

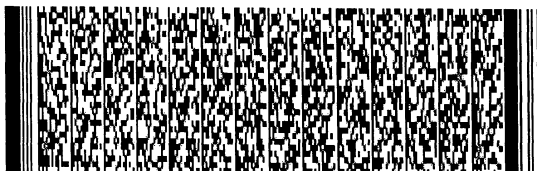
申請日期： 91-12-16	IPC分類
申請案號： 91136319	C08F 215/04

(以上各欄由本局填註)

# 發明專利說明書

200301266

一、 發明名稱	中文	藉連續式乳化聚合作用製造保護膠體安定化聚合物之方法		
	英文	Process for preparing protective-colloid-stabilized polymers by continuous emulsion polymerization		
二、 發明人 (共2人)	姓名 (中文)	1. 漢斯-彼特·外勒才勒博士 2. 羅伯特·布朗史派爾格爾		
	姓名 (英文)	1. Dr. Hans-Peter Weitzel 2. Robert Braunsperger		
	國籍 (中英文)	1. 德國 DE 2. 德國 DE		
	住居所 (中文)	1. 德國萊夏哈市桑南路八號 2. 德國布格豪森市葛呂本一六一號		
	住居所 (英文)	1. Sonnenstr. 8, D-84571 Reischach, Germany 2. In den Grueben 161, D-84489 Burghausen, Germany		
三、 申請人 (共1人)	名稱或姓名 (中文)	1. 德商·瓦克聚合物體系公司		
	名稱或姓名 (英文)	1. Wacler Polymer Systems GmbH & Co. KG		
	國籍 (中英文)	1. 德國 DE		
	住居所 (營業所) (中文)	1. 德國布格豪森市約漢斯-海氏路二十四號 (本地址與前向貴局申請者不同)		
	住居所 (營業所) (英文)	1. Johannes-Hess-Strasse 24, 84489 Burghausen, Germany		
	代表人 (中文)	1. 周齊謀·徐勒茲博士	沃夫剛·葛萊倫諾博士	
	代表人 (英文)	1. Dr. Joachim Schulze	Dr. Wolfgang Grellner	



## 一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
德國 DE	2001/12/19	101 62 513.8	有

二、主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間

日期：

四、有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。

## 五、發明說明 (1)

## 一、【發明所屬之技術領域】

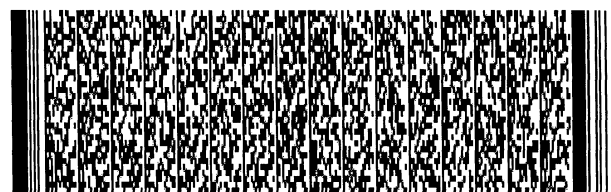
保護膠體安定化聚合物(尤其呈水性分散液或水中可再分散聚合物粉末者)之用途極為廣泛,例如:作為塗料組成物或許多種底材之黏著劑。常用之保護膠體為聚乙烯基醇。使用聚乙烯基醇乃所期望者,蓋因此種材料可提高強度(例如:磚瓦黏著劑之抗拉黏合強度),此乃與低分子量化合物(乳化劑)安定化之系統不同之處。目前適於製造可再分散粉末之單體係乙烯基酯及乙烯,蓋因利用聚乙烯基醇不易達成丙烯酸酯共聚物或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物之安定化作用。

該等分散液通常係藉分批式乳化聚合作用製得。此種程序之彈性甚高,所以適於產品範圍廣之工廠。此外,此程序在技術需求方面遠較連續式方法為低。與連續式方法相較,分批式方法之缺點是成本效益太低。

所以連續式方法乃產量高、產品範圍小工廠之正確選擇。連續式乳化聚合作用之重要問題是:新乳膠微粒恆常成核正確情況之設定。合意之配置結構係串級攪拌槽,蓋因該型反應器係分批操作適用者,所以僅花較低之費用即可改裝作連續式方法使用。產品性能乃加工參數通常有較大或較小幅度之變化,在最極端之情況下,可導致產品報廢或工廠受到損害。

## 二、【先前技術】

德國專利DE-A 2456576中曾述及一工廠配置結構(組態),其中包括一主要聚合作用反應器及一用作後聚合作



## 五、發明說明 (2)

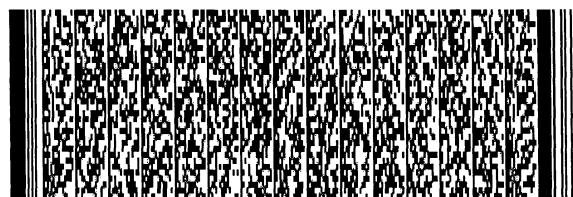
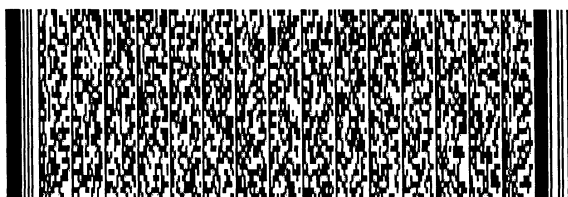
用之管件。該聚合作用係在有氧化還原引發劑系統存在及使用大超量還原劑之情況下實施。該等單體係以適當之方式計量加入俾其濃度不超過界定之限度。此方法之缺點是：管壁沉積物快速形成，導致工廠之可用性減低。此種情形之理由之一是：產品性能(質)之重大變化。

美國專利US-A 4164489中曾述及一種利用同樣連續加入之種籽乳膠、以連續方式製備乙酸乙烯基酯-乙烯分散液之方法。在歐洲專利EP-A 1067147之方法中，曾建議：在有種籽乳膠及低分子量聚乙烯基醇存在之情況下，利用聚合作用製備高固體含量乙酸乙烯基酯-乙烯共聚物。德國專利DE-A 10035587中曾述及一連續聚合作用方法(其中最終產品可用作種籽乳膠)及該方法之另一種形式(其實施可能無需種籽乳膠)。但，就所製產品粒徑分佈而言，該無種籽乳膠之方式不能令人滿意。

## 三、【發明內容】

本發明之內容係：一種不用種籽乳膠，藉助於連續式乳化聚合作用及(也許)烘乾所得聚合物分散液，以製備以乙烯基酯及乙烯及(也許)其他共聚單體(呈水性聚合物分散液或水中可再分散聚合物粉末狀)為主要成分、保護膠體安定化聚合物之方法。

本發明之任務係研發一種以連續方式製備乙烯基酯-乙烯共聚物分散液之方法，即使不用種籽乳膠，該方法所製產品之產品性能均勻及粒徑分佈形態單一且所得微粒之重均直徑 $D_w$ 為800至1400毫微米。

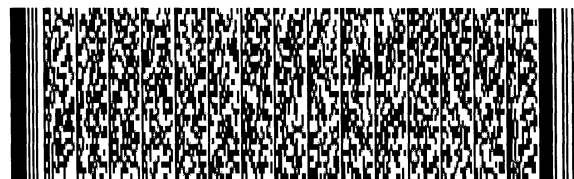


## 五、發明說明 (3)

本發明提供一種不用種籽乳膠、藉助於連續式乳化聚合作用及(也許)烘乾所得聚合物分散液，以製備以乙烯基酯及乙烯及(也許)其他共聚單體(呈水性聚合物分散液或水中可再分散聚合物粉末狀)為主要成分、聚乙烷基醇-安定化聚合物之方法，其中

- a) 該乳化聚合作用在至少兩個串聯配置、溫度40至100℃及壓力5至100巴之加壓反應器內實施，至殘留單體含量低於3%重量比為止，隨後該聚合作用在至少一個溫度20至60℃及壓力<1.0巴之非加壓反應器內繼續進行，及
- b) 該聚合作用係利用一由氧化成分及還原成分製成之還原氧化系統引發，其中至少部分還原成分係於第一個加壓反應器內加入，其特徵為
- c) 以適當之方式將聚乙烷基醇計量加入第一個加壓反應器內，俾其比例總是 $\leq 6\%$ 重量比(以連續加入第一個加壓反應器內之單體為基準)，
- d) 直至到達第二個加壓反應器，乙烯基酯含量始計量加入10至60%重量比，
- e) 在第一個反應器內保持還原氧化引發劑組合體氧化作用成分與單體之重量比為0.03至0.07，及
- f) 在第一個加壓反應器內之駐留時間不超過2.5小時。

適當之乙烯基酯係具有1至12個碳原子羧酸者。適合之乙烯基酯是：乙酸乙烯基酯、丙酸乙烯基酯、丁酸乙烯基酯、2-乙基己酸乙烯基酯、月桂酸乙烯基酯、乙酸1-甲



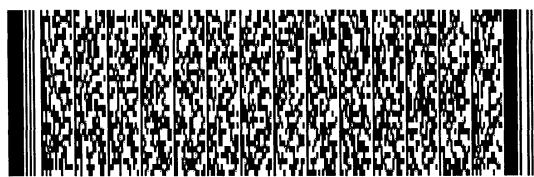
## 五、發明說明 (4)

基乙烯基酯、三甲基乙酸乙烯基酯、及具有9至11個碳原子 $\alpha$ -分枝型單羧酸之乙烯基酯(例如: VeoVa9<sup>R</sup>或VeoVa10<sup>R</sup>, 貝殼公司商標名)。其中以乙酸乙烯基酯最佳。所述乙烯基酯之共聚合量通常為30至90%重量比(以單體之總重量為基準)。

乙烯之共聚合量通常為1至40%重量比(以單體之總重量為基準)。

適當其他共聚單體係選自一個族群者, 該族群包括: 丙烯酸或甲基丙烯酸之酯類, 乙烯基鹵化物, 如: 氯乙烯, 及烯類, 如: 丙烯。適當甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯係具有1至15個碳原子、非分枝型或分枝型醇類之酯, 例如: 丙烯酸-甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸正-丁酯、甲基丙烯酸正-丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、及丙烯酸去甲萆基酯。其中以丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正-丁酯、及丙烯酸2-乙基己酯較佳。也許, 該等共聚單元經共聚合之量為1至40%重量比(以單體之總重量為基準)。

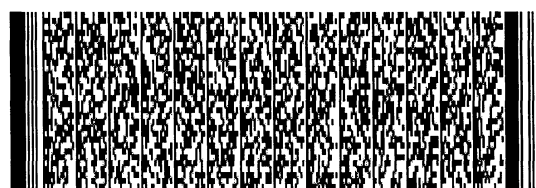
也許亦可將0.05至10%重量比(以單體混合物之總重量為基準)之輔助單體加以共聚合。輔助單體之實例是: 乙烯型不飽和單-及二羧酸, 尤以丙烯酸、甲基丙烯酸、反丁烯二酸及順丁烯二酸; 乙烯型不飽和羧醯胺及乙烯型不飽和腈類, 尤以丙烯醯胺及丙烯腈為佳; 反丁烯二酸或順丁烯二酸之單酯及二酯, 例如: 二乙酯及二異丙酯, 以及



## 五、發明說明 (5)

順丁烯二酐，乙烯型不飽和磺酸及其鹽類，尤以乙烯基磺酸及2-丙烯醯基-2-甲基丙烷磺酸更佳。其他實例是：預行交聯之共聚單體，例如：乙烯型聚飽和共聚單體，如：己二酸二乙烯基酯、順丁烯二酸二烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯，及三聚氰酸三烯丙基酯，及後交聯共聚單體，例如：丙烯醯胺基羥乙酸(AGA)、甲基丙烯醯胺基羥乙酸甲酯(MAGME)、N-羥甲基丙烯醯胺(NMA)、N-羥甲基甲基丙烯醯胺(NMMA)、N-羥甲基胺基甲酸烯丙基酯，烷基醚類，如：異丁氧基醚，或N-羥甲基丙烯醯胺或N-羥甲基甲基丙烯醯胺之酯類，或N-羥甲基丙烯醯胺烯丙基酯。其他適當之共聚單體是：環氧官能性共聚單體，例如：甲基丙烯酸縮水甘油基酯及丙烯酸縮水甘油基酯。其他實例是：矽-官能性共聚單體，如：丙烯醯氧基丙基三(烷氧基)矽烷及甲基丙烯醯氧基丙基三(烷氧基)矽烷、乙烯基三烷氧基矽烷，及乙烯基甲基二烷氧基矽烷，所出現烷氧基之實例是：甲氧基-、乙氧基-、及乙氧基伸丙基二醇醚基。亦可一提的是：具有羥基或CO基之單體，例如：甲基丙烯酸羥基烷基酯及丙烯酸羥基烷基酯，如：丙烯酸之羥基乙酯、羥基丙酯或羥基丁酯、以及對應之甲基丙烯酸之酯類，以及二丙酮丙烯醯胺及(甲基)丙烯酸乙醯基乙醯氧乙酯。

適合的是：乙酸乙烯基酯與1至40%重量比乙烯之共聚單體混合物；或乙酸乙烯基酯與1至40%重量比乙烯，及1至50%重量比一種或更多種其他共聚單體(該等共聚單體係選自一個族群，該族群包括：在羧酸殘留物內，具有1至



## 五、發明說明 (6)

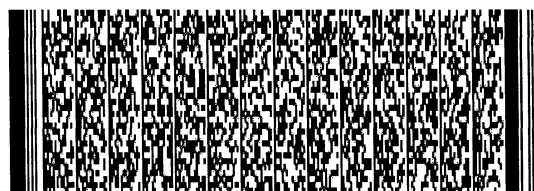
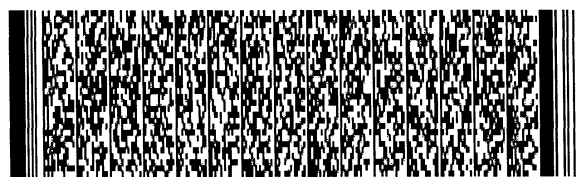
12個碳原子之乙烯基酯，例如：丙酸乙烯基酯、月桂酸乙烯基酯，及具有9至11個碳原子 $\alpha$ -分枝羧酸之乙烯基酯，如：Veova9、Veova10，及Veova10)之共聚單體混合物；或

乙酸乙烯基酯、1至40%重量比乙烯、及尤其1至60%重量比、具有1至15個碳原子、非分枝型或分枝型醇類之丙烯酸酯、尤其丙烯酸正-丁酯或丙烯酸2-乙基己酯之混合物；或

30至75%重量比乙酸乙烯基酯、1至30%重量比月桂酸乙烯基酯或具有9至11個碳原子 $\alpha$ -分枝型羧酸之乙烯基酯、以及1至30%重量比具有1至15個碳原子非分枝型或分枝型醇類之丙烯酸酯、尤其丙烯酸正-丁酯或丙烯酸2-乙基己酯之混合物，其中亦含有1至40%重量比乙烯；或

乙酸乙烯基酯、1至40%重量比乙烯與1至60%重量比氯乙烯之混合物，其中亦可包括上述之輔助單體(如所述數量)，且%重量比數據之和總是100%。

此處單體之選擇及共聚單體重量比之分別選擇係經適當之方式俾所得玻璃轉移溫度 $T_g$ 通常為 $-50$ 至 $+50$  °C。該等聚合物之玻璃轉移溫度 $T_g$ 可藉微差掃描熱量測定法(DSC)、依照習知之方式測定之。該 $T_g$ 亦可利用福斯方程式求得近似值。依照福斯、美國物理學會公告1，3，第123頁(1956)： $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$ ，其中 $X_n$ 係單體 $n$ 之重量比(%重量比/100)及 $T_{gn}$ 係單體 $n$ 同元聚合物以絕對溫度表示之玻璃轉移溫度。同元聚合物之 $T_g$ 值係列載於聚合物手



## 五、發明說明 (7)

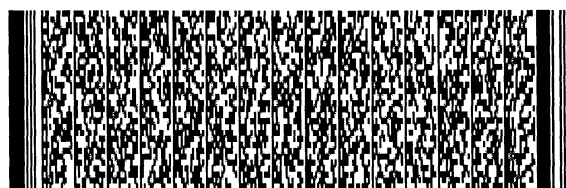
冊、第二版，威利公司出版，紐約(1975)。

## 四、【實施方式】

製備工作之實施係利用乳化聚合作用，聚合溫度通常為40至100℃，尤以60至90℃更佳。聚合作用係利用乳化聚合作用常用之氧化還原引發劑組合體引發。適當氧化作用引發劑之實例是：過氧二硫酸之鹽類，如：過氧二硫酸之鈉、鉀、及銨鹽，過氧化氫、過氧化第三級-丁基，過氧化氫第三級-丁基，過氧二磷酸鉀、過氧三甲基乙酸第三級丁酯、過氧化氫異丙苯、一過氧化氫異丙苯，及偶氮雙異丁腈。適合的是：過氧二硫酸鈉、鉀、及銨鹽、及過氧化氫。上述引發劑之使用量通常為0.01至2.0%重量比(以單體之總重量為基準)，同時在第一個反應器內，將氧化還原組合體氧化成分與單體之重量比保持在0.03至0.07。

適當還原劑是鹼金屬或銨之亞硫酸鹽及亞硫酸氫鹽，例如：亞硫酸鈉、羥硫酸之衍生物，如：羥硫酸甲醛鋅或羥硫酸甲醛鹼金屬，如：亞磺酸羥基甲烷鈉(Bruggolite)及(異)抗壞血酸。還原劑之量以0.015至3%重量比(以單體之總重量為基準)為佳。

此處單體添加工作係經適當控制，俾氧化還原引發劑組合物氧化作用成分與單體之比值保持在0.03至0.07。若係氧化還原引發作用，氧化劑之使用量通常為略微莫耳超量，例如：5至20%。粒徑分佈 $D_w$ 以800至1400毫微米為佳，其多分散性 $D_w/D_n < 4.0$  ( $D_w$  = 重均粒徑， $D_n$  = 數均粒徑)。

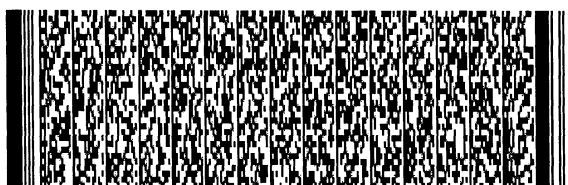


## 五、發明說明 (8)

為控制分子量，聚合作用過程中可使用調節劑。若使用調節劑，其使用量通常為0.01至5.0%重量比，該等調節劑通常係計量加入或與反應諸成分預先加以混合。調節劑之實例是：正-十二硫酸、第三級-十二硫醇、氫硫基丙酸、氫硫基丙酸甲酯、異丙醇及乙醛。最好不使用任何調節劑。

適當保護膠體是：部分或完全水解之聚乙烯基醇。其中適合者是：水解度為80至95%莫耳比及4%濃度水溶液內荷普勒黏度為1至30毫帕斯卡·秒(荷普勒法，20°C溫度下，德國工業標準DIN 53015)之部分水解聚乙烯基醇。另一適合者是：水解度為80至95%莫耳比及4%濃度水溶液內荷普勒黏度為1至30毫帕斯卡·秒之部分水解疏水化修飾之聚乙烯基醇。其實例是：乙酸乙烯基酯與疏水性共聚單體(如：乙酸異丙烯基酯、三甲基乙酸乙烯基酯、乙基己酸乙烯基酯、具有5或9至11個碳原子、飽和阿爾伐-分枝型單羧酸之乙烯基酯、順丁烯二酸二烯基酯、反丁烯二酸二烷基酯、氯乙烯，乙烯基烷基醚類，如：乙烯基丁基醚，及烯類，如：乙烯及癸烯)之部分水解共聚物。疏水性單元之比例以0.1至10%重量比為佳(以部分水解聚乙烯基醇之總重量為基準)。使用所述聚乙烯基醇之混合物亦屬可能。

其他適合之聚乙烯基醇是：藉聚合物類似反應，例如：乙烯基醇單元與 $C_1$ 至 $C_4$ -醛類(如：丁醛)所製部分水解疏水化聚乙烯基醇。水解度為80至95%莫耳比，尤以85至94%



## 五、發明說明 (9)

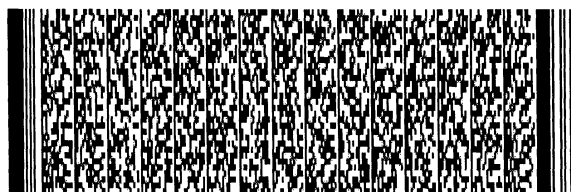
莫耳比更佳，荷普勒黏度(DIN 53015，荷普勒法，4%濃度水溶液)為1至30毫帕斯卡·秒為佳，尤以2至25毫帕斯卡·秒更佳。

最適合者是：水解度為85至94%莫耳比，4%濃度水溶液內荷普勒黏度為3至15毫帕斯卡·秒(荷普勒法，在20°C溫度下，DN 53015)之聚乙烷基醇。所述該等保護膠體可藉精於此項技術者習知之方法製得。

實施聚合作用之過程中所添加聚乙烷基醇之總量通常為1至20%重量比(以單體之總重量為基準)。重要的是，將聚乙烷基醇計量加入第一個加壓反應器係以適當之方式，俾其所佔比例總是 $\leq 6\%$ 重量比(以連續加入該第一個加壓反應器之單體為基準)。

在本發明方法中，實施聚合作用時以不添加乳化劑為佳。在若干例外情況下，同時添加少量(也許1至5%重量比，以單體之量為基準)乳化劑亦屬有利。適當之乳化劑可以是陽離子型、陰離子型或非離子型，例如：陰離子型界面活性劑，如：鏈長8至18個碳原子之硫酸烷基酯、疏水基內有8至18個碳原子且具有高達40個環氧乙烷或環氧丙烷單元之硫酸醚烷基酯或烷芳基酯、具有8至18個碳原子之磺酸烷基酯或烷芳基酯、磺基琥珀酸與一元醇或烷基酚之酯或半酯，或非離子型界面活性劑，如：具有8至40個環氧乙烷單元之烷基多二醇醚類或烷芳基多二醇醚類。

聚合作用係在至少兩個串聯加壓反應器內實施，之後在至少一個非加壓反應器內繼續實施。所用加壓反應器及



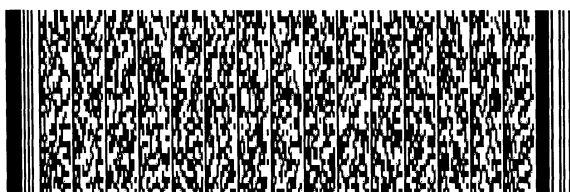
## 五、發明說明 (10)

非加壓反應器可以是：具有適當尺寸、附有攪拌器、加熱/冷卻系統、分別供應起始原料及取出產品管線之傳統式鋼製反應器。適合之工廠配置結構包括兩個串聯加壓反應器及一個或兩個後續非加壓反應器。若使用兩個或更多個非加壓反應器，該等反應器之操作可採用交替式(彼此並聯)或先後方式(串聯)。亦可使用超過兩個加壓反應器高階串聯，但並非總是適當，蓋因隨後可引起工廠之複雜性。

該方法之運作係採用適當之方式，俾在所有加壓反應器內流入之總質量等於流出之總質量。該等非加壓反應器之操作最好採用並聯方式交替使用。串聯加壓反應器內之壓力係經適當設定，俾自串聯配置之第一個加壓反應器至最後一個加壓反應器形成一降壓梯度，且此梯度可確保在加壓反應器串級中進行質量流動。由非加壓反應器至下游非加壓反應器之質量輸送係藉助於壓力調節閥或藉助於泵浦實施，其數量對應於送入上游加壓反應器內之原料流量。

聚合作用開始前，50至80%之加壓反應器體積充以聚合物分散液，就共聚物結構、保護膠體特性及數量、以及粒徑及固體含量而言，該聚合物分散液對應於聚合作用之最終產品。此分散液可藉助於分批式聚合作用在加壓反應器內製得，或該等加壓反應器可裝以分開製得之分散液。

之後於該等加壓反應器內供以適當量之乙烯俾進行聚合作用時，在第一個加壓反應器內之壓力為P1(以30至80

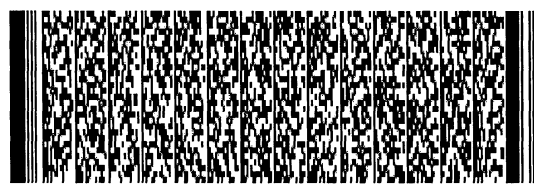
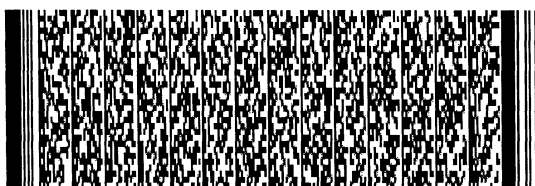


## 五、發明說明 (11)

巴為佳)及在最後一個加壓反應器內之壓力為 $P_2$ (以10至40巴為佳),但 $P_1 > P_2$ 、乙烯之壓力係經加以適當調節,俾自串聯之第一個加壓反應器至最後一個加壓反應器形成一下降壓力梯度。串聯兩個加壓反應器間之壓力差以2至40巴為佳。此壓力差乃連續聚合作用加工過程中質量流動之驅動力。

在計量加入過程中程序係適當進行,俾直至到達第二個加壓反應器時,10至60%重量比之乙烯基酯含量高未計量加入。在第一個加壓反應器內,初始進料包括至少50%重量比之乙烯。該計量添加工作可分開實施(空間上及時間上分開)或部分或全部待計量加入之成分可以預行乳化之方式計量加入。

所有保護膠體可形成第一個加壓反應器內之初始進料,或部分保護膠體可形成第一個加壓反應器內之初始進料,其餘部分則計量加入後續之加壓反應器內。聚合作用係用一由氧化作用成分及還原作用成分製成之氧化還原系統引發,所有或部分還原作用成分係送入第一個加壓反應器,氧化作用成分係計量加入所有加壓反應器內。單體之轉化率係利用引發劑之計量加入加以控制。引發劑之計量加入係採用適當之整體方式,俾可靠地提供連續式聚合作用而且第一個加壓反應器內之聚合作用進行至殘留單體含量為10至20%重量比及最後一個加壓反應器內聚合作用進行至殘留單體含量為 $< 3\%$ 重量比(總是以該批之總重量為基準)。



## 五、發明說明 (12)

起始原料計量加入之速率係經適當地加以整體調節，俾加壓反應器串級內之總平均駐留時間為1至3小時。第一個加壓反應器內之駐留時間以1.5至2.5小時為佳。

加壓反應器內之聚合作用結束後，非加壓反應器內係應用習知之方法以移除殘留單體，通常係經由氧化還原催化劑引發之後聚合作用。所以在非加壓反應器內使添加引發劑之兩種成分，使用量係完成加工所需要者。揮發性殘留單體亦可藉蒸餾(尤以減壓情況下更佳)及也許將載體氣體(例如：空氣、氮、或水蒸氣)通過產品之內部或上方而予以移除。

藉本發明方法所製水性分散液所含固體含量為30至75%重量比，尤以50至60%重量比更佳。為製造水中可再分散聚合物粉末，係藉流體化床烘乾、凍乾、或噴乾將水性分散液加以乾燥，其中該等烘乾作用也許在添加保護膠體作為烘乾助劑之後實施。該等分散液以採用噴乾法烘乾為佳。該噴乾加工係在傳統式噴乾工廠內實施，且此處之霧化作用可藉助於單-、雙-、或多流體噴嘴或利用一轉動盤實施。視工廠設備、樹脂之 $T_g$ ，及預期烘乾程度而定，所選排放溫度通常為45至120°C，尤以60至90°C更佳。

噴乾助劑之使用總量通常為3至30%重量比(以分散液之聚合物組成分為基準)。此乃意謂烘乾加工前保護膠體之總量應為至少3至30%重量比(以聚合物含量為基準)，尤以5至20%重量比(以聚合物含量為基準)更佳。

適當之噴乾助劑是：部分水解之聚乙烯基醇類；聚乙



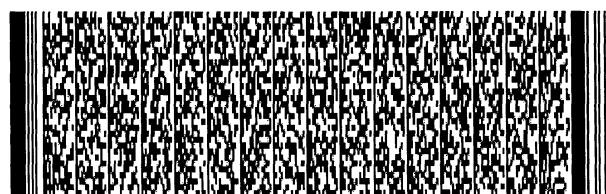
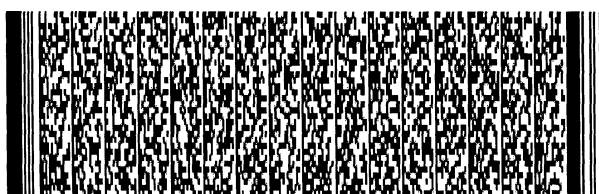
## 五、發明說明 (13)

烯基吡咯烷酮類；水溶性多醣類，如：澱粉(直鏈澱粉及分枝澱粉)，纖維素類及其羧甲基、甲基、羥乙基、及羥丙基衍生物；蛋白質類，如：酪蛋白及酪蛋白鹽、大豆蛋白、明膠；木質素磺酸鹽類；合成聚合物，如：聚(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯與羧基-官能性共聚單體單元、聚(甲基)丙烯醯胺、聚乙炔基磺酸之共聚物，及其水溶性共聚物；三聚氰胺-甲醛磺酸酯、萘-甲醛磺酸酯、苯乙烯-順丁烯二酸共聚物及乙烯基醚-順丁烯二酸共聚物。除聚乙炔基醇類之外，最好不使用任何其他保護膠體作為噴乾助劑。

高達1.5%重量(以主要聚合物為基準)之抗泡沫劑含量，經多次驗證在噴乾過程中有利。為改良結塊抗力及(因而)改良儲存安定性(特別是對玻璃轉移溫度低之粉末)，對所製粉末可添加以防結塊劑，最好高達30%重量比(以聚合物型組成分之總重量為基準)。防結塊劑之實例是：碳酸鈣、碳酸鎂、滑石、石膏、矽石、高嶺土、及矽酸鹽，尤以粒徑範圍為10毫微米至10微米更佳。

待噴乾產品之黏度係藉固體含量以適當之方式加以設定，俾該黏度值 $<500$ 毫帕斯卡·秒(布魯克費爾德黏度，轉速為20轉/分鐘，在 $23^{\circ}\text{C}$ 溫度下)，尤以 $<250$ 毫帕斯卡·秒更佳。待噴乾分散液之固體含量係 $>35\%$ ，尤以 $>40\%$ 更佳。

為改良產品功能，在噴乾加工過程中可使用其他添加劑。分散粉末組成物其他組成分之實例(存在於適合具體



## 五、發明說明 (14)

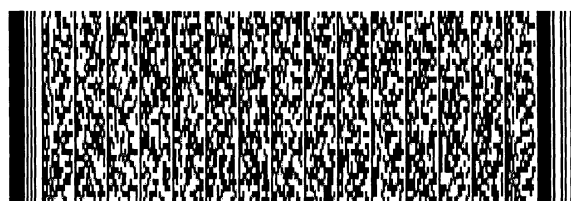
實施例內者)是：顏料、填料、泡沫安定劑，及疏水化品劑。

該等水性聚合物分散液、及水中可再分散、保護膠體-安定化之聚合物粉末可用於該等材料之塗敷界，例如：在建築化學產品中(也許結合水固型黏合劑，如：水泥(卜特蘭、氧化鋁、火山灰、熔渣、氧化鎂、或磷酸鹽水泥)、熟石膏，或水玻璃，或用以製造建築黏著劑，尤其磚瓦黏著劑或戶外絕緣系統黏著劑，灰泥或塗泥、抹光組成物，地板充填組成物、可流動組成物、密封料漿、接合水泥砂漿，或油漆，或用作塗料組成物或黏著劑之黏合劑，或用作織物或紙張之塗覆或黏合組成物。

茲藉下列諸實驗例將本發明作進一步說明：

比較例：

將4.0公斤之乙酸乙烯基酯-乙烯共聚物水性分散液[其中包括83%重量比乙酸乙烯基酯及17%重量比乙烯，且曾經以7%重量比(以共聚物為基準)聚乙烯基醇(水解度為88%莫耳比及荷普勒黏度為4毫帕斯卡·秒)加以安定化]形成一初始進料並置入一5公升加壓反應器R1中。另將500公克乙酸乙烯基酯及200公克之聚乙烯基醇20%濃度水溶液(水解度為88%莫耳比及荷普勒黏度為4毫帕斯卡·秒)形成一初始進料。該反應器R1業與一同樣大小之加壓反應器R2(同樣具有分散液進料)相連。將乙烯供應給該兩個反應器，第一個反應器內之壓力為70巴及第二個反應器內者為35巴。所以質量流動之驅動力係此壓力差。藉助於泵浦自第



## 五、發明說明 (15)

二個加壓反應器移除之分散液量等於送入該兩個反應器原料之量。

將兩個反應器熱至 $65^{\circ}\text{C}$ ，之後開始計量加入引發劑過硫酸鉀(3%重量比濃度水溶液)及Bruggolite(1.5%重量比濃度水溶液)[在反應器R1內(0.06%重量比，以單體為基準)計量加速率各為25毫升/小時，及在反應器R2內各為60毫升/小時]。反應開始時(由溫度上昇可測得)，開始其他計量加入反應器R1：乙酸乙烯基酯速率為1000公克/小時，6.6%濃度聚乙烯基醇溶液速率為1200公克/小時，及乙烯之供應速率為320公克/小時，反應器R1內之壓力為70巴。

藉助於泵浦將製成之分散液自加壓反應器R2送至非加壓反應器R3內，每10公斤分散液利用20毫升過氧化氫第三級丁基(10%重量比濃度水溶液)及20毫升Bruggolite(10%重量比濃度水溶液)使其後聚合作用繼續進行。

聚合作用時間為20小時。

所得分散液之固體含量為50.1%、黏度為130毫帕斯卡·秒(布魯克費爾德20，在 $23^{\circ}\text{C}$ 溫度下)，酸度值為4.0，粒徑 $D_w$ 為1170毫微米(單眾數)。在整個實驗期間粒徑分佈穩定。未觀察到管壁沉積現象。

篩網殘留物(超過250微米)係300個百萬分點(毫克/公斤)。k值為115。自由殘留單體<300個百萬分點。該分散液在水泥中保持安定。

實驗例2：

聚合作用之方法與比較例1內者相同，惟乙酸乙烯酯



## 五、發明說明 (16)

之添加速率在反應器R1內為850公克/小時，在反應器R2內為150公克/小時。此外，R2內亦添加聚乙烯基醇(120公克/小時)。

所得分散液之固體含量為50.6%、黏度為120毫帕斯卡·秒(布魯克費爾德20，在23℃溫度下)，酸度值為4.2，粒徑 $D_w$ 為1080毫微米(單眾數)。在整個實驗期間粒徑分佈穩定。未觀察到管壁沉積現象。

篩網殘留物(超過250微米)係200個百萬分點。自由殘留單體<400個百萬分點。該分散液在水泥中保持安定。

比較例3：

聚合作用之方法與實驗例2內者相同，惟第一個加壓反應器內所用者係9.0%重量比聚乙烯基醇(以單體為基準)。

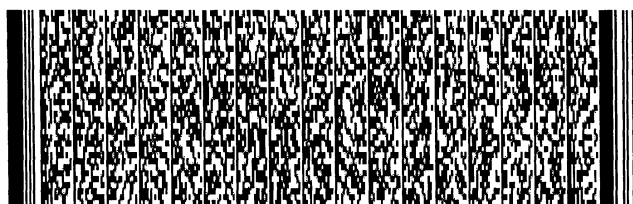
所得分散液之固體含量為50.3%、黏度為220毫帕斯卡·秒(布魯克費爾德20，在23℃溫度下)，酸度值為4.1，粒徑 $D_w$ 為840毫微米。在整個實驗期間粒徑分佈穩定。未觀察到管壁沉積現象。

篩網殘留物(超過250微米)係280個百萬分點。自由殘留單體<500個百萬分點。該分散液在水泥中保持安定。

實驗例4：

聚合作用之方法與實驗例2內者相同，惟第一個加壓反應器內所用者係4.5%重量比聚乙烯基醇(以單體為基準)。

所得分散液之固體含量為50.4%、黏度為145毫帕斯卡



## 五、發明說明 (17)

· 秒(布魯克費爾德20, 在23°C溫度下), 酸度值為4.3, 粒徑 $D_w$ 為1150毫微米(單眾數)。在整個實驗期間粒徑分佈穩定。未觀察到管壁沉積現象。

篩網殘留物(超過250微米)係200個百萬分點。自由殘留單體 $<400$ 個百萬分點。該分散液在水泥中保持安定。

比較例5:

聚合作用之方法與實驗例2內者相同, 惟計量加入速率降至某一等級以調節第一個加壓反應器內之平均駐留時間為3小時。

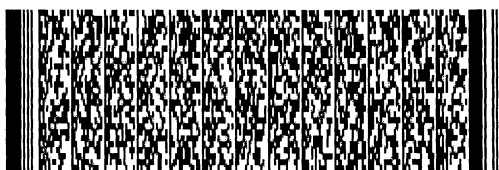
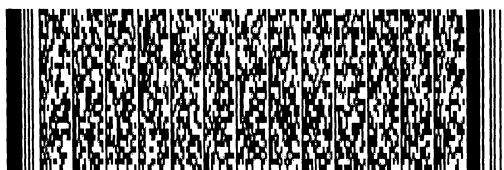
所得分散液之固體含量為50.2%、黏度為110毫帕斯卡·秒(布魯克費爾德20, 在23°C溫度下), 酸度值為4.0, 粒徑 $D_w$ 為1650毫微米(單眾數)。在整個實驗期間粒徑分佈穩定。未觀察到管壁沉積現象。

篩網殘留物(超過250微米)係220個百萬分點(毫克/公斤)。k值為102。自由殘留單體 $<400$ 個百萬分點。該分散液在水泥中保持安定。

比較例6:

聚合作用之方法與實驗例2內者相同, 惟僅110公克/小時乙烯計量加入反應器R1。引發劑計量加入之速率總是5公克/小時(0.012%重量比, 以單體為基準)。

所得分散液之固體含量為50.1%、黏度為85毫帕斯卡·秒(布魯克費爾德20, 在23°C溫度下), 酸度值為4.1, 粒徑 $D_w$ 為1850毫微米(單眾數)。在整個實驗期間粒徑分佈穩定。未觀察到管壁沉積現象。



## 五、發明說明 (18)

篩網殘留物(超過250微米)係450個百萬分點(毫克/公斤)。k值為115。自由殘留單體<250個百萬分點。該分散液在水泥中保持安定。

比較例7：

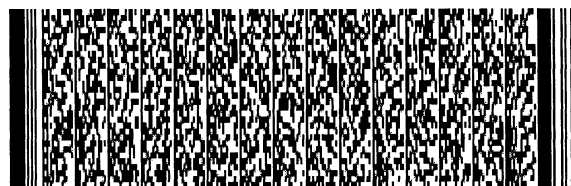
為作比較計，所用分散液之組成分相同，但係以分批式方法製得。該分散液係由一乙酸乙烯基酯-乙烯共聚物組成，其中包括83%重量比乙酸乙烯基酯及17%重量比乙烯，且曾經用7%重量比(以共聚物為基準)之聚乙烯基醇(水解度為88%莫耳比及荷普勒黏度為4毫帕斯卡·秒)加以安定化。

粉末製備：

用5%重量比(固體/固體)之聚乙烯基醇(水解度為88%莫耳比及荷普勒黏度為4毫帕斯卡·秒)將比較(實驗)例1至7所製之分散液加以處理，並用水稀釋至噴灑黏度為250毫帕斯卡·秒。之後藉助於一雙-流體噴嘴噴灑該分散液。所用噴灑介質係經壓縮至4巴之空氣，利用同向流動、加熱至1250°C之空氣將形成之小滴烘乾。用10%重量比之商購抗結塊劑(由碳酸鎂鈣及矽酸氫鎂形成之混合物)將所製乾粉末加以處理。

聚合物薄膜之再分散性能：

用所述諸實驗例之分散液(噴乾之前)，在玻璃片上製得0.2公厘厚之薄膜，在105°C溫度下將該等薄膜烘乾15分鐘。為測試薄膜之可再分散性，在室溫下用一滴管將水珠滴在每個待測試薄膜之均勻區。俟該區暴露於該水珠60秒



## 五、發明說明 (19)

鐘之後，用指尖摩擦該處直至該薄膜自玻璃片之該區移除，或該薄膜破裂成若干碎片，或保持原封不動。

利用下列評價標準將該等聚合物薄膜之可再分散性加以評定：

一級：輕微擦拭立即使該薄膜再分散，或該薄膜自然再分散；

二級：擦拭使薄膜再分散，但若干薄膜碎片難以分散；

三級：需用力擦拭，薄膜方再分散，同時有薄膜碎片形成；

四級：即使長久用力擦拭之後，薄膜仍不分散，僅呈碎片狀態。

粉末沉澱性能之測定(管沉澱)：

為測定沉澱性能，將每種分散粉末50公克再分散在50毫升水中，之後稀釋至0.5%固體含量，將100毫升再分散液傾入一附有刻度之管內，以量測沉澱固體之高度，沉澱係於1小時後量測。

防結塊性之測定：

為測定抗結塊性，將分散粉末置入一附有螺紋之鐵管內，之後施以撞錘負荷。施加負荷後，於一烘乾室內，在50℃溫度下儲存16小時。冷卻至室溫後，將粉末自管中取出，藉壓碎粉末對防結塊性作定性測定。防結塊性之強弱分作下列四級：

1= 防結塊性極佳

2= 防結塊性佳



## 五、發明說明 (20)

3= 防結塊性可

4= 無防結塊性，壓碎後之粉末不再自由流動

水泥安定性之測定：

依照下列配方製得一水泥混合物：

卜特蘭水泥	82.5 公克
方解石( $\text{CaCO}_3$ , 10 至40 毫微米)	75 公克
石英砂(200 至500 毫微米)	142 公克
分散粉末	14.5 公克
水	85 公克

觀察該混合物水泥之可加工性，歷時2小時，並作定性評價。

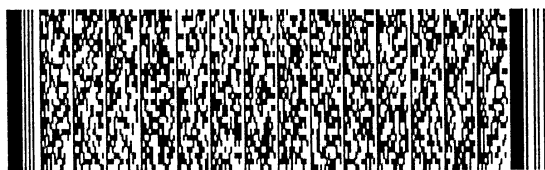
所得測試結果如表1所示。

表1

實驗例	可再分散性	管沉澱 (公分)	防結塊性	粒徑分佈 Dw/微米	水泥安定性
比較例1	1-2	1.5	2-3	1.17 m	安定
實驗例2	1	1.2	1	1.08 m	安定
比較例3	1	1.2	2	0.84 b	安定
實驗例4	1-2	1.4	1	1.15 m	安定
比較例5	1-2	2.0	2	1.65 m	安定
比較例6	1-2	2.5	1-2	1.85 m	安定
比較例7	1-2	1.5	1	0.85 m	安定

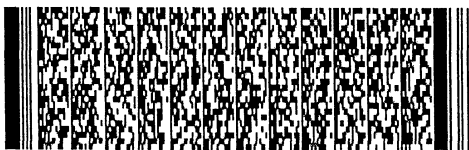
m=單眾數

b=眾數



## 五、發明說明 (21)

利用本發明之程序可能製得之產品，其分散液之粒徑分佈 $D_w$ 及其粉末之防結塊性，及(所以)儲存安定性均與標準分批法所製乙酸乙烯基酯-乙烯粉末者相若。可再分散性及水泥安定性均相若。



圖式簡單說明

本案無圖式



## 四、中文發明摘要 (發明名稱：藉連續式乳化聚合作用製造保護膠體安定化聚合物之方法)

不用種籽乳膠、藉助於連續式乳化聚合作用及(也許)烘乾所得聚合物分散液，以製備以乙烯基酯及乙烯及(也許)其他共聚單體(呈水性聚合物分散液或水中可再分散聚合物粉末狀)為主要成分、聚乙烯基醇-安定化聚合物之方法，其中

- a) 該乳化聚合作用在至少兩個串聯配置、溫度40至100°C及壓力5至100巴之加壓反應器內實施，至殘留單體含量低於3%重量比為止，隨後該聚合作用在至少一個溫度20至60°C及壓力<1.0巴之非加壓反應器內繼續進行，及
- b) 該聚合作用係利用一由氧化成分及還原成分製成之還原氧化系統引發，其中至少部分還原成分係於第一個加壓反應器內加入，其特徵為
- c) 以適當之方式將聚乙烯基醇計量加入第一個加壓反應器內，俾其比例總是 $\leq 6\%$ 重量比(以連續加入第一個

## 陸、英文發明摘要 (發明名稱：Process for preparing protective-colloid-stabilized polymers by continuous emulsion polymerization)

Process for preparing polyvinyl-alcohol-stabilized polymers based on vinyl ester and ethylene and, where appropriate, on other comonomers, in the form of their aqueous polymer dispersions or water-redispersible polymer powders, by means of free-radical-initiated continuous emulsion polymerization. Without using seed latex, and, where appropriate, drying the resultant polymer dispersion, where

- a) the emulsion polymerization is carried out in at least two pressurized reactors arranged in series at a temperature of from 40 to 100°C and at a pressure of from 5 to 100 bar, to a residual monomer content of less than 3% by weight, and then the polymerization is continued in at least one unpressurized reactor at a temperature of from 20 to 60°C and at a pressure of < 1.0 bar, and
- b) the polymerization is initiated using a redox system made from oxidizing component and reducing component, where at least part of the reducing component is introduced within the



四、中文發明摘要 (發明名稱：藉連續式乳化聚合作用製造保護膠體安定化聚合物之方法)

加壓反應器內之單體為基準)，

- d) 直至到達第二個加壓反應器，乙烯基酯含量始計量加入10至60%重量比，
- e) 在第一個反應器內保持還原氧化引發劑組合體氧化作用成分與單體之重量比為0.03至0.07，及
- f) 在第一個加壓反應器內之駐留時間不超過2.5小時。

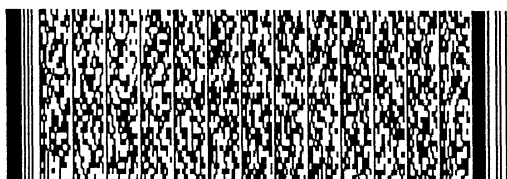
伍、(一)、本案代表圖為：第\_\_\_\_\_圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

陸、英文發明摘要 (發明名稱：Process for preparing protective-colloid-stabilized polymers by continuous emulsion polymerization)

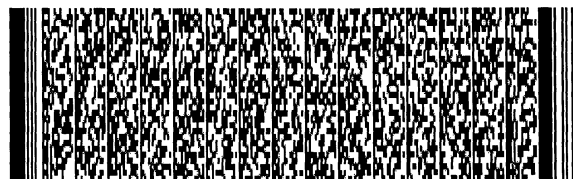
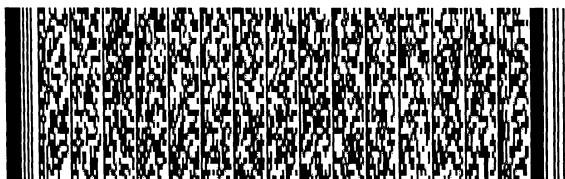
first pressurized reactor,  
which comprises

- c) metering-in of the polyvinyl alcohol content in the first pressure reactor in such a way that its proportion is always  $\leq 6\%$  by weight, based on the monomers continuously introduced to the first pressure reactor,
- d) not metering-in 10 to 60% by weight of the vinyl ester content until the second pressure reactor has been reached,
- e) maintaining a ratio by weight of the oxidation component of the redox initiator combination to monomer of from 0.03 to 0.07 in the first reactor,  
and
- f) not exceeding a residence time of 2.5 hours in the first pressure reactor.



## 六、申請專利範圍

1. 一種不用種籽乳膠、藉助於連續式乳化聚合作用及(也許)烘乾所得聚合物分散液,以製備以乙烯基酯及乙烯及(也許)其他共聚單體(呈水性聚合物分散液或水中可再分散聚合物粉末狀)為主要成分、聚乙烯基醇-安定化聚合物之方法,其中
  - a) 該乳化聚合作用在至少兩個串聯配置、溫度40至100°C及壓力5至100巴之加壓反應器內實施,至殘留單體含量低於3%重量比為止,隨後該聚合作用在至少一個溫度20至60°C及壓力<1.0巴之非加壓反應器內繼續進行,及
  - b) 該聚合作用係利用一由氧化成分及還原成分製成之還原氧化系統引發,其中至少部分還原成分係於第一個加壓反應器內加入,其特徵為
  - c) 以適當之方式將聚乙烯基醇計量加入第一個加壓反應器內,俾其比例總是 $\leq 6\%$ 重量比(以連續加入第一個加壓反應器內之單體為基準),
  - d) 直至到達第二個加壓反應器,乙烯基酯含量始計量加入10至60%重量比,
  - e) 在第一個反應器內保持還原氧化引發劑組合體氧化作用成分與單體之重量比為0.03至0.07,及
  - f) 在第一個加壓反應器內之駐留時間不超過2.5小時。
2. 如申請專利範圍第1項之方法,其中所得聚合物具有單眾數粒徑分佈及其重均直徑 $D_w$ 為800至1400毫微米。
3. 如申請專利範圍第1或2項之方法,其中全部或部分還



## 六、申請專利範圍

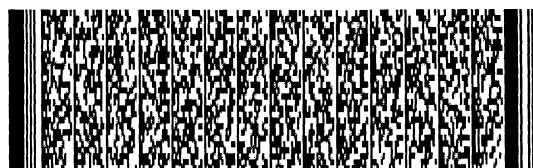
原成分係送入第一個加壓反應器。

4. 如申請專利範圍第1、2或3項之方法，其中聚合作用之實施係在兩個串聯加壓反應器內及之後在一個或兩個非加壓反應器內。

5. 如申請專利範圍第1、2、3或4項之方法，其中係將30至90%重量比、具有1至12個碳原子羧酸之一種或更多種乙烯基酯類及1至40%重量比乙烯(總是以單體總重量為基準)加以共聚合，也許連同一種或更多種其他共聚單體(該等共聚單體係選自一個由丙烯酸或甲基丙烯酸之酯類、乙烯基鹵化物，及烯類所組成之族群)。

6. 如申請專利範圍第1、2、3、4或5項之方法，其中經加以共聚合之材料是：乙酸乙烯基酯與1至40%重量比乙烯之共聚單體混合物；或乙酸乙烯基酯與1至40%重量比乙烯，及1至50%重量比一種或更多種其他共聚單體(該等共聚單體係選自一個族群，該族群包括：在羧酸殘留物內，具有1至12個碳原子之乙烯基酯)之共聚單體混合物；或乙酸乙烯基酯、1至40%重量比乙烯、及1至60%重量比、具有1至15個碳原子、非分枝型或分枝型醇類之丙烯酸酯之混合物；或

30至75%重量比乙酸乙烯基酯、1至30%重量比月桂酸乙烯基酯或具有9至11個碳原子 $\alpha$ -分枝型羧酸之乙烯基酯、以及1至30%重量比具有1至15個碳原子非分枝型或分枝型醇類之丙烯酸酯之混合物，其中亦含有1至40%重量比乙烯；或



## 六、申請專利範圍

乙酸乙烯基酯、1至40%重量比乙烯與1至60%重量比氯乙烯之混合物，其中亦可包括輔助單體，且%重量比數據之和總是100%。

7. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5或6項之方法，其中所用聚乙烯基醇類包括一種或更多種係選自一個族群，該族群包括部分水解之聚乙烯基醇類，該等部分水解之聚乙烯基醇類之水解度為80至95%莫耳比，其4%濃度水溶液之荷普勒黏度為1至30毫帕斯卡·秒。

8. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5、6或7項之方法，其中加壓反應器內供應以適量之乙烯，俾聚合作用實施期間，第一個加壓反應器內之壓力為30至80巴，最後一個加壓反應器內之壓力為10至40巴，且乙烯之壓力亦經加以適當調節，俾自串聯第一個加壓反應器至最後一個加壓反應器產生一降壓梯度。

9. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5、6、7或8項之方法，其中引發劑之計量加入係採適當之方式，俾第一個加壓反應器內聚合作用進行至殘留單體含量為10至20%重量比及在最後一個加壓反應器進行至殘留單體含量為<3%重量比(總是以該批之總重量為基準)。

10. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5、6、7、8或9項之方法，其中所得水性分散液係藉噴乾法加以烘乾，也許在添加其他保護膠體作為噴灑助劑之後。

