

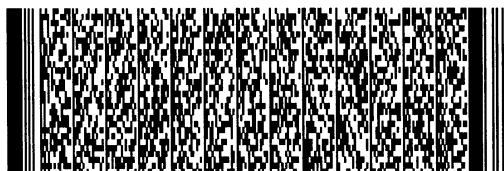
申請日期： 92-08-22	IPC分類 C08L93/04
申請案號： 92123145	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

200409802

一、 發明名稱	中 文	松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物
	英 文	ROSIN-FATTY ACID VINYLIC POLYMER COMPOSITIONS
二、 發明人 (共2人)	姓 名 (中文)	1. 基 菲德利克 哈特 2. 馬克 史提芬 摩亦沙
	姓 名 (英文)	1. G. Frederick HUTTER 2. Marc Stephen MOISA
	國 籍 (中英文)	1. 美國 US 2. 美國 US
	住居所 (中 文)	1. 美國29407南卡羅來納州 查理斯敦橘園路968號 2. 美國29414南卡羅來納州 查理斯敦艾斯理路2284號318號公寓
	住居所 (英 文)	1. 968 Orange Grove Road, Charleston, South Carolina 29407, US 2. 2284 Ashley Road, Apt. 318, Charleston, SC 29414, US
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	1. 美德威斯特瓦克公司
	名稱或 姓 名 (英文)	1. MeadWestvaco Corporation
	國 籍 (中英文)	1. 美國 US
	住居所 (營業所) (中 文)	1. 美國06905康乃狄克州史坦福特第一高脊公園 (本地址與前向貴局申請者不同)
	住居所 (營業所) (英 文)	1. One High Ridge Park, Stamford, Connecticut 06905, US
	代表人 (中文)	1. 約翰 J. 卡拉拉
	代表人 (英文)	1. John J. Carrara



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

美國 US

2002/08/27

10/228,910

有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

五、發明說明 (1)

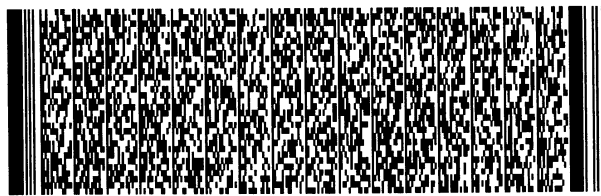
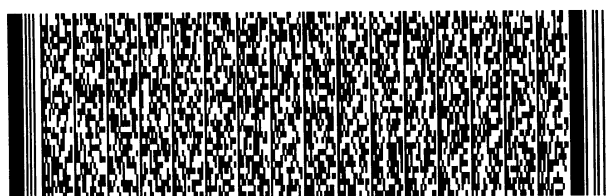
【發明所屬技術領域】

本發明係指一種新穎的松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物及其製備方法，尤指其所展現之性質可供作為紙張施膠劑組分、塗料組分、和生產聚合物膠乳之輔助樹脂，致使該等膠乳能用於配製種種不同的水基塗料及油墨的松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物。具體言之，這些松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物是在存有飽和脂肪酸、氫化二聚酸、氫化松脂、或其混合物時對乙烯基單體進行加成聚合反應而製成的混合物。

【先前技術】

具有中度分子量且可溶於含水基料(aqueous bases)的丙烯聚合物已被廣泛用於許多應用中，包括紙張上膠劑，顏料分散劑，水基塗料和油墨的光澤增進劑，以及作為乳液聚合化所用的輔助樹脂。以往，該等丙烯聚合物的製造都會用到揮發性的有機溶劑，並在完成聚合物的形成步驟後以蒸餾方式去除。因為有機溶劑通常具毒性或易燃或兩者兼具，所以必須採取符合環保的方式回收或處理。

在此以參照方式併入本文的美國第6,437,033 B1號專利案，曾教示可經由一種不需使用烴類溶劑的聚合法來製備松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物。然而，若將這些組合物用於許多上膠或塗佈應用時，卻發生松脂和/或脂肪酸會使聚合物產生微黃或微褐顏色的問題，反之傳統丙烯聚合物則幾乎是水白色。另一項缺點在於如使用以不飽和脂肪酸為基礎的輔助樹脂時，所產出的膠乳會有相當高的殘



五、發明說明 (2)

留單體量。高量的殘留物能使該等膠乳具有許多潛在使用者討厭的強烈氣味。

因此，本發明之目的在於揭示一種松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物的生產方法，據以解決這些重大問題。

本發明的另一目的是揭示各種能增進顏色特性的松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物。

本發明的又一目的是揭示各種在性質上展現出可供作為水基油墨、套印、及其它塗料應用之輔助樹脂的松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物。

【發明內容】

經由一方法即可達成本發明的各項目的，該方法係採用飽和脂肪酸、氫化二聚酸、氫化松脂、或其混合物作為丙烯和/或苯乙烯單體之聚合反應中的溶劑，據以生產出可供當作水基油墨、套印、及其它塗料應用之輔助樹脂的松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物。由於這方法不需使用羥溶劑，所以免除溶劑汽提的需求。與美國第6,437,033 B1號專利案教示之方法所生產的聚合物相比較，本發明的聚合組合物也具有淡許多的顏色，因而較適用於各種塗料和紙張上膠應用。另外，本發明的聚合組合物在當作乳液聚合的輔助樹脂時，因而生成之乳液具有較低的殘留單體量。

【實施方式】

一種生產松脂乙烯基聚合組合物的方法包括在自由基加成聚合反應中使用下列化學物：



五、發明說明 (3)

(A) 以各種反應物的總重量為準，約40.0%至80.0%的一種單體混合物，該單體混合物包括：

(1) 以該單體混合物的總重量為準，約15.0%至45.0%從丙烯酸、甲基丙烯酸、反丁烯二酸、順丁烯二酐、衣康酸及其組合所構成之群組中選用的一項，

(2) 以該單體混合物的總重量為準，約55.0%至85.0%從各種含有非羧酸乙烯基單體及組合所構成之群組中選用的一項；

(3) 某一數量的催化性聚合引發劑，和

(4) 以該單體混合物的總重量為準，最高約4.0%的鏈轉移劑；和

(B) 以各種反應物的總重量為準，約20.0%至60.0%的一種羧酸混合物，該羧酸混合物包括：

(1) 以該羧酸混合物的總重量為準，約20.0%至100.0%從飽和脂肪酸、氫化二聚酸、氫化松脂、及其組合所構成之群組中選用的一項，

(2) 以該羧酸混合物的總重量為準，最高約70.0%從松脂、不飽和脂肪酸、及其組合所構成之群組中選用的一項，和

(3) 以該羧酸混合物的總重量為準，最高約0.1%的漂白劑；

在範圍約為135℃至220℃的溫度條件下起反應，以便生產出一種平均分子量範圍約為4,000至20,000和酸值範圍約為160至260的松脂脂肪酸乙烯基聚合組合物。



五、發明說明 (4)

一種生產松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物的較佳方法包括在自由基加成聚合反應中使用下列化學物：

(A) 以各種反應物的總重量為準，約40.0%至80.0%的一種單體混合物，該單體混合物包括：

(1) 以該單體混合物的總重量為準，約20.0%至35.0%從丙烯酸、甲基丙烯酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、衣康酸及其組合所構成之群組中選用的一項，

(2) 以該單體混合物的總重量為準，約65.0%至80.0%從各種含有非羧酸乙烯基單體及組合所構成之群組中選用的一項；

(3) 某一數量的催化性聚合引發劑，和

(4) 以該單體混合物的總重量為準，約0.5%至2.0%的鏈轉移劑；和

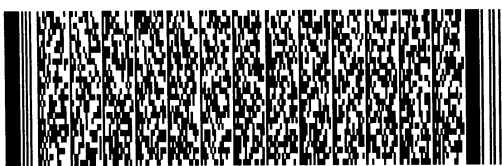
(B) 以各種反應物的總重量為準，約20.0%至60.0%的一種羧酸混合物，該羧酸混合物包括：

(1) 以該羧酸混合物的總重量為準，約50.0%至100.0%從飽和脂肪酸、氫化二聚酸、氫化松脂、及其組合所構成之群組中選用的一項，

(2) 以該羧酸混合物的總重量為準，最高約50.0%從松脂、不飽和脂肪酸、及其組合所構成之群組中選用的一項，和

(3) 以該羧酸混合物的總重量為準，最高約0.1%的漂白劑；

在範圍約為145℃至210℃的溫度條件下起反應，以便生產



五、發明說明 (5)

出一種平均分子量範圍約為4,000至20,000和酸值範圍約為160至250的松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物。

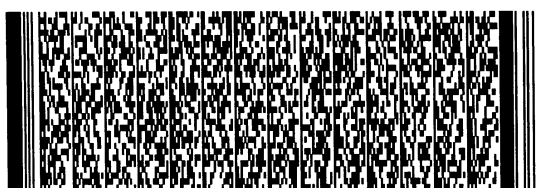
羧酸混合物的各羧酸組分係當作丙烯酸單體聚合反應的溶劑。此外，在一部份羧酸保持不反應時，另一些羧酸則可能接枝聚合到丙烯酸上。因而生產出的松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物具有範圍約在4,000至20,000的平均分子量，但以分子量範圍約在5,000至11,000者為較佳。

以本方法所生產的松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物具有範圍約在160至260的酸值。然而，就這松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物而言，其酸值的範圍約在180至250為較佳。

生產這松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物所用的自由基加成聚合反應，是種其中未用水的熔體聚合反應。適合用於本發明的反應溫度是在約為135℃至220℃的範圍內，但以範圍約為145℃至200℃的溫度為較佳。

在這自由基加成聚合反應中，以所用單體混合物的總重量為準，約有15.0%至45.0%(較佳約有20.0%至35.0%)是從丙烯酸、甲基丙烯酸、反丁烯二酸、順丁烯二酐、衣康酸及其組合所構成之群組中選用的一項。

以該單體混合物的總重量為準，約有55.0%至85.0%(較佳約有65.0%至80.0%)是含有非羧酸的乙烯基單體。該等含有非羧酸的乙烯基單體較佳包括但不侷限於下列：苯乙烯、取代苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯酯、氯乙



五、發明說明 (6)

烯、偏二氯乙烯、乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯鹽胺、乙烯醚、及其組合。

適合用於本發明的較佳取代苯乙烯包括但不侷限於下列：V-甲基苯乙烯、間-甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、對-特丁基苯乙烯、氯代苯乙烯、3-氯甲基苯乙烯、4-氯甲基苯乙烯、及其組合。

適合用於本發明的較佳丙烯酸酯包括但不侷限於下列：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸2-乙己酯、丙烯酸異癸酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸異冰片酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥丙酯、丙烯酸羥丁酯、丙烯酸甲氧乙酯、丙烯酸乙氧乙酯、丙烯酸苯氧乙酯、丙烯酸四氫糠醇酯、丙烯酸環氧丙酯、丙烯酸二甲胺乙酯、丙烯酸二乙胺乙酯、及其組合。

適合用於本發明的較佳甲基丙烯酸酯包括但不侷限於下列：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸2-乙己酯、甲基丙烯酸異癸酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸甲氧乙酯、甲基丙烯酸乙氧乙酯、甲基丙烯酸苯氧乙酯、甲基丙烯酸四氫糠醇酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸二甲胺乙酯、甲基丙烯酸二乙胺乙酯、甲基丙烯酸特丁胺乙酯、甲基丙烯酸醋酸乙酯、及其組合。



五、發明說明 (7)

適合用於本發明的較佳丙烯醯胺包括但不侷限於下列：丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、N-丁氧乙基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、N-特丁基丙烯醯胺、N-特辛基丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺、及其組合。

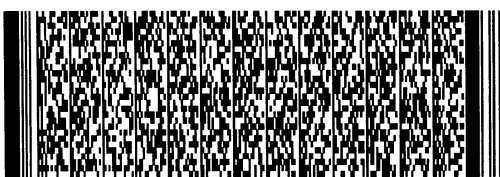
適合用於本發明的較佳甲基丙烯醯胺包括但不侷限於下列：甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、及其組合。

適合用於本發明的較佳乙烯酯包括但不侷限於下列：醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、第三癸酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、及其組合。

適合用於本發明的較佳N-乙烯醯胺包括但不侷限於下列：N-乙基吡咯烷酮、N-乙基己內醯胺、N-乙基甲醯胺、N-乙基乙醯胺、及其組合。

適合用於本發明的較佳乙烯醚包括但不侷限於下列：甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、丁基乙烯醚、癸基乙烯醚、羥丁基乙烯醚、及其組合。

在這自由基加成聚合反應中使用了某一數量的催化性聚合引發劑。以該單體混合物的總重量為準，所用引發劑的數量通常約為0.5%至5.0%(較佳約為0.2%至2.0%)。習用的自由基聚合引發劑(例如熱引發劑、和氧化還原引發劑等)對這聚合反應即適用。適合用於本發明之引發劑的型式在本項技藝中已知取決於意欲的反應溫度而定。適合的熱引發劑範例包括但不侷限於下列：過氧化氫、特丁基過



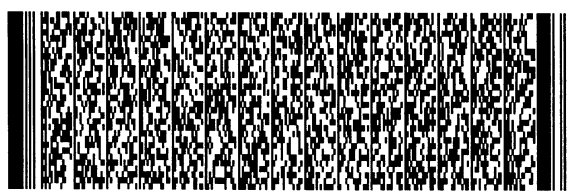
五、發明說明 (8)

氧化氫、二特丁基過氧化物、過氧化二苯甲醯、過氧化氫苯甲醯、2,4-過氧化二氯苯甲醯、特丁基過醋酸、偶氮二異丁腈、異丙基過碳酸、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥乙基)丙醯胺]、2,2'-偶氮雙(N-丁基-2-甲基丙醯胺)、2,2'-偶氮雙(N-環己基-2-甲基丙醯胺)、及其組合。適合的氧化還原引發劑範例包括但不侷限於下列：異丙基苯化過氧氫-焦亞硫酸鈉、異丙基苯化過氧氫-硫酸亞鐵、及其組合。

如有意時，可在本發明中使用鏈轉移劑。適合用於前述反應中的鏈轉移劑包括但不限於十二烷基硫醇、巰基醋酸、巰基丙酸、巰基丁二酸、辛基硫醇、2-巰基乙醇、及其組合。若予使用時，以單體混合物的總重量為準，鏈轉移劑的用量宜在約0.5%至2.0%的範圍。

以羧酸混合物的總重量為準，約有20.0%至100.0%(較佳約有50.0%至100.0%)是從飽和脂肪酸、氫化二聚酸、氫化松脂、及其組合所構成之群組中選用的一項。任一種含有約8到20個碳原子的飽和脂肪酸均可用於本發明。適宜的飽和脂肪酸包括但不侷限於下列：月桂酸、棕櫚酸、硬脂酸、扁油酸、12-羥基硬脂酸、異硬脂酸、及其組合。尤其適宜者係諸如異硬脂酸之類的支鏈酸類，原因在於所產生的聚合物較易溶解到含水基中。

適合用於本發明的氫化二聚酸可將不飽和脂肪酸予以二聚化而製成二聚酸，再將該二聚酸氫化而製成，以供生產一種約含有36個碳原子的二羧酸混合物。市面上的典型



五、發明說明 (9)

適用氫化二聚酸即為Cognis公司以EMPOL品名及Uniqema公司以PRIPOL品名所供售者。

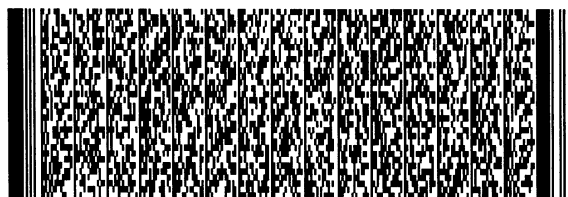
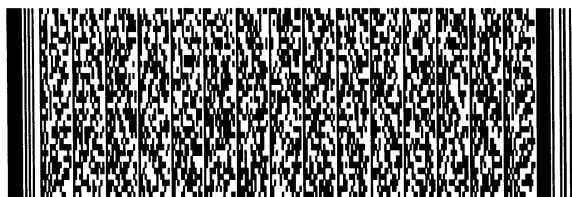
關於二聚酸之製造及性質的詳細討論，可在Kirk-Othmer化學科技百科全書之第4版，第8卷第223-227頁中查到，其內容茲以參照方式併入本文。

適合用於本發明的氫化松脂係那些已被部份或全部氫化的松脂。市面上供售的典型適用氫化松脂為Arikawa化學公司以HYPALE和PINECRYSTAL為品牌，以及Resinas Sintéticas公司以RESIN SH和RESIN HH品牌所供售者。

如有意時，以羧酸混合物的總重量為準，最高約有70.0%(最高較佳約有50.0%)是從松脂、不飽和脂肪酸、及其組合構成之群組中所選用的一項。適合選擇性用於本發明的松脂包括樹膠松脂、妥爾油(tall oil)松脂、木松脂、及其組合。

適合選擇性用於本發明的不飽和脂肪酸係含有約12至24個碳原子且至少有一個碳與碳雙鍵的脂肪酸。較佳的脂肪酸包括但不侷限於下列：油酸、亞麻仁油酸、次亞麻仁油酸、eleostearic酸、妥爾油脂肪酸、亞麻仁油脂肪酸、桐油脂肪酸、紅花油脂肪酸、豆油脂肪酸、及其組合。

聚合反應期間，可添加少量的漂白劑以防形成著色體(color bodies)，但這對本發明的實施而言並非要件。任何相容的漂白劑(例如次磷酸等)及該等漂白劑的組合均可採用。



五、發明說明 (10)

完成本發明這種自由基加成聚合反應的較佳方法是將飽和脂肪酸、氫化二聚酸、氫化松脂、或其組合連同選擇性採用的松脂和/或不飽和脂肪酸一起裝進一個反應容器，再將這反應容器的內容物一邊攪拌一邊加熱到範圍約為 135°C 至 220°C (但以約 145°C 至 200°C 為較佳)的溫度。接著，在約為一至五小時(但以約二至四小時為較佳)的期間內將乙烯單體、引發劑、及選擇性採用的鏈轉移劑連續添加到反應容器。完成單體的添加後，即在最多另加五小時(但以另加一至三小時為較佳)的期間按指定的溫度繼續進行反應，以完成這種加成聚合反應。

反應生成的聚合組合物可供當作輔助樹脂(support resin)，以便運用本項技藝所熟知的各種方法來進行乙烯單體的自由基乳液聚合作用，從而生產出可供作為油墨(尤其是膠印油墨)與其它塗料的膠乳。因而生產出的膠乳，若與含有大量不飽和脂肪酸之輔助樹脂所製成的同等膠乳比較，展現出較低的殘留單體量。

採用一種包括瞬時松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物含水溶液作為輔助樹脂的膠乳與意欲的顏料，即可配製水基油墨及其它塗料。本文所稱「顏料」係指不溶於水的著色劑。任何與水基油墨相容的顏料均可用於實施本發明。舉凡熟悉本項技藝者亦能運用此處所教示的松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物來生產該等膠乳、油墨及塗料。

此種松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物亦可用來配製水性清漆，以便用於諸如木材、混凝土、磚塊、和泥瓦之類



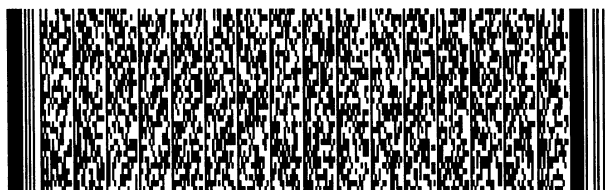
五、發明說明 (11)

的底材上。如有意時，可將顏料添加到清漆以供配製出用於這些底材上的水性油漆。任何與水性油漆相容的顏料均可用於實施本發明。舉凡熟悉本項技藝者亦能運用此處所教示的松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物來生產該等清漆及油漆。

以下所舉的實施例僅係用以進一步例舉說明本發明，不得解釋成本發明以其為限。

【實施例1】

一種松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物係以下列方式配製而成。對一個配置一攪拌器、加熱罩(heating mantle)、回流冷凝器、和加料漏斗的500-ml圓底燒瓶填裝71.6g的PRIPOL 1009(Uniqema公司供售的一種氫化二聚酸)，37.5g的SS松脂(MeadWestvaco公司供售的一種妥爾松脂)，和0.07g的次磷酸。邊攪拌邊將填裝料加熱到175℃，接著開始添加由74.9g的苯乙烯，74.9g的V-甲基苯乙烯，92.4g的丙烯酸，和3.76g的二特丁基過氧化物所組成的一種單體混合物。於173℃的溫度下用2小時的時間添加該單體混合物。完成該單體的添加後，繼續攪拌1小時，並在這攪拌期間把溫度逐漸增加到180℃。接著，另裝填0.39g的二特丁基過氧化物，和繼續攪拌2小時，並在這攪拌期間把溫度逐漸增加到180℃，以完成聚合反應。反應塊料冷卻時，所獲得的松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物(以下稱「1號聚合物」)是種環球法軟化點為140℃，酸值為236，和平均分子量為5720的固體聚合物。將這聚合



五、發明說明 (12)

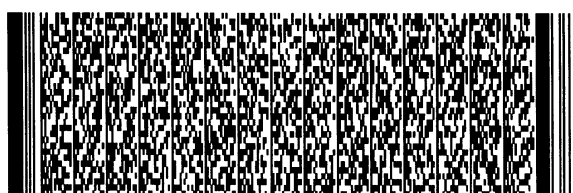
物溶於氨水中的30%溶液，具有色值為4的加德納 (Gardner) 顏色。本項技藝廣泛用於測定清漆及樹脂溶液之顏色的加德納色標，係以玻璃色彩的標準來定義顏色，最淡色的數值為1，最深者則為18。

【實施例2】

一種松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物係以下列方式配製而成。對一個配置一攪拌器、加熱罩、回流冷凝器、和加料漏斗的500-ml圓底燒瓶填裝71.6g的異硬脂酸，37.5g的PINECRYSTAL KR-610(Arakawa化學公司供售的一種氫化松脂)，和0.07g的次磷酸。邊攪拌邊將填裝料加熱到175℃，接著開始添加由74.9g的苯乙烯，74.9g的V-甲基苯乙烯，92.4g的丙烯酸，和3.76g的二特丁基過氧化物所組成的一種單體混合物。該單體混合物係在175℃溫度條件下以2小時的時間添加。完成該單體的添加後，繼續攪拌1小時，並於這期間將溫度逐漸增加到180℃。接著，另裝填0.39g的二特丁基過氧化物，和在180℃的溫度繼續攪拌2小時，以完成聚合反應。反應塊料冷卻時，所獲得的松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物(以下稱「2號聚合物」)是種環球法軟化點為122℃，酸值為230，和平均分子量為4700的固體聚合物。將這聚合物溶於氨水中的30%溶液，具有色值為2的加德納顏色。

【實施例3】

一種松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物係以下列方式配製而成。對一個配置一攪拌器、加熱罩、回流冷凝器、和

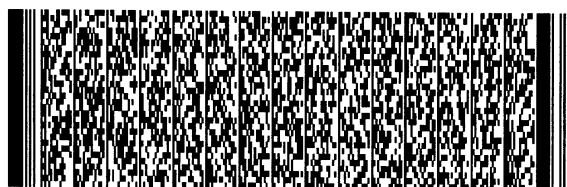
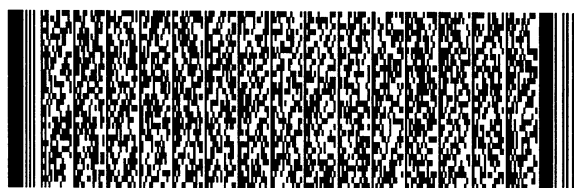


五、發明說明 (13)

加料漏斗的500-ml圓底燒瓶填裝71.6g的L-5脂肪酸(MeadWestvaco公司供售的一種妥爾油脂肪酸)，37.5g的HYPALC CH(Arikawa化學公司供售的一種氫化松脂)，和0.07g的次磷酸。邊攪拌邊將填裝料加熱到175℃，接著開始添加由74.9g的苯乙烯，74.9g的V-甲基苯乙烯，92.4g的丙烯酸，和3.76g的二特丁基過氧化物所組成的一種單體混合物。於173℃的溫度下用2小時的時間添加該單體混合物。完成該單體的添加後，繼續在175℃的溫度下攪拌1小時。接著，另裝填0.39g的二特丁基過氧化物，和繼續在175℃的溫度下攪拌2小時，並在這攪拌期間把溫度逐漸增加到175℃，以完成聚合反應。反應塊料冷卻時，所獲得的松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物(以下稱「3號聚合物」)是種環球法軟化點為122175℃，酸值為233，和平均分子量為5160的固體聚合物。將這聚合物溶於氨水中的30%溶液，具有色值為4的加德納顏色。

【實施例4】

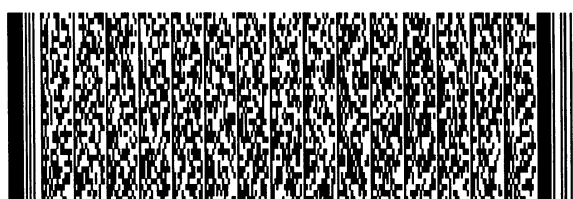
為求比較，便以美國第6,437,033 B1號專利案教示的下列方式配製成一種松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物。對一個配置一攪拌器、加熱罩、回流冷凝器、和加料漏斗的500-ml圓底燒瓶填裝71.6g的L-5脂肪酸(MeadWestvaco公司供售的一種妥爾油脂肪酸)，37.5g的SS松脂(MeadWestvaco公司供售的一種妥爾油松脂)，和0.07g的次磷酸。邊攪拌邊將填裝料加熱到175℃，接著開始添加由74.9g的苯乙烯，74.9g的V-甲基苯乙烯，92.4g的丙烯



五、發明說明 (14)

酸，和3.76g的二特丁基過氧化物所組成的一種單體混合物。在173℃的溫度下用2小時的期間添加該單體混合物。完成該單體的添加後，再在175℃的溫度下繼續攪拌1小時。接著，另裝填0.39g的二特丁基過氧化物，和在175℃的溫度下再繼續攪拌2小時，以完成聚合反應。反應塊料冷卻時，所獲得的松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物(以下稱「對照聚合物」)是種環球法軟化點為125℃，酸值為235，和平均分子量為4780的固體聚合物。將這聚合物溶於氨水中的30%溶液，具有色值為7的加德納顏色。

使用對照聚合物作為輔助樹脂，以下列方法生產出一種膠乳。對一個配置一攪拌器、加熱罩、溫度計、和單體加料漏斗的200-ml圓底燒瓶填裝409.1g的去離子水，104.8g的對照聚合物，和20.0g的28%氨水。邊攪拌邊將這批料加熱到70℃，以便使樹脂溶解。接著將批料加熱到82℃，並裝填一種在13.6g的去離子水中含有1.16g的過硫酸銨和0.18g的28%氨水的溶液。在82℃的溫度下繼續攪拌，並於2小時的期間同時添加一種由99.3g的苯乙烯，167.1g的甲基丙烯酸甲酯，和108.3g的丙烯酸-2-乙基代己酯構成的單體進給料，以及一種由1.16g的過硫酸銨，0.26g的28%氨水，和65.9g的去離子水構成的引發劑進給料。接著，讓這批料在82℃的溫度下靜置30分鐘，並裝填一種在13.6g的去離子水中含有1.16g的過硫酸銨及0.18g的28%氨水的溶液。然後使這批料在在82℃的溫度下再靜置1小時，以完成反應。反應所生成的膠乳具有明顯的黃褐



五、發明說明 (15)

(tan) 色和2795ppm的丙烯酸-2-乙基代己酯殘留量。

【實施例5】

將對照聚合物改由1號聚合物取代，並按照實施例4的程序生產出一種膠乳。因而所生之膠乳的外觀為白色，而丙烯酸-2-乙基代己酯的殘留量為987ppm，遠低於對照聚合物之膠乳中所含的殘留量。

【實施例6】

將對照聚合物改由2號聚合物取代，並按照實施例4的程序生產出一種膠乳。因而生成之膠乳所具有的丙烯酸-2-乙基代己酯的殘留量為419ppm，外觀則為白色。

【實施例7】

以重量為準，將34份FLEXIVERSE BFD1121(Sun化學公司供售的一種酞菁藍顏料分散劑)，60份實施例9的膠乳，5份的PE-392N35(Chemcor化學公司供售的一種聚乙烯蠟分散劑)，和1份的DOW 51(DOW化學公司供售的一種消泡劑)一起攪拌，即可從實施例5的膠乳製成一種水基膠印油墨。

【實施例8】

以重量為準，將89份實施例2的膠乳，5份的水，0.1份的FOAMBLAST 340(ROSS化學公司供售的一種消泡劑)，3.5份的PEW-392N35(Chemcor化學公司供售的一種聚乙烯蠟分散劑)，和2.4份的SURFYNOL 420(Air產品及化學公司供售的一種界面活性劑)一起攪拌，即可從實施例6的膠乳製成一種水基高光澤的套色印刷清漆。

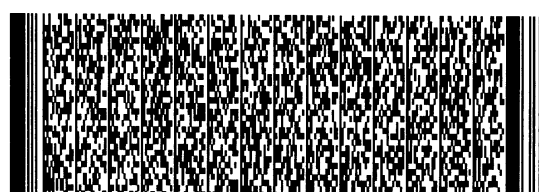
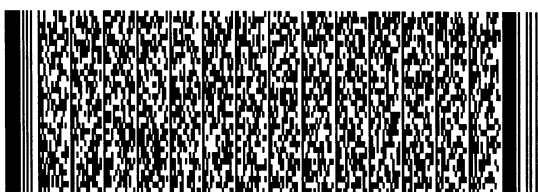


五、發明說明 (16)

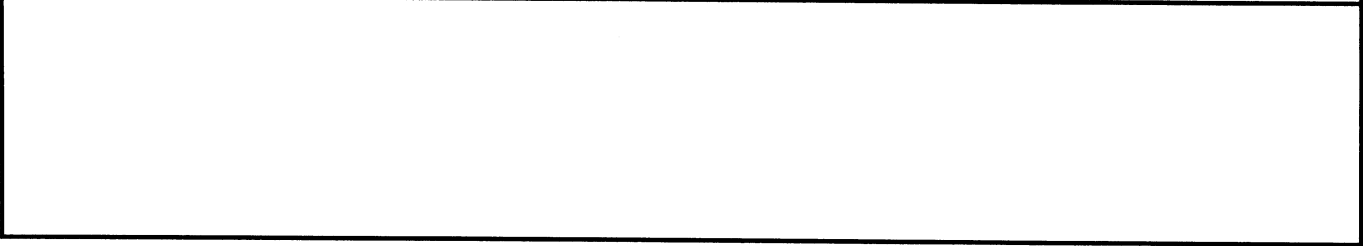
【實施例9】

採用下列方式而從實施例5的膠乳製成一種白色的建築用漆。以重量為準，將200份的二氧化鈦顏料在100份的水，2份的NATROSOL Plus 330(Herculus公司供售的一種流變改性劑)，11.1份的TAMOL 165A(Rohm & Haas公司供售的一種分散劑)，2.2份的IGEPAL CTA 639W(Rhodia公司供售的一種分散劑)，1.9份的28%氨水，和1份的BYK 022(美國ByK化學公司供售的一種消泡劑)構成的混合物中研磨，據以製成一種濃縮顏料。接著用29.7份的水，1.9份的RHODOLINE 645(Rhodia公司供售的一種消泡劑)，587.2份實施例6的膠乳，5.8份的SURFYNOL 104DPM(Air產品及化學公司供售的一種界面活性劑)，9.3份的SANTICIZER 160(Solutia公司供售的一種可塑劑)，23.6份的VELATE 368(Velsicol化學公司供售的一種可塑劑)，8.1份的NUOCURE CK-10(CONDEA公司供售的一種乾燥劑)，1.9份的28%氨水，和在16.7份水中含有6份POLYPHOBE 115(Union Carbide公司供售的一種流變改性劑)的一種溶液將這濃縮顏料稀釋。

以上所舉實施例僅用以說明本發明而已，非用以限制本發明之範圍。舉凡不違本發明精神所從事的種種修改或變化，俱屬本發明申請專利範圍。



圖式簡單說明



四、中文發明摘要 (發明名稱：松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物)

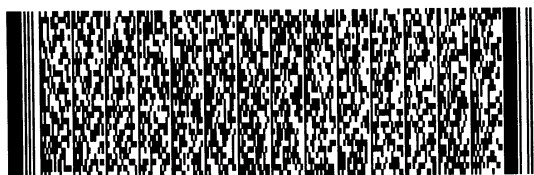
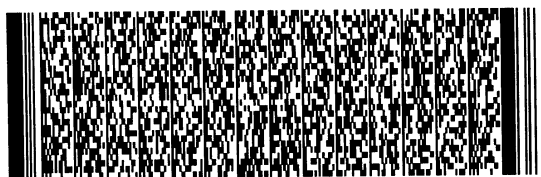
本發明係指一種新穎的松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物及其製備方法，尤指其所展現之性質可供作為紙張施膠劑組分、塗料組分、和生產聚合物膠乳之輔助樹脂，致使該等膠乳能用於配製種種不同的水基塗料及油墨的松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物。具體言之，這些松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物是在存有飽和脂肪酸、氫化二聚酸、氫化松脂、或其混合物時對乙烯基單體進行加成聚合反應而製成的混合物。

伍、(一)、本案代表圖為：無

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

陸、英文發明摘要 (發明名稱：ROSIN-FATTY ACID VINYLIC POLYMER COMPOSITIONS)

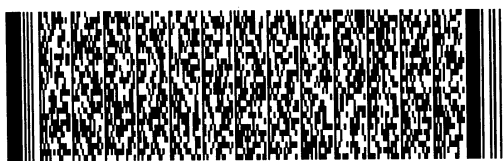
This invention relates to novel rosin-fatty acid vinylic polymer compositions and the process for preparing them. In particular, the invention relates to novel rosin-fatty acid vinylic polymer compositions that exhibit properties which make them useful as components of paper sizes, as components of coatings, and as support resins for producing polymer latices that can be employed in



四、中文發明摘要 (發明名稱：松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物)

陸、英文發明摘要 (發明名稱：ROSIN-FATTY ACID VINYLIC POLYMER COMPOSITIONS)

formulating water-based coatings and inks. More particularly, these rosin-fatty acid vinylic polymer compositions are mixtures that are produced by the addition polymerization reaction of vinylic monomers in the presence of saturated fatty acids, hydrogenated dimer acids, hydrogenated rosins, or mixtures thereof.



六、申請專利範圍

1. 一種生產松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物的方法，其包括在自由基加成聚合反應中使用下列化學物：

(A) 以各種反應物的總重量為準，約40%至80%的一種單體混合物，該混合物包括：

(1) 以該單體混合物的總重量為準，約15.0%至45.0%從丙烯酸、甲基丙烯酸、反丁烯二酸、順丁烯二酐、衣康酸及其組合所構成之群組中選用的一項，

(2) 以該單體混合物的總重量為準，約55.0%至85.0%從各種含有非羧酸乙烯基單體及其組合所構成之群組中選用的一項；

(3) 某一數量的催化性聚合引發劑，和

(4) 以該單體混合物的總重量為準，最高約4.0%的鏈轉移劑；和

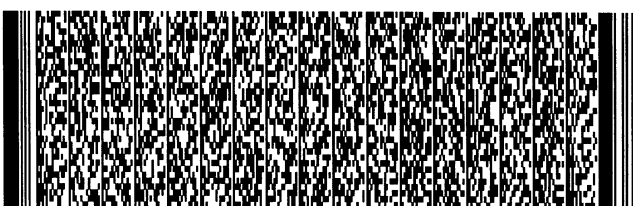
(B) 以各種反應物的總重量為準，約20%至60%的一種羧酸混合物，該混合物包括：

(1) 以該羧酸混合物的總重量為準，約30.0%至100.0%從飽和脂肪酸、氫化二聚酸、氫化松脂、及其組合所構成之群組中選用的一項，

(2) 以該羧酸混合物的總重量為準，最高約70.0%從松脂、不飽和脂肪酸、及其組合所構成之群組中選用的一項，和

(3) 以該羧酸混合物的總重量為準，最高約0.1%的漂白劑；

在範圍約為135 °C 至220 °C 的溫度條件下起反應，以便生產



六、申請專利範圍

出一種平均分子量範圍約為4,000至20,000和酸值範圍約為160至260的松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物。

2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其包括在自由基加成聚合反應中使下列化學物：

(A) 以各種反應物的總重量為準，約40%至80%的一種單體混合物，該混合物包括：

(1) 以該混合物的總重量為準，約20.0%至35.0%從丙烯酸、甲基丙烯酸、反丁烯二酸、順丁烯二酐、衣康酸及其組合所構成之群組中選用的一項，

(2) 以該混合物的總重量為準，約65.0%至80.0%從各種含有非羧酸乙烯基單體及其組合所構成之群組中選用的一項；

(3) 某一數量的催化性聚合引發劑，和

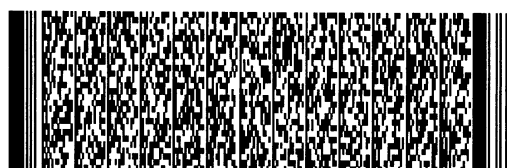
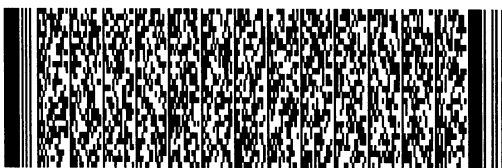
(4) 以該混合物的總重量為準，約0.5%至2.0%的鏈轉移劑；和

(B) 以各種反應物的總重量為準，約20%至60%的一種羧酸混合物，該混合物包括：

(1) 以該羧酸混合物的總重量為準，約50.0%至100.0%從飽和脂肪酸、氫化二聚酸、氫化松脂、及其組合所構成之群組中選用的一項，

(2) 以該羧酸混合物的總重量為準，最高約50.0%從松脂、不飽和脂肪酸、及其組合所構成之群組中選用的一項，和

(3) 以該羧酸混合物的總重量為準，最高約0.1%的



六、申請專利範圍

漂白劑；

在範圍約為145℃至200℃的溫度條件下起反應，以便生產出一種平均分子量範圍約為4,000至20,000和酸值範圍約為160至260的松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物。

3. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物具有範圍約在5,000至11,000的平均分子量。

4. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物具有範圍約在180至250的酸值。

5. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中含有非羧酸的乙烯基單體是從苯乙烯、取代苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯醯胺、乙烯醚、及其組合所構成之群組中選用的一項。

6. 如申請專利範圍第5項所述之方法，其中含有非羧酸的乙烯基單體是從下列所構成之群組中選用的一項：Ⅴ-甲基苯乙烯、間-甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、對-特丁基苯乙烯、氯代苯乙烯、3-氯甲基苯乙烯、4-氯甲基苯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸2-乙己酯、丙烯酸異癸酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸異冰片酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥丙酯、丙烯酸羥丁酯、丙烯酸甲氧乙酯、丙烯酸乙氧乙酯、丙烯酸苯氧乙酯、丙烯酸

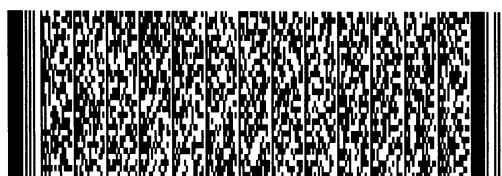


六、申請專利範圍

四氫糠醇酯、丙烯酸環氧丙酯、丙烯酸二甲胺乙酯、丙烯酸二乙胺乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸2-乙己酯、甲基丙烯酸異癸酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸甲氧乙酯、甲基丙烯酸乙氧乙酯、甲基丙烯酸苯氧乙酯、甲基丙烯酸四氫糠醇酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸二甲胺乙酯、甲基丙烯酸二乙胺乙酯、甲基丙烯酸特丁胺乙酯、甲基丙烯酸醋酸乙酯、丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、N-丁氧乙基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、N-特丁基丙烯醯胺、N-特辛基丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、第三癸酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基己內醯胺、N-乙基甲醯胺、N-乙基乙醯胺、甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、丁基乙烯醚、癸基乙烯醚、羥丁基乙烯醚、及其組合。

7. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中以該單體混合物的總重量為準，聚合引發劑的數量約為0.5%至5.0%，且是從熱引發劑、氧化還原引發劑、及其組合所構成之群組中選用的一項。

8. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該鏈轉移劑是從十二烷基硫醇、巰基醋酸、巰基丙酸、巰基丁二



六、申請專利範圍

酸、辛基硫醇、2-巯基乙醇、及其組合所構成之群組中選用的一項。

9. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該飽和脂肪酸含有8至24個碳原子。

10. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該飽和脂肪酸是從月桂酸、棕櫚酸、硬脂酸、扁油酸、12-羥基硬脂酸、異硬脂酸、及其組合所構成之群組中選用的一項。

11. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該氫化松脂係被部份氫化。

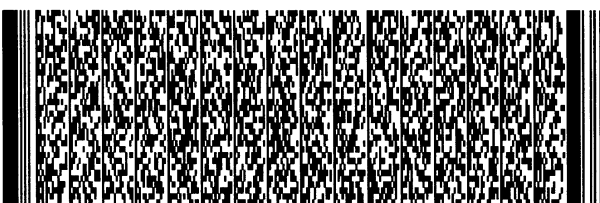
12. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該不飽和脂肪酸是從各種含有12到24個碳原子且至少有一個碳與碳雙鍵的脂肪酸及其組合所構成之群組中選用的一項。

13. 如申請專利範圍第12項所述之方法，其中該不飽和脂肪酸是從油酸、亞麻仁油酸、次亞麻仁油酸、eleostearic酸、妥爾油脂肪酸、亞麻仁油脂肪酸、桐油脂肪酸、紅花油脂肪酸、豆油脂肪酸、及其組合所構成之群組中選用的一項。

14. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該松脂是從妥爾油松脂、木松脂、樹膠松脂、及其組合所構成之群組中選用的一項。

15. 如申請專利範圍第1項所述的松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物。

16. 一種包括含有如申請專利範圍第15項所述的松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物之含水溶液作為輔助樹脂的膠



六、申請專利範圍

乳。

17. 一種包括如申請專利範圍第16項所述膠乳的油墨。

18. 如申請專利範圍第17項所述之油墨，其中該油墨另包括一種顏料。

19. 一種包括如申請專利範圍第15項所述的松脂-脂肪酸乙烯基聚合組合物的清漆。

20. 一種包括如申請專利範圍第16項所述膠乳的漆料。

21. 如申請專利範圍第20項所述之漆料，另包括一種顏料。

