

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、2005-10-27、10 2005 051 588.6

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】

以乙烯酯、氯乙烯、(甲基)丙烯酸酯單體、苯乙烯、丁二烯及乙烯為主要成分之聚合物(首先呈其水分散體或水中可再分散聚合物粉末形式者)各行各業廣泛使用，舉例言之，作為塗佈組成物或黏著劑，或作為許多不同底材之黏著劑。分散粉末亦用作水凝性塗膜內或黏著劑內之黏合劑，例如：作為瓦黏著劑、用於TICS(絕熱複合系統)砂漿、用於灰泥及粉刷頭道漿或以水泥或石膏糊料為主要成分之接合組成物。

### 【先前技術】

德國專利 DE 4402408 A1 中曾公開：實施聚合作用期間添加水中可分散有機基矽化合物，隨後藉助於噴乾作用將如此製得之聚合物分散體烘乾，可將水中可再分散之分散粉末加以疏水化。德國專利 DE 4402409 A1 中曾建議：將對應之聚合物分散體及水中可分散之矽化合物一起加以噴乾以製得疏水化之再分散粉末。德國專利 DE 10040407 A1 中曾述及：瓦黏合劑所用之聚合物分散體係用含矽烷之化合物及用(硫)脲化合物加以改性者。為達成此目的，係將矽烷-官能化及(硫)脲-官能化之單體加以共聚合或使用具有適當官能度之低分子量化合物。歐洲專利 EP 640630 A1 中曾公開：利用包括衍生自乙烯矽烷之單體單元之聚合物水分散體以製造具有改良濕黏性之黏著劑組成物。德國專利 DE-A 2148456 及歐洲專利 EP 0035332 A2 中亦曾公開：將包

括矽烷-官能化聚合物之水聚合物分散體用於瓦黏著劑。

在瓦製造中，有增加瓦密度之趨勢，例如：瓷或類似鋪地瓷磚。該瓦之吸水率及孔隙率大幅降低。通常，其吸水作用低於 0.2% 重量比(以該瓦之重量為基礎)。結果，該瓦黏著劑內無機黏合劑與該瓦之下面形成強固結合作用之能力大幅減低。為改良瓦黏著劑之黏著作用及柔韌性需要使用其他有機黏合劑、分散粉末或分散體。所以，為確保滿意之黏著結合作用，瓷或細瓷鋪築面層需要使用更多量之聚合物。

#### 【發明內容】

本發明之內容係矽烷-改性、水中可再分散聚合物粉末組成物及該粉末在水凝性系統內之用途。

#### 【實施方式】

所以本發明之目的係發展一種分散粉末，該分散粉末對瓦(以吸水率低於 0.2% 重量比之瓷或類似瓷為佳，尤以吸水率低於 0.05% 重量比之瓷更佳)具有優良之黏著結合作用。

本發明提供若干水中可再分散聚合物粉末組成物，該水中可再分散聚合物粉末組成物之製造方法是：於一種或多種單體(該單體係選自一個族群，該族群包括：具有 1 至 15 個碳原子、非分支或分支烷基羧酸之乙烯酯、具有 1 至 15 個碳原子醇之甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯、乙烯芳烴、烯、二烯及鹵乙烯)之水介質中實施自由基引發之聚合作用，隨後將所製聚合物分散體加以烘乾，該方

法之特徵為：於聚合作用之前或期間或烘乾該聚合物分散體之前  
 添加一種或多種、具有下述化學通式之矽烷



其中

R 係一具有 1 至 10 個碳原子、業經取代或未經取代之烷基、  
 芳基或烷氧基芳基，

R<sup>1</sup> 係一具有 1 至 12 個碳原子、業經取代或未經取代之烴基，

R<sup>2</sup> 係一具有 1 至 20 個碳原子、業經取代或未經取代之伸烷基，  
 其中不相鄰之亞甲基單元可由 -O- 基加以取代，

X 係一胺基 NHR<sup>3</sup> 或一環氧基 CR<sup>4</sup>(O)CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>，

其中

R<sup>3</sup> 係一具有 1 至 10 個碳原子、業經取代或未經取代之烷基、  
 芳基或胺基烷基且

n 係 0、1、2 或 3 及

R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 各自係氫或一具有 1 至 10 個碳原子、業經取代或未  
 經取代之烷基或芳基。

R 最好是甲基、乙基或丙基。

通常，R<sup>1</sup> 基未經取代。R<sup>1</sup> 基以具有 1 至 6 個碳原子之烴基為  
 佳，尤以甲基、乙基、丙基、乙烯或苯基更佳。

通常，R<sup>2</sup> 基未經取代。R<sup>2</sup> 基以具有 1 至 6 個碳原子之伸烷基  
 為佳，尤以亞甲基、伸乙基、伸丙基更佳。

$R^3$  基以具有 1 至 6 個碳原子之烴基為佳，尤以 2-胺基乙基、苯基、環己基、甲基、乙基、丙基或丁基更佳。

$R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  以氫為佳。

在上述化學通式中之所有上述化學符號所具有之意義各自獨立互不干涉。在所有化學通式中矽原子均為四價。

具有化學通式 (1) 之矽烷之使用量係 0.5 至 50% 重量比，但以 1 至 30% 重量比較佳，尤以 2 至 15% 重量比更佳 (以該水中可再分散聚合物粉末組成物之總重量為基礎)。以使用具有化學通式 (1) 之胺基丙基三烷氧基矽烷及具有化學通式 (1) 之氧丙環氧基丙基三烷氧基矽烷為佳。

尤以 (3-胺基丙基) 三乙氧基矽烷、(3-胺基丙基) 三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基) (3-胺基丙基) 三乙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基) (3-胺基丙基) 三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基) (3-胺基丙基) 甲基二甲氧基矽烷、3-(三乙氧基矽烷基) 丙基琥珀酸酐、N-環己基胺基甲基二乙氧基矽烷、N-(3-(三乙氧基矽烷基) 丙基) 甲基胺甲酸乙酯、N-(3-(三甲氧基矽烷基) 丙基) 甲基胺甲酸乙酯、N-(3-(三乙氧基矽烷基) 丙基) 脲、N-(3-(三甲氧基矽烷基) 丙基) 脲、(3-氧丙環氧基) 三乙氧基矽烷及 (3-氧丙環氧基) 三甲氧基矽烷更佳。

依照本發明所用具有化學通式 (1) 之矽烷係商業化產品或可用矽化學中常用之方法製得，例如：藉助於：諾爾所著"矽化學及

技術"、第二版，1968，威海姆，及郝本-威爾所著"有機化學方法"，第 E20 卷，喬格席姆出版公司，司圖加(1987)中所述之方法。所述具有化學通式之矽烷可單獨或以混合物之方式使用。

適於製造該基本聚合物之乙烯酯係具有 1 至 15 個碳原子之羧酸者。其中較佳之乙烯酯係乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、乙酸 1-甲基乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯及具有 9 至 13 個碳原子、 $\alpha$ -分支單羧酸之乙烯酯類，例如：Veova9<sup>R</sup> 或 Veova10<sup>R</sup>(解析公司之商標名稱)。更佳者係乙酸乙烯酯。

適當之甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯係具有 1 至 15 個碳原子、非分支或分支型醇之酯，例如：丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸正-丁酯、甲基丙烯酸正-丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸去甲苄烷基酯。其中尤以丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正-丁酯及丙烯酸 2-乙基己酯更佳。

烯及二烯之實例是：乙烯、丙烯及 1,3-丁二烯。適當之乙烯芳香烴是：苯乙烯及乙烯甲苯。適當之鹵乙烯是氯乙烯。

必要時，可另外共聚合 0.05 至 50%重量比，尤以 1 至 10%重量比更佳(以基本聚合物之總重量為基礎)之輔助單體。

輔助單體之實例是：乙烯不飽和單羧酸及二羧酸，尤以丙烯酸、甲基丙烯酸、反丁烯二酸及順丁烯二酸更佳；乙烯不飽和羧

醯胺及腈類，尤以丙烯醯胺及丙烯腈更佳；反丁烯二酸及順丁烯二酸之單酯及二酯，例如：二乙酯及二異丙酯，以及順丁烯二酐、乙烯不飽和磺酸及其鹽類，尤以乙烯磺酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸更佳。其他實例係預交聯共聚單體，例如：多乙烯不飽和共聚單體，例如：己二酸二乙烯酯、順丁烯二酸二烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯或三聚氰酸三烯丙基酯，或後-交聯共聚單體，例如：丙烯醯胺基羥乙酸 (AGA)、甲基丙烯醯胺基羥基乙酸甲酯 (MMAG)、N-羥甲基丙烯醯胺 (NMA)、N-羥甲基甲基丙烯醯胺 (NMMA)、N-羥甲基胺基甲酸烯丙基酯，烷基醚，例如：N-羥甲基丙烯胺之、N-羥甲基甲基丙烯胺之及 N-羥甲基胺基甲酸烯丙基酯之異丁氧基醚或酯。環氧化物-官能共聚單體 (例如：甲基丙烯酸縮水甘油基酯及丙烯酸縮水甘油基酯) 亦適當。其他實例是矽官能共聚單體，例如：丙烯醯氧基丙基三(烷氧基)矽烷及甲基丙烯醯氧基丙基三(烷氧基)矽烷、乙烯三烷氧基矽烷及乙烯甲基二烷氧基矽烷 (其中甲氧基、乙氧基及乙氧基丙二醇醚基出現作為烷氧基)。亦可一提的是具有羥基或 CO 基之單體，例如：羥基烷基甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯，例如：羥基乙基、羥基丙基或羥基丁基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，以及其他化合物，例如：二丙酮丙烯醯胺及乙醯基乙醯氧基乙基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。其實例係乙烯醚，如：甲基、乙基或異丁基乙烯醚。

適當同元聚合物及共聚物之實例係乙酸乙烯酯同元聚合

物、乙酸乙烯酯與乙烯之共聚物、乙酸乙烯酯與乙烯及一種或多種其他乙烯酯之共聚物、乙酸乙烯酯與乙烯及丙烯酸酯之共聚物、乙酸乙烯酯與乙烯及氯乙烯之共聚物，苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-1,3-丁二烯共聚物，必要時，該等共聚物可另外含有所述之輔助單體。

合適者係乙酸乙烯酯同元聚合物；乙酸乙烯酯與1至40%重量比之乙烯共聚物；乙酸乙烯酯與1至40%重量比乙烯及1至50%重量比一種或多種其他共聚單體之共聚物，該等共聚單體係選自一個族群，該族群包括：羧酸基具有1至15個碳原子之乙烯酯（例如：丙酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯）、具有9至13個碳原子之 $\alpha$ -分支羧酸乙烯酯，例如：Veova9<sup>R</sup>、Veova10<sup>R</sup>及Veova11<sup>R</sup>；乙酸乙烯酯、1至40%重量比乙烯及最好1至60%重量比、具有1至15個碳原子、非分支或分支醇之丙烯酸酯（尤以丙烯酸正-丁酯或丙烯酸2-乙基己酯更佳）之共聚物；及包括30至75%重量比乙酸乙烯酯、1至30%重量比月桂酸乙烯酯或具有9至13個碳原子 $\alpha$ -分支羧酸乙烯酯以及1至30%重量比、具有1至15個碳原子、非分支或分支醇之丙烯酸酯（尤以丙烯酸正-丁酯或丙烯酸2-乙基己酯更佳），其中另外含有1至40%重量比乙烯之共聚物；包括乙酸乙烯酯、1至40%重量比乙烯及1至60%重量比氯乙烯之共聚物；該等聚合物可另外含有所述數量之所述輔助單體，且百分率重量比之和總是100%重量比。另外亦

合適者係(甲基)丙烯酸酯聚合物，例如：丙烯酸正-丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯之共聚物或甲基丙烯酸甲酯與丙烯酸正-丁酯及/或丙烯酸 2-乙基己酯及(必要時)乙烯之共聚物；苯乙烯-丙烯酸酯共聚物，其中含有一種或多種單體，該等單體係選自一個族群，該族群包括：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正-丁酯及丙烯酸 2-乙基己酯；乙酸乙烯酯-丙烯酸酯共聚物，其中含有一種或多種單體，該等單體係選自一個族群，該族群包括：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-乙基丁酯及(必要時)乙烯；苯乙烯-1,3-丁二烯共聚物；該等聚合物可另外含有所述數量之所述輔助單體，且百分率重量比之和總是 100%重量比。

單體係加以適當選擇及共聚單體所佔部分之重量比係加以適當選擇，俾通常可形成一玻璃轉移溫度  $T_g$  為  $-50^\circ\text{C}$  至  $+50^\circ\text{C}$ ，尤以  $-30^\circ\text{C}$  至  $+40^\circ\text{C}$  更佳。該等聚合物之玻璃轉移溫度  $T_g$  可以習知方式藉助於微差掃描熱量測定法(DSC)測定之。該  $T_g$  亦可藉助於福斯方程式事先概略加以計算。依照福斯，美國物理學會公報 1, 3, 第 123 頁(1956)： $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$ ，其中  $x_n$  係單體  $n$  之質分數(%重量比/100)及  $T_{gn}$  係單體  $n$  之同元聚合物之玻璃轉移溫度(以絕對溫度標示之)。同元聚合物之  $T_g$  值載於"聚合物手冊"，第二版，威利出版公司，紐約(1975)。

該同元聚合物及共聚物係藉乳化聚合法或藉懸浮聚合法製

得，尤以乳化聚合法為佳，聚合溫度通常為 40°C 至 100°C，尤以 60°C 至 90°C 更佳。氣態共聚單體（例如：乙烯、1,3-丁二烯或氯乙烯）之聚合作用亦可在超大氣壓力（通常為 5 巴至 100 巴）之情況下實施。

實施聚合作用之引發作用係藉助於乳化聚合作用或懸浮聚合作用常用之水溶性或可溶於單體之引發劑或氧化還原引發劑組合體。水溶性引發劑之實例是：過氧二硫酸之鈉鹽、鉀鹽及銨鹽，過氧化氫、過氧化第三級-丁基、過氧化氫第三級-丁基、過氧二磷酸鉀、過氧三甲基乙酸第三級-丁酯、過氧化氫異丙苯、過氧化一氫異丙基苯及偶氮雙異丁基脒。可溶於單體引發劑之實例是：過氧二碳酸二鯨蠟、過氧二碳酸二環己酯、過氧化二苯甲醯。所述該引發劑之使用量通常為 0.001 至 0.02% 重量比，尤以 0.001 至 0.01% 重量比更佳（總是以該等單體之總重量為基礎）。

作為氧化還原引發劑係使用上述引發劑與還原劑之組合體。適當之還原劑係鹼金屬及銨之亞硫酸鹽及亞硫酸氫鹽，例如：亞硫酸鈉、羥硫酸之衍生物，如：羥硫酸甲醛鋅或鹼金屬，例如：羥甲烷亞磺酸鈉，及抗壞血酸。還原劑之使用量通常為 0.001 至 0.03% 重量比，尤以 0.001 至 0.015% 重量比更佳（總是以該等單體之總重量為基礎）。

為控制分子量，實施聚合作用期間可使用調節物質。若使用調節劑，其使用量通常為 0.01 至 5.0% 重量比（以待聚合之單體

為基礎)，且係分開加入或與反應成分預先混合在一起。該等物質之實例係：正-十二硫醇、第三級-十二硫醇、氫硫基丙酸、氫硫基丙酸甲酯、異丙醇及乙醛。

聚合作用所用之適當保護膠體係聚乙烯醇；聚乙烯縮醛；聚乙烯吡咯啉酮；呈水溶性形式之多醣，例如：澱粉（直鏈澱粉及支鏈澱粉），纖維素及其羧甲基、甲基、羥乙基及羥丙基衍生物；糊精及環糊精；蛋白質，例如：酪蛋白或酪蛋白鹽，大豆蛋白、明膠；磺酸木質素；合成聚合物，例如：聚（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸酯與羧基-官能共聚單體單元之共聚物、聚（甲基）丙烯醯胺、聚乙烯磺酸及其水溶性共聚物；三聚氰胺甲醛磺酸酯、苯甲醯磺酸酯、苯乙烯-順丁烯二酸及乙烯醚-順丁烯二酸共聚物類。

合適者係水解度為 80 至 100%莫耳比之部分或完全水解之聚乙烯醇，更合適者係水解度為 80 至 95%莫耳比及 4%濃度水溶液之賀普勒黏度為 1 至 30 毫帕斯卡·秒（賀普勒法，20°C溫度下測定，德國工業標準 DIN 53015）之部分水解聚乙烯醇。水解度為 80 至 95%莫耳比、4%濃度水溶液內黏度為 1 至 30 毫帕斯卡·秒、部分水解、業經疏水化修飾之聚乙烯醇亦合適。其實例是：乙酸乙烯酯與疏水性共聚單體（例如：乙酸異丙烯基酯、三甲基乙酸乙烯酯、乙基己酸乙烯酯、具有 5 個或 9 至 11 個碳原子、飽和  $\alpha$ -分支單羧酸之乙烯酯、順丁烯二酸二烷基酯及反丁烯二酸二烷基酯，亦即順丁烯二酸二異丙酯及反丁烯二酸二異丙酯、氯乙

烯，乙烯烷基醚，例如：乙烯丁基醚，烯類，如：乙烯及癸烯)之部分水解共聚物。疏水性單元所佔之比例最好是 0.1 至 10% 重量比(以部分水解聚乙烯醇之總重量為基礎)。亦可使用所述聚乙烯醇之混合物。

最合適者係水解度為 85 至 94% 莫耳比及 4% 濃度水溶液之賀普勒黏度為 3 至 15 毫帕斯卡·秒(賀普勒法，在 20°C 溫度下測定，德國工業標準 DIN 53015)之聚乙烯醇。所述保護膠體可藉助於精於此項技術者習知之方法製得且在聚合作用期間添加之總量通常為 1 至 20% 重量比(以該等單體之總重量為基礎)。

若聚合作用係在有乳化劑存在之情況下實施，其存在量為 1 至 5% 重量比(以單體之量為基礎)。適當之乳化劑係：陰離子、陽離子以及非離子乳化劑，例如：陰離子界面活性劑，如：鏈長 8 至 18 個碳原子之硫酸烷基，疏水基內具有 8 至 18 個碳原子及高達 40 個環氧乙烷或環氧丙烷單元之硫酸烷基或烷基芳烴基醚，具有 8 至 18 個碳原子之磺酸烷基或磺酸烷基芳烴基，磺基琥珀酸與一元醇或烷基酚之酯及單酯，或非離子界面活性劑，如：具有 8 至 40 個環氧乙烷單元之烷基聚乙二醇醚或烷芳香基聚乙二醇醚。

該等具有化學通式(1)之矽烷可在聚合作用之前初始時加入或在聚合作用期間加入。通常該等矽烷在加入時係呈純粹形式或水溶液形式或作為水分散體。

聚合作用結束之後，通常藉助於氧化還原催化劑引發之後聚

合作用，可利用習知之方法實施後聚合作用，以移除殘留單體。揮發性殘留單體亦可藉助於蒸餾作用予以移除，尤以在減壓下更佳，及(必要時)使惰性夾帶氣體(如：空氣、氮或蒸汽)流過或越過聚合混合物。如此所製水分散體之固體含量為 30 至 75%重量比，尤以 50 至 60%重量比更佳。

聚合作用結束之後，該等具有化學通式(1)之矽烷在混入該聚合物分散體內時，最好呈純粹形式或水溶液形式或作為水分散體。

舉例言之，為製造水中可再分散聚合物粉末，(也許在添加保護膠體作為霧化助劑之後)，藉助於流化床面烘乾、凍乾或噴乾將該等水分散體烘乾。該等分散體最好係加以噴乾。噴乾作用係在傳統噴乾裝置內實施，實施霧化作用可藉助於單流體、二流體或多流體噴嘴或藉助於一轉動碟。視該噴乾裝置、樹脂之玻璃轉移溫度  $T_g$  及預期烘乾程度而定，出口溫度通常為  $45^{\circ}\text{C}$  至  $120^{\circ}\text{C}$ ，尤以  $60^{\circ}\text{C}$  至  $90^{\circ}\text{C}$  更佳。

通常，該烘乾助劑(保護膠體)之使用總量為 3 至 30%重量比(以該分散體之聚合物組成分為基礎)。尤以使用 5 至 20%重量比更佳(以該聚合物為基礎)。

合適之烘乾助劑係聚乙烯醇；聚乙烯縮醛；聚乙烯吡咯啉酮；呈水溶性形式之多醣，例如：澱粉(直鏈澱粉及支鏈澱粉)，纖維素及其羧酸基甲基、甲基、羥乙基及羥丙基衍生物；蛋白質，

如：酪蛋白及酪蛋白鹽、大豆蛋白質，明膠；磺酸木質素；合成聚合物，如：聚(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯與羧基-官能共聚單體單元之共聚物、聚(甲基)丙烯醯胺、聚乙烯磺酸及其水溶性共聚物；三聚氰胺甲醛磺酸酯、苯甲醛磺酸酯、苯乙烯-順丁烯二酸及乙烯醚-順丁烯二酸共聚物類。除聚乙烯醇作為烘乾助劑之外，以不使用其他保護劑為佳，該等聚乙烯醇以作為保護膠體為佳，亦以用作烘乾助劑為佳。

烘乾期間時常發現：含量高達 1.5% 重量比之防泡劑(以主要聚合物為基礎)甚為有利。藉改良結塊安定性以增長保存期限(尤其玻璃轉移溫度低之粉末)，所製粉末內可添加一抗結塊劑，使用量以高達 30% 重量比為佳(以該等聚合物組成分之總重量為基準)。抗結塊劑之實例是：碳酸鈣或碳酸鎂、滑石、石膏、砂石、高嶺土、偏高嶺土、煨高嶺土、粒徑最好為 10 奈米至 100 微米之矽酸鹽。

待烘乾進料之黏度係經由適當選擇固體含量而設定，俾可獲得黏度值 < 1500 毫帕斯卡·秒(在 23°C 溫度下及 20 轉之布魯克費爾德黏度)，尤以 < 500 毫帕斯卡·秒更佳。該待烘乾混合物之固體含量為 > 35%，尤以 > 40% 更佳。

為改良用途特性，烘乾期間可添加其他添加劑。舉例言之，在該等分散粉末組成物之合適具體實施例中出現之其他組成分是：顏料、填料、泡沫安定劑、疏水化劑。

該等水中可再分散聚合物粉末組成物可用於其特有之應用場合。該等水中可再分散聚合物粉末組成物可單獨使用或結合傳統聚合物分散體或分散粉末。舉例言之，可用於建築化學產品，(也許)結合水凝黏合劑，如：水泥(卜特蘭水泥、氧化鋁水泥、火山灰水泥、熔渣水泥、氧化鎂水泥、磷酸鹽水泥)、石膏糊料及水玻璃，用以製造建築黏著劑，尤其瓦黏著劑及絕熱黏著劑，灰泥及粉刷頭道漿、細填料、地板混合物、自動找平刮板、密封稀砂漿、接合砂漿及油漆。其他應用場合係用於建築及用於隧道壁襯裡之噴射砂漿及噴射混凝土。

合適之應用場合係瓦用之瓦黏著劑，以用於吸水率低之瓦為佳，但以吸水率低於 0.2%重量比之瓦較佳，尤以低於 0.05%重量比更佳。

本發明之程序驚奇地製得分散粉末，無需使用較高量之分散粉末，所製分散粉末即可大幅改良瓦(尤其瓷)之黏著作用。

實施例：

粉末：

藉噴乾一聚乙烯醇安定化(添加 6%重量比、水解度為 88%莫耳比及賀普勒黏度為 4 毫帕斯卡·秒之聚乙烯醇)，添加矽烷衍生物之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物分散體製得該粉末。

之後藉助於一二-流體噴嘴將該混合物加以噴灑。作為霧化成分者係業經壓縮至 4 巴之空氣，藉助於加熱至 125°C 之空氣，

以同向流動之方式將所形成之小滴烘乾。將所得乾粉末混以 15% 重量比之商業化抗結塊劑。

粉末 P1：含有 8% 重量比之 (3-胺基丙基) 三乙氧基矽烷

粉末 P2：含有 8% 重量比之 N-(2-胺基乙基) (3-胺基丙基) 三甲氧基矽烷

粉末 P3：含有 8% 重量比之 (3-環氧丙氧基) 三甲氧基矽烷

比較粉末 VP4：未添加矽烷

比較粉末 VP5：含有 8% 重量比之異辛基三乙氧基矽烷

測試：

將所製粉末之粉末特性及其在含水泥之瓦黏著劑內之加工及黏著作用加以檢驗。

抗結塊性 (BF) 之測定：

為測定抗結塊作用，將該分散粉末送入一具有螺蓋之鐵管內，並藉助於一金屬衝頭施加負荷。於一烘爐內，在承受負荷及溫度 50°C 之情況下將該管儲存 16 小時。冷卻至室溫後，自該管中取出粉末，藉壓碎該粉末，以定性方式測定結塊安定性。結塊安定性係分成下述四個等級：

1=結塊安定性極佳

2=結塊安定性佳

3=結塊安定性合格

4=對結塊不安定；經壓碎後該等粉末不再自由流動

沉澱性狀 RA 之測定：

再分散體之沉澱性狀可用以量測該粉末之可再分散性。利用強烈剪力可製得在水中之 50% 濃度之再分散液。

之後，對稀釋之再分散體(固體含量=0.5%)測定沉澱性狀，為達成此目的，將 100 毫升該分散體置入一具有刻度之管中，並量測沉澱固體之高度。24 小時之後將該沉澱物高度之公厘數記錄下來。數值大於 7 者代表該粉末之不合格再分散體。

用分散粉末修飾過、含有水泥、瓦黏著劑之黏著拉強度(HZ)之測定：

黏著拉強度及加工，用下述配方測定(6%重量比之聚合物粉末)：

矽石砂	514 份重量比
水泥(卜特蘭/氧化鋁水泥混合物)	420 份重量比
纖維素醚	4 份重量比
阻滯劑/加速劑	2 份重量比
分散粉末	60 份重量比

該乾砂漿之每 100 份重量比之乾混合物混以 22 至 24 份重量比之水。

比較例 FK1：粉末 VP4 及矽烷

製得上述配製品，但使用 56 份重量比之粉末 VP4 以替代 60 份重量比之分散粉末並於配料水內添加 4 份重量比之 N-(2-胺

基乙基)(3-胺基丙基)三甲氧基矽烷。

比較例 FK2：僅矽烷

製得上述配製品，但不使用分散粉末。於配料水內添加 4 份重量比之 N-(2-胺基乙基)(3-胺基丙基)三甲氧基矽烷。

在下述儲存情況下儲存之後，測定細瓷瓦(瓦 1：吸水率 <0.2%重量比；瓦 2：吸水率低於 0.05%重量比)之黏著拉強度，以牛頓/平方公厘為單位。

7d NK/21d H<sub>2</sub>O： 7 天標準大氣/21 天潮濕儲存；

14d NK/14d 70°C/1d NK 14 天標準大氣/14 天 70°C/1 天標準大氣

該等分散粉末之抗結塊作用 BF、沉澱性狀 RA 之測試結果及該等瓦黏著劑黏著拉強度及加工之測試結果經彙整如表 1 內所示。

自該等數據可看出：在本發明之產品，粉末特性未受到不良影響，但用途特性獲得大幅改良。尤其在吸水率 <0.05%重量比之細瓷瓦(瓦 2)之黏著結合作用中，使用本發明改性之粉末時(P1 至 P3)黏著作用遠較使用含有傳統再分散粉末之配製品(VP4)為佳。

甚至於該乾砂漿內隨後添加具有化學通式(1)之矽烷(FK1)亦未能達成使用本發明改性粉末所得到之黏著作用值。

表 1：

實施例	BF	RA	7d NK/21d H <sub>2</sub> O		14d NK/14d 70°C/1d NK		加工
			Tile 1	Tile 2	Tile 1	Tile 2	
P1	1	3.3	0.93	0.92	1.46	0.71	容易
P2	1	4.0	1.25	0.81	1.58	0.62	容易， 業已流體化
P3	2	5.5	1.06	0.95	1.64	0.76	容易
VP4	1	2.8	0.82	0.38	1.82	0.44	容易，稠化後 略困難
VP5	1	5.2	0.72	0.43	1.59	0.45	困難， 潮濕困難
FK1	-	-	0.90	0.70	1.40	0.51	容易
FK2	-	-	0.42	0.17	0.23	0.0	相對容易

## 五、中文發明摘要：

本發明之內容係水中可再分散聚合物粉末組成物，該水中可再分散聚合物粉末組成物之製造方法是：於一種或多種單體（該等單體係選自一個族群，該族群包括：具有 1 至 15 個碳原子、非分支或分支烷基羧酸之乙烯酯、具有 1 至 15 個碳原子醇之甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯、乙烯芳基、烯、二烯及鹵乙烯）之水介質中實施自由基引發之聚合作用，隨後將所製聚合物分散體加以烘乾，其特徵是：於聚合作用之前或期間或烘乾該聚合物分散體之前添加一種或多種、具有化學通式  $(RO)_{3-n}R^nSiR^2X$  (1) 之矽烷，及其在瓦黏著劑中之用途。

## 六、英文發明摘要：

The invention relates to water-redispersible polymer powder compositions obtainable by means of free-radical-initiated polymerization in aqueous medium of one or more monomers from the group consisting of vinyl esters of unbranched or branched alkylcarboxylic acids having from 1 to 15 carbon atoms,

Methacrylic esters and acrylic esters of alcohols having from 1 to 15 carbon atoms, vinylaromatics, olefins, dienes and vinyl halides and subsequent drying of the polymer dispersion obtained, characterized in that one or more silanes of the general formula  $(RO)_{3-n}R^nSiR^2X$  (1) are added before or during the polymerization or before drying of the polymer dispersion, and also their use in tile adhesives.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第( )圖。(本申請案無圖式)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

● 八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

97年10月23日修正替換頁

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：95139254

※ 申請日期：95.10.24

※ IPC 分類：

C08F 22/10, 212/00, 210/00, 214/00  
C08K 5/54

## 一、發明名稱：(中文/英文)

矽烷-改性之分散粉末 / SILANE-MODIFIED DISPERSION POWDERS

## 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 / DE

## 三、發明人：(共2人)

姓名：(中文/英文)

1. 馬瑞歐·開勒特博士 / DR. MARION KILLAT

2. 司台芬·開勒特博士 / DR. STEFAN KILLAT

國籍：(中文/英文)

1. 德國 / DE

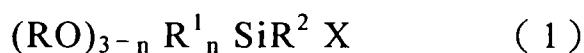
2. 德國 / DE

## 四、聲明事項：

99年5月27日修 正本

## 十、申請專利範圍：

1. 一種水中可再分散聚合物粉末組成物，該水中可再分散聚合物粉末組成物之製造方法是：於一種或多種單體（該單體係選自一個族群，該族群包括：具有 1 至 15 個碳原子、非分支或分支烷基羧酸之乙烯酯、具有 1 至 15 個碳原子醇之甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯、乙烯芳烴、烯、二烯及鹵乙烯）之水性介質中實施自由基引發之聚合作用，隨後將所製聚合物分散體加以烘乾，該方法之特徵是：於聚合作用之前或期間或烘乾該聚合物分散體之前添加一種或多種、具有下述化學通式之矽烷



其中

R 係一具有 1 至 10 個碳原子之烷基、芳基或烷氧基烷基，

R<sup>1</sup> 係一具有 1 至 12 個碳原子之烴基，R<sup>2</sup> 係一具有 1 至 20 個碳原子之伸烷基，其中不相鄰之亞甲基單元可由 -O- 基加以取代，

X 係一胺基 NHR<sup>3</sup> 或一環氧基 CR<sup>4</sup>(O)CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>，

其中

R<sup>3</sup> 係一具有 1 至 10 個碳原子之烷基、芳基或胺基烷基且

n 係 0、1、2 或 3 及

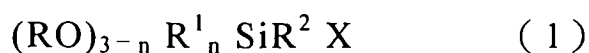
R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 各自係氫或一具有 1 至 10 個碳原子之烷基或芳基，

且

具有化學通式(1)之矽烷之使用量係0.5至50%重量比(以該水中可再分散聚合物粉末組成物之總重量為基礎)。

2. 如請求項1之水中可再分散聚合物粉末組成物，其特徵為：其中使用具有化學通式(1)之胺基丙基三烷氧基矽烷或具有化學通式(1)之環氧丙氧基丙基三烷氧基矽烷。
3. 如請求項1之水中可再分散聚合物粉末組成物，其特徵為：其中所使用之一種或多種使用具有化學通式(1)之矽烷係選自下述之族群：(3-胺基丙基)三乙氧基矽烷、(3-胺基丙基)三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)(3-胺基丙基)三乙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)(3-胺基丙基)三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)(3-胺基丙基)甲基二甲氧基矽烷、3-(三乙氧基矽烷基)丙基琥珀酸酐、N-環己基胺基甲基二乙氧基矽烷、N-(3-(三乙氧基矽烷基)丙基)甲基胺甲酸己酯、N-(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)甲基胺甲酸乙酯、N-(3-(三乙氧基矽烷基)丙基)脲、N-(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)脲、(3-氧丙環氧基)三乙氧基矽烷及(3-氧丙環氧基)三甲氧基矽烷。
4. 一種用以製造水中可再分散聚合物粉末組成物之方法，其中包括：於一種或多種單體(該等單體係選自一個族群，該族群包括：具有1至15個碳原子、非分支或分支烷基羧酸之乙烯酯、具有1至15個碳原子醇之甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯、乙烯芳

烴、烯、二烯及鹵乙烯) 之水介質中實施自由基引發之聚合作用，隨後將所製聚合物分散體加以烘乾，其特徵是：於聚合作用之前或期間或烘乾該聚合物分散體之前添加一種或多種、具有下述化學通式之矽烷



其中

R 係一具有 1 至 10 個碳原子之烷基、芳基或烷氧基芳基，

R<sup>1</sup> 係一具有 1 至 12 個碳原子之烴基，R<sup>2</sup> 係一具有 1 至 20 個碳原子之伸烷基，其中不相鄰之亞甲基單元可由-O-基加以取代，

X 係一胺基 NHR<sup>3</sup> 或一環氧基 CR<sup>4</sup>(O)CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>，

其中

R<sup>3</sup> 係一具有 1 至 10 個碳原子之烷基、芳基或胺基烷基且

n 係 0、1、2 或 3 及

R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 各自係氫或一具有 1 至 10 個碳原子之烷基或芳基。

5. 如請求項 4 之方法，其特徵為：該具有化學通式 (1) 之矽烷係於聚合作用前初始加入或於聚合作用期間加入。
6. 如請求項 4 之方法，其特徵為：於聚合作用結束之後，該等具有化學通式 (1) 之矽烷混入聚合物分散體內係呈純粹形式或水溶液形式或作為水分散體。
7. 一種如請求項 1 至 3 中任一項之水中可再分散聚合物粉末組成

- 物的用途，其係結合水凝性黏合劑以使用於建築化學產品。
8. 如請求項 7 之用途，其中該水凝性黏合劑係水泥、石膏糊料或水玻璃。
  9. 一種如請求項 1 至 3 中任一項之水中可再分散聚合物粉末組成物的用途，其係用以製造建築黏著劑、灰泥及粉刷頭道漿、末層塗料、細填料、地板混合物、自動找平刮板、密封稀砂漿、接合砂漿、油漆及用於建築及隧道壁襯裡之噴射砂漿及噴射混凝土。
  10. 如請求項 9 之用途，其中該建築黏著劑係瓦黏著劑或絕熱黏著劑。
  11. 一種如請求項 1 至 3 中任一項之水中可再分散聚合物粉末組成物的用途，其係用於吸水率低於 0.2% 重量比之瓦中作為瓦黏著劑。
  12. 一種如請求項 1 至 3 中任一項之水中可再分散聚合物粉末組成物的用途，其係用於吸水率低於 0.05% 重量比之瓦中作為瓦黏著劑。