

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國 2005 年 11 月 17 日 102005054904.7

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種製造以聚乙烯醇穩定化之膠乳的方法、由該方法製造的聚合物粉末組合物及其在水固性系統中的用途。

【先前技術】

以乙烯酯、氯乙烯、(甲基)丙烯酸酯單體、苯乙烯、丁二烯及乙烯為基質的聚合物首先以其水分散體的形式或以水可再分散的聚合物粉末的形式用於許多應用領域中，例如作為各種不同基底的塗料或黏合劑。為了穩定化這些聚合物，使用保護性膠體或更具極低分子量之表面活性化合物。通常使用聚乙烯醇作為保護性膠體。

這些產物特別用作水固性黏合劑（例如以水泥或石膏糊料為主要成分的磚瓦黏合劑）中的黏結劑。

分散性粉末係可透過例如對含水膠乳實施噴霧乾燥或凍乾而製造。所使用的起始材料為透過乳液聚合反應所製得的分散體。在此情況下，聚乙烯醇主要供穩定化所用。乳液聚合反應釋放出相當大量的熱量，這些熱量必須經水介質在反應器壁處移除，然後必須傳遞給相鄰的冷卻介質。與總體聚合或溶液聚合相比，乳液聚合具有較好的熱傳導性能。然而，由於極大量的能量，製造過程有時間上的限制，以使聚合溫度不因熱量未充分移除而超過預定值。溫度通常不會超過 100°C，因為由於水的沸點值，這僅能發生在定壓（pressure-rated）反應器中。此外，聚合溫度顯著影響產物的大分子性能，並因而影響用途上的性能。在大多數情況下，分子量隨著溫度的提升而下降，從而使這些性能變差。

DE 103 35 958 A1 描述一種用於製造聚合物膠乳的方法，該方法在溫度 T_s 下開始聚合作用，並在溫度 T_e 下停止。該發明的關

鍵處在於油溶性引發劑的使用。所描述的分散體通常是經乳化劑穩定化的，而且呈此形式不適於製造分散粉末。

【發明內容】

因此，本發明的目的在於開發一種更經濟的方法，該方法能夠有效地移除聚合作用的熱量並產生適於製造再分散粉末的分散體。

該目的已可以透過開發一種方法加以達成，該方法能夠在相對高的溫度下進行聚合，但已觀察到並不會對產物的性能產生負面影響。

本發明提供一種透過乳液聚合反應製造以聚乙烯醇穩定化之聚合物分散體的方法，其中該聚合反應中總轉化率的至少 60% 是在 100°C 至 140°C 的溫度下發生。

本發明方法出乎意料地提供具有僅略低之分子量但仍展現適當用途性能的聚合物。該方法並不像 DE 103 35 958 A1 那樣需要使用特定態樣的引發劑及導入該引發劑的程序，而是能夠以已知的方式進行聚合反應。尤其是可以使用常用的水溶性引發劑，因為油溶性引發劑在乳液聚合中通常由於經過水相的傳送性能差而導致其效率較低。因此，主要的優點在於本發明方法能夠明顯更經濟地製備所期望的產物，而不降低其品質及性能。

亦已驚人地發現到，超過 140°C 的溫度下使用聚乙烯醇作為穩定劑無法獲得分散體或僅獲得非常不穩定的分散體。

對於這一驚人效應的原因有兩種可能的解釋。在超過 140°C 的溫度下，即使在緩衝系統中，通常已部分水解的聚乙烯醇仍發生水解，形成完全水解的聚乙烯醇。如本領域技術人員所熟知的，完全水解的聚乙烯醇的穩定化作用明顯較差。此外，取決於所用聚乙烯醇的種類，可在該溫度下達到濁點。第二種解釋是，在該

點聚乙烯醇完全或部分地從水相沈澱出來，而不能再用於穩定化作用。這兩種效應也可一起發生，因為完全水解的聚乙烯醇通常比部分水解的聚乙烯醇具有更低的濁點。

另一方面，在低於 100°C 的溫度下，聚合步驟的製造時間明顯延長，因此，基於生產經濟方面的原因，該溫度範圍是不太合適的。

由方程式 (1) 得出冷卻能力 C。它與 ΔT 及熱傳導系數 HTC 以及尤其涉及熱容量的常數 H 成正比。 ΔT 根據方程式 (2) 計算出。本發明方法能夠透過反應器溫度 T_r 與冷卻水溫度 T_c 之間較大的 ΔT 而更好地將熱量傳導至熱量排放介質中。

$$K = \Delta T \times HTC \times W \quad (1)$$

$$\Delta T = T_r - T_c \quad (2)$$

適用於基質聚合物的乙烯酯是具有 1 至 15 個碳原子之羧酸的乙烯基酯。較佳乙烯酯是乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、乙烯-2-乙基己酸酯、月桂酸乙烯酯、乙酸 1-甲基乙烯酯、新戊酸乙烯酯、及具有 9 至 13 個碳原子的 α -分支單羧酸的乙烯酯，如 VeoVa9R 或 VeoVa10R (Resolution Europe BV 公司的商品名，Hoogvliet，荷蘭)。特別佳者為乙酸乙烯酯。

適用於基質聚合物的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯是具有 1 至 15 個碳原子的非分支或分支型醇的酯，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、丙烯酸降冰片基酯 (norbornyl acrylate)。較佳為丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯及丙烯酸 2-乙基己酯。

適用於基質聚合物的烯烴和二烯烴是乙烯、丙烯及 1,3-丁二烯。合適的乙烯基芳烴是苯乙烯及乙烯基甲苯。合適的鹵乙烯是氯乙烯。

基以基質聚合物的總重量，若洽當 0.05 至 50 重量%，較佳 1 至 10 重量%的輔助單體可進一步用於共聚合。輔助單體的實例為：烯系不飽和單羧酸及二羧酸，較佳為丙烯酸、甲基丙烯酸、反丁烯二酸及順丁烯二酸；烯系不飽和羧醯胺及腈，較佳為丙烯醯胺及丙烯腈；反丁烯二酸及順丁烯二酸的單酯及二酯，如二乙酯及二異丙酯；以及順丁烯二酸酐；烯系不飽和磺酸或其鹽，較佳為乙烯基磺酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸。其他的實例是預交聯共聚單體，如多重烯系不飽和共聚單體，如己二酸二乙烯酯、順丁烯二酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯或三聚氰酸三烯丙酯；或後交聯共聚單體，如丙烯醯胺基羥基乙酸（AGA）、甲基丙烯酸醯胺基羥基乙酸甲酯（MMAG）、N-羥甲基丙烯酸醯胺（NMA）、N-羥甲基甲基丙烯酸醯胺（NMMA）、N-羥甲基胺基甲酸烯丙酯；N-羥甲基丙烯酸醯胺、N-羥甲基甲基丙烯酸醯胺及 N-羥甲基胺基甲酸烯丙酯的烷基醚，如異丁氧基醚或酯。環氧基官能的共聚單體也是合適的，如甲基丙烯酸縮水甘油酯及丙烯酸縮水甘油酯。其他的實例是矽官能的共聚單體，如丙烯醯氧基丙基三(烷氧基)矽烷及甲基丙烯酸醯氧基丙基三(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，其中例如可含有甲氧基、乙氧基及乙氧基丙二醇醚基作為烷氧基。還述及具有羥基或 CO 基的單體，如甲基丙烯酸羥烷基酯及丙烯酸羥烷基酯，如丙烯酸羥乙基酯、丙烯酸羥丙基酯、丙烯酸羥丁基酯、甲基丙烯酸羥乙基酯、甲基丙烯酸羥丙基酯、或甲基丙烯酸羥丁基酯，以及諸如雙丙酮丙烯醯胺及丙烯酸乙醯基乙醯氧基乙酯或甲基丙烯酸乙基乙醯基乙醯氧基乙酯的化合物。

本發明方法較佳使用選自以下群組中的均聚物及共聚物：乙酸乙烯酯均聚物、乙酸乙烯酯與乙烯的共聚物、乙酸乙烯酯與乙烯及一種或更多種其他乙烯酯的共聚物、乙酸乙烯酯與乙烯及丙烯酸酯的共聚物、乙酸乙烯酯與乙烯及氯乙烯的共聚物、苯乙烯／丙烯酸酯共聚物、苯乙烯／1,3-丁二烯共聚物。

較佳為乙酸乙烯酯均聚物；乙酸乙烯酯與 1 至 40 重量％乙烯的共聚物；乙酸乙烯酯與 1 至 40 重量％乙烯及 1 至 50 重量％的一種或更多種選自以下群組中的其他共聚單體的共聚物：在羧酸基中具有 1 至 12 個碳原子的乙烯酯，如丙酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、具有 9 至 13 個碳原子的 α -分支羧酸的乙烯酯，如 VeoVa9、VeoVa10、VeoVa11，係購自 Resolution Europe BV 公司，Hoogvliet，荷蘭；乙酸乙烯酯與 1 至 40 重量％乙烯及較佳為 1 至 60 重量％丙烯酸酯的共聚物，該丙烯酸酯是具有 1 至 15 個碳原子的非分支或分支型醇的丙烯酸酯，尤其是丙烯酸正丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯；以及含有以下單體的共聚物：30 至 75 重量％乙酸乙烯酯、1 至 30 重量％月桂酸乙烯酯或具有 9 至 11 個碳原子的 α -分支羧酸的乙烯酯、以及 1 至 30 重量％的具有 1 至 15 個碳原子的非分支或分支型醇的丙烯酸酯，尤其是丙烯酸正丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯，該共聚物還含有 1 至 40 重量％的乙烯；含乙酸乙烯酯、1 至 40 重量％乙烯、以及 1 至 60 重量％氯乙烯的共聚物；其中這些聚合物還可含有所述含量的所述輔助單體，而且重量百分比數據相加之和均為 100 重量％。

較佳的還有(甲基)丙烯酸酯聚合物，如丙烯酸正丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯的共聚物，或甲基丙烯酸甲酯與丙烯酸正丁酯和／或丙烯酸 2-乙基己酯及視需要的乙烯的共聚物；含有一種或更多種選自以下群組中的單體的苯乙烯／丙烯酸酯共聚物：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯；含有一種或更多種選自以下群組中的單體的乙酸乙烯酯／丙烯酸酯共聚物：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯及視需要的乙烯；苯乙烯／1,3-丁二烯共聚物；其中這些聚合物還可含有所述含量的所述輔助單體，而且重量百分比數據相加之和均為 100 重量％。

單體及選擇共聚單體的比例之選擇通常使得玻璃轉變溫度 T_g 為 -50°C 至 $+50^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 -30°C 至 $+40^{\circ}\text{C}$ 。該聚合物的玻璃轉變溫

度 T_g 可利用差示掃描量熱法 (DSC) 由已知方式測得。 T_g 也可利用 Fox 方程式預先進行近似計算，依照 Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956)，可由方程式(3)計算得到 T_g ：

$$1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn} \quad (3)$$

其中 x_n 代表單體 n 的以重量%/100 計的質量分數，而 T_{gn} 為單體 n 的均聚物以絕對溫度計的玻璃轉變溫度。均聚物的 T_g 值記載於聚合物手冊 (Polymer Handbook)，第二版，J. Wiley & Sons, New York (1975)。

所述均聚物和共聚物都採用乳液聚合法製備，但其中起始聚合溫度通常並非必須低於 100°C 。該聚合反應的總轉化率的至少 60%，較佳至少 70%，更佳至少 80% 是在 100°C 至 140°C 的溫度下發生的。

利用乳液聚合常用的水溶性引發劑或氧化還原引發劑組合引發聚合反應。水溶性引發劑的實例是過氧二硫酸的鈉鹽、鉀鹽及銨鹽、過氧化氫、三級丁基過氧化物、三級丁基氫過氧化物、過氧二磷酸鉀、過氧新戊酸三級丁酯、異丙苯氫過氧化物(cumolene hydroperoxide)、異丙基苯單氫過氧化物、偶氮雙異丁腈。均基於單體的總重量，所述引發劑的使用量通常為 0.001 至 0.02 重量%，較佳為 0.001 至 0.01 重量%。當作為氧化還原引發劑，使用所述引發劑與還原劑的組合。合適的還原劑是鹼金屬及銨的亞硫酸鹽及亞硫酸氫鹽，如亞硫酸鈉，次硫酸衍生物，如甲醛化次硫酸鋅或鹼金屬甲醛化次硫酸鹽，如羥基甲烷亞磺酸鈉，及抗壞血酸。均基於單體的總重量，還原劑的含量通常為 0.001 至 0.03 重量%，較佳為 0.001 至 0.015 重量%。

為了控制分子量，可在聚合反應期間使用調節物質。若使用調節劑，則其基於待聚合的單體的使用量通常為 0.01 至 5.0 重量%，並且單獨地或以預先與反應成分混合的模式按計量添加。這

些物質的實例是正十二烷基硫醇、三級十二烷基硫醇、硫醇基丙酸、硫醇基丙酸甲酯、異丙醇及乙醛。

合適的保護性膠體是聚乙烯醇；聚乙烯醇縮醛；聚乙烯吡咯烷酮；呈水溶性形式的多糖，如澱粉（直鏈澱粉及支鏈澱粉），纖維素及其羧甲基衍生物、甲基衍生物、羥乙基衍生物、羥丙基衍生物；蛋白質，如酪蛋白或酪蛋白酸鹽、大豆蛋白、明膠；木質素磺酸鹽；合成聚合物，如聚(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯與羧基官能的共聚單體單元的共聚物、聚(甲基)丙烯醯胺、聚乙烯基磺酸及其水溶性共聚物；三聚氰胺—甲醛磺酸鹽、茶—甲醛磺酸鹽、苯乙烯／順丁烯二酸共聚物及乙烯醚／順丁烯二酸共聚物。

較佳的是水解度為 80 至 100 莫耳％的部分水解或完全水解的聚乙烯醇，尤其是水解度為 80 至 95 莫耳％且在濃度為 4％水溶液中的 Höppler 黏度為 1 至 30mPas（Höppler 法，在 20℃下，根據 DIN 53015：1978-09）的部分水解的聚乙烯醇。優選的還有水解度為 80 至 95 莫耳％且在濃度為 4％水溶液中的 Höppler 黏度為 1 至 30mPas 的部分水解的經疏水改質的聚乙烯醇。其實例是乙酸乙烯酯與疏水性共聚單體的部分水解的共聚物，該疏水性共聚單體例如是乙酸異丙烯酯、新戊酸乙烯酯、乙基己酸乙烯酯、具有 5 或 9 至 11 個碳原子的飽和 α -分支單羧酸的乙烯酯、順丁烯二酸二烷基酯及反丁烯二酸二烷基酯，如順丁烯二酸二異丙酯及反丁烯二酸二異丙酯，氯乙烯、乙烯基烷基醚，如乙烯基丁基醚，烯烴，如乙烯及癸烯。基於部分水解聚乙烯醇的總重量，該疏水性單元的比例較佳為 0.1 至 10 重量％。還可使用所述聚乙烯醇的混合物。

最佳的是水解度為 85 至 94 莫耳％且在濃度為 4％水溶液中的 Höppler 黏度為 3 至 15mPas（Höppler 法，在 20℃下，根據 DIN 53015：1978-09）的聚乙烯醇。所述保護性膠體可利用本領域技術人員所熟知的方法製成，基於單體的總重量，在該聚合反應期間保護性膠體的總添加量通常為 1 至 20 重量％。

若在存在乳化劑的情況下進行該聚合反應，則基於單體的量，該乳化劑的量為 1 至 5 重量%。合適的乳化劑為：陰離子型、陽離子型及非離子型乳化劑，例如陰離子表面活性劑，如鏈長度為 8 至 18 個碳原子的烷基硫酸鹽、疏水性基團中具有 8 至 18 個碳原子且具有最多 40 個環氧乙烷單元或環氧丙烷單元的烷基醚硫酸鹽或烷基芳基醚硫酸鹽、具有 8 至 18 個碳原子的烷基磺酸鹽或烷基芳基磺酸鹽、磺基琥珀酸與一元醇或烷基酚的酯及單酯，或非離子表面活性劑，如具有 8 至 40 個環氧乙烷單元的烷基聚二醇醚或烷基芳基聚二醇醚。

本發明方法較佳係在不存在乳化劑的情況下實施。

聚合反應結束之後，可採用已知的方法，通常透過由氧化還原觸媒引發的後聚合反應而進行後聚合反應以去除殘留單體。揮發性殘留單體還可利用蒸餾加以去除，較佳在減壓下，且若適當使諸如空氣、氮氣或水蒸汽的惰性夾帶氣體流經或流過聚合反應混合物。由此獲得的含水分散體的固體含量為 30 至 75 重量%，較佳為 50 至 60 重量%。

水可再分散的聚合物粉末組合物可透過隨後乾燥根據本發明方法獲得的以聚乙烯醇穩定化之聚合物分散體來製得。可在添加或不添加保護性膠體作為乾燥助劑的情況下進行乾燥。乾燥方法例如是流體化床乾燥、凍乾或噴霧乾燥。聚合物粉末組合物較佳透過對根據本發明方法獲得的由聚乙烯醇穩定化的聚合物分散體進行噴霧乾燥來製造。

於常規的噴霧乾燥單元裝置內進行噴霧乾燥，其中可利用單流體噴嘴、雙流體噴嘴或多流體噴嘴或用轉盤進行霧化。取決於單元裝置、樹脂的 T_g 及預期的乾燥度，通常選定出口溫度為 45°C 至 120°C ，較佳為 60°C 至 90°C 。以該分散體的聚合物成分為基準，乾燥助劑（保護性膠體）的總使用量通常為 3 至 30 重量%。也就是說，以分散體中聚合物為基準，該乾燥過程之前保護性膠體的

總使用量應為 3 至 30 重量%，較佳以分散體中聚合物為基準為 5 至 20 重量%。

合適的乾燥助劑是部分水解的聚乙烯醇；聚乙烯吡咯烷酮；呈水溶性形式之多糖，如澱粉（直鏈澱粉及支鏈澱粉），纖維素及其羧甲基衍生物、甲基衍生物、羥乙基衍生物及羥丙基衍生物；蛋白質，如酪蛋白或酪蛋白酸鹽、大豆蛋白、明膠；木質素磺酸鹽；合成聚合物，如聚(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯與羧基官能的共聚單體單元的共聚物、聚(甲基)丙烯醯胺、聚乙烯基磺酸及其水溶性共聚物；三聚氰胺—甲醛磺酸鹽、脲—甲醛磺酸鹽、苯乙烯／順丁烯二酸共聚物及乙烯醚／順丁烯二酸共聚物。較佳不使用除聚乙烯醇以外的其他保護性膠體作為霧化助劑，其中聚乙烯醇較佳用作保護性膠體，亦較佳用作霧化助劑。

已反覆證實，基於基質聚合物，含量高達 1.5 重量%的消泡劑在霧化期間是有利的。為透過改善結塊穩定性以提高儲存穩定性，特別是在具有低玻璃轉變溫度的粉末的情況下，以聚合物成分的總重量為基準，所得粉末可混入較佳高達 30 重量%的抗結塊劑(antiblocking agent)或抗成塊劑(anticaking agent)。抗結塊劑的實例是：碳酸鈣、碳酸鎂、滑石、石膏、二氧化矽、高嶺土、矽酸鹽，其粒徑較佳為 10 奈米至 10 微米。

由固體含量調節待霧化物料的黏度，使得於 20 轉及 23°C 下以 Brookfield 黏度測得的數值小於 500mPas，較佳小於 250mPas。該待霧化的分散體的固體含量為至少 35%，較佳為至少 40%。

為提升應用特性，可在霧化作用期間添加其他添加劑。在較佳具體實施例，分散粉末組合物中存在的其他組分是：例如顏料、填料、泡沫穩定劑、疏水化劑。

本發明之水可再分散聚合物粉末組合物可用於其典型的應用領域。例如用於與水固性黏結劑，水泥，如卜特蘭水泥、高鋁水泥、火山灰水泥、礦渣水泥、鎂氧水泥、磷酸鹽水泥，石膏糊料

及水玻璃相結合的建築用化學產品，用於製造建築黏合劑，尤其是磚瓦黏合劑，及熱絕緣黏合劑、粉刷頭道漿、抹平劑、地板組合物、自整平抹平劑、密封泥漿、接縫砂漿及漆料。較佳的應用領域是：用於大樓建造以及隧道壁的砌面的噴射砂漿及混凝土噴漿。

【實施方式】

實施例

分散體 D1：VAE（乙酸乙烯酯／乙烯共聚物），在 120°C 下

在 120°C 下將 134 公斤去離子水、92 公斤水解度為 88 莫耳% 且 Höppler 年度為 4mPas 的聚乙烯醇水溶液及 227 公斤乙酸乙烯酯裝入高壓釜中。用蟻酸將 pH 值調整至約 4.0，然後添加 500 克濃度為 1% 的硫酸鐵銨溶液。隨後將高壓釜加熱至 55°C，並填充乙烯加壓至 8 巴的壓力。透過添加濃度為 3% 的氫過氧化三級丁基溶液及濃度為 5% 的抗壞血酸溶液引發聚合反應。借聚合反應釋放出之熱量使反應溫度上升至 120°C 的目標溫度。乙烯壓力隨溫度升高而升高，在 85°C 下為 38 巴，在 120°C 下為 55 巴。在達到 100°C 時，轉化率為 35%。反應開始 30 分鐘後，在 60 分鐘內按計量添加 57 公斤乙酸乙烯酯及 35 公斤水解度為 88 莫耳% 且 Höppler 粘度為 4mPas 的聚乙烯醇水溶液。在反應結束之後，冷卻高壓釜並釋放殘餘的乙烯。共聚物組成為 92 重量% 的乙酸乙烯酯及 8 重量% 的乙烯。

分散體 D2：VAE，在 135°C 下

與實施例 1 相似。但溫度升高至 135°C。

分散體 D3（比較例）：VAE，在 150°C 下

與實施例 1 相似。溫度升高至 150°C。在冷卻時分散體凝結。

分散體 D4（比較例）：VAE，在 80°C 下

與實施例 1 相似。溫度僅升高至 80°C。

分散體 D5：純丙烯酸酯，在 135°C 下

將 140 公斤去離子水、130 公斤水解度為 88 莫耳%且 Höppler 黏度為 4mPas 的聚乙烯醇水溶液、78 公斤丙烯酸丁酯及 58 公斤甲基丙烯酸甲酯裝入高壓釜中。用蟻酸將 pH 值調整至約 4.0，然後添加 100 克濃度為 10% 的硫酸鐵銨溶液。隨後將高壓釜加熱至 65°C。透過添加濃度為 3% 的氫過氧化三級丁基溶液及濃度為 5% 的抗壞血酸溶液引發聚合反應。借聚合反應釋放之熱量使反應溫度上升至 135°C 的目標溫度。在達到 100°C 時，轉化率為 40%。反應開始 30 分鐘後，在 60 分鐘內按計量添加 78 公斤丙烯酸丁酯及 58 公斤甲基丙烯酸甲酯。在反應結束之後，冷卻高壓釜。共聚物組成為 60 重量% 的丙烯酸丁酯及 40 重量% 的甲基丙烯酸甲酯。

分散體 D6（比較例）：純丙烯酸酯，在 80°C 下

與實施例 5 相似。但溫度僅升高至 80°C。

分散體 D7（比較例）：

步驟與 DE 103 35 958 A1，第 11 至 13 頁，第[0064]至[0070]段的分散體實施例相類似。

粉末 P1-P7

在添加 8 重量% 水解度為 88 莫耳% 且 Höppler 黏度為 4mPas 的聚乙烯醇的情況下，藉噴霧乾燥前述分散體以製造粉末。然後利用雙流體噴嘴對分散體進行噴霧。使用預先壓縮至 4 巴的空氣作為霧化成分，利用加熱至 125°C 的空氣以對流對所形成的液滴進行乾燥。在獲得的乾燥粉末中混入 10 重量% 商業上購得的抗結塊劑碳酸鈣鎂。

測試：

測定粉末流動性 (PF)：

透過形成堆積材料之錐而僅在外觀上評估流動性。

測定抗結塊性 (BR)：

為了測定抗結塊性，將分散體粉末裝填入一個具有螺栓緊固件的鐵管中，然後利用金屬柱塞施加壓力。施壓之後，在乾燥箱中於 50°C 下放置 16 小時。冷卻至室溫後，將粉末從管中取出，並透過壓碎粉末從品質上測定抗結塊性。以如下對抗結塊性加以分級：

1 ~ 3 = 非常好的抗結塊性

4 ~ 6 = 良好的抗結塊性

7 ~ 8 = 合格的抗結塊性

9 ~ 10 = 無抗結塊性，粉末在壓碎之後不再具有自由流動性

測定沈積特性 (RA)：

再分散體的沈積特性用作粉末的可再分散性的度量。以 50% 的濃度在強烈的剪切力的作用下在水中形成再分散體。然後對稀釋的再分散體（固體含量為 0.5%）測定沈積特性，為此將 100 毫升該分散體裝入帶有刻度的管中，並測量固體沈積物的高度。24 小時後，以毫米紀錄沈積數據。大於 7 的數值表明粉末的再分散作用不足。

再分散體粉末之流動性 (PF)、抗結塊性 (BR) 及沈積特性 (RA) 的測試結果匯總於表 1 中。

表 1

實施例／ 粉末	聚合起始 溫度 [°C]	BR	RA	PF
P1*	120	3	1.2	好
P2*	135	3	1.5	好
P3	150	無法測量	無法測量	無法測量
P4	80	3	1.4	好
P5*	135	4	1.8	好
P6	80	4	1.7	好
P7	120	9	> 7	差

*根據本發明

由這些數據可以看出，根據本發明的實施例 1、2 和 5 的粉末特性是非常好的。

測定由再分散粉末改質的含有水泥的磚瓦黏合劑的黏著抗拉強度：

磚瓦黏合劑中的黏著抗拉強度在以下配方中加以測試（3%的聚合物含量）：

石英砂 565 份數

卜特蘭水泥 400 份數

纖維素 5 份數

再分散粉末 30 份數

3 種存儲條件後測定黏著抗拉強度：

28d： 28 天乾儲

7d / 21w： 7 天乾燥 / 21 天潮濕（濕儲）

14 d / 14d + 70°C / 1d : 14 天乾燥 / 14 天 70°C 下乾燥 / 1 天乾燥

黏著抗拉強度的測試結果匯總於表 2 中。

表 2

實施例／粉末	28d [N/mm ²]	7d/21w [N/mm ²]	14d/14d+70°C/1d [N/mm ²]
P1*	1.45	0.85	1.25
P2*	1.35	0.87	1.29
P3	無法測量	無法測量	無法測量
P4	1.39	0.88	1.22
P5*	1.15	0.64	1.10
P6	1.10	0.65	1.05

*根據本發明

由於缺乏再分散性，故未測量粉末 P7。

測試結果顯示，實施例 1、2 及 5 中的本發明方法並未使應用特性變差。

【圖式簡單說明】

【主要元件符號說明】

五、中文發明摘要：

本發明提供一種藉乳液聚合反應製造以聚乙烯醇穩定化之聚合物分散體之方法，其中該聚合反應之總轉化率的至少 60% 是在 100°C 至 140°C 的溫度下發生。

六、英文發明摘要：

The invention provides a process for preparing polymer dispersions stabilized by polyvinyl alcohol by emulsion polymerization, wherein at least 60% of the total conversion in the polymerization occurs at a temperature of from 100 °C to 140°C.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (無) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95142245

※ 申請日期：95.11.15

※IPC 分類：

C08F 7/22. 16/06
C09D 5/34

一、發明名稱：(中文/英文)

製造以聚乙醇醇穩定化之膠乳的方法 /

PROCESS FOR PREPARING LATICES STABILIZED BY
POLYVINYL ALCOHOL

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

瓦克化學公司 / WACKER CHEMIE AG

代表人：(中文/英文)

1. 卡爾-漢斯 林伯克 / RIMBÖCK, KARL-HEINZ

2. 安吉利卡 布辛斯基 / BUDCZINSKI, ANGELIKA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國慕尼黑市 81737 漢斯-西德爾廣場 4 號 /

HANNS-SEIDEL-PLATZ 4, 81737 MÜNCHEN, GERMANY

國 籍：(中文/英文) 德國 / GERMANY

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

漢斯-彼得 威徹爾 / WEITZEL, HANS-PETER

國 籍：(中文/英文) 德國 / GERMANY

99年7月8日修 正本

十、申請專利範圍：

1. 一種藉乳液聚合反應製造以聚乙醇醇穩定化之聚合物分散體之方法，其中該聚合反應中總轉化率的至少 60% 是在 100°C 至 140°C 的溫度下發生，所用均聚物或共聚物係選自以下群組：乙酸乙烯酯均聚物、乙酸乙烯酯與乙烯的共聚物、乙酸乙烯酯與乙烯及一種或更多種其他乙烯酯的共聚物、乙酸乙烯酯與乙烯及丙烯酸酯的共聚物、乙酸乙烯酯與乙烯及氯乙烯的共聚物、苯乙烯／丙烯酸酯共聚物、苯乙烯／1,3-丁二烯共聚物。
2. 根據請求項 1 之方法，其中發生該聚合反應總轉化率的至少 70 %。
3. 根據請求項 1 或 2 之方法，其中發生該聚合反應總轉化率的至少 80%。
4. 根據請求項 1 或 2 之方法，其中該聚合反應係在不存在乳化劑的情況下進行。
5. 一種根據請求項 1 至 4 中任一項之方法所製造之以聚乙醇醇穩定化之聚合物分散體之用途，其係與水固性黏結劑、水泥、石膏糊料及水玻璃組合併用於建築用化學產品中。
6. 一種根據請求項 1 至 4 中任一項之方法所製造之以聚乙醇醇穩定化之聚合物分散體之用途，其係用於製造建築黏合劑、磚瓦黏合劑及熱絕緣黏合劑、粉刷頭道漿、抹平劑、地板組合物、自整平抹平劑、密封泥漿、接縫砂漿及漆料。
7. 一種根據請求項 1 至 4 中任一項之方法所製造之以聚乙醇醇穩定化之聚合物分散體之用途，其係用於大樓建築及隧道壁的砌面之噴射砂漿及混凝土噴漿。