



(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 I627188 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：103108118

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 10 日

(51)Int. Cl. : C08F18/08 (2006.01) C08F2/24 (2006.01)

(30)優先權：2013/03/11 美國 61/776,055

(71)申請人：盧伯利索先進材料有限公司 (美國) LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(US)

美國

(72)發明人：卡迪爾 穆芮 KADIR, MURAT (US) ; 許穗仁 HSU, SHUI-JEN (US) ; 查理 克禮
絲蘭 CHARI, KRISHNAN (US)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

TW 201335294A1

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 90 頁

(54)名稱

製備界面活性劑敏感性乳化聚合物之方法

PROCESS FOR PREPARING SURFACTANT RESPONSIVE EMULSION POLYMERS

(57)摘要

本發明揭示一種製備富乙酸乙烯酯聚合物(vinyl acetate rich polymer)之方法，其用以調配合界面活性劑之組成物，該組成物包含至少一種陰離子性界面活性劑，且具有降伏應力性質但黏度不顯著增加，混濁度低，及具有以粒子及/或液滴形式懸浮需要懸浮或安定化的不溶性材料的能力。

A process for preparing a vinyl acetate rich polymer for formulating surfactant containing compositions comprising at least one anionic surfactant and having yield stress properties without a significant increase in viscosity, low turbidity, and the ability to suspend insoluble materials in the form of particulates and/or droplets that require suspension or stabilization is disclosed.

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)

製備界面活性劑敏感性乳化聚合物之方法

PROCESS FOR PREPARING SURFACTANT
RESPONSIVE EMULSION POLYMERS

【技術領域】

【0001】本發明之具體實施例關於流變改質聚合物，尤其是用以製備具有降伏應力性質的富乙酸乙烯酯(vinyl acetate rich polymer)乳化聚合物之氧化還原方法。另外，本發明之具體實施例亦關於形成流變上及相安定的界面活性劑敏感性降伏應力組成物，其包含該富乙酸乙烯酯乳化聚合物，且可在廣泛的 pH 範圍使用而懸浮粒子及不溶性材料。

【先前技術】

【0002】日常生活中充斥著降伏應力流體。簡言之，降伏應力流體保持靜止直到對該流體施加充分的應力而使該流體流動。其可被當作應力下的初始抗流動性，亦稱為降伏值。降伏應力為類似黏度但無關的可量測量。雖然特定的流變改質劑可將包括其之組成物增稠或增加黏度，但未必具有所欲的降伏應力性質。

【0003】所欲的降伏應力性質對於在液體介質達成特定物理及美觀特性為重要的，如液體介質內粒子、不溶性液滴之無限懸浮，或氣泡之安定化。如果介質之降伏應力(降伏值)足以克服重力或浮力對這些粒子的影響，

則分散於液體介質中的粒子保持懸浮。使用降伏值作為調配工具可防止不溶性液滴上升及聚結，且可將氣泡懸浮及均勻分布於液體介質中。降伏應力流體之一實例為微膠流變改質劑，其通常用以調整或改質水性組成物之流變性質。此種性質包括但不限於黏度、流速、黏度隨時間變化之安定性、及無限時間懸浮粒子之能力。其可用於許多種消費者及工業應用。重要的消費者應用包括其在調配個人保養產品之用途，如沐浴乳、護膚乳霜、牙膏、洗髮精、髮膠、及其他的化妝品。在工業應用中，其可作為原油與天然氣工業之地下處理流體，成為鑽井及壓裂流體之成分。一般而言，其包含具有鹼或酸敏感性之 pH 敏感性官能之化學交聯聚合物。可將該聚合物與配方中的其他成分混合，然後藉由添加如酸或鹼之中和劑而中和。酸敏感性增稠劑在接觸酸性劑時被活化，而鹼敏感性增稠劑在接觸鹼性劑時被活化。聚合物在中和時顯著膨脹而形成膨脹交聯微膠粒子之無規緊密堆積的 (randomly close-packed, RCP) 密集網絡 (jammed network)，其對配方賦予所欲的流變性質，即降伏應力、彈性模數、與黏度、及光學澄清度。

【0004】這些型式的流變改質劑在所屬技術領域為已知的。例如美國專利第 2,798,053、2,858,281、3,032,538、與 4,758,641 號揭述基於丙烯酸、順丁烯二酸、伊康酸、或甲基丙烯酸單體之交聯羧酸聚合物。美國專利第 6,635,702 號揭述交聯鹼可膨脹性丙烯酸酯共聚物，其包含一種以上的羧酸單體、及一種以上的非酸乙烯基單

體。美國專利第 7,378,479 號揭示交聯酸可膨脹性聚合物，其含有至少一種在低 pH 為陽離子性之鹼性胺基取代基、至少一種衍生自結合性乙烯基單體之疏水性改質聚氧伸烷基取代基、及至少一種衍生自半疏水性乙烯基界面活性劑單體之聚氧伸烷基取代基。這些 pH 敏感性微膠之主要特徵為個別交聯聚合物粒子在中和時直徑(或尺寸)增加極大。高膨脹效率可使調配者使用相當少量的聚合物獲得所欲的降伏應力及黏度，結果使用成本低。Dalmont、Pinprayoon、與 Saunders(*Langmuir* 第 24 卷，第 2834 頁，2008)證明丙烯酸乙酯與甲基丙烯酸經丁二醇二丙烯酸酯交聯的共聚物之微膠分散液中的個別粒子，在 pH 活化或中和時直徑增加至少 3 倍。該膨脹程度造成體積比例增加至少 27 倍(3^3)。在以相當低濃度(小於 3 重量百分比)的聚合物中和(或活化)時獲得密集網絡。

【0005】雖然 pH 敏感性微膠提供具有調配者所欲的高效率之降伏應力流體，但有重大缺點。流變性質在廣泛的 pH 範圍並不均一，且作為 pH 函數顯示急劇變化。為了克服這些困難，現已提議各種非離子性增稠劑。美國專利第 4,722,962 號揭述包含水溶性單乙烯系不飽和單體、與非離子性胺基甲酸酯單體之非離子性結合性增稠劑。這些聚合物提供水性配方之黏度增加或增稠，其為相對地非 pH 依附性，但是聚合物未被交聯且僅結合性交互作用並不產生降伏應力。

【0006】除了 pH 敏感性微膠，溫度敏感性微膠於所屬技術領域亦為已知。Senff 與 Richtering(*Journal of*

Chemical Physics，第 111 卷，第 1705 頁，1999) 揭述非離子性化學交聯聚(N-異丙基丙烯醯胺) (PNIPAM) 微膠粒子作為溫度函數之尺寸變化。當溫度從 35℃ 降至 10℃ 時，粒子直徑膨脹幾乎 2.5 倍(按體積比例換算為 15 倍)。雖然其表示顯著的膨脹程度，但使用溫度將微膠活化並非所欲的。現在需要一種可在環境條件下從自由流動懸浮液轉變成密集降伏應力流體之活化方法。

【0007】Wu 與 Zhou(*Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*，第 34 卷，第 1597 頁，1996) 揭述界面活性劑對化學交聯 PNIPAM 同元聚合物微膠粒子在水中膨脹的影響。使用界面活性劑將微膠活化係具吸引力的，因為許多配方含有界面活性劑作為共同成分。然而，Wu 與 Zhou 所報告之膨脹效率極低。陰離子性界面活性劑十二基(月桂基)硫酸鈉在室溫僅將交聯 PNIPAM 粒子之尺寸增加 1.4 倍。此外，Wu 與 Zhou 未教示如何產生具有高光學澄清度之剪切稀化降伏應力流體。

【0008】Hidi、Napper、與 Sangster(*Macromolecules*，第 28 卷，第 6042 頁，1995) 揭述界面活性劑對聚(乙酸乙烯酯)同元聚合物微膠在水中膨脹的影響。在十二基(月桂基)硫酸鈉存在下，對於未交聯微膠據報直徑增加 3 至 4 倍，相當於原始粒子體積之 30 至 60 倍變化。然而，對於交聯粒子之膨脹則劇烈地減小。在此情形僅觀察到直徑增加 1.4 倍。而再一次地，Hidi、Napper、與 Sangster 仍未教示如何產生具有高光學澄清度之剪切稀化降伏應力流體。

【0009】現在非常期望有可懸浮粒子及/或其他水不溶性材料之個人保養組成物。這些材料賦予或促成各種使用者益處，包括但不限於去角質、目視美觀、及/或有益試劑在使用時之包覆與釋放。作為個人保養組成物中的有效及美觀試劑的粒子及不溶性材料之懸浮液變得越來越受調配者喜愛。一般而言，使用結構化系統(如丙烯酸酯聚合物)、結構化膠(例如三仙膠)、澱粉、洋菜、羥烷基纖維素等，將粒子懸浮於個人保養組成物中。然而，將顆粒或粒子加入個人保養組成物有成為問題的傾向。例如，一個問題為粒子或不溶性材料經常有密度與其所加入的組成物之連續相不同的傾向。此密度不一致會導致粒子從連續相分離，且缺乏整體產物安定性。在一態樣中，當添加粒子較組成物連續相不稠密時，該粒子有上升至此相頂部(「上浮」)的傾向。在另一態樣中，當添加粒子的密度較連續相大時，該粒子有下沉至此相底部(「沉降」)的傾向。當欲懸浮大粒子(例如聚乙烯粒子、瓜爾膠顆粒等)時，一般增加聚合物使用之程度而增加對被懸浮顆粒之結構。將液體增稠而提供對被懸浮顆粒之結構的結果，造成液體黏度顯著增加，及對應的澆注性(pourability)降低，其並非始終期望的性質。高黏性產物一般難以被塗布及洗淨，尤其是如果增稠劑之剪切稀化性質不足。高黏度亦會負面地影響產品之包裝、配製、溶解、及起泡與感官性質。此外，習知的結構化液體經常為不透明或混濁，因而對消費者遮蔽被懸浮顆粒，其負面地影響產品之美觀訴求。

【0010】許多常用的增稠劑為陰離子性，如三仙膠、羧甲基纖維素(CMC)、角叉菜膠、及丙烯酸同元聚合物與共聚物，因此可與陽離子性界面活性劑反應，且造成陽離子性界面活性劑與增稠劑沉澱、或降低陽離子性界面活性劑之功效。非離子性增稠劑，如羥乙基纖維素(HEC)、與羥丙基甲基纖維素(HPMC)，可在陽離子性系統中提供黏度，然而，對流體賦予極少的懸浮性質。陽離子性增稠劑，如聚季銨鹽(Polyquaternium)-10(陽離子性改質 HEC)、與陽離子性瓜爾膠，在陽離子性系統中提供增稠而非懸浮。一些丙烯酸系聚合物對增稠陽離子性系統有效，但是其受 pH 限制，需要高濃度，使用成本高，且經常與陽離子性材料之相容性窄限。

【0011】陰離子性界面活性劑因其優良的清潔及起泡性質而經常在清潔劑及清潔產品中作為去汙劑。傳統上用於這些配方之例示性陰離子性界面活性劑包括例如：烷基硫酸鹽類與烷基苯磺酸鹽類。雖然陰離子性界面活性劑，尤其是陰離子性硫酸鹽類與磺酸鹽類，為有效的去汙劑，但其為嚴重的眼睛刺激物，且可對某些致敏的個人造成輕度至中度的皮膚刺激。因而水性清潔組成物為溫和而在使用時不刺激眼睛及皮膚對消費者變得越來越重要。製造者致力於提供溫和的清潔產品，其亦併入需要安定懸浮之不溶性益處及/或美觀試劑。已知陰離子性硫酸鹽類與磺酸鹽類所造成的刺激可藉由利用其乙氧化的形式而降低。雖然乙氧化界面活性劑可減緩包括其之組成物的眼睛及皮膚刺激，但使用這些界面活性劑之

主要問題為難以在乙氧化系統中獲得所欲的降伏應力性質。

【0012】美國專利第 5,139,770 號揭示乙烯基吡咯啉酮的交聯同元聚合物在含界面活性劑之配方(如潤絲洗髮精)中獲得相當高黏度的用途。然而，該專利未教示如何產生具有高光學澄清度且亦剪切稀化之降伏應力流體。

【0013】美國專利第 5,663,258 號揭示乙烯基吡咯啉酮/乙酸乙烯酯的交聯共聚物之製備。當將該聚合物與水組合時獲得高黏度，但未教示關於使用該聚合物產生以界面活性劑活化之降伏應力流體。

【0014】美國專利第 6,645,476 號揭示由疏水性改質乙氧化巨分子單體(macromer)，結合選自不飽和酸及其鹽及/或多種其他單體(包括 N-乙烯基內醯胺與乙酸乙烯酯)之可共聚合第二單體的自由基聚合所製備的水溶性聚合物。較佳的聚合物係由疏水性改質乙氧化巨分子單體結合經中和的丙烯酸醯胺基甲基丙磺酸而交聯及聚合。該聚合物之 1%水溶液的黏度較佳為 20,000 mPa·s 至 100,000 mPa·s 之範圍。其未教示以缺乏疏水性改質乙氧化巨分子單體重複單元之界面活性劑活化聚合物提供呈現良好的懸浮性質但黏度不大量增加之降伏應力流體。

【0015】美國專利第 4,609,704 號揭示呈現濕黏強度的紙類塗料組成物用之乙酸乙烯酯/丙烯酸丁酯共聚物黏合劑乳液。該共聚物係在特定安定系統及氧化還原自由基引發劑系統存在下，藉由水性乳化聚合法製備。氧

化劑包括過氧化氫、有機過氧化物(如氫過氧化三級丁基)、過硫酸鹽類(如過硫酸銨或鉀)等。

【0016】美國專利第 5,540,987 號揭示一種用以製備基於乙酸乙烯酯之乳化聚合物的改良方法，其包含使用氧化還原引發劑系統而乳化聚合乙酸乙烯酯、交聯單體、及選用的共單體，該氧化還原引發劑系統包括選自疏水性氫過氧化物(氫過氧化三級丁基、氫過氧化三級戊基、與氫過氧化異丙苯)之氧化劑、及選自抗壞血酸之還原劑。該交聯劑選自 N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、胺甲酸 N-羥甲基烯丙酯、異丁氧基甲基丙烯醯胺、與正丁氧基甲基丙烯醯胺。該乳化聚合之乙酸乙烯酯聚合物可在紡織應用中作為黏合劑使用。美國專利第 4,609,704 與 5,540,987 號未教示在含界面活性劑之組成物中提供良好的懸浮性質之界面活性劑活化降伏應力聚合物。

【0017】美國專利第 6,143,817 號教示乳化聚合物可藉由在多胺基酸異元聚合物乳化及安定劑存在下，在水性介質中以自由基引發劑引發，使乙烯系不飽和單體聚合而製備。合適的可聚合乙烯系不飽和單體包括乙烯酯單體，如乙酸乙烯酯。其他的可聚合乙烯系不飽和單體包括(甲基)丙烯酸烷酯單體、單乙烯系不飽和羧酸單體、苯乙烯、丁二烯、丙烯腈、丙烯醯胺、正羥甲基丙烯醯胺、順丁烯二酸二丁酯、乙烯、與氯乙烯。乳化聚合可藉由許多種熱及氧化還原引發劑系統引發。合適的自由基聚合引發劑包括所屬技術領域已知者，其包括過氧化物、氫過氧化物、過硫酸酯、及偶氮引發劑，如過

氧化氫、過氧化苯甲醯基、氫過氧化三級丁基、過氧化異丙苯、過苯甲酸三級丁酯、二過酞酸三級丁酯(t-butyl diperphthalate)、過氧化甲基乙基酮、過硫酸銨、過硫酸鈉、過硫酸鉀、偶氮雙異丁腈(azodiusobutyronitrile)、及此等之混合物，以及鈰、錳、與鈇催化系統，亦及其他的系統，如藉幅射而催化者。如果使用氧化還原條件，則利用還原劑(如甲醛次硫酸鈉、異抗壞血酸、或亞硫酸氫鈉)促進自由基引發劑之分解。引發劑亦可為適合用以引發自由基聚合之幅射來源。

【0018】在設計水性乳化聚合物上有許多獨立變數可操控。此使得改良水性乳化聚合物的製備成為技術上有挑戰性的。例如現已發現，特定的氧化還原引發劑及特定的交聯單體不利地影響具有所欲降伏應力性質之富乙酸乙烯酯聚合物的形成。因而仍期望不僅獲得展現在安定的含界面活性劑之組成物內有效懸浮粒子的能力之降伏應力聚合物，亦需要提供有效的乳化聚合法來獲得此等聚合物。

【發明內容】

【0019】本發明之一具體實施例關於一種水性乳化聚合物，及一種製備具有降伏應力性質之水性乳化聚合物之方法。

【0020】在一態樣中，本發明之一具體實施例關於一種交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物，其可在界面活性劑組成物存在下膨脹而對組成物賦予降伏應力性質。在另一態樣中，本發明之一具體實施例關於一種包含交

聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物、與界面活性劑之降伏應力組成物。

【0021】在又一態樣中，本發明之一具體實施例關於一種增稠水性組成物，其包含交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物、與至少一種界面活性劑，其中按組成物總重量計，該聚合物之濃度不超過 5 重量百分比，且該至少一種界面活性劑不超過組成物之 30 重量百分比，該組成物之降伏應力為至少 0.1 Pa，且在剪切率為約 0.1 至約 1 倒數秒(reciprocal seconds)之間時的剪切稀化指數小於 0.5，且其中該組成物之降伏應力、彈性模數、與光學澄清度在 pH 約 2 至約 14 之範圍為實質上非 pH 依附性。

【0022】在又一態樣中，本發明之一具體實施例關於一種增稠水性組成物，其包含交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物、與至少一種界面活性劑，其中按組成物總重量計，該聚合物之濃度不超過 5 重量百分比，且該至少一種界面活性劑不超過組成物之 30 重量百分比，其中在 pH 約 2 至約 14 之範圍，降伏應力、彈性模數、與光學澄清度之測量值之標準差對平均的比例在一態樣為小於 0.3，且另一態樣為小於 0.2。

【0023】在又一態樣中，本發明之一具體實施例關於一種增稠水性組成物，其包含交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物、與至少一種界面活性劑，其中按組成物總重量計，該聚合物之濃度不超過 5 重量百分比，且該至少一種界面活性劑不超過組成物之 30 重量百分比，該組

成物之降伏應力為至少 0.1 Pa，且在剪切率為約 0.1 至約 1 倒數秒之間時的剪切稀化指數小於 0.5，且其中該組成物之降伏應力、彈性模數、與光學澄清度在 pH 約 2 至約 14 之範圍為實質上非 pH 依附性，且其中該組成物在室溫可將尺寸為 0.5 至 1.5 毫米之間的顆粒(其中該顆粒相對水之比重差為 0.2 至 0.5 之範圍)懸浮至少 4 週的時間。

【0024】在又一態樣中，本發明之一具體實施例關於一種增稠水性組成物，其包含交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物、與一種以上的界面活性劑，其中按組成物總重量計，該聚合物之濃度不超過 5 重量百分比，其中界面活性劑之總濃度不超過組成物之 30 重量百分比，該組成物之降伏應力為至少 0.1 Pa，且在剪切率為約 0.1 至約 1 倒數秒之間時的剪切稀化指數小於 0.5，且其中該組成物之降伏應力、彈性模數、與光學澄清度在 pH 約 2 至約 14 之範圍為實質上非 pH 依附性，且其中該組成物在室溫可將尺寸為 0.5 至 1.5 毫米之間的顆粒(其中該顆粒相對水之比重差為 0.2 至 0.5 之範圍)懸浮至少 4 週的時間，且其中界面活性劑之一含有環氧乙烷部分且該界面活性劑超過全部界面活性劑之 75 重量百分比。

【0025】該交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物及其製備方法，以及包含該聚合物與至少一種界面活性劑之增稠水性流體可適當地包含、包括、或本質上包括在此所述的成分、要素、步驟、及方法界定。在此例證性揭示的本發明可在缺乏任何未在此特定揭示之要素下而適當實行。

【0026】除非另有指明，否則在此表示的所有百分比、份數、及比例均按本發明之組成物所含有的成分總重量計。

【0027】在此使用的用語「富乙酸乙烯酯」係表示由可聚合單體組成物所製備的聚合材料，其包含按存在於可聚合單體組成物中的單體總重量計之至少 65 重量百分比之乙酸乙烯酯。如聚合物技術領域中所常見的，聚合物可使用其組成單體之用語說明，而不使用如由這些單體「所衍生的重複單元」之用語。因此，衍生自乙酸乙烯酯之聚合物可稱為乙酸乙烯酯聚合物，即使一旦聚合則聚合物將不含乙酸乙烯酯單體。

【0028】「非離子性」係表示單體、單體組成物、或由單體組成物聚合的聚合物無離子性或可離子化部分（「不可離子化」）。

【0029】可離子化部分為任何可因以酸或鹼中和而產生離子性之基。

【0030】離子性或離子化部分為任何經酸或鹼中和之部分。

【0031】「實質上非離子性」係表示單體、單體組成物、或由單體組成物聚合的聚合物含有在一態樣小於 5 重量百分比，另一態樣小於 3 重量百分比，再另一態樣小於 1 重量百分比，又再另一態樣小於 0.5 重量百分比，一額外態樣小於 0.1 重量百分比，且再另一態樣小於 0.05 重量百分比之可離子化及/或離子化部分。

【0032】爲了本說明書之目的，字首「(甲基)丙烯酸系」包括「丙烯酸」及「甲基丙烯酸」。例如用語「(甲基)丙烯醯胺」包括丙烯醯胺與甲基丙烯醯胺。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0033】以下揭述依據本發明之例示性具體實施例。在此所述的例示性具體實施例之各種修改、調整或變化對所屬技術領域中具有通常知識者可變得顯而易知，如同已被揭示。應了解，所有此種依賴本發明之教示及經由這些教示所改進之所屬技術領域的修改、調整或變化，均被視爲在本發明之範圍及精神內。

【0034】雖然在本發明之經選擇具體實施例及態樣中將可含於本發明之組成物的各組分及成分以重疊的重量範圍表示，但顯然所揭示組成物中的各成分之指定量係由其揭示的範圍選擇而調整各成分之量，使組成物中的全部組分之和爲總共 100 重量百分比。使用量隨所欲產品之目的及特性而改變，且可易於由所屬技術領域中具有通常知識者決定。

【0035】現已意外地發現，如果將特定的化學交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物在水中混合界面活性劑，則獲得在廣泛的 pH 範圍內具有優良的剪切稀化及光學澄清度之極有效率的降伏應力流體。已確定在選自至少一種具有至少二個可聚合乙烯系不飽和雙鍵的聚烯基聚醚 (polyalkenyl polyether) 之交聯單體存在下，以特定的

氧化還原引發劑系統乳化聚合富乙酸乙烯酯單體組成物，提供粒子的機械剛性與在水性界面活性劑介質中的膨脹之間的適當平衡，而提供有效率的降伏應力聚合物。本發明之交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物在水中顯示高界面活性劑活化之膨脹，其粒徑在一態樣增加至少 2.5 倍，且另一態樣為至少 2.7 倍。此外，基於本發明聚合物之膨脹微膠在水性界面活性劑介質中彼此交互作用，而產生實質上非 pH 依附性的具有高降伏應力及剪切稀化流動之軟玻璃材料(soft glassy material, SGM)。

《富乙酸乙烯酯聚合物》

【0036】可用於本發明實作之交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物係由含有可自由基聚合不飽和性之單體組分乳化聚合者。在一具體實施例中，可用於本發明實作之交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物係由包含至少 65 重量百分比之乙酸乙烯酯與疏水性單體，及選自至少一種具有至少二個可聚合乙烯系不飽和雙鍵的聚烯基聚醚之交聯單體的單體組成物聚合者。按可聚合單體組成物中全部單體的重量計，該聚合物可由包含在一態樣為 65 至 100 重量百分比，另一態樣為 70 至 95 重量百分比，且再另一態樣為 75 至約 90 重量百分比之乙酸乙烯酯的單體組成物乳化聚合。

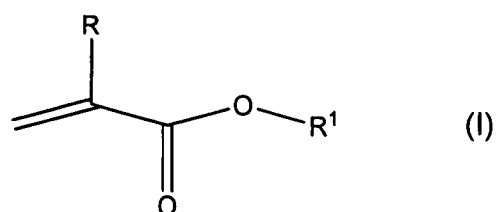
【0037】在一態樣中，乙酸乙烯酯單體可經由乳化聚合技術與至少一種下述的可自由基共聚合共單體共聚合。例示性共單體包括但不限於：

- i) 至少一種(甲基)丙烯酸 C_1-C_{22} 烷酯；
- ii) 至少一種 N-乙烯基醯胺；
- iii) 至少一種含有具 2 至 22 個碳原子之醯基部分的脂肪族羧酸之乙烯酯(乙酸乙烯酯除外)；
- iv) 至少一種(甲基)丙烯酸胺基(C_1-C_5)烷酯、至少一種(甲基)丙烯酸羥基(C_1-C_5)烷酯、及此等之組合；
- v) 至少一種烷氧化結合性單體；
- vi) 至少一種烷氧化半疏水性單體；及
- vii) i)、ii)、iii)、iv)、v)、與 vi) 的混合物。

【0038】在一態樣中，按可聚合單體組成物中的全部單體的重量百分比計，該可共聚合共單體以在一態樣為約 0 或 1 至約 35 重量百分比，另一態樣為約 3 至約 30 重量百分比，又一態樣為約 5 至約 20 重量百分比，且又另一態樣為約 10 至約 15 重量百分比之範圍之量存在於可聚合單體組成物中。

《可共聚合單體》

【0039】單體 i) 為含有具 1 至 22 個碳原子之烷基的(甲基)丙烯酸之烷酯。在一態樣中，單體 i) 可由下式表示：



其中 R 為氫或甲基，且 R^1 在一態樣為 C_1 至 C_{22} 烷基，且另一態樣為 C_1 至 C_5 烷基。

【0040】式(I)之代表性單體包括但不限於(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸二級丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(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)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十四酯、(甲基)丙烯酸十六酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸山萵酯、及此等之混合物。

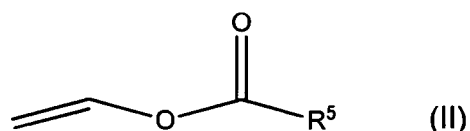
【0041】單體 ii)為包括開鏈及環狀 N-乙烯基醯胺類(在內醯胺環部分含有 4 至 9 個碳原子之 N-乙烯基內醯胺，其中環碳原子視情況可經一個以上的低碳烷基取代，如甲基、乙基、或丙基)之 N-乙烯基醯胺；(甲基)丙烯酸胺基(C₁-C₅)烷酯；(甲基)丙烯酸羥基(C₁-C₅)烷酯；含胺基之乙烯基單體，其選自(甲基)丙烯醯胺、N-(C₁-C₅)烷基(甲基)丙烯醯胺類、N,N-二(C₁-C₅)烷基(甲基)丙烯醯胺類、N-(C₁-C₅)烷基胺基(C₁-C₅)烷基(甲基)丙烯醯胺類、與 N,N-二(C₁-C₅)烷基胺基(C₁-C₅)烷基(甲基)丙烯醯胺類，其中二取代胺基之烷基部分可為相同或不同，且其中單取代與二取代胺基之烷基部分可視情況經羥基取代；其他單體，包括乙烯醇、乙烯基咪唑、與(甲基)丙烯腈。亦可利用以上單體的混合物。

【0042】代表性開鏈 N-乙烯基醯胺類包括 N-乙烯基甲醯胺、N-甲基-N-乙烯基甲醯胺、N-(羥甲基)-N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基甲基乙醯胺、N-(羥甲基)-N-乙烯基乙醯胺、及此等之混合物。另外，亦可

使用含側接 (pendant) N-乙 烯 基 內 醯 胺 部 分 之 單 體， 例 如 N-乙 烯 基 -2-乙 基 -2-吡 咯 啉 酮 (甲 基)丙 烯 酸 酯。

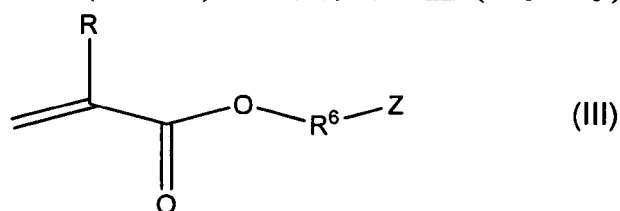
【0043】代 表 性 環 狀 N-乙 烯 基 醯 胺 類 (亦 已 知 為 N-乙 烯 基 內 醯 胺 類)包 括 N-乙 烯 基 -2-吡 咯 啉 酮、N-(1-甲 基 乙 烯 基)吡 咯 啉 酮、N-乙 烯 基 -2-哌 啉 酮、N-乙 烯 基 -2-己 內 醯 胺、N-乙 烯 基 -5-甲 基 吡 咯 啉 酮、N-乙 烯 基 -3,3-二 甲 基 吡 咯 啉 酮、N-乙 烯 基 -5-乙 基 吡 咯 啉 酮、與 N-乙 烯 基 -6-甲 基 哌 啉 酮、及 此 等 之 混 合 物。

【0044】單 體 iii)為 含 有 具 3 至 22 個 碳 原 子 之 醯 基 部 分 的 脂 肪 族 羧 酸 之 乙 烯 酯 (乙 酸 乙 烯 酯 除 外)。在 一 態 樣 中，該 乙 烯 酯 可 由 下 式 表 示：



其 中 R^5 為 C_2 至 C_{21} 脂 肪 族 基，其 可 為 烷 基 或 烯 基。式 (II)含 有 具 3 至 22 個 碳 原 子 之 醯 基 部 分。式 (II)之 代 表 性 單 體 包 括 但 不 限 於 丙 酸 乙 烯 酯、丁 酸 乙 烯 酯、異 丁 酸 乙 烯 酯、戊 酸 乙 烯 酯、己 酸 乙 烯 酯、2-甲 基 己 酸 乙 烯 酯、2-乙 基 己 酸 乙 烯 酯、異 辛 酸 乙 烯 酯、壬 酸 乙 烯 酯、新 癸 酸 乙 烯 酯、癸 酸 乙 烯 酯、叔 碳 酸 乙 烯 酯 (vinyl versatate)、月 桂 酸 乙 烯 酯、棕 櫚 酸 乙 烯 酯、硬 脂 酸 乙 烯 酯、及 此 等 之 混 合 物。

【0045】單 體 iv)為 由 下 式 表 示 的 (甲 基)丙 烯 酸 胺 基 (C_1 - C_5)烷 酯 及 /或 (甲 基)丙 烯 酸 羥 基 (C_1 - C_5)烷 酯：



其中 R 為氫或甲基， R^6 為含有 1 至 5 個碳原子之二價伸烷基部分，且 Z 為 $-NH_2-$ 或 $-OH$ ，其中伸烷基部分視情況可經一個以上的甲基取代。代表性單體包括(甲基)丙烯酸 2-胺基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸 3-羥丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羥丁酯、及此等之混合物。

【0046】單體 v) 為具有以下的烷氧化結合性單體：用於與本發明之其他單體加成聚合的乙烯系不飽和端基部分(i)、用於對產物聚合物賦予選擇性親水及/或疏水性質之聚氧伸烷基中段部分(ii)、及用於對聚合物提供選擇性疏水性質之疏水性端基部分(iii)。

【0047】供應乙烯系不飽和端基之部分(i)可為衍生自 α,β -乙烯系不飽和單羧酸之殘基。或者，結合性單體之部分(i)可為衍生自以下之殘基：烯丙基醚或乙烯基醚；非離子性經乙烯基取代的胺基甲酸酯單體，如美國再公告專利第 33,156 號或美國專利第 5,294,692 號所揭示；或經乙烯基取代的脲反應產物，如美國專利第 5,011,978 號所揭示；其相關揭示均納入此處作為參考。

【0048】中段部分(ii)在一態樣為約 2 至約 150 個、另一態樣為約 10 至約 120 個、且再另一態樣約 15 至約 60 個重複 C_2-C_4 環氧乙烷單元之聚氧伸烷基片段。中段部分(ii)包括聚氧伸乙基、聚氧伸丙基、與聚氧伸丁基片段，及此等之組合，其包含在一態樣為約 2 至約 150 個、另一態樣為約 5 至約 120 個、再另一態樣約 10 至約 60 個、且又再另一態樣約 15 至約 30 個環氧乙烷、環氧丙

烷及/或環氧丁烷單元，以環氧乙烷、環氧丙烷及/或環氧丁烷單元之無規或嵌段順序排列。

【0049】結合性單體之疏水性端基部分(iii)為屬於以下烴類之一的烴部分： C_8-C_{30} 直鏈烷基、 C_8-C_{30} 分支烷基、經 C_2-C_{30} 烷基取代的苯基、經芳基取代的 C_2-C_{30} 烷基、 C_7-C_{30} 飽和或不飽和碳環烷基。飽和或不飽和碳環部分可為經 C_1-C_5 烷基取代或未取代的單環或雙環部分。在一態樣中，雙環部分選自雙環庚基或雙環庚烯基。在另一態樣中，雙環庚烯基部分經烷基取代基二取代。在又另一態樣中，雙環庚烯基部分在同一碳原子經甲基二取代。

【0050】結合性單體之合適疏水性端基部分(iii)的非限定實例為具有約8至約30個碳原子之直鏈或分支烷基，如辛基(C_8)、異辛基(分支 C_8)、癸基(C_{10})、月桂基(C_{12})、肉豆蔻基(C_{14})、鯨蠟基(C_{16})、鯨蠟硬脂基($C_{16}-C_{18}$)、硬脂基(C_{18})、異硬脂基(分支 C_{18})、花生基(arachidyl, C_{20})、山箭基(behenyl, C_{22})、木蠟基(lignoceryl, C_{24})、二十六基(cerotyl, C_{26})、二十八基(montanyl, C_{28})、蜜蠟基(C_{30})等。

【0051】衍生自天然來源之具有約8至約30個碳原子之直鏈及分支烷基的實例包括但不限於：衍生自氫化花生油、大豆油、與芥菜油(均主要為 C_{18})、氫化牛油(hydrogenated tallow, $C_{16}-C_{18}$)等之烷基；及氫化 $C_{10}-C_{30}$ 萜烯醇(terpenol)類，如氫化香草醇(分支 C_{10})、氫化茵綠烯醇(分支 C_{15})、氫化葉綠醇(分支 C_{20})等。

【0052】合適的經 C_2-C_{30} 烷基取代的苯基之非限定實例包括辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基、十二基苯基、十六基苯基、十八基苯基、異辛基苯基、二級丁基苯基等。

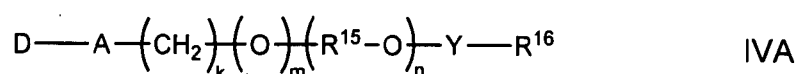
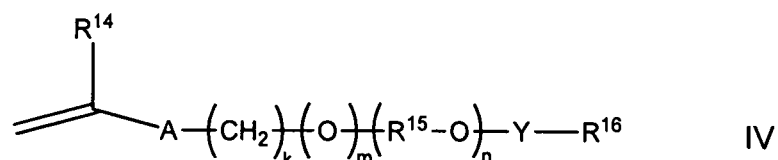
【0053】例示性經芳基取代的 C_2-C_{40} 烷基包括但不限於苯乙烯基(例如 2-苯基乙基)、二苯乙烯基(例如 2,4-二苯基丁基)、三苯乙烯基(例如 2,4,6-三苯基己基)、4-苯基丁基、2-甲基-2-苯基乙基、三苯乙烯基酚基(tristyrylphenolyl)等。

【0054】合適的 C_7-C_{30} 碳環烷基包括但不限於衍生自固醇類之基，其得自動物來源，如膽固醇、羊毛固醇、7-去氫膽固醇等；得自植物來源，如植物固醇、豆固醇、菜油固醇等；及得自酵母來源，如麥角固醇、黴固醇等。可用於本發明之其他碳環烷基疏水性端基包括但不限於環辛基、環十二基、金剛烷基(adamantly)、十氫萘基(decahydronaphthyl)，及衍生自天然碳環材料之基，如蒎烯、氫化視網醇、樟腦、異茨醇、降茨醇、諾卜醇(nopol)等。

【0055】可用的烷氧化結合性單體可藉由所屬技術領域中已知的任何方法製備。參見例如 Chang 等人之美國專利第 4,421,902 號、Sonnabend 之美國專利第 4,384,096 號、Shay 等人之美國專利第 4,514,552 號、Ruffner 等人之美國專利第 4,600,761 號、Ruffner 之美國專利第 4,616,074 號、Barron 等人之美國專利第 5,294,692 號、Jenkins 等人之美國專利第 5,292,843 號、Robinson 之美

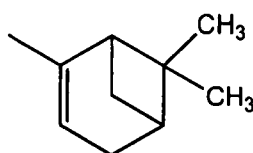
國專利第 5,770,760 號、Wilkerson, III 等人之美國專利第 5,412,142 號、及 Yang 等人之美國專利第 7,772,421 號，其相關揭示均納入此處作為參考。

【0056】在一態樣中，例示性烷氧化結合性單體包括由下式所表示者：

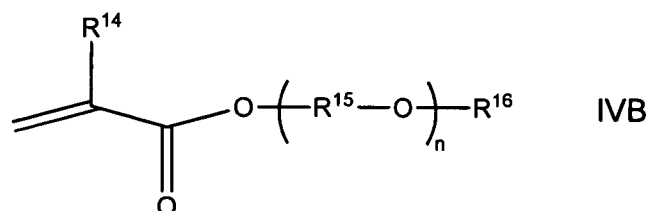


其中 R^{14} 為氫或甲基；A 為 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 、或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$ ；Ar 為二價伸芳基(例如伸苯基)；E 為 H 或甲基；z 為 0 或 1；k 為約 0 至約 30 之範圍的整數，且 m 為 0 或 1，惟當 k 為 0 時 m 為 0，及當 k 為 1 至約 30 之範圍時 m 為 1；D 表示乙烯基或烯丙基部分； $(\text{R}^{15}-\text{O})_n$ 為聚氧伸烷基部分，其可為 C_2-C_4 氧伸烷基單元之同元聚合物、無規共聚物、或嵌段共聚物， R^{15} 為選自 C_2H_4 、 C_3H_6 、或 C_4H_8 、及此等之組合之二價伸烷基部分；及 n 在一態樣為約 2 至約 150，另一態樣為約 10 至約 120，且再另一態樣為約 15 至約 60 之範圍的整數；Y 為 $-\text{R}^{15}\text{O}-$ 、 $-\text{R}^{15}\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{R}^{15}\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})-$ ，或含有 1 至 5 個碳原子之二價伸烷基自

由基，例如亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基； R^{16} 為選自 C_8-C_{30} 直鏈烷基、 C_8-C_{30} 分支烷基、 C_7-C_{30} 碳環、經 C_2-C_{30} 烷基取代的苯基、經芳烷基取代的苯基、與經芳基取代的 C_2-C_{30} 烷基之經取代或未取代的烷基；其中 R^{16} 之烷基、芳基、苯基、或碳環基視情況包含一個以上的選自由甲基、羥基、烷氧基、苄基、苯基乙基、與鹵基所組成的群組之取代基。在一態樣中，Y 為伸乙基且 R^{16} 為



【0057】在一態樣中，疏水性改質之烷氧化結合性單體為由下式表示的具有含有 8 至 30 個碳原子之疏水性基的烷氧化(甲基)丙烯酸酯：



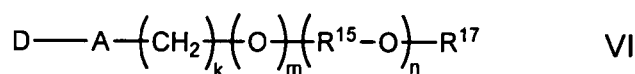
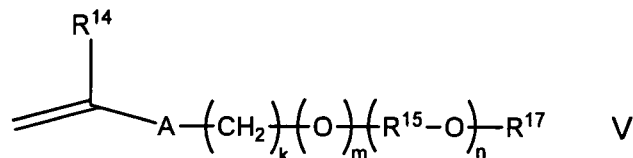
其中 R^{14} 為氫或甲基； R^{15} 為分別選自 C_2H_4 、 C_3H_6 、與 C_4H_8 之二價伸烷基部分，且 n 表示在一態樣為約 2 至約 150，另一態樣為約 5 至約 120，再另一態樣為約 10 至約 60，且又再另一態樣為約 15 至約 30 之範圍的整數， $(R^{15}-O)$ 可以無規或嵌段組態排列； R^{16} 為選自 C_8-C_{30} 直鏈烷基、 C_8-C_{30} 分支烷基、經烷基取代及未取代的 C_7-C_{30} 碳環烷基、經 C_2-C_{30} 烷基取代的苯基、與經芳基取代的 C_2-C_{30} 烷基之經取代或未取代的烷基。

【0058】式 V 之代表性單體包括月桂基聚乙氧化(甲基)丙烯酸酯(LEM)、鯨蠟基聚乙氧化(甲基)丙烯酸酯(CEM)、鯨蠟硬脂基聚乙氧化(甲基)丙烯酸酯(CSEM)、硬脂基聚乙氧化(甲基)丙烯酸酯、花生基聚乙氧化(甲基)丙烯酸酯、山萵基聚乙氧化(甲基)丙烯酸酯(BEM)、二十六基聚乙氧化(甲基)丙烯酸酯、二十八基聚乙氧化(甲基)丙烯酸酯、蜜蠟基聚乙氧化(甲基)丙烯酸酯、苯基聚乙氧化(甲基)丙烯酸酯、壬基苯基聚乙氧化(甲基)丙烯酸酯、 ω -三苯乙炔基苯基聚氧伸乙基甲基丙烯酸酯，其中單體之聚乙氧化部分含有在一態樣為約 2 至約 150 個，另一態樣為約 5 至約 120 個，再另一態樣為約 10 至約 60 個，且又再另一態樣為約 15 至約 30 個環氧乙烷單元；辛氧基聚乙二醇(8)聚丙二醇(6)(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(6)聚丙二醇(6)(甲基)丙烯酸酯、與壬基苯氧基聚乙二醇聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯。

【0059】單體 vi)為結構上類似上述結合性單體，但是具有實質上非疏水性端基部分之烷氧化半疏水性單體。該烷氧化半疏水性單體具有用於與本發明之其他單體加成聚合的乙烯系不飽和端基部分(i)、用於對產物聚合物賦予選擇性親水及/或疏水性質之聚氧伸烷基中段部分(ii)、及半疏水性端基部分(iii)。供應用於加成聚合的乙烯基或其他乙烯系不飽和端基之不飽和端基部分(i)較佳衍生自 α,β -乙烯系不飽和單羧酸。或者端基部分(i)可衍生自烯丙基醚殘基、乙烯基醚殘基、或非離子性胺基甲酸酯單體之殘基。

【0060】聚氧伸烷基中段部分(ii)特別包含實質上類似上述結合性單體之聚氧伸烷基部分的聚氧伸烷基片段。在一態樣中，聚氧伸烷基部分(ii)包括聚氧伸乙基、聚氧伸丙基、及/或聚氧伸丁基單元，其包含在一態樣為約 2 至約 150 個、另一態樣為約 5 至約 120 個、且再另一態樣為約 10 至約 60 個環氧乙烷、環氧丙烷及/或環氧丁烷單元，以無規或嵌段組態排列。

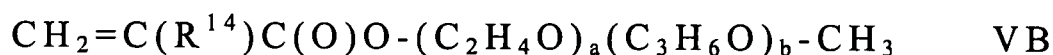
【0061】在一態樣中，半疏水性單體可由下式表示：



其中 R^{14} 為氫或甲基；A 為 $\text{---CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O---}$ 、 $\text{---C}(\text{O})\text{O---}$ 、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 $\text{---NHC}(\text{O})\text{NH---}$ 、 $\text{---C}(\text{O})\text{NH---}$ 、 $\text{---Ar}(\text{CE}_2)_z\text{---NHC}(\text{O})\text{O---}$ 、 $\text{---Ar}(\text{CE}_2)_z\text{---NHC}(\text{O})\text{NH---}$ 、或 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{---}$ ；Ar 為二價伸芳基(例如伸苯基)；E 為 H 或甲基；z 為 0 或 1；k 為約 0 至約 30 之範圍的整數，且 m 為 0 或 1，惟當 k 為 0 時 m 為 0，及當 k 為 1 至約 30 之範圍時 m 為 1； $(\text{R}^{15}\text{---O})_n$ 為聚氧伸烷基部分，其可為 $\text{C}_2\text{---C}_4$ 氧伸烷基單元之同元聚合物、無規共聚物、或嵌段共聚物， R^{15} 為選自 C_2H_4 、 C_3H_6 、或 C_4H_8 、及此等之組合之二價伸烷基部分；及 n 在一態樣為約 2 至約 150，另一態樣為約 5 至約 120，且再另一態樣為約 10 至約 60 之範圍的整數； R^{17} 選自氫、

及直鏈或分支 C_1 - C_4 烷基(例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、與三級丁基)；及 D 表示乙烯基或烯丙基部分。

【0062】在一態樣中，式 V 之半疏水性單體可由下式表示：



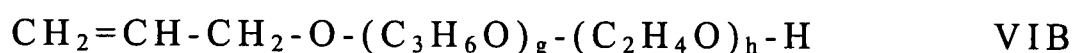
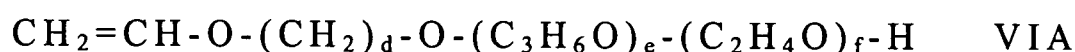
其中 R^{14} 為氫或甲基，且「a」在一態樣為 0 或 2 至約 120，另一態樣為約 5 至約 45，且再另一態樣為約 10 至約 25 之範圍的整數，且「b」在一態樣為約 0 或 2 至約 120，另一態樣為約 5 至約 45，且再另一態樣為約 10 至約 25 之範圍的整數，惟「a」與「b」不同時為 0。

【0063】式 VIIIA 之半疏水性單體的實例包括得自以下產品名稱之聚乙二醇甲基丙烯酸酯：Blemmer[®] PE-90(R^{14} =甲基， $a=2$ ， $b=0$)、PE-200(R^{14} =甲基， $a=4.5$ ， $b=0$)、及 PE-350(R^{14} =甲基， $a=8$ ， $b=0$)；得自以下產品名稱之聚丙二醇甲基丙烯酸酯：Blemmer[®] PP-1000(R^{14} =甲基， $b=4-6$ ， $a=0$)、PP-500(R^{14} =甲基， $a=0$ ， $b=9$)、PP-800(R^{14} =甲基， $a=0$ ， $b=13$)；得自以下產品名稱之聚乙二醇丙二醇甲基丙烯酸酯：Blemmer[®] 50PEP-300(R^{14} =甲基， $a=3.5$ ， $b=2.5$)、70PEP-350B(R^{14} =甲基， $a=5$ ， $b=2$)；得自以下產品名稱之聚乙二醇丙烯酸酯：Blemmer[®] AE-90(R^{14} =氫， $a=2$ ， $b=0$)、AE-200(R^{14} =氫， $a=2$ ， $b=4.5$)、AE-400(R^{14} =氫， $a=10$ ， $b=0$)；得自以下產品名稱之聚丙二醇丙烯酸酯：Blemmer[®] AP-150(R^{14} =氫， $a=0$ ， $b=3$)、

AP-400(R^{14} =氫, $a=0$, $b=6$)、AP-550(R^{14} =氫, $a=0$, $b=9$)。Blemmer[®]為 NOF Corporation, Tokyo, Japan 之商標名。

【0064】式 VIIIB 之半疏水性單體的實例包括得自以下產品名稱之甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯：Visiomer[®] MPEG 750 MA W(R^{14} =甲基, $a=17$, $b=0$)、MPEG 1005 MA W(R^{14} =甲基, $a=22$, $b=0$)、MPEG 2005 MA W(R^{14} =甲基, $a=45$, $b=0$)、與 MPEG 5005 MA W(R^{14} =甲基, $a=113$, $b=0$)，得自 Evonik Röhm GmbH, Darmstadt, Germany；Bisomer[®] MPEG 350 MA(R^{14} =甲基, $a=8$, $b=0$)、與 MPEG 550 MA(R^{14} =甲基, $a=12$, $b=0$)，得自 GEO Specialty Chemicals, Ambler PA；Blemmer[®] PME-100(R^{14} =甲基, $a=2$, $b=0$)、PME-200(R^{14} =甲基, $a=4$, $b=0$)、PME-400(R^{14} =甲基, $a=9$, $b=0$)、PME-1000(R^{14} =甲基, $a=23$, $b=0$)、PME-4000(R^{14} =甲基, $a=90$, $b=0$)。

【0065】在一態樣中，式 IX 所述的半疏水性單體可由下式表示：



其中 d 為 2、3、或 4 之整數； e 在一態樣為約 1 至約 10，另一態樣為約 2 至約 8，且再另一態樣為約 3 至約 7 之範圍的整數； f 在一態樣為約 5 至約 50，另一態樣為約 8 至約 40，且再另一態樣為約 10 至約 30 之範圍的整數； g 在一態樣為 1 至約 10，另一態樣為約 2 至約 8，且再另一態樣為約 3 至約 7 之範圍的整數； h 在一態樣為約 5 至約 50，且另一態樣為約 8 至約 40 之範圍的

整數；e、f、g、與 h 可為 0，惟 e 與 f 不同時為 0，及 g 與 h 不同時為 0。

【0066】式 VIA 及 VIB 之單體於市面上可得自：由 Clariant Corporation 市售之商標名 Emulsogen® R109、R208、R307、RAL109、RAL208、與 RAL307；由 Bimax, Inc.市售之 BX-AA-E5P5；及此等之組合。EMULSOGEN® R109 為具有實驗式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ 之無規乙氧化/丙氧化 1,4-丁二醇乙烯基醚；Emulsogen® R208 為具有實驗式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$ 之無規乙氧化/丙氧化 1,4-丁二醇乙烯基醚；Emulsogen® R307 為具有實驗式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$ 之無規乙氧化/丙氧化 1,4-丁二醇乙烯基醚；Emulsogen® RAL109 為具有實驗式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ 之無規乙氧化/丙氧化烯丙基醚；Emulsogen® RAL208 為具有實驗式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$ 之無規乙氧化/丙氧化烯丙基醚；Emulsogen® RAL307 為具有實驗式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$ 之無規乙氧化/丙氧化烯丙基醚；及 BX-AA-E5P5 為具有實驗式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{H}$ 之無規乙氧化/丙氧化烯丙基醚。

【0067】在本發明之結合性及半疏水性單體中，這些單體所含的聚氧伸烷基中段部分可用以調整包括其之聚合物的親水性及/或疏水性。例如富環氧乙烷部分之中段部分為較親水性，而富環氧丙烷部分之中段部分為較疏水性。藉由調整存在於這些單體中的環氧乙烷對環氧丙

烷部分之相對量，則可如所欲調整包括這些單體之聚合物的親水及/或疏水性質。

【0068】用以製備本發明之聚合物的結合性及/或半疏水性單體的量，可廣泛且依聚合物所欲的最終流變及美觀性質等而改變。在利用時，按全部單體的重量計，單體反應混合物含有在一態樣為約 0.01 至約 15 重量百分比，另一態樣為約 0.1 至約 10 重量百分比，又一態樣為約 0.5 至約 8 重量百分比，且再另一態樣為約 1、2、或 3 至約 5 重量百分比之範圍之量的一種以上之選自以上揭示的結合性及/或半疏水性單體之單體。

《可離子化單體》

【0069】在本發明之一態樣中，只要不有害地影響包括本發明之聚合物的降伏應力流體之降伏應力值(即該流體之降伏應力值不小於 0.1 Pa)，則本發明之交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物組成物可由包括按全部單體的重量計之 0 至 5 重量百分比之可離子化及/或離子化單體的單體組成物聚合。

【0070】在另一態樣中，本發明之富乙酸乙烯酯聚合物組成物可由單體組成物聚合，該單體組成物按全部單體的重量計，包含在一態樣小於 3 重量百分比，再另一態樣小於 1 重量百分比，又再另一態樣小於 0.5 重量百分比，一額外態樣小於 0.1 重量百分比，且再另一態樣小於 0.05 重量百分比之可離子化及/或離子化部份。

【0071】可離子化單體包括具有鹼可中和部分之單體、及具有酸可中和部分之單體。鹼可中和單體包括含

有 3 至 5 個碳原子之烯烴系不飽和單羧酸與二羧酸、及其鹽與其酐。實例包括(甲基)丙烯酸、伊康酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、及此等之組合。其他的酸性單體包括苯乙烯磺酸、丙烯醯胺基甲基丙磺酸(AMPS[®]單體)、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸、及此等之鹽。

【0072】酸可中和單體包括含有一個在添加酸時可形成鹽或四級部分之鹼性氮原子的烯烴系不飽和單體。例如這些單體包括乙烯基吡啶、乙烯基哌啶、乙烯基咪唑、乙烯基甲基咪唑、(甲基)丙烯酸二甲胺基甲酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙胺基甲酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基新戊酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基丙酯、與(甲基)丙烯酸二乙胺基乙酯。

《交聯單體》

【0073】可用於本發明實作之交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物係由包含至少 65 重量百分比之乙酸乙烯酯、交聯單體、及視情況之一種以上的選自上述單體 i) 至 vi)之單體的單體組成物聚合。交聯單體用以將共價交聯聚合至富乙酸乙烯酯聚合物的主幹中。現已意外地發現，在氧化還原引發劑系統(其中該氧化劑選自疏水性氫過氧化物)存在下，將富乙酸乙烯酯單體組成物以具有至少二個可聚合乙烯系不飽和雙鍵的聚烯基聚醚交聯劑聚合，則產生具有降伏應力性質之交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物。

【0074】在一態樣中，交聯單體為含有平均至少二個不飽和部分之多不飽和化合物。在另一態樣中，交聯單體含有平均至少三個不飽和部分。例示性不飽和化合物包括每分子具有 2 至 8 個烯丙基的蔗糖之聚烯丙基醚；季戊四醇之聚烯丙基醚，如季戊四醇二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、與季戊四醇四烯丙基醚，及此等之組合；三羥甲基丙烷之聚烯丙基醚，如三羥甲基丙烷二烯丙基醚、三羥甲基丙烷三烯丙基醚、及此等之組合。

【0075】亦可利用二種以上前述的多不飽和化合物的混合物而交聯本發明之非離子性富乙酸乙烯酯聚合物。在一態樣中，不飽和交聯單體的混合物含有平均 2 個不飽和部分。在另一態樣中，交聯單體的混合物含有平均 2.5 個不飽和部分。在又一態樣中，交聯單體的混合物含有平均約 3 個不飽和部分。在又另一態樣中，交聯單體的混合物含有平均約 3.5 個不飽和部分。

【0076】在本發明之一具體實施例中，交聯單體成分可以一態樣為約 0.01 至約 1 重量百分比，另一態樣為約 0.05 至約 0.75 重量百分比，再另一態樣為約 0.1 至約 0.5 重量百分比，且又再另一態樣為約 0.15 至約 0.35 重量百分比之範圍之量使用，所有的重量百分比均按本發明之交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物的乾重計。

【0077】在本發明之另一具體實施例中，交聯單體成分含有平均約 3 個不飽和部分，且按本發明之非離子性富乙酸乙烯酯聚合物總重量計，可以一態樣為約 0.01 至約 0.3 重量百分比，另一態樣為約 0.02 至約 0.25 重量百

分比，再另一態樣為約 0.05 至約 0.2 重量百分比，又再另一態樣為約 0.075 至約 0.175 重量百分比，且另一態樣為約 0.1 至約 0.15 重量百分比之範圍之量使用。

《 聚合物合成 》

【0078】用以製備本發明之交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物之方法包括在乳化聚合條件下，提供包含至少 65 重量百分比之乙酸乙烯酯單體、至少 0.01 重量百分比之選自至少一種具有至少二個可聚合乙烯系不飽和雙鍵的聚烯基聚醚之交聯單體、及自由基氧化還原引發劑系統的單體組成物。

【0079】氧化還原引發劑系統包含氧化還原對，氧化劑(自由基產生劑)與還原劑(促進自由基產生劑之分解)。氧化劑為疏水性氫過氧化物，包括三級 C₄ 至 C₆ 烷基氫過氧化物、氫過氧化異丙苯、及混合物。代表性三級 C₄ 至 C₆ 烷基氫過氧化物包括氫過氧化三級丁基、氫過氧化三級戊基、及此等之混合物。

【0080】還原劑選自任何可分解疏水性氫過氧化物而形成自由基引發劑物種之化合物。例示性還原劑包括但不限於亞硫酸鈉與鉍、亞硫酸氫鈉與鉍、硫代硫酸鈉與鉍、二硫亞磺酸鈉與鉍、硫化鈉與鉍、硫氫化鈉與鉍、甲脒亞磺酸、羥基甲磺酸、丙酮亞硫酸氫鹽、乙醇胺、羥乙酸與其鹽、乙醛酸水合物、抗壞血酸與其鹽、異抗壞血酸與其鹽、乳酸與其鹽、甘油酸與其鹽、羥丁二酸與其鹽、2-羥基-2-亞磺酸基乙酸(2-hydroxy-2-sulfinatoacetic acid)與其鹽、2-羥基-2-磺

酸基乙酸 (2-hydroxy-2-sulfonatoacetic acid) 與其鹽、酒石酸與其鹽、及此等之混合物。

【0081】存在於乳化聚合組成物中的自由基聚合引發劑(還原劑)之量可依所使用的單體之特定組成物、及所欲的聚合條件而改變。通常氧化劑之量為可有效獲得所欲的聚合物組成物之量。一般而言，按乾燥聚合物重量計，氧化劑之存在量在一態樣為約 0.01 至約 10 重量百分比，另一態樣為約 0.02 至約 3 重量百分比，又一態樣為約 0.05 至約 1 重量百分比，且再另一態樣為約 0.1 至約 0.5 重量百分比之範圍。

【0082】還原劑的量係以足以促進氧化劑分解而形成自由基之等效量加入。一般而言，按乾燥聚合物重量計，還原劑之使用程度在一態樣為約 0.01 至約 10 重量百分比，另一態樣為約 0.01 至約 3 重量百分比，又一態樣為約 0.025 至約 1 重量百分比，且再另一態樣為約 0.1 至約 0.5 重量百分比之範圍。在另一態樣中，氧化劑化合物對還原劑化合物的比例根據重量基準可為約 30:1 至 0.05:1 之範圍。

【0083】可視情況將催化氧化還原反應的鐵、銅、錳、銀、鉑、釩、鎳、鉻、鈮、或鈷之金屬鹽於有或無金屬錯合劑存在下用於該反應。

【0084】氧化劑及還原劑一般以分離流 (separate stream) 加入單體組成物。氧化劑及還原劑可以任何次序加入，只要產生足以進行所欲的聚合反應之自由基。為了還原任何剩餘的乙酸乙烯酯單體或剩餘的可共聚合單

體，可以任何次序，及在添加最初的氧化還原對之後的聚合反應期間的任何時間添加進一步之氧化還原對(氧化劑與還原劑)。

【0085】聚合可在鏈轉移劑存在下進行。合適的鏈轉移劑包括但不限於含硫代及二硫化物化合物，如 C_1-C_{18} 烷基硫醇類，如三級丁硫醇、正辛硫醇、正十二硫醇、三級十二硫醇、十六硫醇、十八硫醇；巯醇類，如 2-巯乙醇、2-巯丙醇；巯羧酸類，如巯乙酸與 3-巯丙酸；巯羧酸酯類，如巯乙酸丁酯、巯乙酸異辛酯、巯乙酸十二酯、3-巯丙酸異辛酯、與 3-巯丙酸丁酯；硫酯類； C_1-C_{18} 烷基二硫化物；芳基二硫化物；多官能基硫醇類，如三羥甲基丙烷-參(3-巯丙酸酯)、季戊四醇-四(3-巯丙酸酯)、季戊四醇-四(巯乙酸酯)、季戊四醇-四(硫代乳酸酯)、二季戊四醇-六(巯乙酸酯)等；亞磷酸酯與次亞磷酸酯(hypophosphite)； C_1-C_4 醛類，如甲醛、乙醛、丙醛；鹵烷基化合物，如四氯化碳、溴三氯甲烷等；羥基鉍鹽，如硫酸羥基鉍；甲酸；亞硫酸氫鈉；異丙醇；及催化性鏈轉移劑，例如鈷錯合物(例如鈷(II)鉗合物)。

【0086】按存在於聚合介質中的單體總重量計，鏈轉移劑通常以 0.1 至 10 重量百分比之範圍之量使用。

【0087】在乳化聚合法中，藉由界面活性輔助劑而安定單體/聚合物滴或粒子為有利的。一般而言，此等為乳化劑或保護性膠體。所使用的乳化劑可為陰離子性、非離子性、陽離子性、或兩性。用於促進乳化聚合之合適的陰離子性界面活性劑在所屬技術領域為已知的，且包

括但不限於(C₆-C₁₈)烷基硫酸鹽、(C₁₄-C₁₆) α -烯烴磺酸鹽、(C₆-C₁₈)烷基醚硫酸鹽(例如月桂硫酸鈉與月桂醇聚醚硫酸鈉(sodium laureth sulfate))、十二基苯磺酸之胺基與鹼金屬鹽(如十二基苯磺酸鈉與二甲基乙醇胺十二基苯磺酸鹽)、(C₆-C₁₆)烷基苯氧基苯磺酸鈉、(C₆-C₁₆)烷基苯氧基苯磺酸二鈉、(C₆-C₁₆)二烷基苯氧基苯磺酸二鈉、月桂醇聚醚-3 磺基琥珀酸二鈉(disodium laureth-3 sulfosuccinate)、二辛基磺基琥珀酸鈉、二-二級丁基萘磺酸鈉、十二基二苯基醚磺酸二鈉、正十八基磺基琥珀酸二鈉、分支醇乙氧化物(branched alcohol ethoxylate)之磷酸鹽等。

【0088】適於促進乳化聚合的非離子性界面活性劑在所屬技術領域為已知的，且包括但不限於直鏈或分支C₈-C₃₀脂肪醇乙氧化物，如辛醇乙氧化物、月桂醇乙氧化物、肉豆蔻醇乙氧化物、鯨蠟醇乙氧化物、硬脂醇乙氧化物、鯨蠟硬脂醇乙氧化物、固醇乙氧化物、油醇乙氧化物、與山萣醇乙氧化物；烷基酚烷氧化物，如辛酚乙氧化物；及聚氧伸乙基聚氧伸丙基嵌段共聚物等。適合作為非離子性界面活性劑之額外的脂肪醇乙氧化物係揭述於下。其他可用的非離子性界面活性劑包括聚氧乙二醇之C₈-C₂₂脂肪酸酯類、乙氧化單與二甘油酯類、山梨醇酐酯類與乙氧化山梨醇酯類、C₈-C₂₂脂肪酸二醇酯類、環氧乙烷與環氧丙烷之嵌段共聚物、及此等之組合。以上各乙氧化物中的環氧乙烷單元數量可在一態樣為2個及以上，且另一態樣為2至約150個之範圍。

【0089】所使用的陽離子性及兩性乳化劑之實例為四級化胺烷氧化物、烷基甜菜鹼、烷基醯胺基甜菜鹼、與磺基甜菜鹼。按用於聚合之單體重量計，乳化劑之量一般在一態樣為約 1 至約 10 重量百分比，且另一態樣為約 2 至約 8 重量百分比之範圍。用於聚合反應之乳化劑可全部隨最初單體之裝入而加入聚合反應器，或者可在聚合期間將一部分乳化劑，例如 25 至 90%，連續或斷續地加入。

【0090】除了上述乳化劑，亦可使用各種保護性膠體。典型保護性膠體之實例為纖維素衍生物、聚乙二醇、聚丙二醇、乙二醇與丙二醇之共聚物、聚乙酸乙烯酯、聚(乙烯醇)、部分水解聚(乙烯醇)、聚乙烯基醚、澱粉與澱粉衍生物、糊精、聚乙烯基吡咯啉酮、聚乙烯基吡啶、聚乙亞胺、聚乙烯基咪唑、聚乙烯基琥珀醯亞胺、聚乙烯基-2-甲基琥珀醯亞胺、聚乙烯基-1,3-噁唑啉-2-酮、聚乙烯基-2-甲基咪唑啉、及順丁烯二酸或酐共聚物。按全部乳液的重量計，保護性膠體習慣上以 0.05 至約 5 重量百分比之範圍之濃度使用。

【0091】在本發明之一具體實施例中，保護性膠體選自水解程度在一態樣為約 80 至 95%，且另一態樣為約 85 至 90%之範圍的聚(乙烯醇)。

【0092】聚合反應可在惰性大氣(如氮)下，於在一態樣為約 40 至約 80℃，另一態樣為約 55 至約 70℃，且再另一態樣為約 60 至約 65℃之範圍的溫度進行。

【0093】聚合可於在一態樣為 2 至 7 之間，且另一態樣為 3 至 5 之間之範圍的 pH 進行。為了維持該 pH 範圍可利用慣用的緩衝系統，例如乙酸鹼金屬鹽、碳酸鹼金屬鹽、與磷酸鹼金屬鹽。

【0094】聚合反應通常持續直到反應介質中剩餘單體乙酸乙烯酯單體含量在一態樣為小於約 1%，另一態樣為小於約 0.5%，且再另一態樣為小於約 0.2%。可將完成的反應在惰性大氣下冷卻至室溫。

【0095】如所屬技術領域所已知，乳化法可在單一反應器中，或者在多重反應器中進行。可將單體作為預先混合批次混合物而加入，或者可將各單體以分段法計量至反應器中。乳化聚合之典型混合物包含水、單體、引發劑（通常為水溶性）、與乳化劑。單體可以依照乳化聚合領域已知的方法之單階段、二階段、或多階段聚合法而乳化聚合。在二階段聚合法中，首先將第一階段單體加入水性介質且聚合，繼而添加及聚合第二階段單體。水性介質可視情況含有有機溶劑。如果使用，則有機溶劑少於水性介質之約 5 重量百分比。合適的與水互溶有機溶劑之實例包括但不限於酯類、伸烷二醇酯類、伸烷二醇醚酯類、低分子量脂肪族醇類等。

【0096】在典型二階段氧化還原乳化聚合中，在惰性大氣下將單體混合物加入第一反應器之乳化界面活性劑（例如陰離子性界面活性劑）於水的溶液。其可依所欲而加入選用的加工助劑（例如保護性膠體、輔助乳化劑）。攪拌反應器內容物而製備單體乳液。在惰性大氣下對裝

有攪拌器、惰性氣體入口、及進料泵之第二反應器添加所欲量的水、及額外的陰離子性界面活性劑與選用的加工助劑。將第二反應器之內容物混合攪拌加熱。在第二反應器之內容物達到約 55 至 70°C 之範圍的溫度之後，將自由基氧化還原引發劑注入在第二反應器中如此形成的界面活性劑水溶液中，且將得自第一反應器之單體乳液花費一般為約半至約 4 小時之範圍的時間，逐漸計量至第二反應器中。將反應溫度控制在約 45 至約 95°C 之範圍。在單體添加結束之後，可視情況將額外量的自由基引發劑加入第二反應器，且將合成的反應混合物一般在約 45 至 95°C 之溫度保持足以完成聚合反應的時間而獲得聚合物乳液。溫度範圍可依所使用的單體、及所欲的反應條件而改變。

【0097】在一態樣中，如下製備本發明之交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物：提供包含約 65 至約 100 重量百分比(按全部單體的重量計)之乙酸乙烯酯、至少 0.1 重量百分比(按乾燥聚合物重量計)之交聯單體(選自至少一種具有至少二個可聚合乙烯系不飽和雙鍵之聚烯基聚醚)、約 0 至約 35 重量百分比(按全部單體的重量計)之可共聚合單體的單體混合物；該可共聚合單體選自：

- i) 至少一種(甲基)丙烯酸 C_1 - C_{22} 烷酯；
- ii) 至少一種 N-乙烯基醯胺；
- iii) 至少一種含有具 2 至 22 個碳原子之醯基部分的脂肪族羧酸之乙烯酯(乙酸乙烯酯除外)；

iv) 至少一種(甲基)丙烯酸胺基(C₁-C₅)烷酯、至少一種(甲基)丙烯酸羥基(C₁-C₅)烷酯、及此等之組合；

v) 至少一種烷氧化結合性單體；

vi) 至少一種烷氧化半疏水性單體；及

vii) i)至 vi)的混合物；及

在乳化聚合條件下，在足以引發聚合之量的包含氧化劑與還原劑之自由基氧化還原引發劑對存在下，聚合該單體混合物，其中該氧化劑選自疏水性氫過氧化物。

【0098】在一態樣中，如下製備本發明之交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物：提供包含約 70 至約 95 重量百分比(按全部單體的重量計)之乙酸乙烯酯、至少 0.1 重量百分比(按乾燥聚合物重量計)之交聯單體(選自至少一種具有至少二個可聚合乙烯系不飽和雙鍵之聚烯基聚醚)、約 5 至約 30 重量百分比之可共聚合單體的單體混合物；該可共聚合單體選自：

i)至少一種(甲基)丙烯酸 C₁-C₅ 烷酯；

ii)至少一種 N-乙烯基醯胺；及 i)與 ii)的混合物；及

在乳化聚合條件下，在足以引發聚合之量的包含氧化劑與還原劑之自由基氧化還原引發劑對存在下，聚合該單體混合物，其中該氧化劑選自疏水性氫過氧化物。

【0099】在一態樣中，如下製備本發明之交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物：提供包含約 70 至約 95 重量百分比(按全部單體的重量計)之乙酸乙烯酯、至少 0.1 重量百分比(按乾燥聚合物重量計)之交聯單體(選自至少

一種具有至少二個可聚合乙烯系不飽和雙鍵之聚烯基聚醚)、約 5 至約 30 重量百分比之可共聚合單體的單體混合物；該可共聚合單體選自：

i)丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、及此等之混合物；

ii)N-乙烯基-2-吡咯啉酮；及 i)與 ii)的混合物；及

在乳化聚合條件下，在足以引發聚合之量的包含氧化劑與還原劑之自由基氧化還原引發劑對存在下，聚合該單體混合物，其中該氧化劑選自疏水性氫過氧化物。

【0100】在一態樣中，如下製備本發明之交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物：提供包含約 70 至約 95 重量百分比(按全部單體的重量計)之乙酸乙烯酯、至少 0.1 重量百分比(按乾燥聚合物重量計)之交聯單體(選自至少一種具有至少二個可聚合乙烯系不飽和雙鍵之聚烯基聚醚)、約 5 至約 10 重量百分比(按全部單體的重量計)之可共聚合單體(選自 N-乙烯基-2-吡咯啉酮)、及 0 至 20 重量百分比之可共聚合單體(選自丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、及此等之混合物)的單體混合物，及在乳化聚合條件下，在足以引發聚合之量的包含氧化劑與還原劑之自由基氧化還原引發劑對存在下，聚合該單體混合物，其中該氧化劑選自疏水性氫過氧化物。

《降伏應力流體》

【0101】在本發明之一例示性態樣中，本發明之降伏應力流體包含：i)至少一種藉由前述方法所製備之交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物；ii)至少一種界面活性劑，選自至少一種陰離子性界面活性劑、至少一種陽

離子性界面活性劑、至少一種兩性界面活性劑、至少一種非離子性界面活性劑、及此等之組合；及 iii) 水。

【0102】在本發明之另一例示性態樣中，本發明之降伏應力流體包含：i) 至少一種藉由前述方法所製備的交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物；ii) 至少一種陰離子性界面活性劑；及 iii) 水。

【0103】在本發明之另一例示性態樣中，本發明之降伏應力流體包含：i) 至少一種藉由前述方法所製備的交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物；ii) 至少一種陰離子性界面活性劑、與至少一種兩性界面活性劑；及 iii) 水。

【0104】意外地，藉由在此所述的乳化氧化還原聚合法製備的本發明之富乙酸乙烯酯聚合物可被界面活性劑活化而提供安定的降伏應力流體，其具有所欲的流變與美觀性質，及在水性介質中為非 pH 依附性而無限時間懸浮粒子與不溶性材料的能力。包括其之該組成物的降伏應力值、彈性模數、與光學澄清度為實質上非 pH 依附性。本發明之降伏應力流體可用於在一態樣為約 2 至約 14，另一態樣為約 3 至 11，且再另一態樣為約 4 至約 9 之 pH 範圍。不似 pH 敏感性(酸或鹼敏感性)交聯聚合物需要以酸或鹼中和而賦予所欲的流變性質，本發明之交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物的流變性質為實質上非 pH 依附性。實質上非 pH 依附性係表示其內包括本發明之聚合物的降伏應力流體在廣泛的 pH 範圍(例如約 2 至約 14)賦予所欲的流變性質(例如在一態樣為至少 0.1 Pa，另一態樣為至少 0.5 Pa，又一態樣為至少 1 Pa，且

再另一態樣為至少 2 Pa 之降伏應力)，其中在該 pH 範圍內，降伏應力值的標準差在本發明之一態樣小於 1 Pa，另一態樣小於 0.5 Pa，且再另一態樣小於 0.25 Pa。

【0105】在本發明之一例示性態樣中，降伏應力流體包含至少一種藉由前述方法所製備的交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物、至少一種陰離子性界面活性劑、選用的非離子性界面活性劑、及水。

【0106】在另一例示性態樣中，降伏應力流體包含至少一種藉由前述方法所製備的交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物、至少一種陰離子性界面活性劑、至少一種兩性界面活性劑、選用的非離子性界面活性劑、及水。

【0107】在又一例示性態樣中，降伏應力流體包含至少一種藉由前述方法所製備的交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物、至少一種陰離子性乙氧化界面活性劑、選用的非離子性界面活性劑、及水。在一態樣中，陰離子性界面活性劑之平均乙氧化程度可為約 1 至 3 之範圍。在另一態樣中，平均乙氧化程度為約 2。

【0108】在又另一例示性態樣中，降伏應力流體包含至少一種藉由前述方法所製備的交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物、至少一種陰離子性乙氧化界面活性劑、至少一種兩性界面活性劑、選用的非離子性界面活性劑、及水。在一態樣中，陰離子性界面活性劑之平均乙氧化程度可為約 1 至 3 之範圍。在另一態樣中，平均乙氧化程度為約 2。

【0109】在又再另一例示性態樣中，降伏應力流體包含至少一種藉由前述方法所製備的交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物、至少一種陰離子性非乙氧化界面活性劑、至少一種陰離子性乙氧化界面活性劑、選用的非離子性界面活性劑、及水。在一態樣中，陰離子性界面活性劑之平均乙氧化程度可為約 1 至 3 之範圍。在另一態樣中，平均乙氧化程度為約 2。

【0110】在另一例示性態樣中，降伏應力流體包含至少一種藉由前述方法所製備的交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物、至少一種陰離子性非乙氧化界面活性劑、至少一種陰離子性乙氧化界面活性劑、至少一種兩性界面活性劑、選用的非離子性界面活性劑、及水。在一態樣中，陰離子性界面活性劑之平均乙氧化程度可為約 1 至 3 之範圍。在另一態樣中，平均乙氧化程度為約 2。

【0111】在一態樣中，按全部組成物的重量計，用以調配本發明之降伏應力流體的富乙酸乙烯酯聚合物之量為聚合物固體(100%活性聚合物)的約 0.5 至約 5 重量百分比之範圍。在另一態樣中，用於配方之富乙酸乙烯酯聚合物之量為約 0.75 重量百分比至約 3.5 重量百分比之範圍。在又一態樣中，用於降伏應力流體之富乙酸乙烯酯聚合物之量為約 1 至約 3 重量百分比之範圍。在又另一態樣中，用於降伏應力流體之富乙酸乙烯酯聚合物之量為約 1.5 重量百分比至約 2.75 重量百分比之範圍。在又再另一態樣中，用於降伏應力流體之富乙酸乙烯酯聚合物之量為約 2 至約 2.5 重量百分比之範圍。用以調配

本發明之降伏應力流體的交聯、非離子性富乙酸乙烯酯聚合物為乳化聚合物。

【0112】用以調配本發明之降伏應力流體之界面活性劑可選自陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、兩性界面活性劑、非離子性界面活性劑、及此等之混合物。

【0113】陰離子性界面活性劑之非限定實例揭示於 *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers*，北美版，1998，Allured Publishing Corporation 出版；及 *McCutcheon's, Functional Materials*，北美版(1992)；兩者均完整納入此處作為參考。陰離子性界面活性劑可為任何水性界面活性劑組成物技術領域中已知或先前使用的陰離子性界面活性劑。合適的陰離子性界面活性劑包括但不限於烷基硫酸鹽、烷基醚硫酸鹽、烷基磺酸鹽、烷芳基磺酸鹽、 α -烯烴磺酸鹽、烷基醯胺磺酸鹽、烷芳基聚醚硫酸鹽、烷基醯胺基醚硫酸鹽、烷基單甘油醚硫酸鹽、烷基單甘油酯硫酸鹽、烷基單甘油酯磺酸鹽、烷基琥珀酸鹽、烷基磺基琥珀酸鹽、烷基磺基琥珀醯胺酸鹽(alkyl sulfosuccinamate)、烷基醚磺基琥珀酸鹽、烷基醯胺基磺基琥珀酸鹽、烷基磺基乙酸鹽、烷基磷酸鹽、烷基醚磷酸鹽、烷基醚羧酸鹽、烷基醯胺基醚羧酸鹽、N-烷基胺基酸、N-醯基胺基酸、烷基肽、N-醯基牛磺酸鹽、烷基羥乙磺酸鹽(alkyl isethionate)、其中醯基衍生自脂肪酸之羧酸鹽、及此等之鹼金屬、鹼土金屬、銨、胺、與三乙醇胺鹽。

【0114】在一態樣中，以上鹽之陽離子部分選自鈉、鉀、鎂、銨、單-、二-、與三乙醇胺鹽、及單-、二-、與三異丙胺鹽。以上界面活性劑之烷基與醯基含有在一態樣為約 6 至約 24 個碳原子，另一態樣為 8 至 22 個碳原子，且再另一態樣為約 12 至 18 個碳原子，且可為飽和或不飽和。界面活性劑中的芳基選自苯基或苄基。上述的含醚界面活性劑可含有在一態樣為每個界面活性劑分子 1 至 10 個環氧乙烷及/或環氧丙烷單元，且另一態樣為每個界面活性劑分子 1 至 3 個環氧乙烷單元。

【0115】合適的陰離子性界面活性劑之實例包括但不限於月桂醇聚醚硫酸鹽、十三醇聚醚硫酸鹽、肉豆蔻醇聚醚硫酸鹽、 C_{12} - C_{13} 鏈烷醇聚醚硫酸鹽 (pareth sulfate)、 C_{12} - C_{14} 鏈烷醇聚醚硫酸鹽、與 C_{12} - C_{15} 鏈烷醇聚醚硫酸鹽之鈉、鉀、鋰、鎂、與銨鹽，此等經 1、2、3、4 或 5 莫耳之環氧乙烷乙氧化；月桂基硫酸鹽、椰油基硫酸鹽、十三基硫酸鹽、肉豆蔻基硫酸鹽、鯨蠟基硫酸鹽、鯨蠟硬脂基硫酸鹽、硬脂基硫酸鹽、油基硫酸鹽、與牛油硫酸鹽 (tallow sulfate) 之鈉、鉀、鋰、鎂、銨、與三乙醇胺鹽；月桂基磺基琥珀酸二鈉、月桂醇聚醚磺基琥珀酸二鈉、椰油醯基羥乙磺酸鈉、 C_{12} - C_{14} 烯烴磺酸鈉、月桂醇聚醚-6 羧酸鈉、甲基椰油醯基牛磺酸鈉、椰油醯基甘胺酸鈉、肉豆蔻肌胺酸鈉、十二基苯磺酸鈉、椰油醯基肌胺酸鈉、椰油醯基谷胺酸鈉、肉豆蔻醯基谷胺酸鉀、三乙醇胺單月桂磷酸鹽；及脂肪酸皂，包括含有約 8 至約 22 個碳原子之飽和與不飽和脂肪酸類的鈉、鉀、銨、與三乙醇胺鹽。

【0116】陽離子性界面活性劑可為任何界面活性劑水性組成物技術領域中已知或先前使用的陽離子性界面活性劑。可用的陽離子性界面活性劑可為例如上述的 *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers*，北美版，1998 及 *Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology*，第 4 版，第 23 卷，第 478-541 頁所述的一種以上，其內容均納入此處作為參考。合適類別的陽離子性界面活性劑包括但不限於烷基胺類、烷基咪唑啉類、乙氧化胺類、四級化合物、及四級化酯類。另外，烷基胺氧化物可在低 pH 作為陽離子性界面活性劑而作用。

【0117】烷基胺界面活性劑可為經取代或未取代之一級、二級、與三級脂肪 C_{12} - C_{22} 烷基胺之鹽、及有時稱為「醯胺基胺類」的物質。烷基胺及其鹽之非限定實例包括二甲基椰油胺、二甲基棕櫚胺、二辛胺、二甲基硬脂胺、二甲基大豆胺(dimethyl soyamine)、大豆胺、肉豆蔻胺、十三胺、乙基硬脂胺、N-牛油丙二胺、乙氧化硬脂胺、二羥基乙基硬脂胺、花生基山箭基胺、二甲基月桂胺、硬脂胺鹽酸鹽、氯化大豆胺、硬脂胺甲酸鹽、二氯化 N-牛油丙二胺、與氨基封端二甲基聚矽氧烷(amodimethicone)。

【0118】醯胺基胺類及其鹽之非限定實例包括硬脂醯胺基丙基二甲基胺、硬脂醯胺基丙基二甲基胺檸檬酸鹽、棕櫚醯胺基丙基二乙基胺、與椰油醯胺基丙基二甲基胺乳酸鹽。

【0119】烷基咪唑啉界面活性劑之非限定實例包括烷基羥乙基咪唑啉，如硬脂基羥乙基咪唑啉、椰油基羥乙基咪唑啉、乙基羥甲基油基咪唑啉等。

【0120】乙氧化胺類之非現制實例包括 PEG-椰油基多胺、PEG-15 牛油胺、季銨鹽-52 等。

【0121】可作為陽離子性界面活性劑之四級銨化合物中，一些對應通式： $(R^{20}R^{21}R^{22}R^{23}N^+)E^-$ ，其中 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、與 R^{23} 獨立選自具有 1 至約 22 個碳原子之脂肪族基、或芳香族、烷氧基、聚氧伸烷基、烷基醯胺基、羥烷基、芳基、或烷鏈中具有 1 至約 22 個碳原子之烷芳基；且 E^- 為鹽形成陰離子，如選自鹵素(例如氯、溴)、乙酸鹽、檸檬酸鹽、乳酸鹽、羥乙酸鹽、磷酸鹽、硝酸鹽、硫酸鹽、與烷鹽硫酸鹽者。脂肪族基除了碳及氫原子亦可含有醚鍵結、酯鍵結、及如胺基之其他基。長鏈脂肪族基，例如約 12 個碳或更多者，可為飽和或不飽和。在一態樣中，芳基選自苯基與苄基。

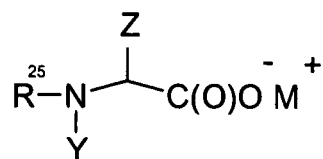
【0122】例示性四級銨界面活性劑包括但不限於鯨蠟基三甲基氯化銨、鯨蠟基氯化吡啶鎘、二鯨蠟基二甲基氯化銨、二-十六基二甲基氯化銨、硬脂基二甲基苄基氯化銨、二-十八基二甲基氯化銨、二-二十基二甲基氯化銨、二-二十二基二甲基氯化銨、二-十六基二甲基氯化銨、二-十六基二甲基乙酸銨、山萮基三甲基氯化銨、羥基氯苯銨(benzalkonium chloride)、陽性皂(benzethonium chloride)、二(椰子烷基(coconutalkyl))二甲基氯化銨、二牛油二甲基氯化銨、二(氫化牛油)二甲基氯化銨、二(氫

化牛油)二甲基乙酸銨、二牛油二甲基甲基硫酸銨、二牛油二丙基磷酸銨、與二牛油二甲基硝酸銨。

【0123】在低 pH，胺氧化物可質子化且類似 N-烷基胺類而作用。實例包括但不限於氧化二甲基十二胺、氧化油基二(2-羥乙基)胺、氧化二甲基十四胺、氧化二(2-羥乙基)十四胺、氧化二甲基十六胺、氧化山箭胺、氧化椰油胺、氧化癸基十四胺、氧化二羥乙基 C₁₂-C₁₅ 烷氧基丙胺、氧化二羥乙基椰油胺、氧化二羥乙基月桂胺、氧化二羥乙基硬脂胺、氧化二羥乙基牛油胺、氫化棕櫚仁胺氧化物(hydrogenated palm kernel amine oxide)、氫化牛油胺氧化物、氧化羥乙基羥丙基 C₁₂-C₁₅ 烷氧基丙胺、氧化月桂胺、氧化肉豆蔻胺、氧化鯨蠟胺、氧化油醯胺基丙胺、氧化油胺、氧化棕櫚胺、氧化 PEG-3 月桂胺、氧化二甲基月桂胺、參磷醯基甲胺氧化鉀(potassium trisphosphonomethylamine oxide)、氧化大豆醯胺基丙胺、氧化椰油醯胺基丙胺、氧化硬脂胺、氧化牛油胺、及此等之混合物。

【0124】在此使用的用語「兩性界面活性劑」亦意圖包含兩性離子性界面活性劑，其為所屬技術領域之調配者已知的兩性界面活性劑之子集。兩性界面活性劑之非限定實例揭示於以上的 *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers*，北美版，及以上的 *McCutcheon's, Functional Materials*，北美版；兩者均完整納入此處作為參考。合適的實例包括但不限於胺基酸類(例如 N-烷基胺基酸與 N-醯基胺基酸)、甜菜鹼類、磺基甜菜鹼(sultaine)類、及烷基兩性羧酸鹽(alkyl amphocarboxylate)類。

【0125】適合本發明實作的基於胺基酸之界面活性劑包括由下式所表示的界面活性劑：

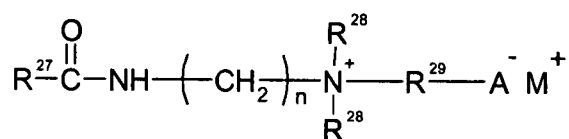
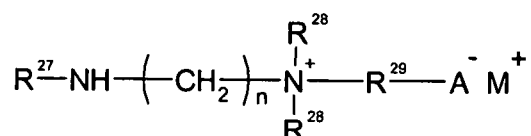
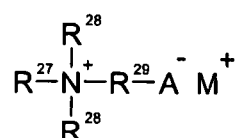


其中 R^{25} 表示具有 10 至 22 個碳原子之飽和或不飽和烴基、或含有具 9 至 22 個碳原子之飽和或不飽和烴基的醯基，Y 為氫或甲基，Z 選自氫、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^{-}\text{M}^{+}$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{O}^{-}\text{M}^{+}$ 。M 為鹽形成之陽離子。在一態樣中， R^{25} 表示選自直鏈或分支 C_{10} 至 C_{22} 烷基、直鏈或分支 C_{10} 至 C_{22} 烯基、由 $\text{R}^{26}\text{C}(\text{O})-$ 所表示的醯基，其中 R^{26} 選自直鏈或分支 C_9 至 C_{22} 烷基、直鏈或分支 C_9 至 C_{22} 烯基。在一態樣中， M^{+} 為選自鈉、鉀、與銨陽離子的陽離子、及單、二、與三乙醇胺(TEA)之銨鹽。

【0126】該胺基酸界面活性劑可衍生自 α -胺基酸類(例如丙胺酸、精胺酸、天冬胺酸、麩胺酸、甘胺酸、異白胺酸、白胺酸、離胺酸、苯基丙胺酸、絲胺酸、酪胺酸、與纈胺酸)之烷化及醯化。代表性 N-醯基胺基酸界面活性劑包括但不限於 N-醯化麩胺酸之單與二羧酸鹽類(例如鈉、鉀、銨、與 TEA)，例如椰油醯基麩胺酸鈉、月桂醯基麩胺酸鈉、肉豆蔻醯基麩胺酸鈉、棕櫚醯基麩胺酸鈉、硬脂醯基麩胺酸鈉、椰油醯基麩胺酸二鈉、硬脂醯基麩胺酸二鈉、椰油醯基麩胺酸鉀、月桂醯基麩胺

酸鉀、與肉豆蔻醯基麩胺酸鉀；N-醯化丙胺酸之羧酸鹽類(例如鈉、鉀、鉍、與 TEA)，例如椰油醯基丙胺酸鈉、與月桂醯基丙胺酸 TEA；N-醯化甘胺酸之羧酸鹽類(例如鈉、鉀、鉍、與 TEA)，例如椰油醯基甘胺酸鈉、與椰油醯基甘胺酸鉀；N-醯化肌胺酸之羧酸鹽類(例如鈉、鉀、鉍、與 TEA)，例如月桂醯基肌胺酸鈉、椰油醯基肌胺酸鈉、肉豆蔻醯基肌胺酸鈉、油醯基肌胺酸鈉、與月桂醯基肌胺酸鉍；及以上界面活性劑的混合物。

【0127】可用於本發明之甜菜鹼與磺基甜菜鹼選自烷基甜菜鹼、烷基胺基甜菜鹼、與烷基醯胺基甜菜鹼，及由下式所表示的對應的磺基甜菜鹼：

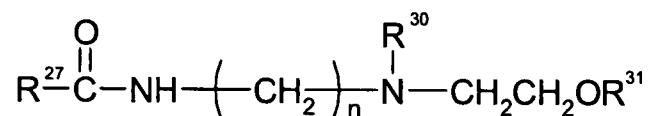


其中 R^{27} 為 C_7 - C_{22} 烷基或烯基，各 R^{28} 分別為 C_1 - C_4 烷基， R^{29} 為 C_1 - C_5 伸烷基或經羥基取代 C_1 - C_5 伸烷基， n 為 2 至 6 之整數，A 為羧酸鹽基或磺酸鹽基，且 M 為形成鹽之陽離子。在一態樣中， R^{27} 為 C_{11} - C_{18} 烷基、或 C_{11} - C_{18} 烯基。在一態樣中， R^{28} 為甲基。在一態樣中，

R^{29} 為亞甲基、伸乙基、或羥基伸丙基。在一態樣中， n 為 3。在又另一態樣中， M 選自鈉、鉀、鎂、銨陽離子、及單-、二-、與三乙醇胺之銨鹽。亦可利用以上的甜菜鹼與磺基甜菜鹼的混合物。

【0128】合適的甜菜鹼之實例包括但不限於月桂基甜菜鹼、肉豆蔻基甜菜鹼、椰油基甜菜鹼、油基甜菜鹼、椰油基十六基二甲基甜菜鹼、月桂基醯胺基丙基甜菜鹼、椰油醯胺基丙基甜菜鹼 (CAPB)、與椰油醯胺基丙基羥基磺基甜菜鹼、及此等之混合物。

【0129】如烷基兩性乙酸鹽與烷基兩性丙酸鹽 (單與二取代羧酸鹽) 之烷基兩性羧酸鹽可由下式表示：



其中 R^{27} 為 C_7 - C_{22} 烷基或烯基， R^{30} 為 $-CH_2C(O)O^-M^+$ 、 $-CH_2CH_2C(O)O^-M^+$ 、或 $-CH_2CH(OH)CH_2SO_3^-M^+$ ， R^{31} 為氫或 $-CH_2C(O)O^-M^+$ ，且 M 為選自鈉、鉀、鎂、銨、及單-、二-、與三乙醇胺之銨鹽。

【0130】例示性烷基兩性羧酸酯類包括但不限於椰油基兩性乙酸鈉、月桂醯基兩性乙酸鈉、辛醯基兩性乙酸鈉、椰油基兩性二乙酸二鈉、月桂醯基兩性二乙酸二鈉、辛基兩性二乙酸二鈉、辛醯基兩性二乙酸二鈉、椰油基兩性二丙酸二鈉、月桂醯基兩性二丙酸二鈉、辛基兩性二丙酸二鈉、與辛醯基兩性二丙酸二鈉。

【0131】非離子性界面活性劑之非限定實例揭示於以上的 *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers*，北美版，1998；及以上的 *McCutcheon's, Functional Materials*，北美版；兩者均完整納入此處作為參考。非離子性界面活性劑之額外實例揭述於 Barrat 等人之美國專利第 4,285,841 號、及 Leikhim 等人之美國專利第 4,284,532 號，兩者均完整納入此處作為參考。非離子性界面活性劑一般具有疏水性部分，如長鏈烷基或烷化芳基，及含有各種程度的乙氧化及/或丙氧化(例如 1 至約 50)乙氧基及/或丙氧基部分之親水性部分。一些可使用類別的非離子性界面活性劑之實例包括但不限於乙氧化烷基酚類、乙氧化與丙氧化脂肪醇類、甲基葡萄糖之聚乙二醇醚類、山梨糖醇之聚乙二醇醚類、環氧乙烷-環氧丙烷嵌段共聚物、脂肪酸類之乙氧化酯類、環氧乙烷與長鏈胺類或醯胺類的縮合產物、環氧乙烷與醇類的縮合產物、及此等之混合物。

【0132】合適的非離子性界面活性劑包括但不限於烷基多醣類、醇乙氧化物、嵌段共聚物、蓖麻油乙氧化物、鯨蠟/油醇乙氧化物、鯨蠟硬脂醇乙氧化物、癸醇乙氧化物、二壬基酚乙氧化物、十二基酚乙氧化物、封端乙氧化物、醚胺衍生物、乙氧化烷醇醯胺類、乙二醇酯類、脂肪酸烷醇醯胺類、脂肪醇烷氧化物、月桂醇乙氧化物、單分支醇乙氧化物、壬酚乙氧化物、辛酚乙氧化物、油胺乙氧化物、無規共聚物烷氧化物、山梨醇酐乙氧化物、硬脂酸乙氧化物、硬脂基胺乙氧化物、牛油脂肪酸乙氧

化物、牛油胺乙氧化物、十三醇乙氧化物、炔屬二醇(acetylenic diol)類、聚氧伸乙基山梨糖醇類、及此等之混合物。合適的非離子性界面活性劑之各種特定實例包括但不限於甲基葡萄糖醇聚醚(methyl gluceth)-10、PEG-20 甲基葡萄糖二硬脂酸酯、PEG-20 甲基葡萄糖倍半硬脂酸酯、鯨蠟醇聚醚(ceteth)-8、鯨蠟醇聚醚-12、十二烷基苯酚聚醚(dodoxynol)-12、月桂醇聚醚-15、PEG-20 蓖麻油、聚山梨醇酯 20、硬脂醇聚醚(steareth)-20、聚氧伸乙基-10 鯨蠟基醚、聚氧伸乙基-10 硬脂基醚、聚氧伸乙基-20 鯨蠟基醚、聚氧伸乙基-10 油基醚、聚氧伸乙基-20 油基醚、乙氧化壬基酚、乙氧化辛基酚、乙氧化十二基酚、乙氧化脂肪(C_6-C_{22})醇(包括 3 至 20 個環氧乙烷部分)、聚氧伸乙基-20 異十六基醚、聚氧伸乙基-23 月桂酸甘油酯、聚氧伸乙基-20 硬脂酸甘油酯、PPG-10 甲基葡萄糖醚、PPG-20 甲基葡萄糖醚、聚氧伸乙基-20 山梨醇酐單酯類、聚氧伸乙基-80 蓖麻油、聚氧伸乙基-15 十三基醚、聚氧伸乙基-6 十三基醚、月桂醇聚醚-2、月桂醇聚醚-3、月桂醇聚醚-4、PEG-3 蓖麻油、PEG 600 二油酸酯、PEG 400 二油酸酯、泊洛沙姆(poloxamer)(如泊洛沙姆 188)、聚山梨醇酯 21、聚山梨醇酯 40、聚山梨醇酯 60、聚山梨醇酯 61、聚山梨醇酯 65、聚山梨醇酯 80、聚山梨醇酯 81、聚山梨醇酯 85、山梨醇酐辛酸酯、山梨醇酐椰油酸酯、山梨醇酐二異硬脂酸酯、山梨醇酐二油酸酯、山梨醇酐二硬脂酸酯、山梨醇酐脂肪酸酯、山梨醇酐異硬脂酸酯、山梨醇酐月桂酸酯、山梨醇酐油酸酯、

山梨醇酐棕櫚酸酯、山梨醇酐倍半異硬脂酸酯、山梨醇酐倍半油酸酯、山梨醇酐倍半硬脂酸酯、山梨醇酐硬脂酸酯、山梨醇酐三異硬脂酸酯、山梨醇酐三油酸酯、山梨醇酐三硬脂酸酯、山梨醇酐十一烯酸酯、或此等之混合物。

【0133】亦可使用烷基糖苷非離子性界面活性劑，且通常藉由在酸介質中將單糖或可水解成單糖之化合物與醇(如脂肪醇)反應而製備。例如美國專利第 5,527,892 與 5,770,543 號揭述烷基糖苷及/或其製備方法。合適之實例為市售之商標名 GlucoTM 220、225、425、600、與 625、PLANTACARE[®]、及 PLANTAPON[®]，其均得自 Cognis Corporation of Ambler, Pennsylvania。

【0134】在另一態樣中，非離子性界面活性劑包括但不限於烷氧化甲基糖苷，例如甲基葡萄糖醇聚醚-10、甲基葡萄糖醇聚醚-20、PPG-10 甲基葡萄糖醚、與 PPG-20 甲基葡萄糖醚，其分別得自 Lubrizol Advanced Materials, Inc.之商標名 Glucam[®] E10、Glucam[®] E20、Glucam[®] P10、與 Glucam[®] P20；且疏水性改質烷氧化甲基糖苷亦合適，如 PEG 120 甲基葡萄糖二油酸酯、PEG-120 甲基葡萄糖三油酸酯、與 PEG-20 甲基葡萄糖倍半硬脂酸酯，其分別得自 Lubrizol Advanced Materials, Inc.之商標名 Glucamate[®] DOE-120、GlucamateTM LT、與 GlucamateTM SSE-20。其他的例示性疏水性改質烷氧化甲基糖苷揭示於美國專利第 6,573,375 與 6,727,357 號，其揭示均完整納入此處作為參考。

【0135】其他可用的非離子性界面活性劑包括水溶性聚矽氧類，如 PEG-10 二甲基聚矽氧烷(dimethicone)、PEG-12 二甲基聚矽氧烷、PEG-14 二甲基聚矽氧烷、PEG-17 二甲基聚矽氧烷、PPG-12 二甲基聚矽氧烷、PPG-17 二甲基聚矽氧烷，及其衍生/官能化形式，如 Bis-PEG/PPG-20/20 二甲基聚矽氧烷、Bis-PEG/PPG-16/16、PEG/PPG-16/16 二甲基聚矽氧烷、PEG/PPG-14/4 二甲基聚矽氧烷、PEG/PPG-20/20 二甲基聚矽氧烷、PEG/PPG-20/23 二甲基聚矽氧烷、與全氟壬基乙基羧基癸基 PEG-10 二甲基聚矽氧烷。

【0136】按全部降伏應力流體組成物的重量計，至少一種用以調配本發明之降伏應力流體的界面活性劑之量(活性重量基準)為約 1 至約 30 重量百分比之範圍。在另一態樣中，至少一種用於該配方的界面活性劑之量為約 3 至約 25 重量百分比之範圍。在又一態樣中，至少一種用於該降伏應力流體的界面活性劑之量為約 5 至約 22 重量百分比之範圍。在又另一態樣中，至少一種使用的界面活性劑之量為約 6 至約 20 重量百分比之範圍。在又再另一態樣中，按降伏應力流體總重量計，該至少一種界面活性劑之量為約 10、12、14、16、與 18 重量百分比。

【0137】在本發明之一具體實施例中，陰離子性界面活性劑(非乙氧化及/或乙氧化)對兩性界面活性劑的重量比例(按活性材料計)在一態樣可為約 10:1 至約 2:1 之範圍，且另一態樣可為 9:1、8:1、7:1、6:1、5:1、4.5:1、4:1、或 3:1。當使用乙氧化陰離子性界面活性劑結合非

乙氧化陰離子性界面活性劑及兩性界面活性劑時，乙氧化陰離子性界面活性劑對非乙氧化陰離子性界面活性劑對兩性界面活性劑的重量比例(按活性材料計)在一態樣可為約 3.5:3.5:1，至另一態樣可為約 1:1:1 之範圍。

【0138】在一具體實施例中，該流體之降伏應力值在一態樣為至少約 0.1 Pa，一態樣為約 0.5 Pa，另一態樣為至少約 1 Pa，且再另一態樣為至少約 1.5 Pa。在另一具體實施例中，該流體之降伏應力值在一態樣為約 0.1 至約 20 Pa，另一態樣為約 0.5 至約 10 Pa，再另一態樣為約 1 至約 3 Pa，且又再另一態樣為約 1.5 至約 3.5 Pa 之範圍。

【0139】本發明之降伏應力流體視情況可含有電解質。合適的電解質為已知化合物且包括多價陰離子之鹽類，如焦磷酸鉀、三聚磷酸鉀、與檸檬酸鈉或鉀；多價陽離子之鹽類，包括鹼土金屬鹽類，如氯化鈣與溴化鈣、及鹵化鋅、氯化鋇、與硝酸鈣；單價陽離子與單價陰離子之鹽類，包括鹵化鹼金屬鹽或銨，如氯化鉀、氯化鈉、碘化鉀、溴化鈉、與溴化銨，硝酸鹼金屬鹽或銨；及此等之摻合物。該電解質之使用量通常依被併入的富乙酸乙烯酯聚合物之量而定，但是按全部組成物的重量計，可以在一態樣為約 0.1 至約 4 重量百分比，且另一態樣為約 0.2 至約 2 重量百分比之濃度使用。

【0140】該降伏應力流體在剪切率約 0.1 至約 1 倒數秒之間的剪切稀化指數小於 0.5 而必須易於澆注，且光學穿透率為至少 10%。本發明之降伏應力流體可結合流

變改質劑(增稠劑)使用而強化經增稠液體之降伏值。在一態樣中，本發明之降伏應力流體可結合非離子性流變改質劑，當單獨利用時該流變改質劑不具有充分得降伏應力值。任何流變改質劑，只要可溶於水、穩定、且不含離子性或可離子化基，均為適合。適合的流變改質劑包括但不限於天然膠(例如半乳甘露聚糖膠，其選自胡蘆巴、桂皮、刺槐豆、塔拉(tara)、與膠豆)、改質纖維素(例如乙基己基乙基纖維素(EHEC)、羥丁基甲基纖維素(HBMC)、羥乙基甲基纖維素(HEMC)、羥丙基甲基纖維素(HPMC)、甲基纖維素(MC)、羥乙基纖維素(HEC)、羥丙基纖維素(HPC)、與鯨蠟基羥乙基纖維素)、及此等之混合物；甲基纖維素、聚乙二醇(例如 PEG 4000、PEG 6000、PEG 8000、PEG 10000、PEG 20000)、聚乙烯醇、聚丙稀鹽胺類(同元聚合物與共聚物)、及疏水性改質乙氧化胺基甲酸酯類(HEUR)。按組成物總重量計，流變改質劑可以在一態樣為約 0.5 至約 25 重量百分比，另一態樣為約 1 至約 15 重量百分比，且再另一態樣為約 2 至約 10 重量百分比之範圍的量使用。

【0141】本發明之降伏應力流體可被用於任何需要降伏應力性質之應用。該降伏應力流體可單獨或結合其他流體而使用，以強化其降伏應力值。

【0142】在一具體實施例中，本發明之降伏應力流體可用以懸浮水性組成物中的粒狀材料與不溶性液滴。此種流體可用於原油與天然氣、個人保養、及家庭保養產業。

【0143】在原油與天然氣工業中，本發明之降伏應力流體可用以強化鑽井及液裂流體之降伏應力值，且可用以懸浮井孔切割與壓裂支撐劑，例如砂、燒結鋁礬土、玻璃珠、陶瓷材料、聚苯乙烯顆粒等。

【0144】在個人保養產業中，本發明之降伏應力流體可用以改良清潔性組成物、護髮與護膚組成物、及化妝品之降伏應力性質，且可用於懸浮不溶性聚矽氧、不透明劑與珠光劑(例如雲母、塗覆雲母)、顏料、去角質劑(exfoliant)、抗頭皮屑劑、黏土、可膨脹黏土、合成鋰皂石、氣泡、微脂粒、微海綿、化妝顆粒、化妝微膠囊、與片。本發明之降伏應力流體在 23℃ 可使這些材料在懸浮液中安定，在一態樣為持續至少 1 個月，另一態樣為至少 6 個月，且再另一態樣為至少 1 年。

【0145】經過長時間，如在 45℃ 歷時至少 1 個月，該安定的組成物仍維持滑順、可接受的流變性，且具有良好的剪切稀化性質，但黏度不顯著增加或降低，無相分離，例如沉降或浮出(上升至表面)，或者損失澄清度。

【0146】例示性顆粒成分包括但不限於洋菜顆粒、褐藻酸酯顆粒、荷荷巴顆粒、明膠顆粒、Styrofoam™ 顆粒、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯顆粒、Unispheres™ 與 Unipearl™ 化妝顆粒(Induchem USA, Inc., New York, NY)、Lipocapsule™、Liposphere™、與 Lipopearl™ 微膠囊(Lipo Technologies Inc., Vandalia, OH)、及 Confetti II™ 經皮吸收薄片(dermal delivery flakes, United-Guardian, Inc., Hauppauge, NY)。顆粒可

作為美觀材料，或者可用以封包有益試劑而保護其免於環境的劣化影響，或者為了最終產物之最適輸送、釋放、及性能。

【0147】在一態樣中，化妝顆粒之尺寸為約 0.5 至約 1.5 毫米之範圍。在另一態樣中，顆粒與水的比重差在一態樣為約 ± 0.01 至 0.5 克/毫升之間，且另一態樣為約 ± 0.2 至 0.3 克/毫升之間。

【0148】在一態樣中，微膠囊之尺寸為約 0.5 至約 300 微米之範圍。在另一態樣中，微膠囊與水之間的比重差為約 ± 0.01 至 0.5。微膠囊顆粒之非限定實例揭示於美國專利第 7,786,027 號，其揭示納入此處作為參考。

【0149】在本發明之一態樣中，按組成物總重量計，粒狀成分及/或不溶性液滴之量可為約 0.1 至約 10 重量百分比之範圍。

【0150】雖然在本發明之經選擇具體實施例及態樣中將可含於本發明之降伏應力流體的各組分及成分以重疊的重量範圍表示，但顯然該組成物中的各成分之指定量係由其揭示的範圍選擇而調整各成分之量，使組成物中的全部組分之总和為總共 100 重量百分比。使用量隨所欲產品之目的及特性而改變，且可易於由所屬技術領域中具有通常知識者決定。

【0151】藉由以下實施例說明本發明，其僅為了說明目的且不視為限制本發明之範圍、或其可實行的方式。除非另有特定指明，否則份數及百分比均按重量計。

[測試方法]

《降伏應力》

【0152】藉由以可控應力流變計 (controlled stress rheometer ; TA Instruments, New Castle, DE 之 AR1000N 流變計) , 在 25℃ 使用錐板幾何 (40 毫米錐 , 錐角 2 度且間隙 56 微米) 進行振盪式及穩定式剪切測量 (oscillatory and steady shear measurements) , 而測定這些聚合物之降伏應力。振盪式測量係在 1 Hz 至 0.001 Hz 之範圍的固定頻率實行。其獲得彈性及黏性模數 (分別為 G' 及 G'') 作為增加應力幅度之函數。在膨脹聚合物粒子產生密集網絡的情形 , 在低應力幅度下 G' 大於 G'' , 但是在高幅度下 G' 因為網絡破裂而減小且與 G'' 交叉。將對應 G' 與 G'' 交叉點之應力記為降伏應力。

《黏度 (布氏法) 》

【0153】布氏旋轉式轉子法 (Brookfield rotating spindle method) (不論是否提及 , 在此報告的所有黏度測試均藉布氏法進行) : 黏度測量係在約 20 至 25℃ 之環境室溫 , 使用布氏旋轉式轉子黏度計 RVT 型 (Brookfield Engineering Laboratories, Inc.) 以每分鐘約 20 轉 (rpm) 、單位 $mPa \cdot s$ 計算 (以下稱為黏度) 。轉子尺寸係依照製造商之標準操作建議而選擇。通常轉子尺寸係如下選擇 :

轉子尺寸號碼	黏度範圍($mPa \cdot s$)
1	1 - 50
2	500 - 1,000
3	1,000 - 5,000
4	5,000 - 10,000
5	10,000 - 20,000
6	20,000 - 50,000
7	>50,000

【0154】轉子尺寸建議係僅爲了說明之目的。所屬技術領域中具有通常知識者會選擇適合欲測量的系統之轉子尺寸。

《混濁度》

【0155】組成物的混濁度(澄清度)係在 20 至 25℃ 之環境室溫條件使用光學式混濁度計 (nephelometric turbidity meter; Mircro 100 Turbidimeter, HF Scientific, Inc.)，以標準混濁度單位 (Nephelometric Turbidity Unit, NTU) 測定。利用蒸餾水 (NTU=0) 作爲標準品。將 6 打蘭 (dram) 螺旋蓋小瓶 (70 毫米×25 毫米) 以測試樣品填充至幾乎頂部，且以 100 rpm 離心直到移除所有的氣泡。在離心時，將各樣品小瓶在置於混濁度計之前以紙巾擦拭而移除任何污跡。將樣品置於混濁度計且取得讀數。一旦讀數穩定則記錄爲 NTU 值。將小瓶轉四分之一圈並取得及記錄另一讀數。將此操作重複直到取得 4 個讀數。將 4 個讀數中的最低值報告爲混濁度值。將一態樣爲 ≤ 100 NTU，另一態樣爲 ≤ 75 NTU，又一態樣爲 ≤ 50 NTU，再另一態樣爲 ≤ 30 NTU，又再另一態樣爲 ≤ 15 NTU，且一額外態樣爲 10 NTU 之混濁度值視爲透明。

《懸浮液安定性》

【0156】由產品功效及吸引力的觀點，聚合物系統懸浮活性及/或美觀悅人的不溶性油狀、氣態、及粒狀材料的能力爲重要的。藉由含界面活性劑之聚合物組成物懸浮(無沉降或上浮)尺寸爲 1.2 毫米且比重爲大約 1.4 之顆粒(得自 Induchem AG, Switzerland 之 Unisphere™ REL

552)，經過所選擇的時間之能力而評估懸浮液安定性。將 6 打蘭小瓶(大約高 70 毫米×直徑 25 毫米)以各配方填充至 50 毫米處。將顆粒稱重至各樣品(按全部配方的重量計為 0.6 重量百分比)且以木製刮勺溫和攪拌，直到將顆粒均勻分散遍布於各樣品。在環境室溫將小瓶置於實驗室工作台上而老化 4 週或 16 週的時間。每日監測各樣品之顆粒懸浮性質。經過 4 週或 16 週的測試時間後以目視觀察懸浮結果。以通過/失敗來目視評估組成物。如果顆粒在測試配方中維持懸浮(不上升或沉降)，則該組成物為通過。如果顆粒沉降至含測試配方之小瓶的底部或上升至頂部(上浮)，則該組成物為失敗。

【0157】在實施例中使用以下的簡寫及商標名。

簡 寫

Abex™ 2545 非離子性界面活性劑	含有專有的疏水性部分之乙氧化醇，具有 17.5-19.0 之 HLB 範圍，Rhodia Group
APE	烯丙基季戊四醇(交聯劑)
BA	丙烯酸正丁酯
Bruggolite™ FF-6 還原劑	2-羥基-2-亞磺酸基乙酸酯之二鈉鹽、2-羥基-2-磺酸基乙酸酯之二鈉鹽、與亞硫酸鈉的混合物(由 Brüggemann Chemical US 市售)
Chembetaine™ BW 兩性界面活性劑	烷基甜菜鹼(AB)-月桂基甜菜鹼與肉豆蔻基甜菜鹼的摻合物(43%活性)，Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Chembetaine™ CAD 兩性界面活性劑	椰油醯胺基丙基甜菜鹼(CAPB)(35%活性)，Lubrizol Advanced Materials, Inc.
DVB	二乙烯基苯(交聯劑)
EA	丙烯酸乙酯
NVP	N-乙烯基吡咯啉酮
MBAM	N,N'-亞甲雙丙烯醯胺(交聯劑)
Sulfochem™ ALS 陰離子性界面活性劑	月桂基硫酸銨(ALS)(30%活性)，Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Sulfochem™ EA-1	月桂醇聚醚硫酸鈉-1 莫耳之乙氧化(陰離子性乙氧化界面活性劑)(26%活性)，Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Sulfochem™ EA-2	月桂醇聚醚硫酸鈉-2 莫耳之乙氧化(陰離子性界面活性劑)(26%活性)，Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Sulfochem™ AOS-K 界面活性劑	C14-C16 烯烴磺酸鈉(38-40%活性)，Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Sulfochem™ SLS	月桂基硫酸鈉(SLS)(陰離子性界面活性劑)(30%活性)，Lubrizol Advanced Materials, Inc.
TBHP	氫過氧化三級丁基
TMPTA	三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(交聯劑)
VA	乙酸乙烯酯
VA-10	癸酸乙烯酯

[實施例 1]

【0158】如下合成由包含 100 重量百分比之 VA 且以 APE(按乾燥聚合物重量計為 0.291 重量百分比)交聯的單體混合物製備的乳化聚合物。

【0159】藉由混合 140 克之水、16.67 克之 Sulfochem™ 月桂基硫酸鈉(SLS)界面活性劑、1.0 克之乙酸鈉、498.72 克之 VA、與 1.43 克之 APE，而製造單體預混合物。藉由在 40 克之水中混合 2.86 克之 70% TBHP 而製造氧化劑 A。藉由將 0.13 克之異抗壞血酸溶於 5 克之水中而製備還原劑 A。藉由將 2.0 克之異抗壞血酸溶於 100 克之水中而製備還原劑 B。將 3 公升反應容器裝以 700 克之水、20 克之 50% Abex™ 2545 非離子性界面活性劑、與 8.33 克之 SLS。將反應容器之內容物在氮氣圍包下溫和攪拌並加熱至 60℃。將氧化劑 A 加入反應容器，繼而添加還原劑 A。在 2 分鐘後將該單體預混合物花費 180 分鐘的時間計量至反應容器中。在單體預混合物計量開始 2 分鐘之後，將還原劑 B 花費 210 分鐘的時間計量至反應容器中。在單體預混合物進料結束後，使用 33 克之水將預混合物容器之殘餘內容物沖洗至反應容器中。在還原劑 B 進料結束後，將反應容器內容物之溫度在 60℃ 維持 60 分鐘。然後將反應容器之內容物冷卻至 55℃。將 1.79 克之 70% TBHP、0.17 克之 SLS 及 25 克之水的氧化劑溶液加入反應容器。在 5 分鐘之後，將 0.75 克之 Bruggolite™ FF6 還原劑於 25 克之水的溶液加入反應容器。將反應混合物維持在 55℃。在 30 分鐘之後，將 1.79

克之 70% TBHP、與 0.17 克之 SLS 於 25 克之水的氧化劑溶液加入反應容器。在 5 分鐘之後，將 0.75 克之 Bruggolite™ FF6 還原劑、133 克之 SLS 於 25 克之水的溶液加入反應容器。將反應容器在 55°C 維持約 30 分鐘。將反應容器冷卻至室溫，且將聚合物乳液經由 100 微米濾布過濾。以氫氧化銨將經過濾之乳液之 pH 調整成 4.6。該乳液含有 28.5 重量百分比之聚合物固體，其平均粒度為 75 奈米。乳液之黏度為 7 cps。

[實施例 2]

【0160】如下合成由包含 100 重量百分比之 VA 且以 APE(按乾燥聚合物重量計為 0.291 重量百分比)交聯的單體混合物製備的乳化聚合物。

【0161】藉由混合 140 克之水、5 克之 Sulfochem™ 月桂基硫酸鈉(SLS)界面活性劑、1.0 克之乙酸鈉、499.0 克之 VA、與 1.43 克之 APE，而製造單體預混合物。藉由在 40 克之水中混合 2.86 克之 70% TBHP 而製備氧化劑 A。藉由將 0.15 克之異抗壞血酸溶於 5 克之水中而製備還原劑 A。藉由將 2.0 克之異抗壞血酸溶於 100 克之水中而製備還原劑 B。將 3 公升反應容器裝以 700 克之水、30 克之 50% Abex™ 2545 非離子性界面活性劑、與 8.33 克之 SLS。將內容物在氮氣圍包下溫和攪拌並加熱至 60°C 且。將氧化劑 A 加入反應容器，繼而添加還原劑 A。在 2 分鐘後將該單體預混合物花費 180 分鐘的時間計量至反應容器中。在單體預混合物進料開始約 2 分鐘之

後，將還原劑 B 花費 210 分鐘的時間計量至反應容器中。在單體預混合物進料結束後，使用 33 克之水將預混合物容器之殘餘內容物沖洗至反應容器中。在還原劑 B 進料結束後，將反應容器內容物之溫度在 60℃ 維持 60 分鐘。然後將反應容器之內容物冷卻至 55℃。將 1.79 克之 70% TBHP、0.17 克之 SLS 於 25 克之水的氧化劑溶液加入反應容器。在 5 分鐘之後，將 0.75 克之 Bruggolite™ FF6 還原劑於 25 克之水的溶液加入反應容器。將反應混合物之溫度維持在 55℃。在 30 分鐘之後，將 1.79 克之 70% TBHP、0.17 克之 SLS 於 25 克之水的氧化劑溶液加入反應容器。在 5 分鐘之後，將 0.75 克之 Bruggolite™ FF6 還原劑於 25 克之水的溶液加入反應容器。將反應容器在 60℃ 維持約 30 分鐘。將反應容器冷卻至室溫，且將聚合物乳液經由 100 微米濾布過濾。以氫氧化銨將經過濾之乳液之 pH 調整成 4.1。該乳液含有 29.0 重量百分比之聚合物固體，其平均粒度為 104 奈米。乳液之黏度為 7 cps。

[實施例 3]

【0162】除了在單體預混合物中使用 473 克之 VA、15 克之 NVP、與 1.43 克之 APE 以外，藉由實施例 1 之方法合成由包含 95 重量百分比之 VA、與 5 重量百分比之 NVP，且以 APE(按乾燥聚合物重量計為 0.291 重量百分比)交聯的單體混合物製備的乳化聚合物。該乳液具有 29.3 重量百分比之聚合物固體含量，黏度為 7 cps，及粒度為 82 奈米。

[實施例 4]

【0163】如下合成由包含 90 重量百分比之 VA、與 10 重量百分比之 NVP，且以 APE(按乾燥聚合物重量計為 0.15 重量百分比)交聯的單體混合物製備的乳化聚合物。

【0164】藉由混合 62.5 克之水、8.33 克之 Sulfochem™ 月桂基硫酸鈉(SLS)界面活性劑、223.13 克之 VA、25 克之 NVP、及 1.43 克之 20 重量百分比之 APE 與 80 重量百分比之乙酸乙烯酯的混合物，而製造單體預混合物。藉由將 1 克之異抗壞血酸溶於 20 克之水中而製備還原劑 A。藉由在 50 克之水中混合 1.43 克之 70% TBHP、0.22 克之 SLS 而製造氧化劑 A。將 1 公升反應容器裝以 375 克之水、10 克之 50% Abex™ 2545 非離子性界面活性劑、與 4.17 克之 SLS。將內容物在氮氣圍包下溫和攪拌並加熱至 68℃。然後將還原劑 A 加入反應容器。在約 2 分鐘後，將氧化劑 A 花費 210 分鐘的時間計量至反應容器中。在氧化劑 A 進料開始約 2 分鐘之後，將單體預混合物花費 180 分鐘的時間計量至反應容器中。在預混合物進料結束後，使用 16.5 克之水將預混合物容器之殘餘內容物沖洗至反應容器中。在氧化劑 A 進料結束後，將反應容器內容物之溫度在 68℃ 維持 60 分鐘。將反應容器之內容物冷卻至 55℃。將 0.89 克之 70% TBHP、0.08 克之 SLS 於 12.5 克之水的氧化劑溶液加入反應容器。在 5 分鐘之後，將 0.75 克之異抗壞血酸於 12.5 克之水的還原劑溶液加入反應容器。將反應混合物之溫度維持在 55℃。在 30 分鐘之後，將 0.89 克之 70% TBHP、0.08 克之 SLS 於 12.5

克之水的氧化劑溶液加入反應容器。在 5 分鐘之後，將 0.75 克之異抗壞血酸於 12.56 克之水的還原劑溶液加入反應容器。將反應容器之溫度在 55℃ 維持約 30 分鐘。將反應容器之內容物冷卻至室溫，且將聚合物乳液經由 100 微米濾布過濾。以氫氧化銨將合成的乳液之 pH 調整成 4.5。該乳液具有 28.7 重量百分比之聚合物固體含量，平均粒度為 112 奈米。

[實施例 5]

【0165】如下合成由包含 70 重量百分比之 VA、5 重量百分比之 BA、與 15 重量百分比之 EA，且以 APE(按乾燥聚合物重量計為 0.251 重量百分比)交聯的單體混合物製備的乳化聚合物。

【0166】藉由混合 62.5 克之水、8.33 克之 Sulfochem™ 月桂基硫酸鈉(SLS)界面活性劑、171.88 克之 VA、25 克之 NVP、12.5 克之 BA、37.5 克之 EA、及 3.13 克之 20 重量百分比之 APE 與 80 重量百分比之 VA 的混合物，而製造單體預混合物。藉由將 1 克之 Bruggolite™ FF6 還原劑溶於 20 克之水中而製備還原劑 A。藉由在 50 克之水中混合 1.43 克之 70% TBHP、0.22 克之 SLS 而製造氧化劑 A。將 1 公升反應容器裝以 375 克之水、15 克之 50% Abex™ 2545 非離子性界面活性劑、與 4.17 克之 SLS。將反應器之內容物在氮氣圍包下溫和攪拌並加熱至 68℃。然後將還原劑 A 加入反應容器。在約 2 分鐘後，將氧化劑 A 花費 210 分鐘的時間計量至反應容器中。在氧化劑 A 進料開始約 2 分鐘之後，將單體預混合物花費 180

分鐘的時間計量至反應容器中。在預混合物進料結束後，使用 16.5 克之水將預混合物容器之殘餘內容物沖洗至反應容器中。在氧化劑 A 計量結束後，將反應容器之溫度在 68℃ 維持 60 分鐘。然後將反應容器之內容物冷卻至 55℃。將 0.89 克之 70% TBHP、0.08 克之 SLS 於 12.5 克之水的溶液加入反應容器。在 5 分鐘之後，將 0.38 克之 Bruggolite™ FF6 還原劑於 12.5 克之水的溶液加入反應容器。將反應混合物之溫度維持在 55℃。在 30 分鐘之後，將 0.89 克之 70% TBHP、與 0.08 克之 SLS 於 12.5 克之水的溶液加入反應容器。在 5 分鐘之後，將 0.38 克之 Bruggolite™ FF6 還原劑於 12.56 克之水的溶液加入反應容器。將反應容器在 55℃ 維持約 30 分鐘。將反應容器之內容物冷卻至室溫，且將乳化聚合物經由 100 微米濾布過濾。合成的乳液之 pH 為 5。該乳液具有 29.9 重量百分比之聚合物固體含量，平均粒度為 172 奈米且黏度為 8 cps。

[實施例 6]

【0167】除了在單體預混合物中使用 174.38 克之 VA、50 克之 EA、25 克之 NVP、及 3.13 克之 20 重量百分比之 APE 與 80 重量百分比之 VA 的混合物以外，藉由實施例 4 之方法合成由包含 70 重量百分比之 VA、20 重量百分比之 EA、與 10 重量百分比之 NVP，且以 APE(按乾燥聚合物重量計為 0.251 重量百分比)交聯的單體混合物製備的乳化聚合物。該乳液具有 29.0 重量百分比之聚合物固體含量，平均粒度為 170 奈米且黏度為 7 cps。

[實施例 7]

【0168】如下合成由包含 70 重量百分比之 VA、20 重量百分比之 BA、與 10 重量百分比之 NVP，且以 APE(按乾燥聚合物重量計為 0.251 重量百分比)交聯的單體混合物製備的乳化聚合物。

【0169】藉由混合 62.5 克之水、6.25 克之 Sulfochem™ AOS-K 界面活性劑(AOS)、171.88 克之 VA、25 克之 NVP、50 克之 BA、及 3.13 克之 20 重量百分比之 APE 與 80 重量百分比之乙酸乙烯酯的混合物，而製造單體預混合物。藉由將 1 克之 Bruggolite™ FF6 還原劑溶於 20 克之水中而製備還原劑 A。藉由在 50 克之水中混合 1.43 克之 70% TBHP、0.16 克之 AOS 而製造氧化劑 A。將 1 公升反應容器裝以 375 克之水、15 克之 50% Abex™ 2545 非離子性界面活性劑、與 3.13 克之 AOS。將反應器之內容物在氮氣圍包下溫和攪拌並加熱至 68℃。然後將還原劑 A 加入反應容器。在 2 分鐘後，將氧化劑 A 花費 210 分鐘的時間計量至反應容器中。在引發劑 A 進料開始約 2 分鐘之後，將單體預混合物花費 180 分鐘的時間計量至反應容器中。在預混合物進料結束後，使用 16.5 克之水將預混合物容器之殘餘內容物沖洗至反應容器中。在氧化劑 A 進料結束後，將反應容器之溫度在 68℃ 維持 60 分鐘。然後將反應容器之內容物冷卻至 55℃。將 0.89 克之 70% TBHP、0.08 克之 AOS 於 12.5 克之水的溶液加入反應容器。在 5 分鐘之後，將 0.38 克之 Bruggolite™ FF6 於 12.5 克之水的溶液加入反應容器。將反應容器維持在

55℃。在 30 分鐘之後，將 0.89 克之 70% TBHP、與 0.08 克之 40% AOS 於 12.5 克之水的溶液加入反應容器。在 5 分鐘之後，將 0.38 克之 Bruggolite™ FF6 還原劑於 12.56 克之水的溶液加入反應容器。將反應容器在 55℃ 維持約 30 分鐘。將反應容器之內容物冷卻至室溫，然後將聚合物乳液經由 100 微米濾布過濾。合成的乳液之 pH 為 5.25。該乳液具有 27.7 重量百分比之聚合物固體含量，平均粒度為 88 奈米。

[實施例 8]

【0170】除了在單體預混合物中使用 171.88 克之 VA、50 克之 VA-10、25 克之 NVP、及 3.13 克之 20 重量百分比之 APE 與 80 重量百分比之 VA 的混合物之外，藉由實施例 5 之方法合成由包含 70 重量百分比之 VA、20 重量百分比之 VA-10、與 10 重量百分比之 NVP，且以 APE(按乾燥聚合物重量計為 0.251 重量百分比)交聯的單體混合物製備的乳化聚合物。該聚合物乳液之 pH 為 5.1，具有 28.6 重量百分比之聚合物固體含量，平均粒度為 104 奈米且黏度為 7 cps。

[實施例 9(比較性)]

【0171】如下合成由包含 100 重量百分比之 VA 的單體混合物製備的線性乳化聚合物(無交聯劑)。

【0172】將 1 公升反應容器裝以 649.7 克之水、150 克之 VA、8.7 克之 10%(活性物)十二基硫酸鈉、14.5 克之 2%碳酸氫鈉、與 8.6 克之 5%過硫酸鉀引發劑。將反應器之內容物在氮氣圍包下溫和攪拌並加熱至 40℃。

在 40℃ 保持 18 小時之後，將反應溫度提高至 90℃。在 90℃ 保持 4 小時之後，將反應器之內容物冷卻至室溫，然後將聚合物乳液經由 100 微米濾布過濾。該乳液具有 18.2 重量百分比之聚合物固體含量，平均粒度為 154 奈米，pH 為 3.7，且黏度為 4 cps。

[實施例 10(比較性)]

【0173】除了用於預混合物之單體組成物含有 150 克之 VA、與 0.098 克之 55% DVB 以外，如比較例 9 所述而合成由包含 100 重量百分比之 VA 且以 DVB(按乾燥聚合物重量計為 0.04 重量百分比)交聯的單體混合物製備的乳化聚合物。該乳液具有 16.4 重量百分比之聚合物固體含量，平均粒度為 94 奈米，pH 為 3.5，且黏度為 4 cps。

[實施例 11(比較性)]

【0174】如下合成由包含 100 重量百分比之 VA 且以 APE(按乾燥聚合物重量計為 0.291 重量百分比)交聯的單體混合物製備的乳化聚合物。

【0175】藉由混合 140 克之水、3 克之 50% Abex™ 2545 非離子性界面活性劑、1.0 克之乙酸鈉、499 克之 VA、與 1.43 克之 APE，而製造單體預混合物。藉由在 40 克之水中混合 2 克之異抗壞血酸而製備還原劑 A。藉由將 0.25 克之過硫酸銨溶於 5 克之水中而製備氧化劑 A。藉由將 2.0 克之過硫酸銨溶於 100 克之水中而製備氧化劑 B。將 3 公升反應容器裝以 800 克之水、與 20 克之 50% Abex™ 2545 非離子性界面活性劑。將反應器之內容物在氮氣圍包下溫和攪拌並加熱至 60℃。然後將還原劑

A 加入反應容器，繼而添加氧化劑 A。在約 1 分鐘後，將該單體預混合物花費 150 分鐘的時間計量至反應容器中。在單體預混合物進料開始約 2 分鐘之後，將氧化劑 B 花費 180 分鐘的時間計量至反應容器中。在預混合物進料結束後，使用 33 克之水將預混合物容器之殘餘內容物沖洗至反應容器中。在氧化劑 B 進料結束後，將反應容器內容物之溫度提高至 65°C 60 分鐘。然後將反應容器冷卻至 55°C。將 1.79 克之 70% TBHP、0.17 克之 SLS 於 25 克之水的溶液加入反應容器。在 5 分鐘之後，將 0.75 克之 Bruggolite™ FF6 還原劑於 25 克之水的溶液加入反應容器。將反應容器維持在 55°C。在 30 分鐘之後，將 1.79 克之 70% TBHP、0.17 克之 SLS 於 25 克之水的溶液加入反應容器。在 5 分鐘之後，將 0.75 克之異抗壞血酸還原劑於 25 克之水的溶液加入反應容器。將反應容器之內容物在 55°C 維持約 30 分鐘。將反應容器冷卻至室溫，且將聚合物乳液經由 100 微米濾布過濾。以氫氧化銨將合成的乳液之 pH 調整成 4.6。該乳液具有 29.4 重量百分比之聚合物固體含量，其平均粒度為 113 奈米且黏度為 7 cps。

[實施例 12(比較性)]

【0176】除了用於預混合物之單體組成物含有 174.38 克之 VA、50 克之 EA、25 克之 NVP、及 0.63 克之交聯單體 MBAM 以外，如實施例 4 所述而合成由包含 70 重量百分比之 VA、20 重量百分比之 EA、與 10 重量百分比之 NVP，且以 MBAM(按乾燥聚合物重量計為 0.251 重

量百分比)交聯的單體混合物製備的乳化聚合物。該乳液具有 26.6 重量百分比之聚合物固體含量，平均粒度為 298 奈米，pH 為 5，且黏度為 9 cps。

[實施例 13(比較性)]

【0177】除了用於預混合物之單體組成物含有 174.38 克之 VA、50 克之 EA、25 克之 NVP、及 0.63 克之 TMPTA 以外，如實施例 4 所述而合成由包含 70 重量百分比之 VA、20 重量百分比之 EA、與 10 重量百分比之 NVP，且以 TMPTA(按乾燥聚合物重量計為 0.251 重量百分比)交聯的單體混合物製備的乳化聚合物。該乳液具有 29.4 重量百分比之聚合物固體含量，平均粒度為 195 奈米，pH 為 5，且黏度為 7 cps。

【0178】表 1 歸納用於上述乳化聚合實施例之單體組分。

表 1

實施例 編號	VA (wt.%)	BA (wt.%)	EA (wt.%)	NVP (wt.%)	VA-10 (wt.%)	APE ¹	DVB ¹	MBAM ¹	TMPTA ¹
1	100	--	--	--	--	0.291	--	--	--
2	100	--	--	--	--	0.291	--	--	--
3	95	--	--	5	--	0.291	--	--	--
4	90	--	--	10	--	0.150	--	--	--
5	70	5	15	10	--	0.251	--	--	--
6	70	--	20	10	--	0.251	--	--	--
7	70	20	--	10	--	0.251	--	--	--
8	70	--	--	10	20	0.251	--	--	--
9 ²	100	--	--	--	--	--	--	--	--
10 ²	100	--	--	--	--	--	0.040	--	--
11 ²	100	--	--	--	--	0.291	--	--	--
12 ²	70	--	20	10	--	-	--	0.251	--
13 ²	70	--	20	10	--	--	--	--	0.251

¹ 按乾燥聚合物重量計的重量百分比
² 比較例

[實施例 14]

【0179】此實施例調查 pH 對含有藉由實施例 1 之方法所製備的乙酸乙烯酯同元聚合物的非乙氧化陰離子性 (SLS)/兩性 (CAPB) 界面活性劑摻合物之降伏應力值、黏度、及混濁度的影響。製備於去離子 (D.I.) 水 (適量至 100 重量百分比) 中含有 3 重量百分比之聚合物固體、以及 14 重量百分比之 SLS 與 3 重量百分比之 CAPB 的界面活性劑摻合物之樣品。使用氫氧化鈉 (18% 重量/重量) 或檸檬酸 (50% 重量/重量) 之稀釋水溶液，將這些樣品之 pH 調整成約 3 至約 13 之範圍之值。依照上述測試方法，測量在各 pH 值之降伏應力 (在 1 Hz 的頻率)、布氏黏度 (BV)、及混濁度性質。將結果示於表 2。

表 2

聚合物例 1 (wt.%)	SLS ¹ (wt.%)	CAPB ² (wt.%)	pH	降伏應力 (Pa)	BV (mPa·s)	混濁度 (NTU)
3	14	3	3.3	16.2	7260	29.4
3	14	3	4.1	28.5	11600	29.4
3	14	3	5.4	30.9	14480	32.8
3	14	3	6.6	38.0	13900	32.2
3	14	3	7.1	23.4	9520	27.7
3	14	3	8.0	22.7	11240	29.0
3	14	3	9.0	15.9	8520	26.6
3	14	3	10.0	16.7	7080	22.8
3	14	3	11.5	14.5	6480	22.8
3	14	3	13.1	13.1	5640	22.1

¹ Sulfochem™ SLS 陰離子性界面活性劑
² Chembetaine™ CAD 兩性界面活性劑

【0180】結果證實，當以藉由本發明之方法所製備的富 VA 同元聚合物調配時，含非乙氧化陰離子性界面活性劑結合兩性界面活性劑之界面活性劑基料在廣泛的 pH 範圍提供良好的澄清度及降伏應力性質，但黏度不顯著增加。

[實施例 15]

【0181】此實施例調查 pH 對含有藉由實施例 3 之方法所製備的乙酸乙烯酯/乙烯基吡咯啉酮共聚物的非乙氧化陰離子性(SLS)/兩性(CAPB)界面活性劑摻合物之降伏應力值、黏度、及混濁度的影響。如實施例 14 而製備含有實施例 3 之共聚物的樣品。使用氫氧化鈉(18%重量/重量)或檸檬酸(50%重量/重量)之稀釋水溶液，將這些樣品之 pH 調整成約 3 至約 13 之範圍之值。依照上述測試方法，測量在各 pH 值之降伏應力(1 Hz 的頻率)、布氏黏度(BV)、及混濁度性質。將結果示於表 3。

表 3

聚合物例 3 (wt.%)	SLS ¹ (wt.%)	CAPB ² (wt.%)	pH	降伏應力 (Pa)	BV (mPa·s)	混濁度 (NTU)
3	14	3	3.5	7.3	3200	12.8
3	14	3	4.5	10.2	5100	12.5
3	14	3	5.4	12.5	6440	13.6
3	14	3	6.8	12.4	6500	14.0
3	14	3	7.7	12.1	5800	13.1
3	14	3	8.6	12.2	5920	13.4
3	14	3	9.3	12.2	5820	13.5
3	14	3	10.1	11.7	6480	14.1
3	14	3	11.1	9.4	4880	12.8
3	14	3	12.9	10.7	5020	12.4

¹ Sulfochem™ SLS 陰離子性界面活性劑

² Chembetaine™ CAD 兩性界面活性劑

【0182】結果證實，當以藉由本發明之方法所製備的富 VA 共聚物調配時，含非乙氧化陰離子性界面活性劑結合兩性界面活性劑之界面活性劑基料在廣泛的 pH 範圍提供良好的澄清度及降伏應力性質。

[實施例 16]

【0183】此實施例調查 pH 對含有藉由實施例 3 之方法所製備的乙酸乙烯酯/乙烯基吡咯啉酮共聚物的乙氧

化陰離子性 (SLES-1)/兩性 (CAPB)界面活性劑摻合物之降伏應力值、黏度、及混濁度的影響。除了將非乙氧化 (SLS)界面活性劑以乙氧化 (SLES-1)界面活性劑取代以外，類似實施例 15 而製備含有實施例 3 之共聚物的樣品。使用氫氧化鈉(18%重量/重量)或檸檬酸(50%重量/重量)之稀釋水溶液，將這些樣品之 pH 調整成約 3 至約 13 之範圍之值。依照上述測試方法，測量在各 pH 值之降伏應力(1 Hz 的頻率)、布氏黏度(BV)、及混濁度性質。將結果示於表 4。

表 4

聚合物例 3 (wt.%)	SLS ¹ (wt.%)	CAPB ² (wt.%)	pH	降伏應力 (Pa)	BV (mPa·s)	混濁度 (NTU)
3	14	3	3.4	8.7	4600	18.7
3	14	3	4.2	11.6	6720	17.0
3	14	3	5.1	11.8	8260	15.7
3	14	3	6.3	12.8	9300	16.7
3	14	3	7.1	11.3	7020	16.8
3	14	3	8.3	12.4	6980	16.6
3	14	3	9.2	10.6	5520	16.6
3	14	3	10.7	9.9	5600	16.3
3	14	3	11.5	9.5	6100	16.1
3	14	3	12.6	9.1	4700	15.4

¹ Sulfochem™ EA-1 乙氧化陰離子性界面活性劑

² Chembetaine™ CAD 兩性界面活性劑

【0184】結果證實，當以藉由本發明之方法所製備的富 VA 共聚物調配時，含乙氧化陰離子性界面活性劑結合兩性界面活性劑之界面活性劑基料在廣泛的 pH 範圍提供良好的澄清度及降伏應力性質。

[實施例 17]

【0185】此實施例調查兩性界面活性劑對於去離子 (D.I.)水(適量至 100 重量百分比)中含有非乙氧化陰離子性 (SLS)界面活性劑、與乙氧化陰離子性 (SLES)界面活性

劑之界面活性劑組成物之降伏應力(在 1 Hz 的頻率)、黏度、及混濁度性質的影響。以藉由實施例 7 之方法所製備的聚合物調配該界面活性劑摻合物。將結果示於表 5。

表 5

聚合物例 7 (wt.%)	SLS ¹ (wt.%)	CAPB ² (wt.%)	降伏應力 (Pa)	BV (mPa·s)	混濁度 (NTU)
3	14	0	1.5	800	23.1
3	14	3	8.1	3700	14.0
聚合物例 7 (wt.%)	SLS ³ (wt.%)	CAPB ² (wt.%)	降伏應力 (Pa)	BV (mPa·s)	混濁度 (NTU)
3	14	0	1.2	760	20.5
3	14	3	7.2	3580	15.4

¹ Sulfochem™ SLS 陰離子性界面活性劑
² Chembetaine™ CAD 兩性界面活性劑
³ Sulfochem™ EA-1 乙氧化陰離子性界面活性劑

【0186】對含有藉由本發明之方法所製備的聚合物之陰離子性界面活性劑基料添加兩性界面活性劑，則改良降伏應力與黏度值，且提供較不混濁的組成物。

[實施例 18]

【0187】除了利用不同的兩性界面活性劑(烷基甜菜鹼(AB))、及非乙氧化陰離子性界面活性劑(月桂基硫酸銨(ALS))調配界面活性劑基料以外，重複實施例 17 之實驗。將結果示於表 6。

表 6

聚合物例 7 (wt.%)	ALS ¹ (wt.%)	SLS ² (wt.%)	AB ³ (wt.%)	CAPB ⁴ (wt.%)	降伏應力 (Pa)	BV (mPa·s)	混濁度 (NTU)
3	--	14	3	--	11.0	5460	21.4
3	14	--	--	3	17.5	10780	14.1

¹ Sulfochem™ ALS 陰離子性界面活性劑
² Sulfochem™ SLS 陰離子性界面活性劑
³ Chembetaine™ BW 兩性界面活性劑
⁴ Chembetaine™ CAD 兩性界面活性劑

[實施例 19]

【0188】將藉由實施例 1 之方法所製備的富 VA 同元聚合物調配至陰離子性/兩性界面活性劑基料中，且檢驗

降伏應力(在 1 Hz 的頻率)、黏度、混濁度、及懸浮液安定性。將結果報告於表 7。

表 7

聚合物例 7 (wt.%)	SLS ¹ (wt.%)	CAPB ² (wt.%)	降伏應力 (Pa)	BV (mPa·s)	混濁度 (NTU)	懸浮液 安定性 ³
0.5	14	3	0.0	260	67	失敗
1.0	14	3	1.3	1140	58	通過
1.5	14	3	9.4	4760	58	通過
2.0	14	3	25.6	9800	49	通過
2.5	14	3	35.2	12360	36	通過
3.0	14	3	34.4	14160	28	通過

¹ Sulfochem™ SLS 陰離子性界面活性劑
² Chembetaine™ CAD 兩性界面活性劑
³ 4 週測試時間

【0189】在 1 重量百分比及以上之活性聚合物濃度，該界面活性劑組成物呈現降伏應力及安定懸浮顆粒的能力。

[實施例 20]

【0190】於去離子(D.I.)水(適量至 100 重量百分比)，將藉由實施例 7 所製備的富乙酸乙烯酯共聚物調配至下表所示的經選擇的陰離子性/兩性界面活性劑基料中。檢驗該界面活性劑組成物的降伏應力(在 1 Hz 的頻率)、黏度、混濁度、及懸浮液安定性。將結果報告於表 8 至 11。

表 8

聚合物例 7 (wt.%)	SLS ¹ (wt.%)	CAPB ² (wt.%)	降伏應力 (Pa)	BV (mPa·s)	混濁度 (NTU)	懸浮液 安定性 ³
0.5	14	3	0.0	100	59	失敗
1.0	14	3	0.0	540	48	失敗
1.5	14	3	0.9	1520	48	通過
2.0	14	3	5.1	3860	22	通過
2.5	14	3	9.1	5540	18	通過
3.0	14	3	11.0	5940	15	通過

¹ Sulfochem™ SLS 陰離子性界面活性劑
² Chembetaine™ CAD 兩性界面活性劑
³ 4 週測試時間

表 9

聚合物例 7 (wt.%)	SLS ¹ (wt.%)	CAPB ² (wt.%)	降伏應力 (Pa)	BV (mPa·s)	混濁度 (NTU)	懸浮液 安定性 ³
0.5	14	3	0.0	80	50	失敗
1.0	14	3	0.0	480	36	失敗
1.5	14	3	0.0	1620	25	失敗
2.0	14	3	4.4	3140	23	通過
2.5	14	3	7.0	4700	27	通過
3.0	14	3	9.1	6240	33	通過

¹ Sulfochem™ EA-1 乙氧化陰離子性界面活性劑

² Chembetaine™ CAD 兩性界面活性劑

表 10

聚合物例 7 (wt.%)	SLS ¹ (wt.%)	AB ² (wt.%)	降伏應力 ³ (Pa)	BV (mPa·s)	混濁度 (NTU)	懸浮液 安定性 ⁴
0.5	14	3	0.0	320	39	失敗
1.0	14	3	0.0	1020	44	失敗
1.5	14	3	0.0	2600	33	失敗
2.0	14	3	5.95	5320	35	通過
2.5	14	3	7.01	5800	24	通過
3.0	14	3	8.47	5460	21	通過

¹ Sulfochem™ SLS 陰離子性界面活性劑

² Chembetaine™ BW 兩性界面活性劑

³ 頻率為 1 弧度/秒

⁴ 4 週測試時間

表 11

聚合物例 7 (wt.%)	ALS ¹ (wt.%)	CAPB ² (wt.%)	降伏應力 (Pa)	BV (mPa·s)	混濁度 (NTU)	懸浮液 安定性 ³
0.5	14	3	0.0	4360	33	失敗
1.0	14	3	0.0	6580	31	失敗
1.5	14	3	0.0	8660	18	失敗
2.5	14	3	10.5	13640	21	通過
3.0	14	3	17.5	10780	14	通過

¹ Sulfochem™ ALS 陰離子性界面活性劑

² Chembetaine™ CAD 兩性界面活性劑

³ 4 週測試時間

[實施例 21]

【0191】於去離子(D.I.)水(適量至 100 重量百分比)之各種界面活性劑基料中以各種濃度調配藉由比較例 9 之方法所製備的 VA 同元聚合物，且檢驗混濁度性質。將結果報告於表 12。

表 12

聚合物例 9 ¹ (wt.%)	SLS ² (wt.%)	CAPB ³ (wt.%)	混濁度 (NTU)
0.5	14	3	89.3
1.0	14	3	361
1.5	14	3	467
2.0	14	3	861
2.5	14	3	937
2.5	14	3	719
3.0	14	3	367
3.0	14	3	868

¹ 比較性聚合物

² Sulfochem™ SLS 陰離子性界面活性劑

³ Chembetaine™ CAD 兩性界面活性劑

【0192】在低聚合物濃度 (0.5 重量百分比)，該 SLS/CAPB 界面活性劑配方呈現相當高的混濁度值，且在高聚合物濃度，該界面活性劑組成物極為混濁。

[實施例 22]

【0193】於去離子 (D.I.) 水 (適量至 100 重量百分比) 之 SLS/CAPB 及 SLES/CAPB 界面活性劑摻合物中以 2.5 重量百分比及 3.0 重量百分比之濃度調配藉由比較例 10 之方法所製備的 VA 同元聚合物，且如實施例 20 而檢驗降伏應力、黏度、混濁度、及懸浮液安定性。將結果報告於表 13 及 14。

表 13

聚合物例 10 ¹ (wt.%)	SLS ² (wt.%)	CAPB ³ (wt.%)	降伏應力 (Pa)	BV (mPa·s)	混濁度 (NTU)	懸浮液 安定性 ⁴
2.5	14	3	0.0	6000	156	失敗
3.0	14	3	0.0	5300	73.6	失敗

¹ 比較性聚合物

² Sulfochem™ SLS 陰離子性界面活性劑

³ Chembetaine™ CAD 兩性界面活性劑

⁴ 4 週測試時間

【0194】以藉由比較例 10 之方法所製備的 VA 共聚物調配的 SLS/CAPB 界面活性劑摻合物，不懸浮顆粒且混濁。

表 14

聚合物例 10 ¹ (wt.%)	SLES-1 ² (wt.%)	CAPB ³ (wt.%)	降伏應力 (Pa)	BV (mPa·s)	混濁度 (NTU)	懸浮液 安定性 ⁴
2.5	14	3	6.9	2880	1011	通過
3.0	14	3	10.6	4220	374	通過

¹ 比較性聚合物
² Sulfochem™ EA-1 乙氧化陰離子性界面活性劑
³ Chembetaine™ CAD 兩性界面活性劑
⁴ 4 週測試時間

【0195】雖然以藉由比較例 10 之方法所製備的 VA 共聚物調配的 SLES-1/CAPB 界面活性劑摻合物可懸浮顆粒，但這些配方相對於藉由本發明之方法所製備的聚合物為非常混濁。

[實施例 23]

【0196】於去離子(D.I.)水(適量至 100 重量百分比)之 SLS 界面活性劑中以 2.5 重量百分比之濃度調配藉由比較例 11 之方法所製備的 VA 同元聚合物，且如實施例 20 而評估降伏應力、黏度、混濁度、及懸浮液安定性。將結果報告於表 15。

表 15

聚合物例 11 ¹ (wt.%)	SLS ² (wt.%)	降伏應力 (Pa)	BV (mPa·s)	混濁度 (NTU)	懸浮液 安定性 ³
2.5	14	0	80	20.3	失敗

¹ 比較性聚合物
² Sulfochem™ SLS 陰離子性界面活性劑
³ 4 週測試時間

【0197】雖然藉由類似本發明之方法製備 VA 同元聚合物(除了氧化劑引發劑過硫酸銨)，但以比較性聚合物調配的 SLS 界面活性劑無降伏應力值且(即使為高濃度仍)不懸浮顆粒。

[實施例 24]

【0198】於去離子(D.I.)水(適量至 100 重量百分比)之 SLS/CAPB 及 SLES/CAPB 界面活性劑摻合物中以 2.5 重量百分比之濃度調配藉由比較例 12 之方法所製備的富 VA 共聚物。除了利用交聯單體 MBAM(基於丙烯醯胺之交聯劑)以外，藉由類似本發明之方法製備該乙酸乙烯酯共聚物。如實施例 20 而評估該界面活性劑組成物之降伏應力、黏度、混濁度、及懸浮液安定性。將結果報告於表 16。

表 16

聚合物例 12 ¹ (wt.%)	SLS ² (wt.%)	SLES-1 ³ (wt.%)	CAPB ⁴ (wt.%)	降伏應力 (Pa)	BV (mPa·s)	混濁度 (NTU)	懸浮液 安定性 ⁵
2.5	14	--	3	0	760	3.1	失敗
2.5	--	14	3	0	660	3.1	失敗

¹ 比較性聚合物
² Sulfochem™ SLS 陰離子性界面活性劑
³ Sulfochem™ EA-1 乙氧化陰離子性界面活性劑
⁴ Chembetaine™ CAD 兩性界面活性劑
⁵ 4 週測試時間

【0199】雖然以藉由比較例 12 之方法所製備的聚合物調配的界面活性劑組成物呈現低混濁度值，但該組成物無降伏應力且不能懸浮顆粒。

[實施例 25]

【0200】如實施例 24 而以 2.5 重量百分比之濃度調配藉由比較例 13 之方法所製備的富 VA 共聚物。除了利用交聯單體 TMPTA(基於丙烯酸酯之交聯劑)以外，藉由類似本發明之方法製備該富 VA 共聚物。如實施例 20 而評估該界面活性劑組成物之降伏應力、黏度、混濁度、及懸浮液安定性。將結果報告於表 17。

表 17

聚合物例 13 ¹ (wt.%)	SLS ² (wt.%)	SLES-1 ³ (wt.%)	CAPB ⁴ (wt.%)	降伏應力 (Pa)	BV (mPa·s)	混濁度 (NTU)	懸浮液 安定性 ⁵
2.5	14	--	3	0	1140	5.7	失敗
2.5	--	14	3	0	1020	8.4	失敗

¹ 比較性聚合物
² Sulfochem™ SLS 陰離子性界面活性劑
³ Sulfochem™ EA-1 乙氧化陰離子性界面活性劑
⁴ Chembetaine™ CAD 兩性界面活性劑
⁵ 4 週測試時間

【0201】雖然藉由比較例 12 及 13 之方法所製備的聚合物(當調配至陰離子性/兩性界面活性劑摻合物中時)具有低混濁度值，但此等無降伏應力且不懸浮顆粒。

【符號說明】

無。

發明摘要

※ 申請案號：103108118

※ 申請日：103/03/10

※IPC 分類：C08F 18/08 (2006.01)
C08F 2/24 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

製備界面活性劑敏感性乳化聚合物之方法

PROCESS FOR PREPARING SURFACTANT RESPONSIVE
EMULSION POLYMERS

【中文】

本發明揭示一種製備富乙酸乙烯酯聚合物(vinyl acetate rich polymer)之方法，其用以調配合界面活性劑之組成物，該組成物包含至少一種陰離子性界面活性劑，且具有降伏應力性質但黏度不顯著增加，混濁度低，及具有以粒子及/或液滴形式懸浮需要懸浮或安定化的不溶性材料的能力。

【英文】

A process for preparing a vinyl acetate rich polymer for formulating surfactant containing compositions comprising at least one anionic surfactant and having yield stress properties without a significant increase in viscosity, low turbidity, and the ability to suspend insoluble materials in the form of particulates and/or droplets that require suspension or stabilization is disclosed.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【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】：

無。

申請專利範圍

1. 一種製備富非離子性乙酸乙烯酯的(vinyl acetate rich)降伏應力乳化聚合物之方法，其包含：
 - a) 提供一種單體組成物，其包含約 65 重量百分比至約 100 重量百分比(按全部單體的重量計)之乙酸乙烯酯，及至少 0.01 重量百分比(按乾燥聚合物重量計)之選自至少一種具有至少二個可聚合乙烯系不飽和雙鍵之聚烯基聚醚(polyalkenyl polyether)的交聯單體；
 - b) 在包含量足以引發聚合的氧化劑與還原劑之自由基氧化還原引發劑對存在下，在乳化聚合條件下聚合該單體組成物，其中該氧化劑選自氫過氧化異丙苯、三級 C₄ 至 C₆ 烷基氫過氧化物、及此等之混合物。
2. 如請求項 1 之方法，其中該氧化劑選自氫過氧化異丙苯、氫過氧化三級丁基、氫過氧化三級戊基、及此等之組合。
3. 如請求項 1 或 2 之方法，其中該還原劑選自亞硫酸鈉、亞硫酸銨、亞硫酸氫鈉、亞硫酸氫銨、硫代硫酸鈉、硫代硫酸鈉銨、二硫亞磺酸鈉、二硫亞磺酸銨、硫化鈉、硫化銨、硫氫化鈉、硫氫化銨、甲脒亞磺酸、羥基甲磺酸、丙酮亞硫酸氫鹽、乙醇胺、羥乙酸與其鹽、乙醛酸水合物、抗壞血酸與其鹽、異抗壞血酸與其鹽、乳酸與其鹽、甘油酸與其鹽、羥丁二酸與其鹽、2-羥基-2-亞磺酸基乙酸(2-hydroxy-2-sulfinatoacetic acid)與其鹽、2-羥基-2-磺酸基乙酸(2-hydroxy-2-sulfonatoacetic acid)與其鹽、酒石酸與其鹽、及此等之組

合。

4.如請求項 1 或 2 之方法，其中該至少一種交聯單體選自三羥甲基丙烷之聚烯丙基醚類、季戊四醇之聚烯丙基醚類、蔗糖之聚烯丙基醚類、及此等之混合物。

5.如請求項 1 或 2 之方法，其中該單體混合物進一步包含約 1 至約 35 重量百分比之選自以下的可自由基聚合單體：

i)至少一種(甲基)丙烯酸 C_1 - C_{22} 烷酯；

ii)至少一種 N-乙烯基鹽胺；

iii)至少一種含有具 2 至 22 個碳原子之鹽基部分的脂肪族羧酸之乙烯酯(乙酸乙烯酯除外)；

iv)至少一種(甲基)丙烯酸羥基(C_1 - C_5)烷酯；

v)至少一種結合性單體；

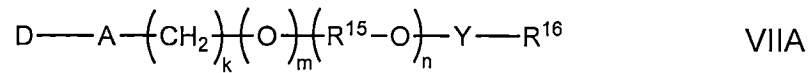
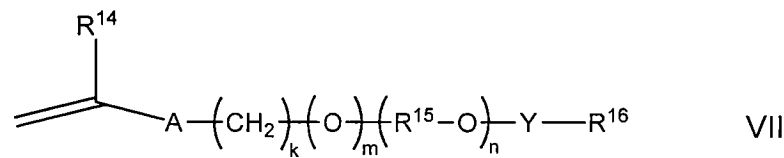
vi)至少一種半疏水性單體；及

vii)單體 i)、ii)、iii)、iv)、v)、與 vi)的混合物。

6.如請求項 5 之方法，其中該至少一種(甲基)丙烯酸 C_1 - C_{22} 烷酯選自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸二級丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(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)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十四酯、(甲基)丙烯酸十六酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸山萵酯 (behenyl (meth)acrylate)、及此等之混合物。

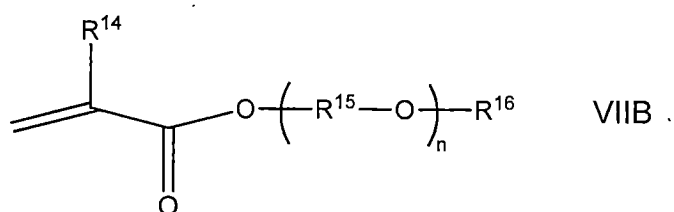
7.如請求項 5 之方法，其中該 N-乙烯基鹽胺選自 N-乙烯

- 基甲醯胺、N-甲基-N-乙烯基甲醯胺、N-(羥甲基)-N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基甲基乙醯胺、N-(羥甲基)-N-乙烯基乙醯胺、及此等之混合物；及該N-乙烯基內醯胺選自N-乙烯基-2-吡咯啉酮、N-(1-甲基乙烯基)吡咯啉酮、N-乙烯基-2-哌啉酮、N-乙烯基-2-己內醯胺、N-乙烯基-5-甲基吡咯啉酮、N-乙烯基-3,3-二甲基吡咯啉酮、N-乙烯基-5-乙基吡咯啉酮、與N-乙烯基-6-甲基哌啉酮、及此等之混合物。
- 8.如請求項5之方法，其中該至少一種含有具2至22個碳原子之醯基部分的脂肪族羧酸之乙烯酯選自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、2-甲基己酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、異辛酸乙烯酯、壬酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯(vinyl versatate)、月桂酸乙烯酯、棕櫚酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、及此等之混合物。
- 9.如請求項5之方法，其中該(甲基)丙烯酸C₁-C₅羥烷酯單體選自(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸3-羥丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥丁酯、及此等之混合物。
- 10.如請求項5之方法，其中該至少一種結合性單體包含(i)可聚合乙烯系不飽和端基部分、(ii)聚氧伸烷基中段部分、及(iii)含有7至30個碳原子之疏水性端基部分。
- 11.如請求項5之方法，其中該至少一種結合性單體由式VII及/或VIIA表示：



其中 R^{14} 為氫或甲基；A 為 $\text{---CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O---}$ 、 $\text{---C}(\text{O})\text{O---}$ 、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 $\text{---NHC}(\text{O})\text{NH---}$ 、 $\text{---C}(\text{O})\text{NH---}$ 、 $\text{---Ar---}(\text{CE}_2)_z\text{---NHC}(\text{O})\text{O---}$ 、 $\text{---Ar---}(\text{CE}_2)_z\text{---NHC}(\text{O})\text{NH---}$ 、或 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{---}$ ；含有 1 至 5 個碳原子之二價伸烷基；Ar 為二價伸芳基；E 為 H 或甲基；z 為 0 或 1；k 為約 0 至約 30 之範圍的整數，且 m 為 0 或 1，惟當 k 為 0 時 m 為 0，及當 k 為 1 至約 30 之範圍時 m 為 1；D 表示乙烯基或烯丙基部分； $(\text{R}^{15}\text{---O})_n$ 為聚氧伸烷基部分，其可為 $\text{C}_2\text{---C}_4$ 氧伸烷基單元之同元聚合物、無規共聚物、或嵌段共聚物， R^{15} 為選自 C_2H_4 、 C_3H_6 、或 C_4H_8 、及此等之組合之二價伸烷基部分；及 n 為約 2 至約 150 之範圍的整數；Y 為 $\text{---R}^{15}\text{O---}$ 、 $\text{---R}^{15}\text{NH---}$ 、 $\text{---C}(\text{O})\text{---}$ 、 $\text{---C}(\text{O})\text{NH---}$ 、 $\text{---R}^{15}\text{NHC}(\text{O})\text{NH---}$ 、或 $\text{---C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{---}$ ； R^{16} 為選自 $\text{C}_8\text{---C}_{30}$ 直鏈烷基、 $\text{C}_8\text{---C}_{30}$ 分支烷基、 $\text{C}_7\text{---C}_{30}$ 碳環烷基、經 $\text{C}_2\text{---C}_{30}$ 烷基取代的苯基、經芳烷基取代的苯基、與經芳基取代的 $\text{C}_2\text{---C}_{30}$ 烷基之經取代或未取代的烷基；其中 R^{16} 之烷基、碳環烷基、芳基、苯基視情況包含一個以上的選自甲基、羥基、烷氧基、苄基、苯乙烯基、與鹵基的群組之取代基；或其中該至少一種結合性單體由式 VIIB 表示：

2018 年 2 月 1 日修正本



其中 R^{14} 為氫或甲基； R^{15} 為分別選自 C_2H_4 、 C_3H_6 、與 C_4H_8 之二價伸烷基部分，且 n 表示約 10 至約 60 之範圍的整數， $(R^{15}-O)$ 可以無規或嵌段組態排列； R^{16} 為選自 C_8-C_{30} 直鏈烷基、 C_8-C_{30} 分支烷基、 C_7-C_{30} 碳環烷基、經 C_2-C_{30} 烷基取代的苯基、經芳烷基取代的苯基、與經芳基取代的 C_2-C_{30} 烷基之經取代或未取代的烷基，其中 R^{16} 之烷基、芳基、苯基視情況包含一個以上的選自由羥基、烷氧基、苄基、苯乙烯基、與鹵基所組成的群組之取代基。

12. 如請求項 5 之方法，其中該至少一種半疏水性單體包含 (i) 可聚合乙烯系不飽和端基部分、(ii) 聚氧伸烷基中段部分、及 (iii) 選自氫或含有 1 至 4 個碳原子之烷基的端基部分。

13. 如請求項 1 或 2 之方法，其中該單體組成物包含：

a) 約 70 至約 100 重量百分比之乙酸乙烯酯；

b) 在一態樣為約 0 至約 30 重量百分比 (按全部單體的重量計) 之至少一種 (甲基) 丙烯酸 C_1-C_{22} 烷酯；

c) 在一態樣為約 0 至約 25 重量百分比之至少一種 N-乙烯基內醯胺；

d) 在一態樣為約 0 至約 25 重量百分比之至少一種含有具 2 至 22 個碳原子之醯基部分的脂肪族羧酸之乙烯酯，其中單體 a) 至 d) 之重量百分比係按全部單體的

重量計；及

e)在一態樣為約 0 至約 1 重量百分比(按聚合物總乾重計)之至少一種選自三羥甲基丙烷之聚烯丙基醚類、季戊四醇之聚烯丙基醚類、蔗糖之聚烯丙基醚類、及此等之混合物之交聯單體。

14.一種增加含界面活性劑之水性組成物的降伏應力之方法，該組成物包含約 6 至約 25 重量百分比之至少一種陰離子性界面活性劑(活性材料)；該方法包含於該界面活性劑組成物中加入約 0.5 至約 5 重量百分比(聚合物固體)之由請求項 1 至 13 中任一項之方法所製備的降伏應力聚合物。

15.如請求項 14 之方法，其中該降伏應力為至少 0.1 Pa。

16.如請求項 14 或 15 之方法，其中該含界面活性劑之組成物進一步包含兩性界面活性劑、非離子性界面活性劑、及此等之混合物。

17.如請求項 14 或 15 之方法，其中該組成物進一步包含不溶性材料、粒狀材料、或此等之組合。