦可達成。

根據本發明成功之達成特別在殘餘單體混合物含有至少一種下列具有特別少許水溶解度之單體：苯乙烯、丁二烯、丙烯酸正丁酯及丙烯酸2-乙基己酯，及至少一種下列具有特佳水溶解度之單體：丙烯酸、異丁烯酸、丙烯醯胺及異丁烯醯胺之時。然而，即使殘餘單體混合物含有中度水溶性單體，如異丁烯酸甲酯、醋酸乙烯酯及/或丙烯腈，及至少一種上述特別輕易溶解之單體，本發明新穎方法亦為較佳者。

使用本發明新穎方法可完全滿意地降低殘餘含量之丙烯腈、醋酸乙酯及丙烯酸特別值得重視，這些物質一般被視為極難移除者。

此外，在減少消耗本發明所用化合物之過程中所形成之二組產物降低水性聚合物乳液之品質(特別是溶解度)至少有少許程度。因此，可以同時使用本發明新穎方法及安定性加強之汽提方法，即直接偶合化學及物理之殘餘單體減少方法，如US-A 4 529 753所建議者。另外，例如相對於以蒸氣汽提減少殘餘單體，本發明方法毫無困難地使用，實質上無關於固體體積含量(固體體積，按水性聚合物乳液計)，即固體體積含量可為10至50，或20至60，或30至70體積%，例如在DE-A 42 13 965之水性聚合物乳液之情況，在高固體體積濃度(50至70體積或更高)之利用性特別有利。

五、發明說明(15)

當使用本發明新穎方法時，一些水性聚合物乳液之品質甚至在殘餘單體含量簡單降低之下增加。這些水性聚合物乳液係以同時使用自由甲醛來源之物質而製備。這些物質之實例為烯不飽和羧酸之N-烷醇醯胺及N-烷氧基烷基醯胺，如N-羥甲基丙烯醯胺、N-羥甲基異丁烯醯胺、N-(異丁氧基甲基)丙烯醯胺及N-(異丁氧基)異丁烯醯胺。這些單體之共聚合作用可增加例如彼等所生成之薄膜之內部強度，有利於例如非織物之粘合劑。

然而，在水介質中，這些輔助單體與自由甲醛(僅為羥甲基亞磺酸(甲醛化次硫酸)或其鹽)平衡，係用作製備水性聚合物乳液之自由基氧化還原引發劑中之還原劑。

在使用本發明新穎方法後，含自由甲醛之水性聚合物乳液，如 DE-C 40 40 959，EP-A 311 908及 EP-A 147 759 中所揭示，明顯具有含量降低之自由甲醛。

本發明新穎方法可用於鹼性及酸性水性分散介質中，即使用範圍由pH 1至pH 12。

在酸性pH之利用性為重要者，例如在水性聚合物乳液含有聚合物之 ≥ 5 至60重量%丙烯酸為共聚合單元時。若具有上述丙烯酸含量之水性聚合物乳液之pH增加，其動態粘度大量增加。該水性聚合物乳液有利於用作增稠劑乳液(參考例如德國專利 1,164,095，1,264,945，1,258,721，1,546,315及1,265,752)。在此方面，彼等係在具有相當低粘度之酸性介質中製造。增稠效果可由使用者增加pH而達成。這是殘餘單體之減少由水性聚合物乳液之製造者在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

水性分散介質之pH少於7(一般由<7至2)下進行之例。

然而，本發明新穎方法較佳在水性分散介質之pH為6至10，特佳為7至9中使用。這有利於分散相以陰離子基存在而穩定之水性聚合物乳液。這些水性聚合物乳液為例如以陰離子乳化劑存在而安定者；或含有3至6個碳原子之 α ， β -單烯不飽和羧酸為聚合單元，如丙烯酸(一般為分散介質之0.1至5，較佳0.5至4重量%)，以單獨或共存而安定分散相者。

在新穎之殘餘單體減少方法中(即使使用20至50°C之溫度)，顯然不需使用新穎氧化還原引發劑系統於一種可溶於水性反應介質且金屬成份(例如鐵、鈇或其混合物)可以多種價數存在之金屬化合物存在下。然而，當然亦可使用於該化合物存在下。若使用，一般使用量為0.01至1重量%，按氧化劑或還原劑(各例中之次化學計量成份)及所加入之金屬化合物計算。這類適當化合物之實例為硫酸鐵(II)，氯化鐵(II)，硝酸鐵(II)，醋酸鐵(II)及對應之鐵(III)鹽，鈇(V)酸銨或銨金屬鈇(V)酸鹽，氯化鈇(III)，三氯化鈇(V)，特別是硫酸鈇(IV)五水合物。在反應條件下可保持金屬於溶液中之複合劑亦常加入。

0至100°C之溫度，較佳20至90°C，特別是50至80°C，係建議用於新穎之殘餘單體減少方法中。然而，在壓力下，對應較高之溫度亦可使用。適當之操作壓力為 ≥ 1 至15巴。特別有利為進行新穎後聚合作用在大於所生成之水性聚合物乳液之最低膜形成溫度MFT(白點溫度)。在MFT低

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

於0°C之水性聚合物乳液，使用分散聚合物之統計學上玻璃轉化溫度Tg(DSC，中點溫度)以替代MFT(參考Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A21 (1992), p.169)。操作溫度較佳至少20°C，更佳至少40°C，有利為至少60°C，特佳至少80°C，特別有利為至少100°C，大於有關之MFT或Tg值(此關係據說一般可用於後聚合作用)。在具有多於一個Tg之聚合物乳液，應使用這些值之最低者。

至於自由基聚合方法，一般本發明新穎方法可在鈍氣壓下(例如N₂，Ar)及在含氧氣壓下(例如空氣)使用。事實上，根據本發明所用之還原劑在分子氧作為氧化劑存在下可顯著降低殘餘單體含量相當有利。該事實與所需使用之較低溫度特別有利於降低水性聚合物乳液貯存槽中該乳液之殘餘單體含量。亦開放限制另外加入其他氧化劑之需要，因而提供例如水性聚合物乳液之殺生物處理之有利條件。

使用本發明新穎方法通常不會使所生成之水性聚合物乳液發生褪色亦為有利。根據本發明所用之還原劑具極佳處理性質及存放期亦有利。

如上述，本發明新穎方法特別可用於水性聚合物乳液，其分散聚合物係由具有至少一個烯不飽和基之單體以自由基水性乳液聚合方法所產生，無新穎殘餘單體去除，因此本說明書中所有說明特別關於以自由基水性乳液聚合方法所製備之水性聚合物乳液。自由基水性乳液聚合作用較佳以進料方法進行，即顯著量欲聚合單體，一般50至100，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(18)

較佳70至100，特佳80至100，極特佳90至100重量%之總量，在自由基水性乳液聚合作用開始進行時加入聚合器中，以聚合器中所存在之單體發生聚合之速率。一般，該加入係以連續進料(一般以純單體進料，或於水相中預乳化者)進行，其速率使聚合器中所存在之至少80，較佳至少90，極特佳至少95重量%之單體以聚合單元併入。水性種子聚合物乳液可同時使用以確立分散聚合物粒子之粒子大小(參考 EP-B 40419，及 Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 5, John Wiley & Sons Inc., New York (1966), p.847)。

上述主要聚合反應之適合自由基聚合作用引發劑為所有可引發自由基水性乳液聚合作用者。這些可為過氧化物及偶氮化合物。然而，氧化還原引發劑系統當然亦適合。一般，主要聚合作用所用之自由基引發劑系統不同於根據本發明於後聚合作用之自由基引發劑系統。此外，一般在主要聚合作用中至少50，較常為至少75，一般至少90重量%欲聚合之單體係在新穎還原劑不存在下聚合，即主要聚合作用通常不包括任何新穎還原劑。為以特別有效之方式進行自由基水性乳液聚合作用作為主要聚合反應，由所欲性質之觀點及由達到高成本有效性之觀點，較佳使用過氧焦硫酸(peroxodisulfuric acid)及/或其鹼金屬鹽及/或其銨鹽作為自由基引發劑。所用自由基引發劑系統之量較佳為欲聚合單體總量之0.1至2重量%。在上述自由基水性主要乳液聚合過程中，自由基引發劑系統加入聚合器中之方式

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (19)

較不重要。引發劑系統可在最初完全加入聚合器中，或連續或逐步加入，以自自由基水性乳液聚合作用過程中消耗之速率。特定言之，以熟習技藝人士所知之方式，視引發劑系統之化學本質及聚合溫度而定。

上述事實之直接結果為0至100°C之全部範圍適合作為上述自由基水性主要乳液聚合作用之反應溫度，但較佳使用70至100°C之溫度，更佳80至100°C，特佳>85至100°C。

可使用超大氣壓或減壓，因而聚合溫度亦可大於100°C，可達130°C或以上。容易揮發之單體，如乙烯、丁二烯或氯化乙烯，較佳係在超大氣壓下聚合。當然，可同時使用分子量調節劑(如第三-十二基硫醇)於自由基水性主要乳液聚合作用中。

可確保所產生之水性聚合物乳液之安定性之分散劑通常同時使用於自由基水性乳液聚合作用中。適合之分散劑為通常用以進行該乳液聚合作用之保護性膠體及乳化劑。

適當保護性膠體之實例為聚乙烷基醇、纖維素衍生物或含乙烷基吡咯烷酮之共聚物。其他適當保護性膠體之詳細說明示於Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volume XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, pp.411-420。

。乳化劑及/或保護性膠體之混合物當然亦可使用。較佳使用相對分子量一般少於1000(相對於保護性膠體)之獨特乳化劑作為分散劑。其可為陰離子、陽離子或非離子者。若使用表面活性劑之混合物，各成份當然必須相容，若有疑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

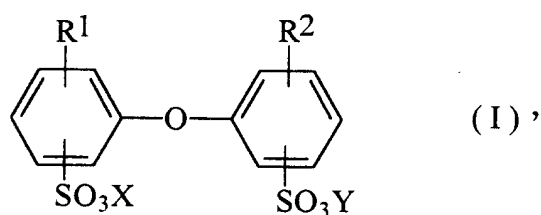
訂

線

五、發明說明(20)

問，可以幾種初步實驗檢查。一般，陰離子乳化劑彼此相容，且與非離子乳化劑相容。陽離子乳化劑亦如是，但陰離子及陽離子乳化劑一般彼此互不相容。習知乳化劑為例如羥乙基化單、二或三烷基酚(羥乙基化程度：3至100，烷基：C₄至C₁₂)，羥乙基化脂族醇(羥乙基化程度：3至100，烷基：C₈至C₁₈)，下列之鹼金屬及銨鹽：烷基硫酸酯(烷基：C₈至C₁₆)、羥乙基化烷醇(羥乙基化程度：1至70，烷基：C₁₂至C₁₈)及羥乙基化烷基酚(羥乙基化程度：3至100，烷基：C₄至C₁₂)之硫酸半酯、烷基磺酸(烷基：C₁₂至C₁₈)及烷基芳基磺酸(烷基：C₉至C₁₈)。其他適合乳化劑，如磺酸基琥珀酸酯，述於Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volume XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, pp.192-208。

其他已證明適合之表面活性劑為下通式I之化合物



式中R¹及R²各為氫或C₄-C₂₄烷基，不同時為氫，X及Y為鹼金屬離子及/或銨離子。在式I中，R¹及R²較佳各為6至18個碳原子，特別是6，12或16個碳原子之直鏈或分支之烷基，或氫，R¹及R²不同時為氫。X及Y較佳為鈉、鉀或銨離子，鈉為特佳。化合物I中X及Y各為鈉，R¹為12個碳

五、發明說明(21)

原子之分支烷基，及 R^2 為氫或 R^1 者特別有利。含有50至90重量%之單烷基化產物，例如 Dowfax[®] 2A1(Dow Chemical Company之商標)，之工業混合物為常用者。在本發明方法中，化合物I用作分散劑，較佳單獨，特佳為與羥乙基化脂族醇(羥乙基化程度：3至50，烷基： C_8 至 C_{36})之混合物。化合物I一般已知(例如由US-A 4,269,749)，為商業上可得者。

一般，所用分散劑之量為進行自由基聚合作用之單體之0.5至6，較佳1至3重量%。

當然，上述分散劑非常適合用以安定本方法之新穎產物。然而，該產物包括自動乳化聚合物(即具有離子基以相同電荷之排斥而能產生安定作用之聚合物)之水性聚合物乳液。該產物較佳以陰離子安定者(特別含有陰離子分散劑)。

若殘餘單體含量以根據本發明之方式降低之水性聚合物乳液之製備係由包含具有至少一個烯不飽和基之單體之單體組合物以自由基水性乳液聚合方法進行，則對於本方法特別重要之單體組合物為包含至少二個單體彼此不同且具有至少一個烯不飽和基及另含有下列者：

- 70至99.9重量%之丙烯酸及/或異丁烯酸與1至12個碳原子之烷醇及/或苯乙烯之酯，或
- 70至99.9重量%之苯乙烯及/或丁二烯，或
- 70至99.9重量%之氯乙烯及/或次乙烯氯，或
- 40至99.9重量%之醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯及/或乙烯。

五、發明說明 (22)

對於本發明新穎方法特別適當之單體組合物為包含下列者：

0.1至5重量% 至少一種具有3至6個碳原子之 α, β -單
烯不飽和羧酸及/或其鹽胺(單體A)，及
70至99.9重量% 丙烯酸及/或異丁烯酸與1至12個碳原
子之烷醇及/或苯乙烯之酯(單體B)

或

0.1至5重量% 至少一種具有3至6個碳原子之 α, β -單
烯不飽和羧酸及/或其鹽胺(單體A)，及
70至99.9重量% 苯乙烯及/或丁二烯(單體B')

或

0.1至5重量% 至少一種具有3至6個碳原子之 α, β -單
烯不飽和羧酸及/或其鹽胺(單體A)，及
70至99.9重量% 氯乙烯及/或次乙烯氯(單體B'')

或

0.1至5重量% 至少一種具有3至6個碳原子之 α, β -單
烯不飽和羧酸及/或其鹽胺(單體A)，及
40至99.9重量% 醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯及/或乙烯
(B''')

在上述單體組合物中，當單體A為丙烯酸時，本發明新穎方法極特別適當。

在包含下列之單體組合物之自由基乳液聚合作用情況本發明新穎方法亦較佳：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(23)

0.1至30重量% (較佳0.5至15重量%) 丙烯腈, 及
70至99.9重量% 丙烯酸及/或異丁烯酸與1至12個碳原
子之烷醇及/或苯乙烯之酯

或

0.1至30重量% (較佳0.5至15重量%) 丙烯腈, 及
70至99.9重量% 苯乙烯及/或丁二烯

或

0.1至40重量% 醋酸乙烯酯及/或丙酸乙烯酯, 及
60至99.9重量% 丙烯酸及/或異丁烯酸與1至12個碳原
子之烷醇及/或苯乙烯之酯

然而, 在包含下列之單體組合物之自由基乳液聚合作用
情況, 本發明新穎方法極特佳:

0.1至5重量% 至少一種具有3至6個碳原子之 α, β -單
烯不飽和羧酸及/或其鹽胺, 特別是丙烯酸,

0.1至30重量% (較佳0.5至15重量%) 丙烯腈, 及
69.9至99.9重量% 丙烯酸及/或異丁烯酸與1至12個碳原子
之烷醇及/或苯乙烯之酯

或

0.1至5重量% 至少一種具有3至6個碳原子之 α, β -單烯
不飽和羧酸及/或其鹽胺, 特別是丙烯酸,

0.1至30重量% (較佳0.5至15重量%) 丙烯腈, 及
69.9至99.9重量% 苯乙烯及/或丁二烯

或

0.1至5重量% 至少一種具有3至6個碳原子之 α, β -單烯
不飽和羧酸及/或其鹽胺, 特別是丙烯酸,

0.1至40重量% 醋酸乙烯酯及/或丙酸乙烯酯, 及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

59.9至99.9重量% 丙烯酸及/或異丁烯酸與1至12個碳原子之烷醇及/或苯乙烯之酯

上述單體組合物較佳不含氯丁二烯，並經選擇以使所生成之分散聚合物之Tg值低於50°C，較佳低於25°C，極特佳低於0°C(低至-70°C)。

在水性聚合物乳液含有殘餘單體且分散之聚合物由具有至少一個烯不飽和基之單體以自由基水性乳液聚合反應產生之情況，在該自由基水性主要乳液聚合反應中殘餘單體含量一般達到或保持低於總水性乳液之1重量%。若不可能，可直接隨後使用如上述本發明殘餘單體減少之新穎方法，或在繼續根據本發明之前可先使用習知先前技藝之殘餘單體減少方法直到達到上述含量為止，以利用本發明新穎方法之優點。一般，主要聚合反應之後可順利地進行殘餘單體減少之新穎步驟。此外，新穎自由基氧化還原引發劑系統用於主要聚合反應中。

除胺基亞胺基甲烷亞磺酸外，根據本發明所用之自由基氧化還原引發劑當然可另含其他還原劑，如還原糖例如葡萄糖及果糖，其衍生物如抗壞血酸，或亞磺酸如羥基甲烷亞磺酸，或烷亞磺酸如異丙基亞磺酸(或其鹽)。然而，胺基亞胺基甲烷亞磺酸較佳佔所用還原劑總量之50重量%以上，較佳75重量%以上，極特佳為唯一之還原劑。代替直接加入胺基亞胺基甲烷亞磺酸，新穎還原劑亦可例如當場由加入硫脲及過氧化氫製造。

根據本發明所用之自由基氧化還原引發劑之適合氧化成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(25)

份之實例為分子氧，臭氧，提供氧以形成自由基且不具有過氧化物結構之試劑，如鹼金屬氯酸鹽及過氯酸鹽，過渡金屬氧化物化合物如過錳酸鉀、二氧化錳及氧化鉛，以及四醋酸鉛及碘苯。然而，較佳使用過氧化物，氫過氧化物或其混合物。

過氧化氫，過氧焦硫酸及其鹽，特別是其鹼金屬鹽，第三丁基氫過氧化物，與氧併用，已證明特別有利。較佳祇使用第三丁基氫過氧化物，或第三丁基氫過氧化物及氧。

氧化劑及還原劑一般使用於本發明新穎方法中之莫耳比應為0.1:1至1:0.1，較佳0.5:1至1:0.5，特佳0.75:1至1:0.75。較佳以相等量使用。

在本發明新穎方法中，根據本發明所用之自由基氧化還原引發劑系統原則上可一次加入含殘餘單體之水性聚合物乳液中。然而，氧化劑亦可一次加入，然後還原劑連續加入。氧化劑及還原劑亦可在幾小時期間內經由各別進料連續加入欲處理之水性聚合物乳液中。二進料經常實質上同時開始及結束，即進料實質上同時進行。進料較佳以水溶液之形式進行。

根據本發明所用之自由基氧化還原引發劑系統之用量當然視殘餘單體仍存在之量及所欲減少之程度而定。

一般，用量為分散聚合物之0.01至5，有利為0.1至1重量%。當然，本發明新穎方法可接著其他減少殘餘單體含量之方法。

最後，亦應說明者，根據本發明所用之自由基氧化還原

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (26)

引發劑系統可在短時間內有效降低殘餘單體含量。下列實例中所測得之殘餘單體含量係依根據氣相層析測定。

實例及比較實例

A) 含殘餘單體之水性聚合物乳液之製備(惰性氣體氣壓)

200克去礦物質水、40克進料1、12.5克之20重量%濃度之羥乙基化脂肪醇混合物(C_{16}/C_{18} ，羥乙基化程度：18)之水溶液、5克之20重量%濃度之Dowfax 2A1活性成份之水溶液及10克進料2先以混合物加入聚合器中，同時攪拌，並加熱至 85°C 。在15分鐘後，剩餘量進料1(在3小時期間內)及剩餘量進料2(在3.5小時期間內)經由各別進料口，同時開始，連續加入聚合器中(同時維持 85°C 之溫度)。在進料2加入結束後，在 85°C 繼續攪拌1小時。

進料1(在加入期間攪拌)：

- 165克 去礦物質水，
- 25克 20重量%濃度之羥乙基化脂肪醇混合物(C_{16}/C_{18} ，羥乙基化程度：18)之水溶液，
- 32.5克 20重量%濃度之Dowfax 2A1活性成份之水溶液，
- 10克 50重量%濃度之丙烯醯胺水溶液，
- 12.5克 丙烯酸，
- 250克 苯乙烯，及
- 250克 丙烯酸正丁酯。

進料2：

- 100克 去礦物質水，及
- 1克 過氧焦硫酸(peroxodisulfate)鈉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

獲得水性聚合物乳液A，其固體含量為48.3重量%，當稀釋至固體含量為0.01重量%時，在25°C具有透光度(LT)81%(相對於純水)。

水性分散介質具有pH 2.7。六批上述物合併。組合物具有下列殘餘單體含量：

丙烯酸正丁酯：12000毫克/公斤乳液

苯乙烯：2000毫克/公斤乳液

B) 水性聚合物乳液A之殘餘單體含量降低藉後聚合作用使用各種自由基氧化還原引發劑系統(在各例中使用200克上述組合物)

在所界定之水性分散介質之最初pH，於各例中使用下列三種方法之一(最初pH係以10重量%濃度之NaOH水溶液增加)：

- a) 經選擇之氧化劑及還原劑(在各例中之量為分散聚合物之重量%)以2重量%濃度水溶液一次加入水性聚合物乳液A中，然後混合物在密閉管中於23°C放置X期間(惰性氣體氣壓，N₂)。然後，立即測定殘餘單體。
- b) 水性聚合物乳液A加熱至70°C，經選擇之氧化劑以2重量%濃度水溶液一次加入。維持溫度在70°C，還原劑以2重量%濃度水溶液於30分鐘內連續加入。然後混合物在70°C攪拌30分鐘。然後，後聚合作用由加入10毫克氫醌停止，混合物以氣相層析(b*)分析；或者樣品在密閉管中於23°C放置3天(b)，然後分析(惰性氣體氣壓，N₂)。所述量之氧化劑及還原劑係以

五、發明說明 (28)

分散聚合物之重量%。

- c) 祇有還原劑以2重量%濃度水溶液一次加入水性聚合物乳液A中，乳液在開放於空氣之管中於23℃放置3天。然後進行氣相層析分析。所述量之還原劑係以分散聚合物之重量%。

在根據本發明之所有例中，生成之總殘餘單體含量低於分散聚合物之1重量%。

所得結果示於下表1中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (29)

表 1

化劑量	還原劑量	最初 pH	方法	殘餘單體含量 (毫克/公斤乳液)	
				丙烯酸正丁酯	苯乙烯
0.1 t-BHP	0.1 Na disulfite	2.7	b	7100	660
0.1 t-BHP	0.1 AIMS	2.7	b	3400	110
0.2 t-BHP	0.2 AIMS	2.7	b	730	20
0.1 t-BHP	0.1 Rongalite C	8	b*	5840	490
0.1 t-BHP	0.1 AIMS	8	b*	560	36
0.1 NaPS	0.1 AIMS	8	b*	1168	10
0.1 t-BHP	0.1 Rongalite C	8	a, X=4 天	414	21
0.1 t-BHP	0.1 Na disulfite	8	a, X=4 天	234	21
0.1 t-BHP	0.1 抗壞血酸	8	a, X=4 天	212	21
0.1 t-BHP	0.1 AIMS	8	a, X=4 天	180	10
0.1 NaPS	0.1 Rongalite C	8	a, X=4 天	2120	149
0.1 NaPS	0.1 AIMS	8	a, X=4 天	998	42
0.2 NaPS	0.1 AIMS	8	a, X=4 天	550	21
0.1 t-BHP	0.1 AIMS	6	a, X=4 天	1020	110

五、發明說明 (30)

化劑量	還原劑量	最初 pH	方法	殘餘單體含量(毫克/公斤乳液)	
0.1 t-BHP	0.1 AIMS	7	a, X=4 天	丙烯酸正丁酯	苯乙烯
0.1 t-BHP	0.1 AIMS	8	a, X=4 天	369	30
				180	10
0.1 t-BHP	0.1 AIMS	8	a, X=1, 小時	1168	63
0.1 t-BHP	0.1 AIMS	8	a, X=2, 小時	955	24
0.1 t-BHP	0.1 AIMS	8	a, X=4, 小時	541	16
-	-	8	c	11250	1770
-	0.1 AIMS	8	c	4425	103
-	0.1 AIMS	10	c	3525	57
-	0.1 AIMS	12	c	2850	34
-	0.1 Rongalite C	8	c	乳液在期內凝膠化	
-	0.1 Rongalite C	10	c	10500	1720
-	0.1 Rongalite C	12	c	9800	1542
0.1 t-BHP	0.1 AIMS	8	c	68	7

t-BHP: 第三丁基氫過氧化物
 Na disulfite: 硫酸鈉
 Rongalite C: 羥基甲烷亞磺酸之鈉鹽
 AIMS: 胺基亞胺甲烷亞磺酸
 NaPS: 過氧焦硫酸鈉

五、發明說明(31)

C) 主要乳液聚合作用(惰性氣體氣壓)

10克之30重量%濃度過氧化氫溶液、48克進料及500克去礦物質水之混合物加熱至60°C。然後，3克抗壞血酸於200克水中之10克溶液一次加入，同時維持溫度在50°C，在50°C攪拌15分鐘。然後，剩餘量之進料於120分鐘內連續加入，同時維持60°C之溫度，在進料加入結束後反應混合物在60°C攪拌60分鐘。

生成之水性聚合物乳液具有固體含量為48.2重量%。分散介質之pH為2.9。

進料之組成：

1190克 丙烯酸乙酯，

150克 丙烯腈，

120克 丙烯酸甲酯，

78克 48重量%濃度之N-羥甲基異丁烯醯胺水溶液，

64克 35重量%濃度之硫酸化辛基酚羥乙基化物鈉鹽之水溶液(羥乙基化程度：25)=乳化劑溶液1，

112克 20重量%濃度之羥乙基化辛基酚之水溶液(羥乙基化程度：25)=乳化劑溶液2，及

670克 去礦物質水。

水性聚合物乳液之殘餘單體含量包括：

6500毫克 丙烯酸乙酯/公斤乳液，

800毫克 丙烯酸甲酯/公斤乳液，及

770毫克 丙烯腈/公斤乳液。

五、發明說明(32)

後聚合作用(惰性氣體氣壓)

主要乳液聚合作用中所獲得之200克各水性聚合物乳液之pH以濃氨水增加至7.1。然後氧化劑在25°C一次加入(所述量以分散聚合物之重量%計)。攪拌10分鐘，然後一次加入胺基亞胺基甲烷亞磺酸(所述量以分散聚合物之重量%計)，加入20毫克 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，然後在25°C攪拌2小時。然後，水性聚合物乳液在25°C放置24小時。測得所有例中殘餘單體含量低於分散聚合物之1重量%。

特定結果及所用量示於表2中。

表2

氧化劑/量	還原劑/量	殘餘單體含量(毫克/公斤乳液)		
		丙烯酸 乙酯	丙烯酸 甲酯	丙烯腈
0.2 t-BHP	0.24 AIMS	760	150	72
0.076 H_2O_2	0.24 AIMS	780	160	77
0.53 NaPS	0.24 AIMS	1000	190	100
0.2 t-BHP	0.48 AIMS	220	90	12
0.076 H_2O_2	0.48 AIMS	520	120	40
0.53 NaPS	0.48 AIMS	690	150	60

(縮寫字相當於表1所示者)

D)如C)，但添加及後聚合作用係在60°C進行。結果及所用量示於表3。縮寫字相當於表1所示者。

五、發明說明(33)

表3

氧化劑/量	還原劑/量	殘餘單體含量(毫克/公斤乳液)		
		丙烯酸 乙酯	丙烯酸 甲酯	丙烯腈
0.2 t-BHP	0.24 AIMS	<10	36	<10
0.076 H ₂ O ₂	0.24 AIMS	126	10	<10

E) 主要乳液聚合作用(惰性氣體氣壓)

2.6克之40重量%濃度之C₁₆-鏈烷磺酸酯鈉鹽之水溶液(乳化劑溶液3)、4.2克乙烯基磺酸鈉、15毫克FeSO₄·7H₂O、625克去礦物質水及80克進料1之混合物加熱至85°C。然後，維持70°C之溫度，58克進料2一次加入，攪拌15分鐘。剩餘量之進料1(在120分鐘內)及進料2(在135分鐘內)同時開始連續加入，並維持85°C之溫度。在進料2加入結束後，在85°C再攪拌60分鐘，以加入12克乳化劑溶液3安定化，pH再加入含水氫氧化鈣糊(97克氫氧化鈣於85克水中)增加至8.0。生成之水性聚合物乳液之固體含量為48.1重量%。

進料1：

1170克 丙烯酸正丁酯
105克 丙烯腈
225克 異丁烯酸
0.5克 乙烯基磺酸鈉
15克 乳化劑溶液3
510克 去礦物質水

五、發明說明 (34)

進料 2 :

12 克 過氧焦硫酸鈉

375 克 去礦物質水

水性聚合物乳液之殘餘單體含量包括 :

260 毫克 丙烯腈/公斤乳液, 及

3800 毫克 丙烯酸正丁酯/公斤乳液。

後聚合作用(惰性氣體氣壓)

0.1 重量% t-BHP 或 NaPS 加入(在 25°C) 主要乳液聚合作用中所獲得之 450 克各水性聚合物乳液中。然後, 21.6 克之(重量% 濃度 AIMS 水溶液在 25°C 加入, 混合物在 25°C 保持 24 小時, 然後測定殘餘單體含量。其為分散聚合物之 <<1 重量%, 包括 :

17 毫克 丙烯腈/公斤乳液

280 毫克 丙烯酸正丁酯/公斤乳液(t-BHP 為氧化劑)

或

60 毫克 丙烯腈/公斤乳液

770 毫克 丙烯酸正丁酯/公斤乳液(NaPS 為氧化劑)

F) 主要乳液聚合作用(惰性氣體氣壓)

3.5 公斤醋酸乙烯酯、2.5 公斤乳化劑溶液 2、0.25 公斤乙烯基磺酸鈉、1 克 $\text{FeSO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及 19 公斤去礦物質水之混合物加熱至 60°C。然後, 0.15 公斤過氧焦硫酸鈉於 5.8 公斤水中之溶液於 3 小時內連續加入, 同時維持 30°C 之溫度。此外, 單體乳液於 2 小時內連續加入, 起始於聚合作用之開始。在引發劑進料加入結束後, 混合物保持在 60°C

五、發明說明 (35)

再1小時，以0.7公斤乳化劑水溶液1安定，冷卻至室溫，經120微米濾器過濾。生成之水性聚合物乳液之固體含量為49.2重量%，分散介質之pH為4.7。

單體乳液之組成：

37.5公斤 醋酸乙烯酯

7.5公斤 丙烯酸正丁酯

3.2公斤 48重量%濃度之N-羥甲基丙烯醯胺之水溶液

1.1公斤 乳化劑水溶液1

1.9公斤 乳化劑水溶液2

17.9公斤 去礦物質水

水性聚合物乳液之殘餘單體含量包括2800毫克醋酸乙烯酯/公斤乳液。

後聚合作用(惰性氣體氣壓)

主要乳液聚合作用中所獲得之600克水性聚合物乳液之pH以濃氨水提升至7.1。然後，0.2重量%(按分散聚合物計)之t-BHP以2重量%濃度水溶液之形式在25°C一次加入。然後，35克之2重量%濃度AIMS水溶液在25°C於30分鐘內連續加入。然後，水性聚合物乳液在25°C放置6天。

然後測定醋酸乙烯酯單體之殘餘含量，僅為30毫克醋酸乙烯酯/公斤乳液。總殘餘單體含量低於分散聚合物之1重量%。

G) 主要乳液聚合作用(惰性氣體氣壓)

45克單體乳液於615克水中攪拌，混合物加熱至60°C。然後，含4克過氧焦硫酸鈉於100克水中之5重量%氧化劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

溶液及含2.7克Rongalite於100克水中之5重量%還原劑在50°C加入，混合物在此溫度攪拌15分鐘。剩餘之單體乳液(在120分鐘內)、剩餘之氧化劑溶液及剩餘之還原劑溶液(各在135分鐘內)在60°C同時開始連續加入，然後反應混合物在60°C保持60分鐘。獲得水性聚合物乳液，固體含量為43.9重量%，pH為2.3。

單體乳液之組成：

1200克 丙烯酸正丁酯

135克 丙烯腈

13.5克 丙烯酸

90克 30重量%濃度之硫酸化月桂醇羥乙基化
物鈉鹽(羥乙基化程度：30)之水溶液=乳
化劑溶液4

68克 20重量%濃度之羥乙基化牛脂醇(羥乙基
化程度：30)之水溶液

770克 去礦物質水

水性聚合物乳液之殘餘單體含量包括：

13000毫克 丙烯酸正丁酯/公斤乳液

2700毫克 丙烯腈/公斤乳液

水性聚合物乳液亦含有71毫克甲醛/公斤乳液。

後聚合作用(惰性氣體氣壓)

主要乳液聚合作用中所獲得之300克水性聚合物乳液使用回流冷凝器加熱至70°C。然後，分散聚合物之0.4重量%之NaPS(5重量%濃度之水溶液)一次加入。然後，1重量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(37)

%濃度 AIMS 之水溶液(合計為分散聚合物之 0.2 重量 % AIMS)於 10 分鐘內加入，然後混合物在 70°C 攪拌 3 小時。

水性乳液仍含有：

2000 毫克 丙烯酸正丁酯/公斤乳液

6 毫克 丙烯腈/公斤乳液

8 毫克 甲醛/公斤乳液

總殘餘單體含量為低於分散聚合物之 1 重量 %。

H)重複實例 G，但單體乳液之組成為：

1000 克 丙烯酸乙酯

335 克 醋酸乙烯酯

13.5 克 丙烯酸

90 克 乳化劑水溶液 4

68 克 乳化劑水溶液 5

770 克 去礦物質水

獲得水性聚合物乳液，固體含量為 43.6 重量 %，具有 pH 2.2。

水性聚合物乳液之殘餘單體含量包括：

7300 毫克 醋酸乙烯酯/公斤乳液

180 毫克 丙烯酸乙酯/公斤乳液

水性聚合物乳液亦含有 86 毫克甲醛/公斤乳液。

後聚合作用(惰性氣體氣壓)

主要乳液聚合作用中所獲得之 300 克水性聚合物乳液使用回流冷凝器加熱至 70°C。然後，分散聚合物之 0.4 重量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (38)

%之NaPS(5重量%濃度之水溶液)一次加入。然後，1重量%濃度AIMS之水溶液(合計為分散聚合物之0.2重量%AIMS)於10分鐘內加入，然後混合物在70°C攪拌3小時。

總殘餘單體含量低於分散聚合物之1重量%，包括：

30毫克 醋酸乙烯酯/公斤乳液
<10毫克 丙烯酸乙酯/公斤乳液
8毫克 甲醛/公斤乳液。

(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：水性聚合物乳液之製備)

一種製備水性聚合物乳液之方法，其中含有至少一個化學結合單體具有至少一個烯不飽和基之聚合物之水性乳液係以已知方式製造，以致具有至少一個烯不飽和雙鍵之自由單體(即此種單體未經化學結合)在水性聚合物乳液中總含量為 >0 至 ≤ 1 重量%，按水性聚合物乳液之聚合物含量計，然後該殘餘單體含量以包含至少一個氧化劑及至少一個還原劑之自由基氧化還原引發劑系統之作用降低，其中氧化還原引發劑系統包含還原劑於水溶液中以至少二個互變體形式相互平衡存在(例如胺基亞胺基甲烷亞磺酸及/或其鹽)。

英文發明摘要(發明之名稱：PREPARATION OF AN AQUEOUS POLYMER EMULSION)

A process for the preparation of an aqueous polymer emulsion, in which an aqueous emulsion of a polymer which contains at least one chemically bonded monomer having at least one ethylenically unsaturated group is produced in a manner known per se so that the total content of free monomers having at least one ethylenically unsaturated double bond, ie. monomers of this type which are not chemically bonded, in the aqueous polymer emulsion is from > 0 to $\leq 1\%$ by weight, based on the polymer content of the aqueous polymer emulsion, and this residual monomer content is then reduced by the action of a free radical redox initiator system comprising at least one oxidizing agent and at least one reducing agent, wherein the redox initiator system comprises, as the reducing agent, one which is present, in aqueous solution, in at least two tautomeric forms in equilibrium with one another (for example aminoiminomethanesulfinic acid and/or the salts thereof).

申請專利範圍

1. 一種製備水性聚合物乳液之方法，其中包含至少一種化學結合單體之聚合物的水性乳液(該單體具有至少一個烯系不飽和基)，其使得具有至少一個烯系不飽和雙鍵之自由單體(即係未經化學結合之此類型單體)在水性聚合物乳液中的總含量，以水性聚合物乳液的聚合物含量計為 >0 至 ≤ 1 重量%，爾後經由包含至少一個氧化劑及至少一個還原劑之自由基氧化還原引發劑系統之作用降低該殘餘單體含量，其中該氧化還原引發劑系統包含作為還原劑之胺基亞胺基甲烷亞磺酸或其鹽類。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中所降低之殘餘單體含量為 >0 至 ≤ 0.5 重量%。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中所降低之殘餘單體含量為 >0 至 ≤ 0.1 重量%。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中分散聚合物含有以化學結合形式併入之至少二種單體，彼此不同且具有至少一個烯系不飽和基。
5. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中一方面分散聚合物含有以化學結合形式併入之至少二種單體，彼此不同且具有至少一個烯系不飽和基，另一方面 S_A/S_B 之比例 ≥ 1.1 ，其中 S_A 為在 25°C 及1巴所測得之殘餘單體混合物中含量欲降低之單體在該條件下具有最高水莫耳溶解度之單體之莫耳溶解度， S_B 為殘餘單體混合物中含量欲降低之單體在該條件下具有最低水莫耳溶解度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

頁

六、申請專利範圍

之單體之對應溶解度。

6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中 $S_A/S_B \geq 1.5$ 。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中含量欲降低之殘餘單體混合物含有至少一種選自下列之單體：苯乙烯、丁二烯、丙烯酸正丁酯及丙烯酸2-乙基己酯，及至少一種選自下列之單體：丙烯酸、異丁烯酸、丙烯醯胺及異丁烯醯胺。
8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中含量欲降低之殘餘單體混合物包括丙烯腈。
9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中含量欲降低之殘餘單體混合物包括醋酸乙烯酯及丙酸乙烯酯。
10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中含量欲降低之殘餘單體混合物包括丙烯酸。
11. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中以已知方法製造之水性聚合物乳液之固體體積含量為30至70體積%。
12. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中自由甲醛來源之物質同時使用於製備以已知方法製造之水性聚合物乳液。
13. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中氧化還原引發劑系統于水性分散介質之pH為6到10間作用。
14. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中氧化還原引發劑系統係于50至80°C下作用。
15. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中分子氧為氧化還原引發劑系統之一成份。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

六、申請專利範圍

16. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中氧化還原引發劑系統係在大於生成之水性聚合物乳液之最低薄膜形成溫度下作用。
17. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中氧化還原引發劑系統係在大於分散聚合物之統計學上玻璃轉化溫度下作用。
18. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中以本身屬已知方式製造之水性聚合物乳液為二級乳液。
19. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中以本身屬已知方式製造之水性聚合物乳液之分散聚合物係由具有至少一個烯不飽和基之單體以自由基水性乳液聚合方法製備。
20. 根據申請專利範圍第19項之方法，其中自由基水性乳液聚合作用係以進料方法進行。
21. 根據申請專利範圍第20項之方法，其中50至100重量%之欲聚合單體於自由基水性乳液聚合作用開始加入聚合管中。
22. 根據申請專利範圍第19項之方法，其中至少50重量%欲聚合單體係在胺基亞胺基甲烷亞磺酸不存在下聚合。
23. 根據申請專利範圍第19項之方法，其中用於製備分散聚合物之自由基引發劑系統包括過氧焦硫酸或其鹼金屬鹽。
24. 根據申請專利範圍第19項之方法，其中祇有過氧焦硫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

頁

六、申請專利範圍

- 酸或其鹼金屬鹽或銨鹽係用作製備分散聚合物之自由基引發劑系統。
25. 根據申請專利範圍第19項之方法，其中使用70至100℃之聚合溫度以製備分散聚合物。
26. 根據申請專利範圍第19項之方法，其中欲聚合以製備分散聚合物之單體組合物為包含至少二個單體彼此不同且具有至少一個烯不飽和基及另含有下列者：
- 70至99.9重量%之丙烯酸及/或異丁烯酸與1至12個碳原子之烷醇及/或苯乙烯之酯，或
 - 70至99.9重量%之苯乙烯及/或丁二烯，或
 - 70至99.9重量%之氯乙烯及/或次乙烯氯，或
 - 40至99.9重量%之醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯及/或乙烯。
27. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中過氧化物或氫過氧化物同時用作自由基氧化還原引發劑系統之氧化劑。
28. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中第三丁基氫過氧化物係同時作為氧化劑。
29. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中自由基氧化還原引發劑系統亦包括可溶於水性反應介質且金屬成份可以多種價數狀態存在之金屬化合物。
30. 一種使用自由基氧化還原引發劑系統之方法，該系統包含作為還原劑之胺基亞胺基甲烷亞磺酸或其鹽類，其係用以降低水性聚合物乳液中自由單體之含量，該

六、申請專利範圍

種單體係未經化學結合，並具有至少一個烯系不飽和雙鍵，該含量以水性聚合物乳液之聚合物含量計為 >0 至 ≤ 1 重量%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象