

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

美國 國(地區) 申請專利，申請日期：12/10/1999 案號：09/458606，☒有^v ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明()

發明的背景

本發明為有關於醋酸乙烯酯-乙烯共聚物乳液，更特別地為有關於高固體含量共聚物乳液。高固體含量醋酸乙烯酯-乙烯共聚物乳液之特徵為具有至少65重量%到大約75重量%的固體含量且黏度低於5000厘泊。例如以水性乳化聚合製備以醋酸乙烯酯-乙烯(VAE)為基質的共聚物之高固體含量典型地是以結合使用聚乙烯醇和非離子性界面活性劑而達成。

記載醋酸乙烯酯-乙烯共聚物乳液及高固體含量醋酸乙烯酯-乙烯乳液的製造之代表性專利如下：

美國專利3,218,281揭露一種在水溶性乳化劑存在下製造醋酸乙烯酯乳液的方法，該水溶性乳化劑由醋酸乙烯酯和聚氧伸烷化合物的共聚物(例如醋酸乙烯酯和聚氧伸乙基二醇的共聚物)所組成。

美國專利4,133,791揭露在分子量為6000到100,000的聚乙烯醇的存在下製造含有乙烯的共聚物至固體含量為30到60重量%，然後均勻地散佈聚乙二醇或聚乙二醇與聚乙二醇/聚丙二醇的混合物在該共聚物分散液中。所得到分散液的黏度高於20 Pas。

美國專利4,921,898揭露一種使用穩定量的聚乙烯醇/界面活性劑系統來製備高固體VAE組合物的方法，該聚乙烯醇/界面活性劑系統主要含有100-600聚合度的聚乙烯醇及由30-40環氧乙烷基單元取代的烷基酚或30-40環氧乙烷基單元取代的丙二醇所組成的非離子性界面活性劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

美國專利4,963,611揭露使用水溶性聚乙烯醇當作穩定劑以製造醋酸乙烯酯乳液供用為黏著劑及塗料。實施例4顯示在聚乙烯醇及分子量為200的聚乙二醇存在下製造低固體的醋酸乙烯酯均聚物。

美國專利5,070,134揭露一種使用穩定劑系統來製備醋酸乙烯酯/乙烯高固體乳液的方法，該穩定劑系統含有1到1.9重量份的聚合度從300到1000的聚乙烯醇和1到3重量份的每100重量份醋酸乙烯酯具有15.5到17.5的HLB的聚氧乙烯非離子性表面活性劑。

美國專利5,110,856揭露藉由在聚乙烯醇的穩定系統存在下聚合醋酸乙烯酯和乙烯以製備高固體醋酸乙烯酯/乙烯乳液的方法，該聚乙烯醇具有300到1000的聚合度而且1到3%的聚氧乙烯表面活性劑具有16.5到17.5的HLB。

美國專利5,629,370揭露一種具有固體含量至少65重量%的醋酸乙烯酯/乙烯共聚物乳液。該乳液之製備是在部分水解的聚乙烯醇和HLB為16到16.5的非離子性乙氧基化烷基酚界面活性劑的混合物之存在下聚合醋酸乙烯酯和乙烯。

EP 0 089 068揭露一種使用穩定系統製造>70%高固體黏度等於或低於5000mPa.s的方法，該穩定系統含有水解度為88%的聚乙烯醇和例如商品名為Pluronic的聚氧乙烯氧化物界面活性劑。

發明要旨

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

本發明提供一種製造醋酸乙烯酯-乙烯共聚物的穩定水性分散液的方法，該些醋酸乙烯酯-乙烯共聚物具有固體含量典型為55到75重量%及更高，較佳為乳液具有高固體含量，例如大於65wt%，較佳為>70%，其可用作為黏著劑。這些分散液在如此高的固體含量展現良好速度的凝固和潛變抗性。此醋酸乙烯酯-乙烯共聚物含有大約50-95 wt%及5-50 wt%的經聚合單元的醋酸乙烯酯及乙烯。可選擇地，其他的單體可以與其共聚合。

該些共聚物之製備是在一穩定化系統的存在下乳化共聚合醋酸乙烯酯和乙烯單體而完成，該穩定系統主要含有(1)75-99+莫耳%經水解的且平均聚合物100-2200的聚乙醇醇以及(2)數目平均分子量200到20,000的聚乙二醇。

所得到醋酸乙烯酯/乙烯共聚物乳液將含有大約55到大約75wt%固體，較佳為65到75%固體，且在65%或更高固體及在60rpm(Brookfield#4轉軸在25℃)時黏度低於大約5000，典型為小於3500cps，較佳為小於大約2500cps。

本發明能夠達成數個優點：

- 在黏度可與低固體含量之乳液相比之下提高聚合物固體含量；
- 對於沉降具有良好抗性且乳液具有良好穩定性；
- 加速的結合鍵形成以及黏著劑膠凝時間；及
- 與許多傳統的高固體含量乳液相較之下具有改善的潛變抗性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

發明的詳細描述

根據本發明的共聚物典型的包含50-95wt%的醋酸乙烯酯和5-50wt%的乙烯以提供Tg範圍為-35至20℃。形成黏著劑應用之該共聚物較佳為含有以單體為基礎之65到80wt%的醋酸乙烯酯和20到35wt%的乙烯。壓力靈敏型的黏著劑應用可能包含乙烯濃度範圍在大約35到45%。

該些醋酸乙烯酯-乙烯共聚物可能可選擇性地包含一或多額外乙烯基地不飽和的可共聚合的單體。存在量可能為0到10wt%，但是較佳為低於5%(例如0.5到5%)之典型此類共聚合單體是C3-C10鏈烯酸(例如丙烯酸，甲基丙烯酸，丁烯酸和異丁烯酸)及其與C1-C18烷醇(例如甲醇，乙醇，丙醇，丁醇和2-乙基己醇)所形成的酯類；例如氯化乙烯類之鹵化乙烯類； α ， β -不飽和之C4-C10鏈烯二酸(例如順丁烯二酸，反丁烯二酸和衣康酸)及其與C1-C18烷醇所形成的單酯類或雙酯類(例如順丁烯二酸二丁酯和順丁烯二酸二辛酯)；及含氮單烯類不飽和單體，特別是腈類，醯胺類，N-羥甲基醯胺類，N-羥甲基醯胺類的低級烷基酸酯，N-羥甲基醯胺類和胺基甲酸烯丙酯(例如丙烯腈，丙烯醯胺，甲基丙烯酸醯胺，N-羥甲基丙烯酸醯胺，N-羥甲基甲基丙烯酸醯胺，N-羥甲基胺基甲酸烯丙酯)的低級烷基酸酯，及N-羥甲基丙烯酸醯胺、N-羥甲基甲基丙烯酸醯胺和N-羥甲基胺基甲酸烯丙酯的低級烷基醚或低級烷基酸酯。如果使用任何額外的乙烯性不飽和的共單體，其用量較佳為大約1-5 wt%。

用於共聚合反應的穩定化系統基本上由聚乙烯醇以及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)

聚乙二醇組成，其中聚乙烯醇之存在量是共聚合物的1-4 wt%(較佳為2到3 wt%)而聚乙二醇之存在量是共聚合物的1-4 wt%(較佳為2到3 wt%)，該聚乙二醇之數目平均分子量是200到20,000的共聚合物重量。(典型地，聚乙烯醇和聚乙二醇是基於加入聚合的單體的總重量)。用於穩定化系統中的聚乙烯醇可以是75-99+莫耳%水解的，較佳為85-90莫耳%和特別是87-89莫耳%，而且聚合度範圍是100到2200，較佳為140到1000，而最佳為200到700。另一個評估聚乙烯醇的聚合度之方法是其4 wt%水溶液在20°C的黏度。用於較高固體乳液的適當聚乙烯醇黏度範圍是2到大約50，較佳為2.5到7。

如前所述，根據本發明的穩定劑系統也含有以共聚物為基準大約1-4 wt%(較佳為2-3 wt%)的聚乙二醇。聚乙二醇是廣為人知的且包含以商品名Carbowax販售的物質。其數目平均分子量應該是200到20,000。當用於製造具有傳統的固體含量(例如55到60重量%)時，廣範圍的聚乙二醇可以被使用，而較佳的聚乙二醇之分子量範圍是600到8000。大於65%固體的高固體含量乳液具有優異的穩定性且使用一種聚乙烯醇和聚乙二醇的穩定化系統，其聚乙二醇較佳為具有大約500到2000的分子量。該聚乙二醇可以形成具有實質上較低黏度的乳液。

主要由聚乙烯醇和聚乙二醇組成的穩定劑之使用量為被聚合單體全部量的大約3到8重量%，較佳為4到6重量%。如果使用較少的量，系統可能由於不充分的穩定化而凝

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

結。

在以100重量份的總穩定劑系統為基礎下，聚乙烯醇對聚乙二醇的重量比應該是大約40比60份到60比40份。剩餘量應該由聚乙二醇組成。可選擇地，少量(例如總穩定化系統之5到20重量%)化合物可以是其他傳統且相容的界面活性劑。然而一般而言，不需要加入進一步的界面活性劑來產生穩定的乳液。

可產生自由基的多種來源，例如過氧化物，可以被用來產生單體的聚合。使用還原劑及氧化劑的結合型系統(即是還原氧化系統)可以被使用。適當的還原劑或活化劑包括重亞硫酸鹽，次硫酸鹽，或其他具有還原性的化合物，例如抗壞血酸，赤糖酸和其他還原糖。氧化劑包括過氧化氫，例如第四丁基過氧化氫及其類似物的有機過氧化物，例如過硫酸銨或過硫酸鉀及其類似物的過氧硫酸鹽。可使用的特定還原氧化系統包括過氧化氫和甲醛次硫酸銨；過氧化氫和赤糖酸；過氧化氫、過硫酸銨或過硫酸鉀和偏二亞硫酸鈉、亞硫酸氫鈉、硫酸亞鐵、甲醛次硫酸銨或甲亞磺酸鈉。。

氧化劑的使用量一般是基於導入聚合系統中的醋酸乙烯酯重量的0.01-1%，較佳為0.05-0.5%。還原劑通常是以必須的相等量以水溶液的形式加入。

一般而言，適當的醋酸乙烯酯-乙烯共聚物乳液的製備為在聚乙烯醇-聚乙二醇穩定化系統的存在下，在水性介質中及壓力高達大約100atm及逐漸加入一還原氧化系統之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (7)

下，共聚合單體而得，該水性系統被以適當的緩衝劑維持在大約2-6的pH值。該程序的第一步驟涉及均勻化，其中懸浮於水中的醋酸乙烯酯在乙烯的存在下在工作壓力中受到充分的攪拌以產生乙烯溶於醋酸乙烯酯中的溶液，同時反應媒質逐漸受到加熱至聚合溫度。在均勻化期間之後是聚合期間，在此期間該還原氧化系統被逐漸加入。

還原氧化系統的加入速度及散熱速度可以被用來控制反應溫度。一般而言，在單體的聚合期間較佳為將平均溫度維持在大約55到90℃。儘管低至0℃的溫度可以被使用，合乎經濟的低溫下限是大約50℃。

反應時間將決定於例如溫度、自由基形成來源和所要聚合程度的變數。一般而言希望反應進行到殘留未反應的醋酸乙烯酯低於0.5%的程度。儘管如上所述聚合程序的反應時間會改變，使用依照本發明的穩定化系統不只提供一高固體含量醋酸乙烯酯-乙烯共聚物乳液，同時提供令人驚訝之較短反應時間的乳化聚合，即是由於較高的聚合溫度使得聚合反應器的循環時間明顯地縮短。

在進行聚合時，某一量之醋酸乙烯酯首先被導入聚合容器中並且被以乙烯飽和。最佳為，在開始的時候至少大約50%將被聚合的醋酸乙烯酯被導入，而剩餘的醋酸乙烯酯在聚合期間被逐漸加入。另一種方式是將所有醋酸乙烯酯在開始的時候即全部加入，而不在聚合期間被逐漸加入。當論及逐漸加入，其意指在量及時間上為實質上均勻的添加。這些添加可以是連續的或非連續的，而且被稱為“延

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

遲”添加。

加入共聚物中的乙烯的量受到壓力，攪拌(混合)及聚合介質黏度的影響。因此，爲了提高共聚物的乙烯含量，必須使用高壓、較大攪拌及較低黏度。

形成醋酸乙烯酯-乙烯共聚物乳液的程序一般包含製備含有穩定化系統及可選擇性地pH緩衝系統的水性溶液。此水性溶液及最初或全部醋酸乙烯酯被加入聚合容器中，而且乙烯壓力被加至所要的設定值。該受壓的乙烯來源可以被關掉與反應器隔離，使得乙烯壓力隨著聚合之進行而遞減；或是該受壓的乙烯來源可以被保持開放以在反應期間維持乙烯壓力，即是補充乙烯。如前所述，混合物受到充分攪拌以將乙烯溶解於醋酸乙烯酯及水相中。方便地，進料在此攪拌期間被帶到聚合溫度。然後藉由初始量的氧化劑來啓始聚合，而還原劑在開始進料時即已被導入。在聚合開始之後，氧化劑及還原劑視聚合反應持續進行所需而被逐漸加入。如果有任何第三可共聚合的單體及剩餘的醋酸乙烯酯可以被個別延遲的方式被加入。

如前所述，反應通常是進行到剩餘的醋酸乙烯酯低於0.5%。該完成的反應產物在被與大氣隔離之下被冷卻至大約室溫。然後pH值被適當地調整至4.5到7的範圍，較佳爲4.5到5的範圍，以確保最大的穩定性。

醋酸乙烯酯-乙烯共聚物乳液能夠被直接製成具有固體含量大約55到75%，較佳爲65-75%，且在65%固體和在60rpm和25℃具有黏度低於大約5000cps，一般爲低於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()

3500cps，且較佳為低於大約2500cps，而最佳為低於大約1500cps。

下列實施例意欲於舉例說明本發明之不同具體實施例，而非有意於限制其範圍。

比較實施例1

經5% 聚乙烯醇穩定化的高固體VAE乳液

下文為使用一加崙不鏽鋼壓力反應器單獨用聚乙烯醇以製造60%固體乳液的較高固體VAE共聚物乳液的一般程序：

下列混合物被加入該反應器中：

材料	加入材料克數
去離子水	65
硫酸亞鐵銨(1%水溶液)	3.0
Airvol® 203(15%水溶液)*	740 (5%)
40% 磷酸水溶液	3.81
乙烯	350
醋酸乙烯酯	1800

*% Airvol 以醋酸乙烯酯和乙烯重量為基礎之乾重計聚乙烯醇。

Airvol® 203 具有87-89%水解、聚合物範圍150到350(典型大約235)且在4%水溶液中在20℃的黏度為3.5-4.5cps的聚乙烯醇。

五、發明說明 (10)

下列延遲混合物被加入：

材料	使用材料克數
水性 0.7% H_2O_2	273
水性 6.0% H_2O_2	58
水性 7.5% SFS	119
乙烯	64

PVOH為聚乙 烯醇

SFS為甲 硫 醛 鈉。

磷酸被用來將最初蒸餾水 / Airvol®聚乙 烯醇混合物調整到 pH3.6。硫酸亞鐵銨被加入，而且最初的水性溶液被加入事先經過氮氣洗滌的一加崙反應器中。接著，攪拌以 200 rpm開始而且醋酸乙 烯酯被加入。氮氣和乙 烯被用來在 30 psig洗滌該反應器。攪拌被提高到 900 rpm而且混合物被加熱到 38℃。乙 烯在 45分鐘的期間內被秤重加入反應器內之液面下。接著，在加入乙 烯的期中 7.0 mls的水性 SFS 溶液被加入。經過十五分鐘以使反應達成平衡。以 0.3 ml / 分鐘的速度開始加入 0.7%過氧化氫和 7.5%水性 SFS。一旦開始反應，SFS溶液的流率被提高到 0.35 ml / 分鐘，而且溫度在 30分鐘之內被提高到 65℃。一旦在 65℃，稀釋過氧化氫的加入受到調整以將反應物與夾層之間的溫差維持在 14℃ (即是夾層溫度為 51℃)。延遲的乙 烯被加入。當自由單體含量降至大約 4%時，停止稀釋的 H_2O_2 溶液進料而開始水性 6.0% H_2O_2 溶液的進料；過氧化物和 SFS 加入率被增加到 1.0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

位

五、發明說明 (11)

ml/分鐘。這些加入繼續，直到兩種水性延遲的加入已經完全。接著，反應被冷卻至30℃，pH值被以水性氫氧化鉍調整至4.0，然後被移轉到一除氣器。在此移轉期間，除氣器中的攪拌率是200 rpm而且0.5克的Colloid 675在少量水中被加入。在除氣器中，特丁基過氧化氫的溶液(7.8克的TBHP 70%於55克的水中)被以1.5 ml/分鐘的速度加入。此項後處理典型地是進行數小時。

所得到乳液的數種性質被測量並紀錄如下：

穩定劑	Airvol 203
Accel Seds %	1.0
Tg onset (deg C)	-6.0
黏度(60/12 RPM)(cps)	2760/4100
100/325網目粒 (ppm)	1250/424
%固體	60.3

此實施例顯示基於總單體的5重量%聚乙烯醇或基於醋酸乙烯酯的6.1%很難製備高於大約60%固體的聚乙烯醇穩定化的VAE，且維持低於3000 cps的黏度。高的製程中黏度需要使用過量的稀釋過氧化物。

比較實施例2

經2.5% 聚乙烯醇穩定化的VAE乳液

除了基於總單體的聚乙烯醇用量被減至2.5 重量%以外，一般的程序是類似於實施例1。由於5% PVOH沒有效果，

五、發明說明 (12)

較低量的聚乙烯醇被用來評估以一加崙不鏽鋼壓力反應器來製備低黏度VAE共聚物乳液的情形。原來懷疑高量的聚乙烯醇(實施例1)可能導致高黏度。同時，固體含量被降低至55%以增加製備穩定乳液的可能性。

反應器被加入以下混合物：

材料	加入材料克數
去離子水	709.7
硫酸亞鐵銨(1%水溶液)	3.0
Airvol® 203(10%水溶液)	461.5 (2.5%)
40% 磷酸水溶液	3.14
乙烯	320
醋酸乙烯酯	1500

*% Airvol 以醋酸乙烯酯和乙烯重量為基礎之乾重計聚乙烯醇。

下列延遲混合物被加入：

材料	使用材料克數
水性 0.7% H ₂ O ₂	91
水性 6.0% H ₂ O ₂	58
水性 7.5% SFS	114
乙烯	25

磷酸被用來將最初的混合物調整到 pH3.6。硫酸亞鐵銨被加入，而且最初的水性溶液被加入事先經過氮氣洗滌的

五、發明說明 (13)

一加崙反應器中。接著，攪拌以200 rpm開始而且醋酸乙烯酯被加入。氮氣和乙烯被用來在30 psig洗滌該反應器。攪拌被提高到900 rpm而且混合物被加熱到38°C。乙烯在45分鐘的期間內被秤重加入反應器內之液面下。接著，在加入乙烯的期中7.0 mls的水性SFS溶液被加入。經過十五分鐘以使反應達成平衡。以0.3 ml/分鐘的速度開始加入0.7%過氧化氫和7.5%水性SFS。一旦開始反應，SFS溶液的流率被提高到0.35 ml/分鐘，而且溫度在30分鐘之內被提高到65°C。一旦在65°C，稀釋過氧化氫的加入受到調整以將反應物與夾層之間的溫差維持在14°C (即是夾層溫度為51°C)。延遲的乙烯被加入。當自由單體含量降至大約4%時，停止稀釋的H₂O₂溶液進料。PH值被調整到4.5而且開始水性6.0%H₂O₂溶液的進料；過氧化物和SFS加入率被增加到1.0 ml/分鐘。這些加入繼續，直到兩種水性延遲的加入已經完全。接著，反應被冷卻至30°C，pH值被以水性氫氧化鉍調整至5.3，然後被移轉到一除氣器。在此移轉期間，除氣器中的攪拌率是200 rpm而且0.5克的Colloid 675在少量水中被加入。在除氣器中，特丁基過氧化氫的溶液(7.8克的TBHP 70%於55克的水中)被以1.5 ml/分鐘的速度加入。此項後處理典型地是進行數小時。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

編

五、發明說明 (14)

所得到乳液的數種性質被測量並紀錄如下：

穩定劑	Airvol 203(2.5重量%)
Accel Seds %	10
Tg onset (deg C)	n/a
黏度(12 RPM)(cps)	80
100/325 網目粒 (ppm)	177/>20,000
%固體	54.1

此實施例顯示根據先前技藝，基於總單體的2.5重量%聚乙 烯醇不可能製備穩定的55%固體的VAE乳液，以製造穩定的乳膠。高量的加速沉澱及凝結對於乳膠穩定性而言是不可接受的。

比較實施例3

經聚乙二醇穩定化的55%固體VAE乳液

除了聚乙二醇被用來取代單單聚乙 烯醇或聚乙二醇以穩定55%固體乳液以外，一般的程序是相同於實施例2。該程序概要敘述如下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (15)

反應器被加入以下混合物：

材 料	加 入 材 料 克 數
去 離 子 水	1045
硫 酸 亞 鐵 鉍 (1%水 溶 液)	3.0
Carbowax®PEG-8000*	92.4 (5%)
40% 磷 酸 水 溶 液	1.0
乙 烯	320
醋 酸 乙 烯 酯	1500

*% Carbowax是基於醋酸乙烯酯和乙烯的重量。

Carbowax PEG-8000是一種具有數目平均分子量8000的聚乙二醇的商品名。

下列延遲混合物被加入：

材 料	使 用 材 料 克 數
水 性 0.7% H_2O_2	103
水 性 6.0% H_2O_2	57
水 性 7.5% SFS	114
乙 烯	25

當自由單體含量降至大約4%時，停止稀釋的 H_2O_2 溶液進料而且開始水性6.0% H_2O_2 溶液的進料；過氧化物和SFS加入率被增加到1.0 ml/分鐘。在開始這些添加不久，聚合開始凝結而且反應停止。

本實施例顯示單獨PEG不能夠被用來在接近55重量%的

五、發明說明 (16)

固體含量均勻穩定化VAE乳化聚合。

實施例 4

經聚乙 烯醇 / 聚乙 二醇共穩定化的 55% 固體 VAE 乳液的
製 備

除了聚乙 烯醇和聚乙 二醇的摻合物被用來取代單單聚
乙 烯醇或聚乙 二醇以穩定乳液以外，一般的程序是相同於
實施例 3。該程序概要敘述如下。

反應器被加入以下混合物：

材 料	加 入 材 料 克 數
去 離 子 水	862
硫 酸 亞 鐵 鉍 (1% 水 溶 液)	3.0
Carbowax® PEG-8000*	46.2 (2.5%)
Airvol® 203 (15% 水 溶 液)	308 (2.5%)
40% 磷 酸 水 溶 液	1.67
乙 烯	320
醋 酸 乙 烯 酯	1500

*% Carbowax 是基於醋酸乙 烯酯和乙 烯的重量。

*% Airvol 以醋酸乙 烯酯和乙 烯重量為基礎之乾重計聚乙
烯醇。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

製

五、發明說明 (17)

下列延遲混合物被加入：

材 料	使用材料克數
水性 0.7% H_2O_2	103
水性 6.0% H_2O_2	57
水性 7.5% SFS	114
乙 烯	25

磷酸被用來將最初蒸餾水 / Airvol®PVOH/Carbowax® PEG混合物調整到 pH3.6。硫酸亞鐵銨被加入，而且最初的水性溶液被加入事先經過氮氣洗滌的一加崙反應器中。接著，攪拌以 200 rpm 開始而且醋酸乙酯被加入。氮氣和乙烯被用來在 30 psig 洗滌該反應器。攪拌被提高到 900 rpm 而且混合物被加熱到 38°C。乙烯在 45 分鐘的期間內被秤重加入反應器內之液面下。接著，在加入乙烯的期中 7.0 mls 的水性 SFS 溶液被加入。經過十五分鐘以使反應達成平衡。以 0.3 ml/分鐘的速度開始加入 0.7% 過氧化氫和 7.5% 水性 SFS。一旦開始反應，SFS 溶液的流率被提高到 0.35 ml/分鐘，而且溫度在 30 分鐘之內被提高到 65°C。一旦在 65°C，稀釋過氧化氫的加入受到調整以將反應物與夾層之間的溫差維持在 14°C (即是夾層溫度為 51°C)。延遲的乙烯被加入。當自由單體含量降至大約 4% 時，停止稀釋的 H_2O_2 溶液進料而開始水性 6.0% H_2O_2 溶液的進料；過氧化物和 SFS 加入率被增加到 1.0 ml/分鐘。這些加入繼續，直到兩種水性延遲的加入已經完全。接著，反應被冷卻至 30°C，pH 值被以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

始

五、發明說明 (18)

水性氫氧化銨調整至5.3，然後被移轉到一除氣器。在此移轉期間，除氣器中的攪拌率是200 rpm而且0.5克的Colloid 675在少量水中被加入。在除氣器中，特丁基過氧化氫的溶液(7.8克的TBHP 70%於55克的水中)被以1.5 ml/分鐘的速度加入。此項後處理典型地是進行數小時。

所得到乳液的數種性質被測量並紀錄如下：

穩定劑	Airvol® 203/PEG 8000
Accel Seds %	3.0
Tg onset (deg C)	-8.9
黏度(60/12 RPM)(cps)	100/120
100/325 網目粒(ppm)	460/34
%固體	56
布對布乾黏著(pli)	12.1
布對布濕黏著(pli)	2.4
乾/濕比率(強度保留率)%	20
PVC對布黏著(pli)	2.5
潛變抗性(mm/分鐘)	0.018

此實施例顯示部分水解的聚乙烯醇和PEG混合物可以被用來穩定VAE乳化聚合(~55%固體)。請注意到聚乙烯醇和聚乙二醇(實施例2和3)皆無法在這些用量被用來獲得具有如此低黏度及低沉澱的乳液。雖然固體含量是低於符合“高固體含量”的定義所需，其黏度低於實施例1的黏度。

此材料可以被用作為黏著劑。潛變值是抗熱性材料的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(19)

指標。潛變值愈低顯示抗熱性愈好。被聚乙烯醇穩定化的55%固體VAE乳膠可以商品名Airflex®400獲得，其具有0.02-0.04 mm/分鐘範圍的潛變值。被聚乙烯醇及界面活性劑穩定化的65%固體VAE乳膠可以商品名Airflex®465獲得，其具有0.06-0.08 mm/分鐘範圍的潛變值，該值顯示較差的抗熱性。令人驚訝地，本發明的材料即使其PVOH含量低許多，仍然顯示潛變值與單單經PVOH穩定化的VAE材料一致的性質。

當本實施例以較高分子量的PEG或較高分子量的PVOH重複實施時，所得到55%固體乳液的黏度一樣較高。

實施例5

經聚乙烯醇/聚乙二醇共穩定化的高固體含量VAE乳液的製備

除了降低水含量以製備高固體含量VAE乳液以外，一般的程序是相同於實施例4。該程序概要敘述如下。

五、發明說明(20)

反應器被加入以下混合物：

材料	加入材料克數
去離子水	380
硫酸亞鐵銨(1%水溶液)	3.0
Carbowax®PEG-8000*	55.4 (2.5%)
Airvol® 203(15%水溶液)	369 (2.5%)
40% 磷酸水溶液	2.01
乙烯	350
醋酸乙烯酯	1800

*%是基於醋酸乙烯酯和乙烯的重量。

下列延遲混合物被加入：

材料	使用材料克數
水性 0.7% H_2O_2	190
水性 6.0% H_2O_2	57
水性 7.5% SFS	116
乙烯	64

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

伯

五、發明說明 (21)

所得到乳液的數種性質被測量並紀錄如下：

穩定劑	Airvol® 203/PEG 8000
Accel Seds %	1.0
Tg onset (deg C)	-10.3
黏度 (60/12 RPM)(cps)	4780/7850
100/325 網目粒 (ppm)	1006/74
%固體	65
布對布乾黏著 (pli)	13.4
布對布濕黏著 (pli)	2.3
乾/濕比率 (強度保留率) %	17
PVC對布黏著 (pli)	2.6
潛變抗性 (mm/分鐘)	0.015

此實施例顯示實施例4所述之部分水解的聚乙烯醇和PEG混合物或摻合物可以被用來製備和穩定高固體含量VAE乳化聚合。沉澱也是相當低。單獨聚乙烯醇和聚乙二醇皆無法在這些用量被用來穩定65+%固體含量的乳液。

如實施例4所述，此材料可以被用作為黏著劑。再次地，非常低的潛變值顯示優異的抗熱性。

當本實施例以較低分子量的PEG材料重複時，所得到65%固體乳液的黏度也一樣較低。當PEG:PVOH的比率由1:1改變成3.2:1時，高固體含量乳液的穩定性有些變差但是仍可接受，同時黏度相當低。以相同的程序，在開始進料時使用較高量的醋酸乙烯酯可以製備較高固體含量(72%)同

五、發明說明 (22)

時黏度低於4000 cps的產物。

實施例 6

使用完全水解的PVOH/PEG穩定化系統製備高固體含量
VAE

下文敘述以一加崙不鏽鋼壓力反應器製備VAE共聚物
乳液的一般程序。

反應器被加入以下混合物：

材 料	加入材料克數
去離子水	264
硫酸亞鐵銨(1%水溶液)	4.8
Carbowax®PEG-4600	55.4 (2.5%)
Airvol® 203(10%水溶液)	339 (1.5%)
Airvol® 107(10%水溶液)	220 (1.0%)
40% 磷酸水溶液	2.44
乙 烯	420
醋酸乙烯酯	1755

*%是基於醋酸乙烯酯和乙烯的重量之Carbowax 和Airvol
聚乙醇的乾重。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

始

五、發明說明 (23)

下列延遲混合物被加入：

材料	使用材料克數
水性 0.6% H_2O_2	5
水性 1.0% H_2O_2	89
水性 7.0% H_2O_2	69
水性 10% SFS	117
乙 烯	50

磷酸被用來將最初蒸餾水 / Airvol®PVOH/Carbowax® PEG混合物調整到 pH3.5。硫酸亞鐵銨被加入，而且最初的水性溶液被加入事先經過氮氣洗滌的一加崙反應器中。接著，攪拌以 200 rpm 開始而且醋酸乙烯酯被加入。氮氣和乙烯被用來在 30 psig 洗滌該反應器。攪拌被提高到 900 rpm 而且混合物被加熱到 30°C。乙烯在 45 分鐘的期間內被秤重加入反應器內之液面下。經過十五分鐘以使反應達成平衡。開始加入 0.6% 過氧化氫 (0.4 ml/分鐘) 和 10% 水性 SFS (0.6 ml/分鐘)。一旦開始反應，過氧化氫延遲被切換成在 0.4 ml/分鐘的 1% 溶液，而且溫度在 60 分鐘之內被提高到 60°C，在此期間過氧化物的流率被增加到 0.8 ml/分鐘。一旦在 60°C，稀釋過氧化氫的加入受到調整以將反應物與夾層之間的溫差維持在 14°C (即是夾層溫度為 46°C)，而且停止加入 SFS。延遲的乙烯被加入。當自由單體含量降至大約 3% 時，停止稀釋的 H_2O_2 溶液進料而以大約 1 ml/分鐘開始水性 7.0% H_2O_2 溶液的進料而且再次開始 SFS 的流動；過氧化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(24)

物和SFS加入率被增加到1.0 ml/分鐘。這些加入繼續，直到兩種水性延遲的加入已經完全。接著，反應被冷卻至30℃，pH值被以水性氫氧化鉍調整至4.5，然後被移轉到一除氣器。在此移轉期間，除氣器中的攪拌率是200 rpm而且0.5克的Colloid 675在少量水中被加入。在除氣器中，特丁基過氧化氫的溶液(7.8克的TBHP 70%於55克的水中)被以1.5 ml/分鐘的速度加入。此項後處理典型地是進行數小時。

所得到乳液的數種性質被測量並紀錄如下：

穩定劑	Airvol® 203/ Airvol® 107/PEG 4600
Accel Seds %	1.2
Tg開始(deg C)	-5.3
黏度(12 RPM)(cps)	4600
100/325 網目粒(ppm)	256/198
%固體	66

此實施例顯示部分水解的及完全水解的PVOH和PEG混合物可以被用來穩定高固體含量VAE乳化聚合。此材料可以被用作為黏著劑。

實施例7

穩定劑對於VAE乳液的影響

單獨聚乙烯醇、單獨聚乙二醇及兩者之組合被用來製備一系列高固體含量的乳液。表1和2列出包括前述實施例

五、發明說明 (25)

摘要的條件及試驗結果。

表 1

實驗編號	1	2	3	4	5	6	7	8	9
實施例		實施例2	實施例1		實施例4		實施例5		實施例6
穩定劑	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG
類型/ (含量%)	0	0	0	0	8000 (2.5)	1450 (2.50)	8000 (2.5)	4600 (2.5)	1000 (2.5)
穩定劑	PVOH	PVOH	PVOH	PVOH	PVOH	PVOH	PVOH	PVOH	PVOH
類型/ (含量%)	V-203 (5.0)	V-203 (2.5)	V-203 (5.0)	V-203 (2.5)	V-203 (2.5)	V-203 (2.5)	V-203 (2.5)	V-203 (2.5)	V-203 (1.5)
共穩定劑 (含量)									A-107 (1.0)
Tg onset	-1.5	未測量	-6.1	未測量	-8.9	2	-10.3	未測量	-3.8
黏度(12 RPM)	600	80	4100	1100	120	1450	7850	5050	1100
100/325 網 目粒	340/16	177/> 20,000	1250/ 424	120/227	460/34	352/84	1006/74	479/535	240/186
Accel Seds %	2	10	1	10	3	1	1	3	1.5
%固體	56	54	60	66	56	54	65	65	65

Airvol 523聚乙 烯醇具有 87-89%的 %水解以及大約 23-27的
溶液黏度 (4%溶液在 20℃)。

五、發明說明 (26)

表1-第一次實驗顯示使用5 wt% PVOH當作穩定劑以製備高品質55%固體VAE乳液的已知能力。當PVOH的用量從總單體的5 wt%降至2.5 wt%以降低黏度的時候，乳液品質是差的(第二次實驗)。在較高的固體含量，5 % PVOH或2.5 % PVOH皆無法單獨穩定化這些乳液(第三次及第四次實驗)。第五次及第六次實驗顯示在2.5 wt%的PVOH及PEG的存在下，製備高品質VAE~55%固體含量乳液的能力，同時以2.5 wt%的該兩種成分之任一成分皆無法穩定化這些乳液。55%固體含量乳液的黏度受到聚乙烯醇和聚乙二醇的分子量的控制。第7-9次實驗顯示使用各種不同PVOH/PEG穩定化系統來製備高品質高固體含量乳液的能力。第7次及第8次實驗的黏度是高的，但是應該注意到低加速沉澱及高穩定性的高固體含量抗水性乳液被製造了。當較低分子量的聚乙二醇被使用的時候，黏度是在所要的範圍之內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (27)

表 2

實驗號碼	1	2	3	4	5	6
穩定劑	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG-	PEG
類型/ (含量%)	1,000 (2.5)	600 (2.5)	600 (3.8%)	1450 (2.5)	1450 (2.5)	20,000 (2.5)
穩定劑	PVOH	PVOH	PVOH	PVOH	PVOH	PVOH
類型/(含量%)	V-203 (2.5)	V-203 (2.5)	V-203 (1.2%)	V-203 (2.5)	V-203 (2.5)	V-203 (2.5)
Tg onset		-3.8	-7.2	-2.9	-6.08	-10.8
黏度(12 RPM)	3050	1100	170	600	3660	600
100/325網目粒	85/200	240/186	130/1184	594/342	766/120	592/500
自由單體	0.9	0.6	0.7	0.7	0.65	
加速沉澱 %	2.5	1.5	5	1	1	3.5
%固體	65	65	64	66	72	55

表 2 的結果顯示使用 PVOH 和 PEG 合成廣範圍的醋酸乙烯酯 / 乙烯共聚物乳液。

第 1-6 次實驗顯示帶有低加速的沉澱、低黏度和高固體含量的高固體含量 VAE 乳液的合成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

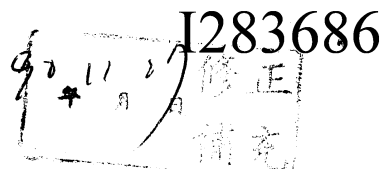
線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 以聚乙二醇/聚乙烯醇摻合物穩定化)
之醋酸乙烯酯-乙烯共聚物乳液

本發明提供一種製造醋酸乙烯酯-乙烯共聚物的穩定水性分散液的方法，較佳為乳液具有高固體含量，例如大於65wt%，較佳為>70%，其可用作為黏著劑。此醋酸乙烯酯-乙烯共聚物含有大約60-95重量%及5-40重量%的經聚合單元的醋酸乙烯酯及乙烯。該些共聚物之製備是在一穩定化系統的存在下乳化共聚合醋酸乙烯酯和乙烯單體而完成，該穩定系統主要含有(1) 75-99+莫耳%經水解的且平均聚合物100-2200的聚乙烯醇以及(2)數目平均分子量200到20,000的聚乙二醇。

英文發明摘要(發明之名稱： VINYL ACETATE ETHYLENE EMULSIONS STABILIZED)
WITH POLY(ETHYLENE GLYCOL)/POLY(VINYL
ALCOHOL) BLEND

The present invention provides for the production of stable aqueous dispersions of vinyl acetate-ethylene copolymers, preferably at high solids, i.e., greater than 65 wt%, preferably > 70% which are useful as adhesives. The vinyl acetate-ethylene copolymer is comprised of polymerized units of vinyl acetate and ethylene in approximately 60-95 wt% and 5-40 wt% respectively. The copolymers are prepared by the emulsion copolymerization of vinyl acetate and ethylene monomers in the presence of a stabilizing system consisting essentially of (1) a poly(vinyl alcohol) which is 75-99+ mole% hydrolyzed and has an average degree of polymerization ranging from 100-2200 and (2) a polyethylene glycol having a number average molecular weight of from 200 to 20,000.



申請日期	89. 12. 4
案 號	89125831
類 別	1087-218/8 1087-2/30

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新 型 名 稱	中 文	以聚乙二醇/聚乙醇醇混合物穩定化之醋酸乙烯酯-乙烯共聚物乳液
	英 文	VINYL ACETATE ETHYLENE EMULSIONS STABILIZED WITH POLY(ETHYLENE GLYCOL)/POLY(VINYL ALCOHOL) BLEND
二、發明 創 作 人	姓 名	可瑞頓·杜安·史密斯 Carrington Duane Smith
	國 籍	美國 (U.S.A.)
	住、居所	美國賓州史雷汀頓·霍夫曼巷5916號
三、申請人	姓 名 (名稱)	氣體產品聚合物有限公司 (AIR PRODUCTS POLYMERS, L.P.)
	國 籍	美國 (U.S.A.)
	住、居所 (事務所)	美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道7201號 7201 Hamilton Boulevard, Allentown, PA 18195-1501, US
	代 表 人 姓 名	甘迺斯·M·肯 (Kenneth M. Kem)

裝

訂

線

十、申請專利範圍：

1. 一種製造醋酸乙烯酯-乙烯共聚物乳液的方法，該醋酸乙烯酯-乙烯共聚物乳液包含在一聚乙烯醇的存在下乳化共聚合醋酸乙烯酯和乙烯單體而製成之含有50-95重量%醋酸乙烯酯及5-50重量%乙烯的共聚物的水性膠態分散液，製造一固體含量為65到75重量%的醋酸乙烯酯-乙烯共聚物乳液的改進之處包含：

在一穩定化系統的存在下聚合該醋酸乙烯酯和乙烯單體，其中該穩定化系統基本上由具有100-2200的聚合度且是75-99+莫耳%水解的聚乙烯醇以及具有數目平均分子量是200到20,000之聚乙二醇所組成。

2. 如申請專利範圍第1項的方法，其中該聚乙二醇之數目平均分子量是500到2,000。

3. 如申請專利範圍第2項的方法，其中該醋酸乙烯酯的含量是65到80重量%，且乙烯的含量是20-35重量%。

4. 如申請專利範圍第3項的方法，其中該穩定化系統的使用量是總聚合單體重量的3到8%。

5. 如申請專利範圍第4項的方法，其中該穩定化系統基本上由聚乙烯醇以及聚乙二醇所組成，而且在以100重量份的穩定化系統為基礎下，聚乙烯醇對聚乙二醇的重量比是40到60重量份聚乙烯醇對60到40重量份聚乙二醇。

6. 如申請專利範圍第5項的方法，其中該聚乙烯醇之含量是2-3重量%，而該聚乙二醇之含量是2-3重量%。