



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I522167 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：103117326

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 19 日

(51)Int. Cl. : **B01F17/42 (2006.01)****C08G65/326 (2006.01)****C08F2/26 (2006.01)****C08F12/08 (2006.01)**

(30)優先權：2011/12/20 日本

2011-278271

2012/07/11 日本

2012-155785

(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

(56)參考文獻：

CN 1592758A

US 4814514A

審查人員：林峯州

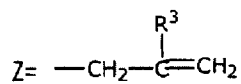
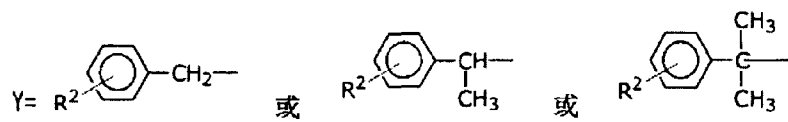
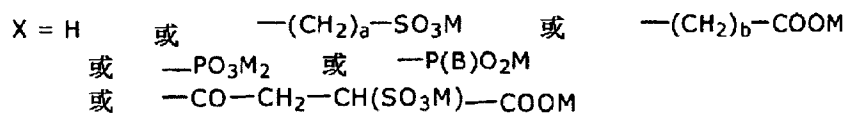
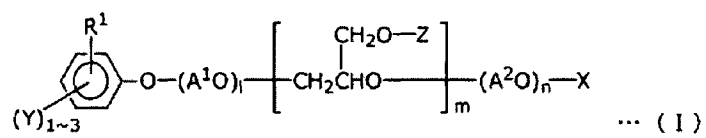
申請專利範圍項數：3 項 圖式數：0 共 46 頁

(54)名稱

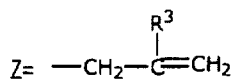
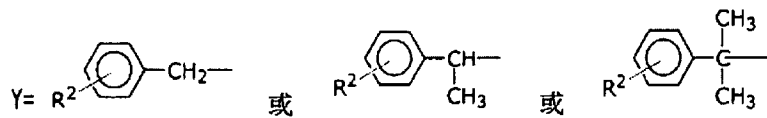
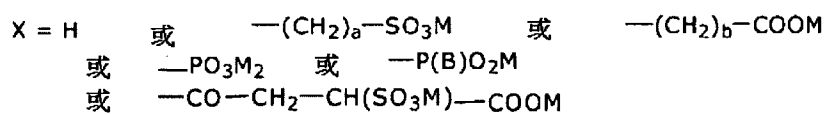
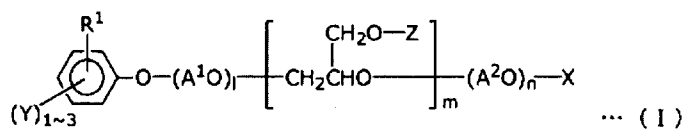
用於乳化聚合的乳化劑及使用該乳化劑的乳化聚合方法(一)

(57)摘要

本發明提供一種反應性乳化聚合用乳化劑，其可使乳化聚合時之聚合穩定性良好，使起泡減少而避免製程障礙，再者，可使聚合物膜的耐水性、接著性、耐熱性、耐候性等各種特性顯著改善。本發明係使用特徵為含有以下(I)所表示的化合物之乳化聚合用乳化劑。但，在通式(I)中， R^1 表示碳數 1~4 之烷基； R^2 表示氫原子或甲基；X 表示下述氫原子或選自於陰離子性親水基之基團；Y 表示選自於下述結構式所表示的取代基之基團，其取代數為 1~3 中任一者，在表示該等取代基之結構式中， R^2 表示氫原子或甲基；Z 表示下述結構式所表示的聚合性不飽和基，於表示該不飽和基之結構式中， R^3 表示氫原子或甲基； A^1 、 A^2 各自表示碳數 2~4 之伸烷基或取代伸烷基，或是源自於碳數 4~22 之烷基縮水甘油醚或烯基縮水甘油醚之殘基；且分別地，l 表示 0~5 之數、m 表示 1~2 之數、n 表示 0~100 之數。



特徵化學式：



發明摘要

※ 申請案號： 103117326 (由 101 148368 分割)

※ 申請日： 101. 12. 19 ※IPC 分類： B01F 17/42 (2006.01)

C08G 65/326 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

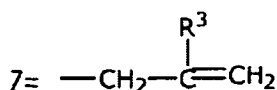
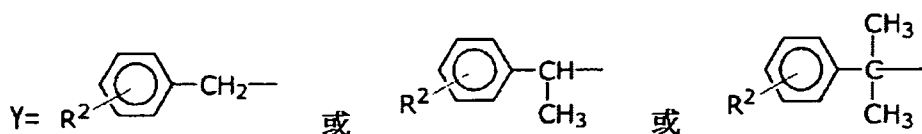
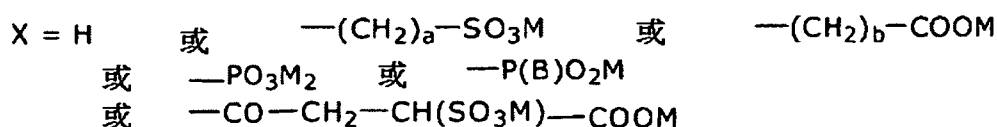
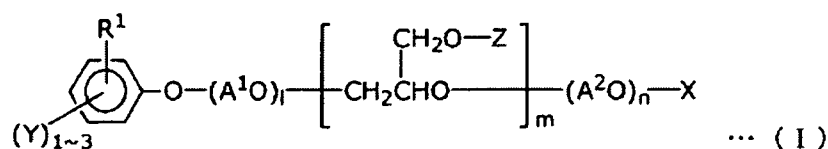
C08F 2/56 (2006.01)

C08F 12/08 (2006.01)

用於乳化聚合的乳化劑及使用該乳化劑的乳化聚合方法(一)

【中文】

本發明提供一種反應性乳化聚合用乳化劑，其可使乳化聚合時之聚合穩定性良好，使起泡減少而避免製程障礙，再者，可使聚合物膜的耐水性、接著性、耐熱性、耐候性等各種特性顯著改善。本發明係使用特徵為含有以下(I)所表示的化合物之乳化聚合用乳化劑。但，在通式(I)中， R^1 表示碳數1~4之烷基； R^2 表示氫原子或甲基；X表示下述氫原子或選自於陰離子性親水基之基團；Y表示選自於下述結構式所表示的取代基之基團，其取代數為1~3中任一者，在表示該等取代基之結構式中， R^2 表示氫原子或甲基；Z表示下述結構式所表示的聚合性不飽和基，於表示該不飽和基之結構式中， R^3 表示氫原子或甲基； A^1 、 A^2 各自表示碳數2~4之伸烷基或取代伸烷基，或是源自於碳數4~22之烷基縮水甘油醚或烯基縮水甘油醚之殘基；且分別地，l表示0~5之數、m表示1~2之數、n表示0~100之數。



【英文】

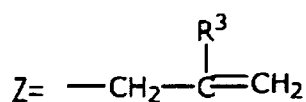
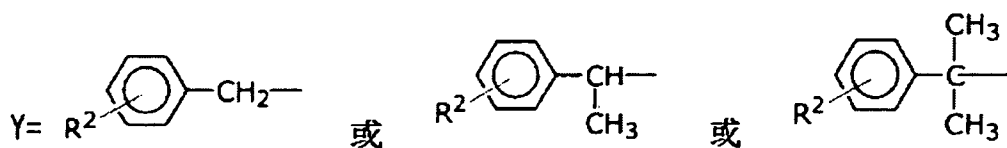
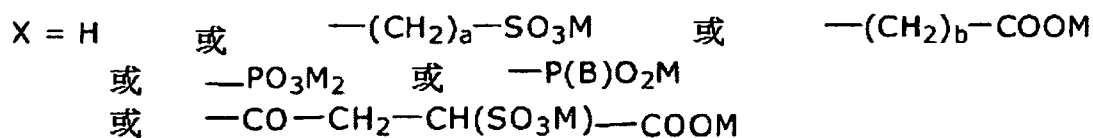
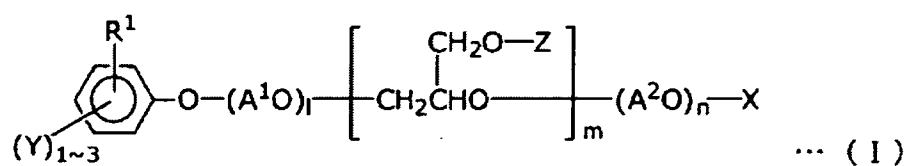
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 無 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於乳化聚合的乳化劑及使用該乳化劑的乳化聚合方法(一)

【技術領域】

技術領域

[0001]本發明係有關於一種於乳化聚合步驟中使用的反應性乳化劑、使用該乳化劑之聚合物分散液的製造方法，及藉由該製造方法得到的聚合物分散液以及藉其得到的聚合物膜。

【先前技術】

背景技術

[0002]迄今，雖有利用肥皂類、十二基苯磺酸鈉、聚氧基伸乙基烷基苯基醚硫酸酯鹽、聚氧基伸乙基芳烷基芳基醚硫酸酯鹽、聚氧基伸乙基烷基醚硫酸酯鹽等陰離子性界面活性劑；聚氧基伸乙基壬基苯基醚、聚氧基伸乙基芳烷基芳基醚、聚氧基伸乙基烷基醚等非離子性界面活性劑來作為乳化聚合用乳化劑，但自使用有該等乳化劑之聚合物分散液所得之聚合物膜，由於所使用乳化劑以游離狀態會殘留在聚合物膜中，因此會有膜之耐水性、接著性差等之問題點。於是，為了作為前述問題點之改善對策，而有提案了具有共聚合性不飽和基的反應性乳化劑(例如專利文獻1~3)。

[0003]習知技術中所提案之，具有作為共聚合性不飽和基之丙烯基或甲基丙烯基的反應性乳化劑，雖然其與單體之共聚合性優異，但會有乳化聚合時聚合穩定性惡化之問題存在。舉例而言，會有乳化聚合中的凝聚物變多、生成粒子較粗、經時穩定性差等問題點。又，具有作為共聚合性不飽和基之烯丙基的反應性乳化劑，會有因單體種類、聚合條件等使得反應性乳化劑與單體之共聚合性較差的情形，且會留下自聚合物分散液得到之聚合物膜亦無法得到能充分滿足耐水性、接著性者之問題、由於聚合物分散液之起泡造成製程障礙之問題等。特別是，在含有作為乳化聚合時聚合性不飽和單體之苯乙烯時，會大量發生前述問題，因此在商業生產上強烈尋求該等問題的解決之道。

[0004]【習知技術文獻】

【專利文獻】

【專利文獻1】日本專利特開昭63-054927號公報

【專利文獻2】日本專利特開昭63-319035號公報

【專利文獻3】日本專利特開平04-050204號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

[0005]本發明係有鑒於前述實情而作成者，其目的在於提供一種反應性乳化聚合用乳化劑，其可使乳化聚合時之聚合穩定性良好，又，使聚合物分散液之起泡減少而避免製程障礙，再者，可使自聚合物分散液得到之聚合物膜的

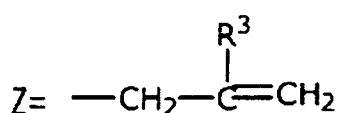
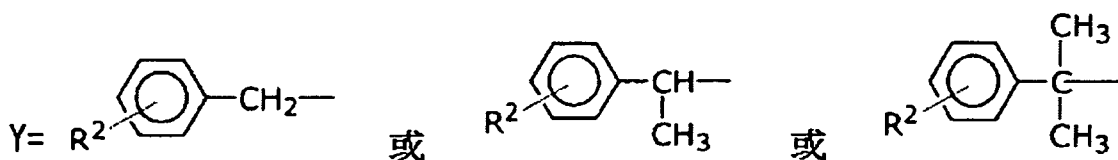
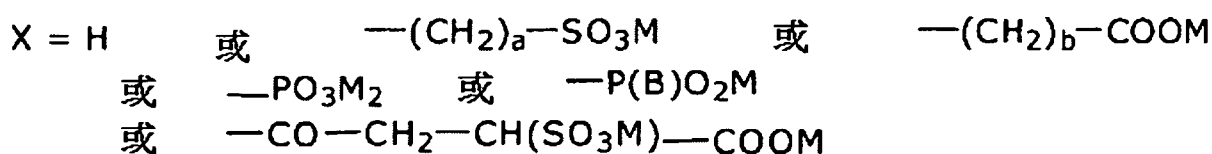
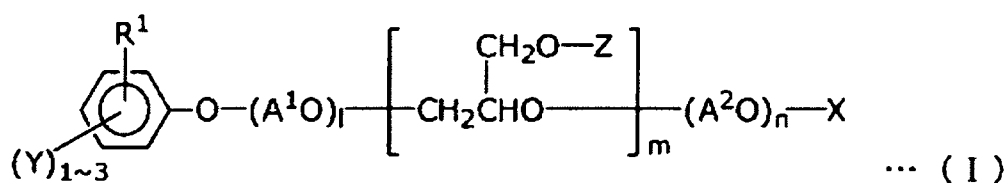
耐水性、接著性、耐熱性、耐候性等各種特性顯著改善。
又，其目的特別是在於，即便是在將商業生產上成為課題的以苯乙烯作為單體包含的情況中，仍可提供一種可使所得聚合物分散液之各種特性顯著改善之反應性乳化聚合用乳化劑。

用以解決課題的手段

[0006]本發明人為了解決前述課題而反覆全心研究，結果發現到，具有特別限定的共聚合性不飽和基且限定其加成莫耳數，並於疏水基具有特定的基團之反應性乳化劑係適於乳化聚合，而致使本發明之完成。

[0007]亦即，本發明之乳化聚合用乳化劑係作成含有以下(I)所表示的化合物者：

[0008]【化1】

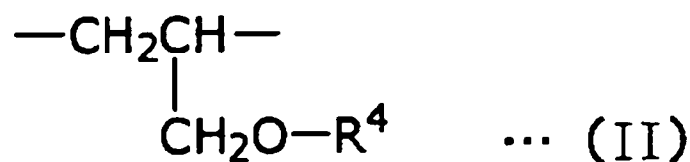


[0009]但，在通式(I)中、 R^1 表示碳數1~4之烷基；X表示前述氫原子或選自於前述結構式所表示的陰離子性親水基的基團，於該等結構式中，a、b各自表示0~4之數；B表示從通式(I)去除X而成之殘基；M各自表示氫原子、鹼金屬原子、鹼土金屬原子、銨基或烷醇胺殘基；Y表示選自於前述結構式所表示的取代基之基團，其取代數為1~3中任一者，在表示該等取代基之結構式中， R^2 表示氫原子或甲基；Z表示前述結構式所表示的聚合性不飽和基，於表示該不飽和基之結構式中， R^3 表示氫原子或甲基； A^1 、 A^2 各自表示碳數2~4之伸烷基或取代伸烷基，或是源自於碳數4~22之烷基縮水甘油醚或烯基縮水甘油醚的殘基；l係作為 A^1O 之平均加成莫耳數而表示在0~5之範圍內的數；m表示在1~2之範圍內的數；n表示在0~100之範圍內的數。

[0010]本發明之乳化聚合用乳化劑以含有下述化合物者為佳：於通式(1)中，X為 $-SO_3M$ 、m表示在1~2之範圍內的數、l為0、 A^2 為伸乙基、平均加成莫耳數n表示在1~50之範圍內的數之化合物。

[0011]或者，以含有下述化合物者為佳：於前述通式(I)中，X為 $-SO_3M$ 、m表示在1~2之範圍內的數、 A^1 表示源自於下列通式(II)所表示的烷基縮水甘油醚之殘基；l表示在1~2之範圍內的數、 R^4 表示碳數6~30之烴基、 A^2 為伸乙基、平均加成莫耳數n表示在1~50之範圍內的數之化合物。

[0012] 【化2】



[0013]本發明之乳化聚合方法係使用本發明之乳化聚合用乳化劑之任一者來聚合包含苯乙烯之聚合性不飽和單體者。

發明效果

[0014]根據本發明，可提供一種乳化聚合用乳化劑，其不論乳化聚合所使用的聚合性不飽和單體之種類，可使乳化聚合時的穩定性良好，更可使自聚合物分散液得到的聚合物膜之耐水性、接著性、耐熱性、耐候性等各種特性顯著改善。

【圖式簡單說明】

[0015]無

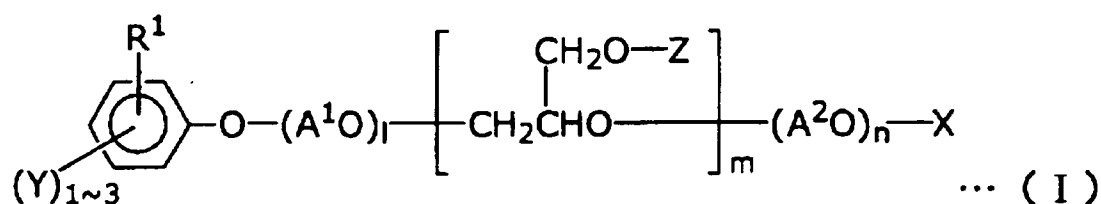
【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

[0016]以下，針對本發明之實施之形態進行說明。本發明之乳化聚合用乳化劑係由以下通式(I)所表示的化合物(以下，亦稱作化合物(I))所構成，該化合物係作成非離子性或陰離子性之親水基，且以具有以芳烷基作為取代基之酚衍生物來作為疏水基，並於分子骨架中具有聚合性不飽和

基。

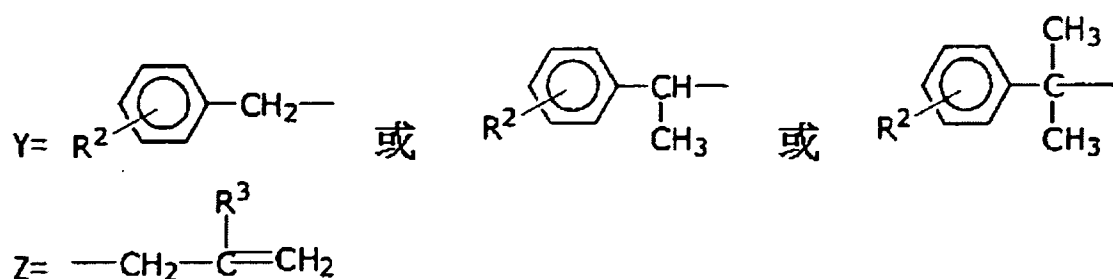
[0017] 【化3】



[0018]於通式(1)中， R^1 表示碳數1~4之烷基；X表示氫原子或是由選自於 $-(\text{CH}_2)_a-\text{SO}_3\text{M}$ 或 $-(\text{CH}_2)_b-\text{COOM}$ 或 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 或 $-\text{P}(\text{B})\text{O}_2\text{M}$ 或 $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SO}_3\text{M})-\text{COOM}$ 之親水基所構成，且前述式中的a、b各自表示0~4之數；B表示從前述通式(I)去除X而成的殘基；M各自表示氫原子、鹼金屬原子、鹼土金屬原子或銨、烷醇胺殘基。本發明中，於X之更佳形態中，X係由氫原子或 $-(\text{CH}_2)_a-\text{SO}_3\text{M}$ 所構成，其中以由a為0之 $-\text{SO}_3\text{M}$ 構成為佳。

[0019]通式(I)之化合物係將具有芳烷基來作為取代基之酚衍生物作為疏水基骨架。作為工業用原料可汎用獲得之疏水基原料可例示如苯乙烯化酚、苯甲酚、茴香基酚、苯乙烯化甲酚等。

[0020] 【化4】



[0021]於通式(1)中，Y表示選自於前述結構式所表示的取代基之基團， R^2 表示氫原子或甲基。Z表示前述結構式所表示的聚合性不飽和基， R^3 表示氫原子或甲基；因此，Z具體而言係各自表示烯丙基、甲基烯丙基。包含烯丙基或甲基烯丙基來作為此Z之聚氧基伸烷基骨架，可藉由烯丙基縮水甘油醚或甲基烯丙基縮水甘油醚之加成聚合來得到。包含該烯丙基或甲基烯丙基之氧基伸烷基之加成莫耳數m係作為平均加成莫耳數且為在1以上且小於3之數，且以在1~2之範圍內為佳，且以在1~1.5之範圍內更佳。雖然亦會取決於化合物(I)之其他部分的結構，但當m大於2時，會有乳化聚合中的聚合穩定性降低而大量產生凝聚物量從而引發固形部分濃度降低之虞。

[0022]於通式(1)中， A^1 及 A^2 各自表示碳數2~4之伸烷基或取代伸烷基，或是源自於碳數4~22之烷基縮水甘油醚或烯基縮水甘油醚之殘基。當 A^1 或 A^2 為碳數2~4之伸烷基或取代伸烷基時， A^1O 或 A^2O 係源自於環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷或四氫呋喃(1,4-環氧丁烷)之殘基。

[0023]碳數4~22之烷基縮水甘油醚或烯基縮水甘油醚，係可自具有直鏈或分支之烷基或烯基的縮水甘油醚類

中選擇並使其加成聚合。

[0024]本發明所使用的碳數4~22之具有直鏈或分支之烷基或烯基的縮水甘油醚類係可利用眾所皆知者，可為單獨組成，亦可選擇2種以上作成混合物使用。作為具體例係可利用以下者。可舉例如：丁基縮水甘油醚、異丁基縮水甘油醚、第三丁基縮水甘油醚、2-乙基己基縮水甘油醚、辛基縮水甘油醚、異壬基縮水甘油醚、癸基縮水甘油醚、異癸基縮水甘油醚、2-丙基庚基縮水甘油醚、十一基縮水甘油醚、十二基縮水甘油醚、月桂基縮水甘油醚、異十三基縮水甘油醚、十四基縮水甘油醚、硬脂基縮水甘油醚、異硬脂基縮水甘油醚、十八烯基縮水甘油醚、二十二基縮水甘油醚等。

[0025]除此之外，身為經由自丙烯、丁烯之混合物衍生而得之高級烯烴且以羧氧化法製造之分支型混合飽和一級醇之，源自於Exxon Mobil公司製的EXXAL系列之縮水甘油醚；作為經由自n-石蠟或伸乙基寡聚物衍生而得之烯烴且以羧氧化法製造之直鏈型與分支型之混合醇之，源自於Shell公司製的Neodol系列、Sasol公司製Safol系列或Lial系列之縮水甘油醚、源自於2-烷基-1-烷醇型之日產化學工業(股)製的FINE OXOCOL系列之縮水甘油醚等，亦為適於使用之縮水甘油醚的例子。

[0026]於通式(1)中，雖然 l 係作為 A^1O 之平均加成莫耳數而在0~5之範圍內，且 n 作為 A^2O 之平均加成莫耳數而在0~100之範圍內，但於本發明中，以 l 為0、 n 在1~50之範圍

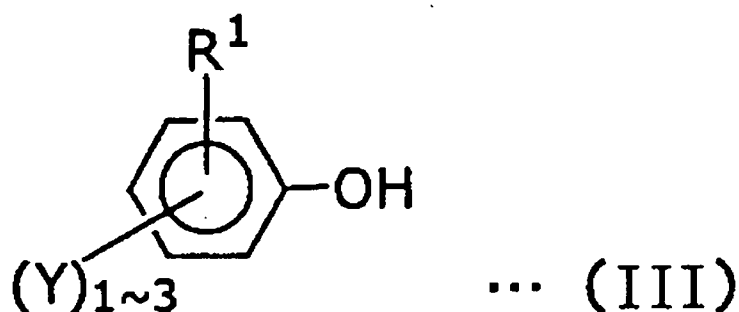
內為佳。

[0027]又，雖然在式(I)中， $-(A^1O)_l-$ 鏈或 $-(A^2O)_n-$ 鏈之聚合形態並未特別限定，而亦可分別為1種AO單元之單獨聚合體、由2種以上之AO單元所構成之無規共聚物、嵌段加成物，或是該等無規加成物與嵌段共聚合之組合之任一者，但本發明中最佳的態樣係， A^1O 、 A^2O 皆為源自於環氧乙烷之氧基伸乙基的單獨加成物的情形。

[0028]又，雖然在式(I)中，當 l 於1~5之範圍內時， $-(A^1O)_l-$ 鏈或 $-(A^2O)_n-$ 鏈之聚合形態並未特別限定，而亦可分別為1種AO單元之單獨聚合體、由2種以上之AO單元所構成之無規共聚物、嵌段加成物，或是該等無規加成物與嵌段共聚合之組合之任一者，但本發明中最佳的態樣係， A^1O 、 A^2O 皆為源自於環氧乙烷之氧基伸乙基的單獨加成物的情況。

[0029]於通式(1)中，本發明之較佳形態係如前所述，接著係說明本發明之乳化聚合用乳化劑的製造方法之一連串的步驟如下。本發明之乳化聚合用乳化劑所使用的化合物(I)之起始物質，係以下(III)(式中， R^1 及 Y 係與前述相同)所表示者，具體而言，可如前述般藉由眾所皆知的方法獲得，或是可使用作為工業用原料而市售的酚衍生物、苯乙烯化酚、苯甲酚、茴香基酚等。又，可使用依循一般方法使苯乙烯或鄰、間或對甲基苯乙烯與以碳數1~4之烷基取代之酚化合物反應而得之苯乙烯化烷基酚衍生物。

[0030] 【化5】



[0031] 接著，關於 $-(A^1O)_l$ -鏈及 $-(A^2O)_n$ -鏈，係可藉眾所皆知的方法來加成聚合環氧烷類、烷基縮水甘油醚、烯基縮水甘油醚而獲得，且進一步係加成具有聚合性不飽和基之烯丙基縮水甘油醚或甲基烯丙基縮水甘油醚而獲得。可使用的催化劑只要是可使用於環氧基之開環反應者就無特別限定，而可舉例如：三級胺、四級銨鹽、三氟化硼或其醚錯鹽、氯化鋁、氧化鋇、氫氧化鈉、氫氧化鉀等。又，環氧烷類之加成反應條件亦可利用眾所皆知之條件。通常在室溫 $\sim 150^\circ\text{C}$ 、壓力 $0.01\sim 1\text{MPa}$ 下，且因應需要使用催化劑時，可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、三氟化硼或其醚錯鹽等。

[0032] 又，在通式(I)之X為陰離子性親水基的情況時，係可對前述方法所得化合物(通式(I)之X為氫原子之化合物)進一步進行陰離子性親水基之導入反應。

[0033] 用於導入陰離子性親水基(表示陰離子性親水基之式 $-(\text{CH}_2)_a-\text{SO}_3\text{M}$ 之中a以0表示者)之反應條件雖無特別限

定，但可舉例如：可藉由使磺胺酸、硫酸、無水硫酸、發煙硫酸、氯磺酸等反應來導入。

[0034]又，用於導入陰離子性親水基(表示陰離子性親水基之式 $-(CH_2)_a-SO_3M$ 之中 a 以1~4之數表示者)之反應條件雖無特別限定，但可舉例如：可藉由使丙烷磺內酯、丁烷磺內酯等反應來導入。

[0035]於表示陰離子性親水基之式中，用以導入 $-(CH_2)_b-COOM$ 所表示的陰離子性親水基之反應條件並無特別限定，而可舉例如：藉由氧化羥基，或使單鹵化乙酸而進行羧基化，或者使丙烯腈、丙烯酸酯反應，並以鹼進行皂化來導入。

[0036]於表示陰離子性親水基之式中，用於導入 $-PO_3M_2$ 及/或 $-P(B)O_2M$ (式中， B 表示從前述通式(I)去除 X 而得之殘基。)所表示的陰離子性親水基之反應條件雖亦無特別限定，但可舉例如：可藉由使五氧化二磷、聚磷酸、正磷酸、氧氯化磷等反應來導入。在將磷酸酯基作為陰離子性親水基時，雖然會依製造方法而以單酯型之化合物與二酯型之化合物的混合體之形式獲得，但其等係可分離，亦可直接以混合物的形式使用。又，亦可在水存在下使其反應，而提高單酯化合物之含有比例來使用。

[0037]於表示陰離子性親水基之式中，用於導入 $-CO-CH_2-CH(SO_3M)-COOM$ 所表示的陰離子性基之反應條件雖亦無特別限定，但可舉例如：可藉由使無水順丁烯二酸反應而進行單酯化，使無水亞硫酸鈉反應而進行磺化來

導入。又，在進行陰離子性親水化時，其後亦可進行以氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼，或氨、烷基胺或單乙醇胺、二乙醇胺等烷醇胺等進行之中和反應。

[0038]接下來，針對使用本發明之反應性乳化劑的乳化聚合步驟及藉其而得之水系聚合物分散液以及聚合物塗膜，對此用以實施發明之形態說明如下。再者，於本說明書中，係將藉乳化聚合法得到之聚合物水分散體總稱作「聚合物分散液」，且其係亦將一般被稱作聚合物乳液(polymer emulsion)、聚合物乳膠(polymer latex)者作為同義語來包含。又，「聚合物膜」此一語彙係意指處在形成於基材表面上的狀態之塗膜以及將其從基材剝離而成者兩者。

[0039](1)聚合性不飽和單體

[0040]本發明中使用的聚合性不飽和單體並無特別限定，可舉例如：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(アクリル酸)庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸(アクリル酸)癸酯、丙烯酸十一基、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十三酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸羥基丙酯等丙烯酸酯類。又，可舉例如：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、甲基丙烯酸十一酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十三酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸羥基丙酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯等甲基丙烯酸酯類，其他還有丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、丙烯酸、甲基丙烯酸等。又，亦可舉例如：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、苯乙烯磺酸鈉等之芳香族單體、乙酸乙烯基、VeoVa(註冊商標)9(新辛酸乙烯基酯、MOMENTIVE公司)、VeoVa(註冊商標)10(新癸酸乙烯基酯、MOMENTIVE公司)等之乙烯基酯系單體、氯化乙烯基、偏二氯乙烯、氟化乙烯基、偏二氟乙烯、三氯乙烯、四氟乙烯、2-氯丙烯、2-氟化丙烯、六氟丙烯等鹵化烯烴單體、丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯等共軛系二烯烴系單體等，其他還有乙烯、無水順丁烯二酸、順丁烯二酸甲酯、乙烯基磺酸鈉等。該等單體可僅使用1種，亦可使用2種以上。如後述般，前述之中特別以在使用苯乙烯系單體的情況下本發明的有用性極高。

[0041](2)乳化聚合方法

[0042]本發明之乳化聚合方法係摻合前述本發明之乳化聚合用乳化劑而進行乳化聚合的方法，且除此之外的條件並無特別限定，而可利用適當選擇自基於單體投入方法來分類的批次聚合法、單體滴下法、乳液滴下法、晶種聚合法、多階段聚合法、機動進給聚合法等眾所皆知的方法。

[0043]又，於前述乳化聚合方法中，若企圖提升乳化聚

合時的聚合穩定性、提升後續步驟中的顏料、填料類之混和性、提升對基材之潤濕性等時，可在不會對本發明所欲解決之課題產生不良影響的範圍內，併用1種或2種以上不具有自由基聚合性之聚合性基的一般界面活性劑來作為乳化劑。所併用的界面活性劑雖無特別限定，但非離子性界面活性劑可舉例如：聚氧基伸烷基烷基苯基醚、聚氧基伸烷基烷基醚、聚氧基伸烷基苯乙烯化苯基醚、聚氧基伸烷基苯甲基化苯基醚、聚氧基伸烷基茴香基苯基醚、脂肪酸聚乙二醇醚、聚氧基伸烷基山梨糖醇酐脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯等；陰離子性界面活性劑可舉例如：脂肪酸肥皂、松脂酸肥皂、烷基磺酸鹽、烷基芳基磺酸鹽、烷基硫酸酯鹽、烷基磺基琥珀酸鹽，此外，亦可列舉前述具有聚氧基伸烷基鏈之非離子界面活性劑的硫酸酯鹽、磷酸酯鹽、醚羧酸鹽、磺基琥珀酸鹽等。又，陽離子性界面活性劑則可舉例如：硬脂基三甲基銨鹽、十六基三甲基銨鹽、月桂基三甲基銨鹽、二烷基二甲基銨鹽、烷基二甲基苯甲基銨鹽、烷基二甲基羥基乙基銨鹽等。

[0044]本發明之乳化聚合方法中乳化劑的使用量雖無特別限定，但以相對於單體總量100質量份使用0.1~20質量份式(I)所表示的化合物為佳。又，當併用前述般非反應性乳化劑時，其使用量以相對於式(I)所表示的化合物100質量份為1~50質量份為佳。

[0045]又，在使乳化聚合時的聚合穩定性提升之目的之下，可併用眾所皆知的保護膠體劑。可併用之保護膠體劑

之例子可舉例如：完全皂化聚乙烯基醇(PVA)、部分皂化PVA、羥基乙基纖維素、羧基甲基纖維素、甲基纖維素、聚丙烯酸、聚乙烯基吡咯啉酮等。

[0046]又，本發明之乳化聚合中所使用的聚合起始劑之種類及其添加量雖無特限定，但以過硫酸銨、過硫酸鉀等之過硫酸鹽為佳，且可使用過氧化氫、過氧化苯甲醯基等之過氧化物。又，亦可因應需要組合使用過硫酸鹽與鹼金屬之亞硫酸鹽、亞硫酸氫鹽等之還原劑來作為可起始低溫下聚合反應之氧化還原系聚合起始劑。

[0047]又，在不會對本發明所欲解決之課題產生不良影響的範圍內，可因應需要適當使用乳化聚合步驟中所使用的分子量調整劑。分子量調整劑係可使用：正十二基硫醇、辛基硫醇、第三丁基硫醇、巰乙酸、硫代蘋果酸、硫代柳酸等硫醇類、二硫化二異丙基黃原酸酯(diisopropyl xanthogen disulfide)、二硫化二乙基黃原酸酯、二硫化二乙基秋蘭姆(diethyl thiuram disulfide)等硫化物類、碘仿等鹵化烴、二苯基乙烯、對氯二苯基乙烯、對氰基二苯基乙烯、 α -甲基苯乙烯雙體等。

[0048](3)聚合物分散液之利用

[0049]以前述乳化聚合方法得到的聚合物可依循一般方法，使用於作為塗料、黏著劑之塗膜形成，或藉由沉澱劑進行之固形聚合物回收。亦即，所得聚合物分散液可藉由在常溫下或可因應需要進行加熱而使其乾燥來得到聚合物膜。又，添加迄今已在使用的酸或鹽來作為用於固形聚

合物回收的沉澱劑且攪拌，而使聚合物凝聚並進行過濾等，而可進行固形聚合物之回收。

[0050](4)本發明之乳化聚合用乳化劑之作用

[0051]本發明之乳化聚合用乳化劑係如前述般在分子中具有共聚合性不飽和基的聚合性反應性乳化劑，藉由具有本發明特別限定的結構，而使得與聚合性單體(特別是苯乙烯系單體)之共聚合性優異，而具有易於組入聚合物組成中的特長。因此，自聚合物分散液得到的聚合物膜中以游離狀態存在的乳化劑量會顯著地減少，而可對膜之耐水性、接著性、耐熱性、耐候性等各種特性之提升發揮極為優異的效果。並且，可顯著改善聚合物分散液之起泡抑制、機械穩定性等。

實施例

[0052]以下，雖藉由實施例更為詳細地說明本發明，但本發明當不受該等例子所限定。再者，只要無特別記載，文中「份」「%」及其他比例即以質量基準計。又，結構式中，EO表示氧基伸乙基。

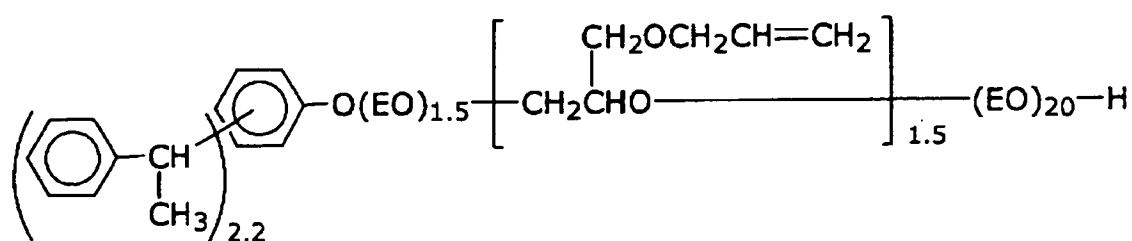
[0053]1.乳化聚合用乳化劑之製備

[0054](製造例A1)

[0055]在具有攪拌機、溫度計、氮導入管、原料饋送用導入管及減壓用排氣管之附有溫度調節機的熱壓器中，饋入苯乙烯化酚(單體/雙體/三體 = 15/55/30質量比)636g(2.0莫耳)、作為催化劑之氫氧化鉀10g，且以氮置換熱壓器內的環境氣體，並於減壓條件下升溫至溫度100℃後，一邊逐

次導入環氧乙烷132g(3.0莫耳)一邊以壓力0.15MPa、溫度120℃之條件使其反應，之後於溫度100℃將烯丙基縮水甘油醚342g(3.0莫耳)導入熱壓器並繼續攪拌5小時而使其反應。接著，在壓力0.15MPa、溫度130℃之條件下逐次導入環氧乙烷1760g(40莫耳)並使其反應，而得到次式所表示之與本發明有關的化合物[A1]。

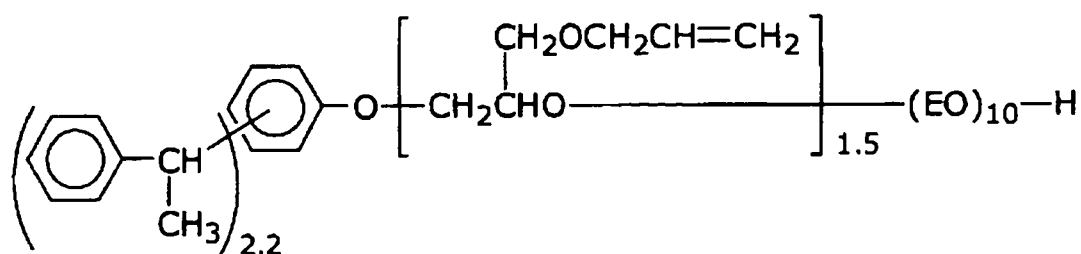
[0056] 【化6】



[0057](製造例A2)

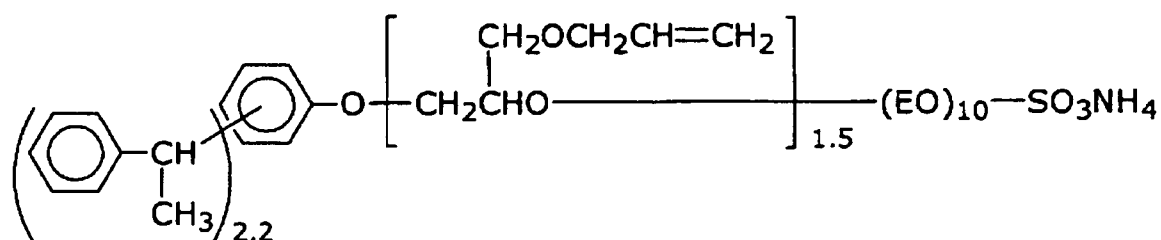
[0058]在具有攪拌機、溫度計、氮導入管、原料饋送用導入管及減壓用排氣管之附有溫度調節機的熱壓器中，饋入苯乙烯化酚(單體/雙體/三體=15/55/30、質量比)636g(2.0莫耳)、作為催化劑之氫氧化鉀10g、且以氮置換熱壓器內的環境氣體，並於減壓條件下升溫至溫度100℃之後，將烯丙基縮水甘油醚342g(3.0莫耳)導入熱壓器中並繼續攪拌5小時而使其反應。接著，在壓力0.15MPa、溫度130℃之條件下逐次導入環氧乙烷880g(20莫耳)並使其反應之後，以乙酸中和而得到次式所表示的中間產物(A)(化合物[A2])。

[0059] 【化7】



[0060] 接著，將中間產物(A)895g饋送至具有攪拌器、溫度計及氮導入管之反應容器中，以氮置換反應裝置內的環境氣體後，以溫度120℃之條件使磺胺酸97g反應之後，純化而得到次式所表示之與本發明有關的化合物[A3]。

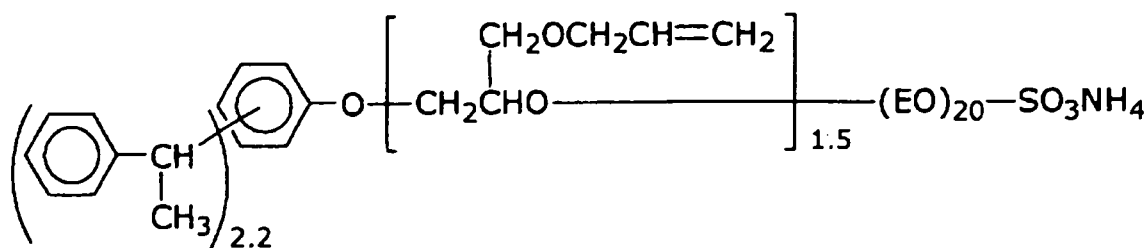
[0061] 【化8】



[0062] (製造例A3)

[0063] 除了將環氧乙烷之導入量從880g變更成1760g(相當於40莫耳)之外，依循製造例A2所記載的製造條件，而得到次式所表示之與本發明有關的化合物[A4]。

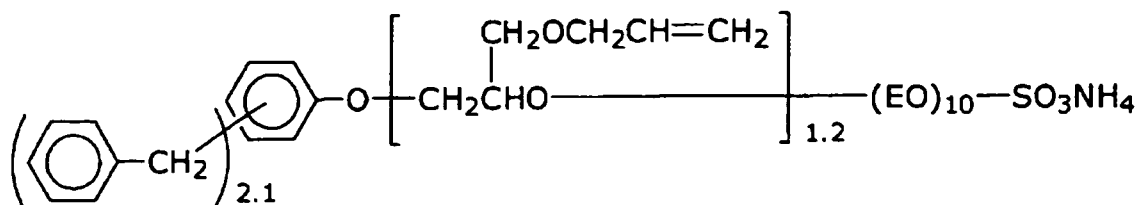
[0064] 【化9】



[0065](製造例A4)

[0066]在具有攪拌機、溫度計、氮導入管、原料饋送用導入管及減壓用排氣管之附有溫度調節機的熱壓器中，饋入苯甲基化酚(單體/雙體/三體=15/60/25質量比)566g(2.0莫耳)、作為催化劑之氫氧化鉀10g，且以氮置換熱壓器內的環境氣體，並於減壓條件下升溫至溫度100℃之後，將烯丙基縮水甘油醚274g(2.4莫耳)導入熱壓器中並繼續攪拌5小時而使其反應。接著，在壓力0.15MPa、溫度130℃之條件下逐次導入環氧乙烷880g(20莫耳)而使其反應後，以乙酸中和而得到中間產物(B)。接著，將中間產物(B)860g饋送至具有攪拌器、溫度計及氮導入管之反應容器，且在以氮置換反應裝置內的環境氣體後，且在溫度120℃之條件下使磺胺酸97g反應後，純化而得到次式所表示之與本發明有關的化合物[A5]。

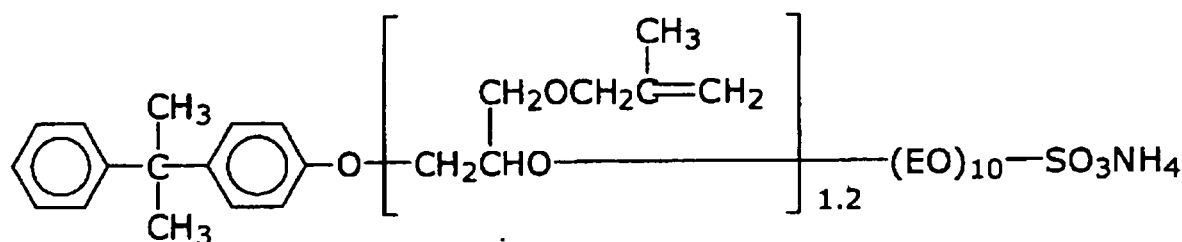
[0067]【化10】



[0068](製造例A5)

[0069]在具有攪拌機、溫度計、氮導入管、原料饋送用導入管及減壓用排氣管之附有溫度調節機的熱壓器中，饋入茴香基酚425g(2.0莫耳)、作為催化劑之氫氧化鉀10g，以氮置換熱壓器內的環境氣體後，並於減壓條件下升溫至溫度100℃之後，將甲基烯丙基縮水甘油醚256g(2.4莫耳)導入熱壓器且繼續攪拌5小時而使其反應，接著，在壓力0.15MPa、溫度130℃之條件下逐次導入環氧乙烷880g(20莫耳)而使其反應後，以乙酸中和而得到中間產物(C)。接著，將中間產物(C)781g饋送至具有攪拌器、溫度計及氮導入管之反應容器中，且以氮置換反應裝置內的環境氣體後，在溫度120℃之條件下使磺胺酸97g反應後，純化而得到次式所表示之與本發明有關的化合物[A6]。

[0070]【化11】

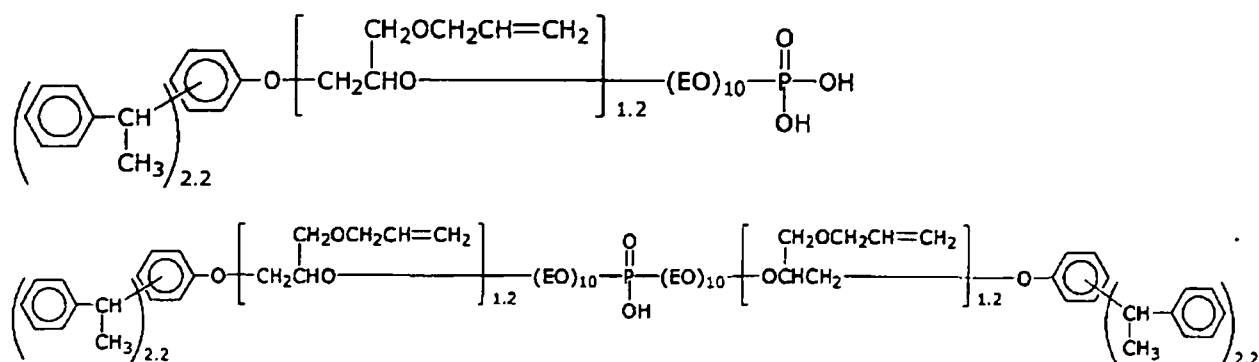


[0071](製造例A6)

[0072]將藉製造例A2得到的中間產物(A)895g(1.0莫耳)饋送至具有攪拌器、溫度計及氮導入管之玻璃製反應容器中，並饋入無水磷酸94g(0.33莫耳)，一邊攪拌一邊於80℃進行磷酸化5小時後，以氫氧化鈉中和並得到次式所表示之

與本發明有關的化合物[A7]。再者，以NMR確認本組成物，單酯/二酯之比例為57/43。

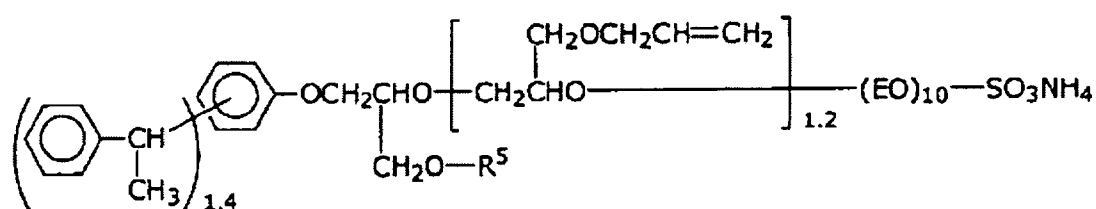
[0073] 【化12】



[0074](製造例A7)

[0075]在具有攪拌機、溫度計、氮導入管、原料饋送用導入管及減壓用排氣管之附有溫度調節機的熱壓器中，饋入苯乙烯化酚(單體/雙體/三體 = 70/25/5質量比)470g(2.0莫耳)、作為催化劑之氫氧化鉀10g，且以氮置換熱壓器內的環境氣體，並於減壓條件下升溫至溫度100℃之後，導入2-乙基己基縮水甘油醚431g(2.0莫耳)，攪拌5小時並使其反應，接著將烯丙基縮水甘油醚274g(2.4莫耳)導入熱壓器並繼續攪拌5小時而使其反應。接著，在壓力0.15MPa、溫度130℃之條件下逐次導入環氧乙烷880g(20莫耳)並使其反應之後，以乙酸中和而得到中間產物(D)。接著，將中間產物(D)1028g饋入具有攪拌器、溫度計及氮導入管之反應容器中，以氮置換反應裝置內之環境氣體，並於溫度120℃之條件使磺胺酸97g反應後，純化而得到次式所表示之與本發明有關的化合物[A8]。

[0076] 【化13】

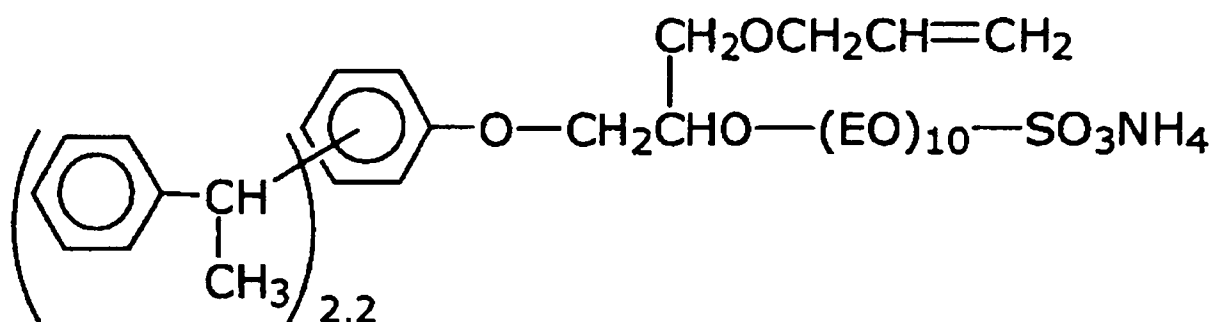


$\text{R}^5 = 2\text{-乙基己基}$

[0077](製造例A8)

[0078]除了將烯丙基縮水甘油醚之導入量從342g(相當於3.0莫耳)變更成228g(相當於2.0莫耳)之外，依循製造例A2所記載的製造條件，而得到次式所表示之與本發明有關的化合物[A9]。

[0079] 【化14】

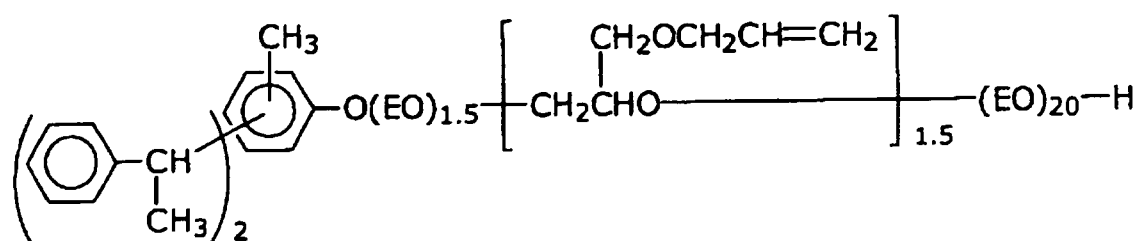


[0080](製造例B1)

[0081]在具有攪拌機、溫度計、氮導入管、原料饋送用導入管及減壓用排氣管之附有溫度調節機的熱壓器中，饋入苯乙烯化甲基酚630g(2.0莫耳)、作為催化劑之氫氧化鉀10g，且以氮置換熱壓器內的環境氣體，並於減壓條件下升溫至溫度100℃之後，一邊逐次導入環氧乙烷132g(3.0莫耳)

一邊在壓力0.15MPa、溫度120℃之條件下使其反應之後，於溫度100℃下將烯丙基縮水甘油醚342g(3.0莫耳)導入熱壓器中並繼續攪拌5小時而使其反應。接著，在壓力0.15MPa、溫度130℃之條件下逐次導入環氧乙烷1760g(40莫耳)並使其反應，而得到次式所表示之與本發明有關的化合物[B1]。

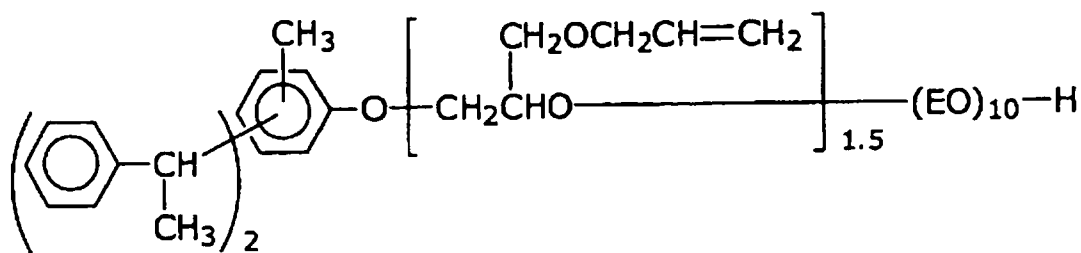
[0082] 【化15】



[0083](製造例B2)

[0084]在具有攪拌機、溫度計、氮導入管、原料饋送用導入管及減壓用排氣管之附有溫度調節機的熱壓器中，饋入苯乙烯化甲基酚630g(2.0莫耳)、作為催化劑之氫氧化鉀10g，且以氮置換熱壓器內的環境氣體，並於減壓條件下升溫至溫度100℃之後，將烯丙基縮水甘油醚342g(3.0莫耳)導入熱壓器中並繼續攪拌5小時而使其反應。接著，在壓力0.15MPa、溫度130℃之條件下逐次導入環氧乙烷880g(20莫耳)並使其反應之後，以乙酸中和而得到次式所表示之與本發明有關的化合物[B2]。

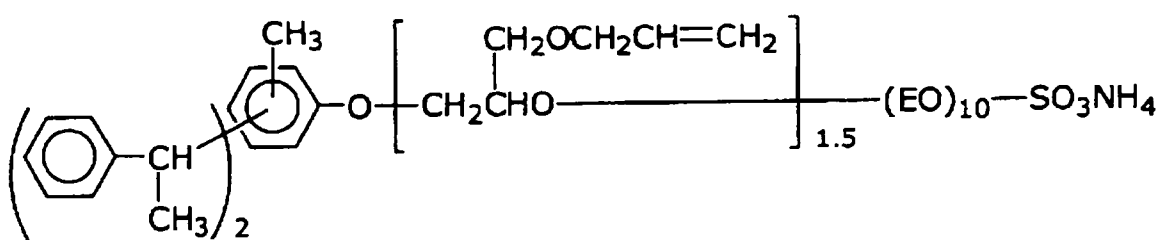
[0085] 【化16】



[0086](製造例B3)

[0087]將以前述製造例B2得到的化合物[B2]927g饋入具有攪拌器、溫度計及氮導入管之反應容器中，並以氮置換反應裝置內之環境氣體後，以溫度120℃之條件使磺胺酸97g反應之後，純化而得到次式所表示之與本發明有關的化合物[B3]。

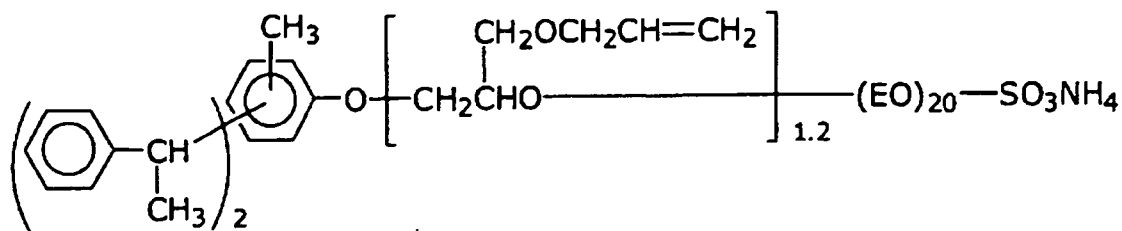
[0088]【化17】



[0089](製造例B4)

[0090]除了將烯丙基縮水甘油醚之量從342g變更成274g(相當於2.4莫耳)，且將環氧乙烷導入量從880g變更成1760g(40莫耳)之外，依循製造例B2及製造例B3所記載的製造條件，而得到次式所表示之與本發明有關的化合物[B4]。

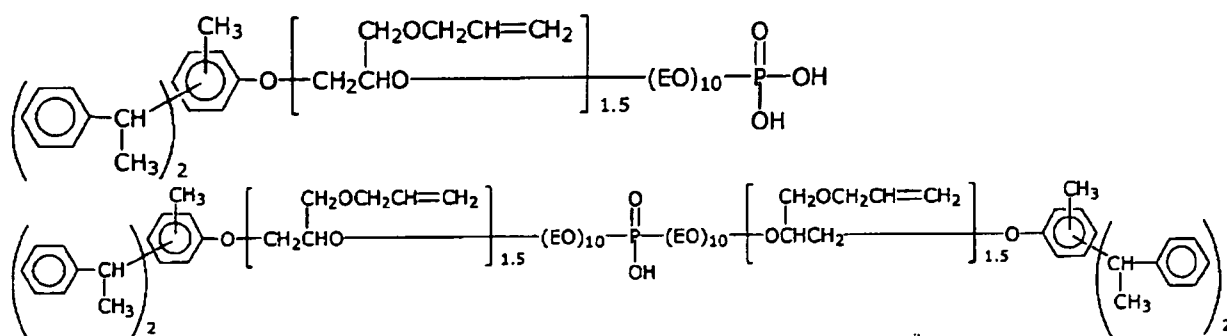
[0091]【化18】



[0092](製造例B5)

[0093]將於前述製造例B2得到的化合物[B2]927g饋入具有攪拌器、溫度計及氮導入管之反應容器，且饋入無水磷酸94g(0.33莫耳)，一般攪拌一邊於80℃進行磷酸化5小時後，以氫氧化鈉中和而得到次式所表示的本發明品[B5]。再者，以NMR確認本組成物，單酯/二酯之比例為57/43。

[0094]【化19】

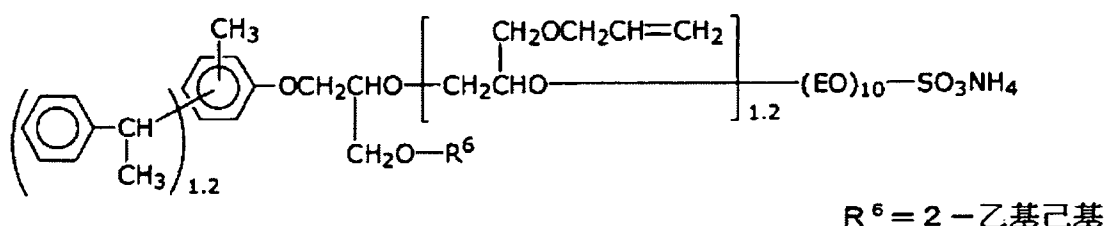


[0095](製造例B6)

[0096]在具有攪拌機、溫度計、氮導入管、原料饋送用導入管及減壓用排氣管之附有溫度調節機的熱壓器中，饋入苯乙烯化甲基酚468g(2.0莫耳)、作為催化劑之氫氧化鉀10g，且以氮置換熱壓器內的環境氣體，並於減壓條件下升溫至溫度100℃之後，導入2-乙基己基縮水甘油醚431g(2.0

莫耳)，攪拌5小時並使其反應，接著將烯丙基縮水甘油醚274g(2.4莫耳)導入熱壓器並繼續攪拌5小時而使其反應。接著，在壓力0.15MPa、溫度130℃的條件下逐次導入環氧乙烷880g(20莫耳)並使其反應後，以乙酸中和而得到中間產物(E)。接著，將此中間產物(E)1085g饋入具有攪拌器、溫度計及氮導入管之反應容器，並以氮置換反應裝置內之環境氣體，且以溫度120℃之條件使磺胺酸97g反應後，純化而得到次式所表示之與本發明有關的化合物[B6]。

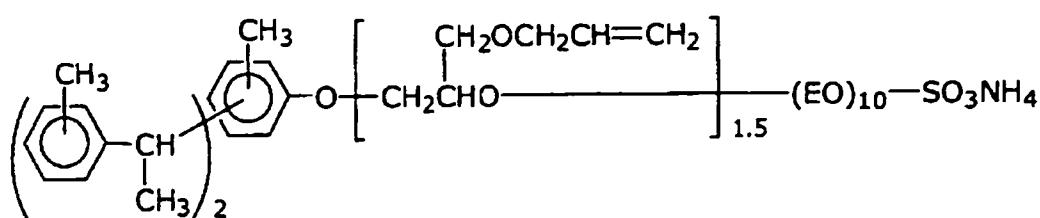
[0097] 【化20】



[0098](製造例B7)

[0099]除了將原料從苯乙烯化甲基酚變更成甲基苯乙烯化甲基酚之外，依循製造例B2及製造例B3所記載的製造條件，而得到次式所表示之與本發明有關的化合物[B7]。

[0100] 【化21】



3.

3.

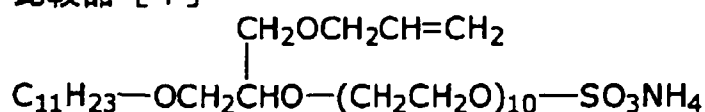
3.



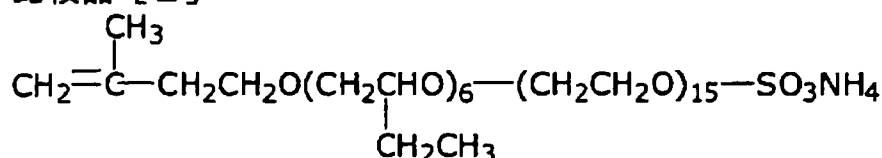
3.

[0105] 【化23】

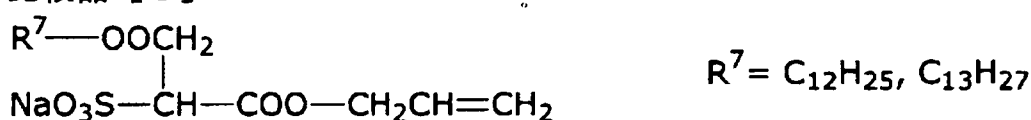
比較品 [1]



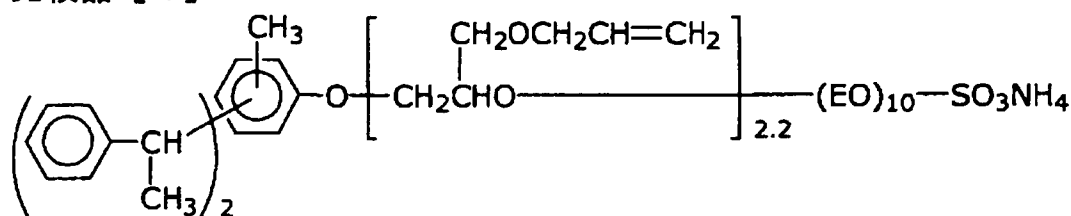
比較品 [2]



比較品 [3]



比較品 [4]



[0106] 2. 聚合物分散液之調整

[0107] [實驗1(實施例1-1~1-6、比較例1-1~1-4)：甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯系聚合物分散液之製備]

[0108] 摻合甲基丙烯酸甲酯 123.75g、丙烯酸丁酯 123.75g、丙烯酸 2.5g 以作為單體，接著添加表1所記載的預定量之本發明或比較品的乳化劑及多官能性單體以及離子交換水 105g，以均質混合機混合而製備混合單體乳液。

[0109] 接著將離子交換水 122g、碳酸氫鈉 0.25g 饋入具有攪拌機、回流冷卻器、溫度計、氮導入管及滴液漏斗之反應器中，一邊將氮進行通氣一邊繼續攪拌，將前述之事

前製備的混合單體乳液的一部分36g饋入其中，並升溫至80℃。之後，繼續攪拌15分鐘之後，添加溶解有作為聚合起始劑之過硫酸銨0.5g之離子交換水20g而成者並使聚合開始。接著，從添加聚合起始劑15分後耗費3小時，滴下混合單體乳液之殘餘部分324份並使其聚合。再者，在繼續熟成2小時之後，冷卻並以氨水調整至pH8而得到供試於本發明之評定實驗的聚合物分散液。

[0110][實驗2(實施例2-1~2-3、比較例2-1~2-4)：苯乙烯/丙烯酸丁酯系聚合物分散液之製備]

[0111]於前述實施例1中，將單體成分甲基丙烯酸甲酯及丙烯酸丁酯變更成苯乙烯及丙烯酸丁酯，於表2所記載的本發明或比較品之乳化劑以與前述實驗1相同的操作進行乳化聚合，而得到供試於本發明之評定實驗的聚合物分散液。

[0112][實驗3(實施例3-1~3-5、比較例3-1~3-4)：乙酸乙烯基/丙烯酸丁酯系聚合物分散液之製備]

[0113]於前述實施例1中，將單體成分從甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯變更成乙酸乙烯基、丙烯酸丁酯，且於表3所記載的本發明或比較品之乳化劑以與前述實驗1相同的操作進行乳化聚合，而得到供試於本發明之評定實驗的聚合物分散液。

[0114][實驗4(實施例4-1~4-3、比較例4-1~4-4)：苯乙烯/丁二烯分散液之製備]

[0115]使用具有耐壓性的玻璃瓶(具體而言為碳酸飲料

用之空瓶)作為反應器，於其中饋入離子交換水60g，並以氮氣去除溶存氧。於冰水浴中冷卻此玻璃瓶後，添加表4所記載的本發明品或比較品之乳化劑及多官能性單體，再添加萘磺酸福馬林縮合物0.12g、碳酸鈉0.12g、十二基硫醇0.12g，並以橡膠栓臨時塞住玻璃瓶。輕輕地以手震盪此玻璃瓶而使內容物均勻化後，開栓，並饋入苯乙烯20g、過硫酸鉀0.12g，再度以橡膠栓臨時塞住玻璃瓶，且於冰水浴中進行冷靜置。接著，從丁二烯儲罐將丁二烯導入甲醇乾冰浴中之附有刻度的取樣管中，使其液化並使用附有管門之注射器將經計量的丁二烯20g饋入玻璃瓶中，直接覆蓋預定的金屬製鋸齒狀瓶蓋並進行打栓而準備瓶聚合反應器。接著，強力震盪經打栓的該玻璃瓶，而令玻璃瓶中之內容液成為乳狀態。接著，將玻璃瓶設置於調整成水溫50℃之瓶聚合用旋轉式聚合槽內的支架上，以旋轉數50rpm使其聚合20小時，而藉由瓶聚合法進行乳化聚合。之後，將玻璃瓶投入冰水浴中進行冷卻之後，開栓，添加對第三丁基兒茶酚0.12g，於通風室內以氮氣起泡來揮發蒸餾去除未反應丁二烯而得到聚合物分散液。

[0116][實驗5(實施例5-1~5-5、比較例5-1~5-5)：苯乙烯/丙烯酸丁酯系聚合物分散液之製備]

[0117]以均質混合機混合作為單體的苯乙烯123.75g、丙烯酸丁酯123.75g、丙烯酸2.5g、本發明品或比較品之乳化劑5.0g及離子交換水105g而製備混合單體乳液。與其分別地，將離子交換水122g、碳酸氫鈉0.25g饋入具有攪拌

機、回流冷卻器、溫度計、氮導入管及滴液漏斗之反應器中。將前述事前製備的混合單體乳液之中36g饋入滴液漏斗，而批次添加至反應器中，且使其升溫至80℃。之後，繼續攪拌15分鐘後，將作為聚合起始劑之過硫酸銨0.5g溶解添加於離子交換水20g中而使聚合開始。接著，從添加聚合起始劑15分後耗費3小時，滴下混合單體乳液之殘餘部分324g而使其聚合。再者，繼續熟成2小時之後，冷卻並以氨水將pH調整至8，而得到供以本發明之評定實驗之聚合物分散液。

[0118][實驗6(實施例6-1~6-6、比較例6-1~6-4)：丙烯酸2-乙基己酯/丙烯酸丁酯系聚合物分散液之製備]

[0119]於前述實驗5中，除了在單體成分中將苯乙烯變更成丙烯酸2-乙基己酯之外，以與實驗5相同的操作進行乳化聚合，而得到供試於本發明之評定實驗之聚合物分散液。

[0120]3.聚合物分散液及聚合物膜之評定試驗

[0121]針對於前述實驗1~6之各實施例及比較例中得到的聚合物分散液及聚合物膜，進行以下的評定試驗。將其結果分別示於表1~表6。

[0122](1)聚合物分散液評定

[0123]依循以下方法，測量或評定固形部分、聚合穩定性、平均粒徑、氣泡性、機械穩定性、反應性乳化劑之共聚合率、過濾器過濾性(但，只有前述實驗4之分散液)。

[0124][固形部分]

[0125]以鋁製杯秤取聚合物分散液2g，且從於105℃乾

燥2小時後之殘渣質量求得固形部分質量，並以對聚合物分散液秤取量之質量%表示該固形部分質量。

[0126][聚合穩定性]

[0127]以80網孔之金屬網將聚合物分散液過濾出乳化聚合步驟中生成的凝聚物，且於水洗過濾殘渣後，於105℃乾燥2小時，並以對分散液之固形部分的質量%表示其質量。再者，於本測量中凝聚物量越小，表示乳化聚合步驟中的聚合穩定性越高之意。

[0128][平均粒徑]

[0129]取出聚合物分散液之一部分，以動態光散射式粒度分布測量裝置(日機裝股份有限公司製，製品名MICROTRAC UPA9340)測量粒徑。

[0130][起泡性]

[0131]分別地，以接下來的A之方法對實驗1~4之產物評定起泡性，且以接下來的B之方法對實驗5、6之產物評定起泡性。

[0132]A：以1L之量筒量取聚合物分散液100ml與水100ml，調溫成25℃之後，通過木下式玻璃球過濾器之502G・No.2(40~50 μ m)並以300ml/分通氣氮氣1分鐘之後，停止氮氣之通氣，讀取起泡後立即量測的泡高度(泡量)作為起泡後立即量測的泡高度(ml)。又，再讀取於氮氣通氣停止5分後之泡高度(泡量)而作為5分後泡高度(ml)，以下列計算式求得消泡性(%)。再者，此時，起泡後立即量測的泡高度(ml)越是低，又，消泡性(%)越低，表示聚合物分散液之起

泡性越為低泡性。

[0133]消泡性(%) = 5分後泡高度(ml)/起泡後立即量測的泡高度(ml) × 100

[0134]B：以水將聚合物分散液稀釋成2倍，置入30ml至100ml奈士勒比色管中，測量使其倒立30次之後靜置5分後的泡量(ml)。

[0135][機械穩定性]

[0136]秤取聚合物分散液50g，藉由Marlon型試驗機以荷重10kg、旋轉數1,000rpm處理5分鐘，以預定的金屬網(實驗1~4係以150網孔、實驗5、6則是以80網孔)過濾所生成的凝聚物，水洗殘渣之後，於105℃乾燥2小時，且以對分散液固形部分以質量%表示其質量。再者，本測量中凝聚物量越小，即表示在高剪切條件下的聚合物分散液穩定性越高之意。

[0137][反應性乳化劑之共聚合率]

[0138]秤取一定量聚合物分散液，且添加過剩的甲醇。進行使甲醇稀釋溶液之離心分離處理，分離聚合物與上清液。接著回收該上清液，從減壓蒸餾後所得殘渣之¹H-NMR測量來測量乳化劑之共聚合率。

[0139][過濾器過濾性]

[0140]以200網孔之金屬網重力過濾所得聚合物分散液80g，計測該過濾所需時間，同時目視確認金屬網上殘留的凝聚物殘渣之狀況，並基於以下基準進行過濾器過濾性之評定。再者，本測量中過濾時間越短，且金屬網上的殘渣

越少，即表示乳化聚合步驟中的聚合穩定性越高，商業生產上產率越高，且因過濾過濾器阻塞所造成的製程障礙之產生會越少之意。

[0141]◎：過濾所需時間在15秒以內，且在金屬網上無法看到固形狀物質

[0142]○：雖然過濾所需時間在15秒以內，但在金屬網上會看到少量固形狀殘渣

[0143]△：過濾所需時間大於15秒且在30秒以內，且在金屬網上看到固形狀殘渣

[0144]×：過濾所需時間大於30秒或觀察到阻塞。且在金屬網上看到許多固形狀殘渣

[0145](2)聚合物膜評定

[0146]除了實驗4之產物之外，依循以下方法，測量或評定耐水白化性、剝離狀態、吸水率。

[0147][耐水白化性]

[0148]將於市售之玻璃板上將聚合物分散液塗布成膜厚120 μ m(乾)且在20 $^{\circ}$ C $\times$ 65%RH之環境氣體下使其乾燥24小時而成者，浸漬於25 $^{\circ}$ C之離子交換水中，並於字體大小16點之印刷文字上放置玻璃板，測量通過聚合物膜文字穿透而被看到時該文字變得無法判別為止的日數。

[0149][剝離狀態]

[0150]以目視觀察前述耐水白化性評定試驗中變得無法看到字體大小16點之文字的時點之聚合物膜之狀態，且基於以下基準進行評定。

[0151]◎ : 全部未剝離。

[0152]◦ : 周圍少量地剝離。

[0153]Δ : 絕大部分從玻璃剝離。

[0154]× : 完全從玻璃剝離。

[0155][吸水率]

[0156]於市售之玻璃板上將所得聚合物分散液塗布成膜厚120μm(乾)，且在20℃×65%RH之環境氣體下使其乾燥24小時，非常小心地從玻璃板剝離聚合物膜，並將該聚合物膜裁切出5cm×5cm之大小，且測量聚合物膜質量(初期質量)。接著，將其浸漬於25℃離子交換水中，24小時後、從水中取出聚合物膜，以清潔的濾紙輕輕拭去表面的水分之後，測量聚合物膜質量(浸漬後質量)，並以下列計算式求得膜之吸水率。

[0157]【數1】

吸水率(質量%)=

$$\{(\text{浸漬後的聚合物膜質量}-\text{浸漬前的聚合物膜質量}) / \text{浸漬前的聚合物膜質量}\} \times 100$$

[0158] 【表1】

處方／組成 (饋送單位(g))	實驗例							比較例				
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-1	1-2	1-3	1-4	
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]												
化合物[A2]／化合物[A3]=50／50(質量比)	5.0											
化合物[A3]		5.0				4.0						
化合物[A5]												
化合物[A6]			5.0									
化合物[A7]				5.0								
化合物[A9]					5.0		5.0					
比較品[1]								5.0				
比較品[2]									5.0			
比較品[3] (有效成分 40%)										12.5		
非離子性泛用乳化聚合用乳化劑 *2												
陰離子性泛用乳化聚合用乳化劑 *3						1.0					5.0	
饋送總計							500.0					
[評定項目]												
聚合物分散液	固形部分(質量%)	51.1	51.2	51.2	51.2	51.0	51.0	51.1	51.0	49.9	51.1	
	聚合穩定性 (質量%)	0.05	0.05	0.06	0.08	0.09	0.03	0.04	0.07	0.22	0.82	
	平均粒径 (μm)	0.25	0.18	0.17	0.18	0.17	0.20	0.15	0.18	0.88	0.16	
聚合物膜	耐水白化性 (日數)	>30	>30	>30	>30	>30	>30	27	21	25	3	
	剝離狀態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	×	×	
	吸水率 (質量%)	9.5	4.5	4.7	6.8	4.4	9.5	12.0	17.5	28.8	36.7	

* 1) 依乳化劑有效成分濃度調整
* 2) 聚氧基伸縮基分支羧基酸(第一工業製藥(股)製, 「NOIGEN XL-400」, 無反應性基團)
* 3) 聚氧基伸縮基月桂基羧基酸(第一工業製藥(股)製, 「HITENOL LA-12」, 無反應性基團)

[0159] 【表2】

處方／組成 (餉送單位 (g))	實施例				比較例				
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-1	2-2	2-3	2-4	
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]									
化合物[A3]	5.0								
化合物[A5]		5.0							
化合物[A6]			5.0						
化合物[A9]				5.0					
比較品 [1]					5.0				
比較品 [2]						5.0			
比較品 [3]							5.0		
陰離子性汎用乳化劑 聚合用乳化劑 *2								5.0	
餉送總計 500.0									
[評定項目]									
聚合物分散液	固形部分(質量%)	50.4	51.1	50.9	51.0	50.1	49.3	50.5	50.9
	聚合穩定性 (質量%)	0.06	0.10	0.11	0.05	0.20	1.23	0.11	0.13
	平均粒径 (μm)	0.15	0.15	0.15	0.16	0.15	0.22	0.19	0.15
	起泡性・起泡後立即量測的泡高度(ml)	205	215	210	200	345	255	365	330
	起泡性・消泡性 (%)	28	29	30	28	69	65	78	59
	機械穩定性 (質量%)	<0.01	0.02	0.02	0.01	0.56	0.65	0.19	0.15
聚合物膜	乳化劑之共聚合率 (%)	88	84	85	80	45	33	31	—
	耐水白化性 (日數)	18	17	16	12	5	4	3	1
	剝離狀態	◎	◎	◎	○	x	△	x	x
	吸水率 (質量%)	5.3	5.2	5.4	10.0	18.3	19.5	20.3	36.0

* 1) 依乳化劑有效成分濃度調整
* 2) 聚氧基仲乙基苯乙烯基丙烯酸第一工業製藥(股)製，「HITENOL NF-13」無反應性基團)

[0160] 【表3】

處方／組成 (餉送單位(g))	實施例					比較例				
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-1	3-2	3-3	3-4	
乙酸乙酯					187.5					
丙烯酸丁酯					62.5					
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]										
化合物[A1]／化合物[A3]=50／50(質量比)	5.0									
化合物[A3]		5.0			4.0					
化合物[A4]			5.0							
化合物[A8]				5.0						
比較品[1]						5.0				
比較品[2]							5.0			
比較品[3]								5.0		
非離子性泛用乳化劑聚合用乳化劑 *2					1.0					
陰離子性泛用乳化劑聚合用乳化劑 *3									5.0	
餉送總計					500.0					
[評定項目]										
聚合物分散液	固形部分質量%									
	聚合穩定性 (質量%)									
	平均粒径 (μm)									
	起泡性・起泡後立即量測的泡高度(ml)									
	起泡性・消泡性 (%)									
	機械穩定性 (質量%)									
聚合物膜	乳化劑之共聚合率 (%)									
	耐水白化性 (日數)									
	剝離狀態									
	吸水率 (質量%)									

* 1) 依乳化劑有效成分濃度調整
* 2) 聚氧基伸烷基分支癸基醚(第一工業製藥(股)製，「NOIGEN XL-400」，無反應性基團)
* 3) 聚氧基伸乙基苯乙烯基醚(第一工業製藥(股)製，「HITENOL NF-17」，無反應性基團)

[0161] 【表4】

處方／組成 (餉送單位(g))	實驗例				比較例						
	4-1	4-2	4-3	4-1	4-2	4-3	4-4				
苯乙烯	20.0										
丁二烯	20.0										
過硫酸鉀	0.12										
奈癬酸鈉福馬林縮合物 (有效成分40%)	0.30										
碳酸鈉	0.12										
十二醇醇	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]											
化合物[A3]	1.2										
化合物[A5]		1.2									
化合物[A7]			1.2								
比較品[1]				1.2							
比較品[2]					1.2						
比較品[3]						1.2					
十二基二苯醚二磺酸鈉 (有效成分 50%) *2							2.4				
餉送總計				100.0							
[評定項目]											
聚合物 分散液	固形部分(質量%)				39.7	39.7	39.4	39.0	37.1	39.1	39.8
	過濾器通過性				◎	◎	◎	△	x	△	◎
	起泡性・起泡後立即量測的泡高度(ml)				175	165	180	235	160	255	295
	起泡性・消泡性 (%)				32	30	40	65	50	68	75
	機械穩定性 (質量%)				<0.01	0.02	0.02	0.54	1.44	0.22	0.04
乳化劑之共聚合率 (%)				82	81	78	55	32	33	—	

*1) 依乳化劑有效成分濃度調整

*2) 非反應性型乳化劑

[0162] 【表5】

處方／組成（餉送單位(μl)）		實驗例					比較例				
		5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5
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]											
化合物[B3]		5.0									
化合物[B4]		5.0									
化合物[B6]							5.0				
化合物[B7]								5.0			
化合物[B8]									5.0		
比較品[1]										5.0	
比較品[2]									5.0		
比較品[3]										5.0	
比較品[4]											5.0
陰離子性通用乳化劑聚合用乳化劑 * 2											
餉送總計							500.0				
[評定項目]											
聚合物分散液	固形部分(質量%)	50.8	51.0	50.6	50.7	50.5	50.1	49.3	50.5	50.7	50.9
	聚合穩定性（質量%）	0.04	0.11	0.07	0.05	0.06	0.20	1.23	0.11	0.20	0.13
	平均粒径（μm）	0.14	0.16	0.15	0.15	0.16	0.15	0.22	0.19	0.18	0.15
	起泡性（ml）	203	210	208	202	211	345	255	355	215	330
	機械穩定性（質量%）	<0.01	0.03	0.02	0.01	0.02	0.56	0.65	0.19	0.25	0.15
聚合物膜	乳化劑之共聚合率（%）	87	85	88	84	87	45	33	31	85	—
	耐水白化性（日數）	16	15	18	17	12	5	4	3	9	1
	剝離狀態	◎	◎	◎	◎	◎	x	Δ	x	Δ	x
	吸水率（質量%）	5.2	5.7	5.4	5.3	8.0	18.3	19.5	20.3	19.0	36.0

* 1) 依乳化劑有效成分濃度調整
* 2) 聚氧基伸乙基苯乙烯基醚磺酸鈉(第一工業製藥(股)製，「HITENOL NF-13」，無反應性基團)

[0163] 【表6】

處方／組成 (餉送單位(g))		實施例						比較例			
		6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6	6-1	6-2	6-3	6-4
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]											
化合物[B1]／化合物[B3]=50/50(質量比)		5.0									
化合物[B2]／化合物[B3]=50/50(質量比)			5.0								
化合物[B3]				5.0			4.0				
化合物[B4]					5.0						
化合物[B5]						5.0					
比較品[1]								5.0			
比較品[2]									5.0		
比較品[3] (有效成分 40%)										12.5	
非離子性泛用乳化聚合用乳化劑 * 2											
陰離子性泛用乳化聚合用乳化劑 * 3							1.0				5.0
餉送總計		500.0									
[評定項目]											
聚合物分散液	固形部分(質量%)	51.0	51.2	51.1	51.2	51.0	51.1	51.0	49.9	50.2	51.1
	聚合穩定性 (質量%)	0.09	0.08	<0.01	0.03	0.06	0.05	0.07	0.22	0.10	0.82
	平均粒径 (μm)	0.23	0.20	0.16	0.15	0.17	0.15	0.18	0.88	0.18	0.16
聚合物膜	耐水白化性 (日數)	>30	>30	>30	>30	>30	>30	21	25	14	3
	剝離狀態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	Δ	Δ	x	x
	吸水率 (質量%)	7.2	7.6	5.3	5.0	6.2	4.7	17.5	28.8	30.3	36.7

* 1) 依乳化劑有效成分濃度調整
* 2) 聚羧基伸烷基分支羧基(第一工業製藥(股)製, 「NOIGEN XL-400」, 無反應性基團)
* 3) 聚羧基伸乙基月桂基羧基(第一工業製藥(股)製, 「HITENOL LA-12」, 無反應性基團)

產業上之可利用性

[0164]添加本發明之乳化聚合用乳化劑而得之聚合物分散液，可作為例如：黏著劑、接著劑、被覆劑、含浸補強劑等，而適用於樹脂、金屬、紙、木材、布，其他還有混凝土等。又，聚合物分散液或是自聚合物分散液取出的固形聚合物可使用於樹脂、橡膠、聚合物之改質劑。

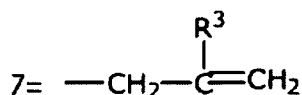
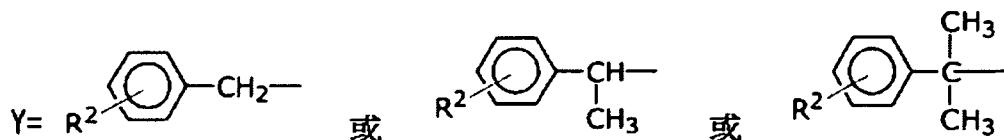
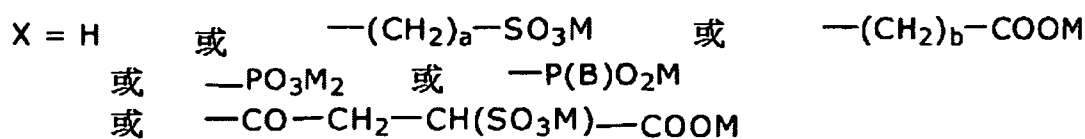
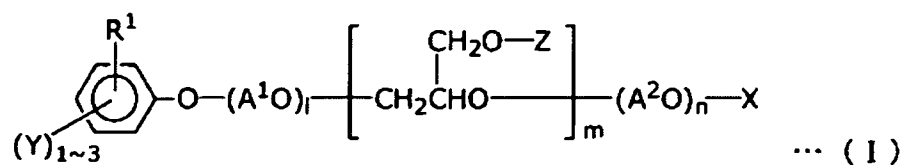
【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種乳化聚合用乳化劑，其特徵在於含有下列通式(I)所表示的化合物：

【化1】



但，在通式(I)中，R¹表示氫原子；X係表示前述之氫原子或選自於前述結構式所表示的陰離子性親水基之基團，於該等結構式中，a、b各自表示0~4之數；B表示從通式(I)去除X而得之殘基；M各自表示氫原子、鹼金屬原子、鹼土金屬原子、銨基或烷醇胺殘基；

Y表示選自於前述結構式所表示的取代基之基團，其取代數為1~3中任一者；在表示該等取代基之結構式中，R²表示氫原子或甲基；

Z表示前述結構式所表示的聚合性不飽和基，於表

示該不飽和基之結構式中， R^3 表示氫原子或甲基；

A^1 、 A^2 各自表示碳數2~4之伸烷基或取代伸烷基，或是源自於碳數4~22之烷基縮水甘油醚或烯基縮水甘油醚之殘基；

l 表示0~5之範圍的平均加成莫耳數； m 表示1.2~1.5之範圍的平均加成莫耳數； n 表示 A^2O 之1~50之範圍的平均加成莫耳數。

2. 如請求項1之乳化聚合用乳化劑，其中含有：於前述通式(I)中， X 為 $-SO_3M$ ； m 表示1~2之範圍的數； l 為0； A^2 為伸乙基之化合物。
3. 一種乳化聚合方法，其特徵在於：使用如請求項1或2項之乳化聚合用乳化劑，來聚合包含苯乙烯之聚合性不飽和單體。