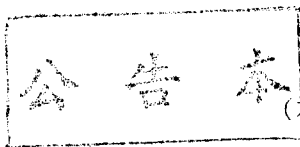


發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92124125

※申請日期：92年09月01日

※IPC分類：C08F6/16

壹、發明名稱：

(中) 製備含有非常低量殘留單體之水性聚合物分散液的方法及其用途

(外) Process for the preparation of aqueous polymer dispersions having very low residual monomer contents and the use thereof

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 賽倫斯乳膠有限公司

(英) CELANESE EMULSIONS GMBH

代表人：(中) 1. 赫夫 貝拉哥 2. 瑞塔 柏格

(英) 1. BELLEGO, HERVE 2. BURGER, RITA

地 址：(中) 德國克倫柏格英透納斯法蘭克福特街一一一號

(英) Frankfurter Strasse 111, 61476 Kronberg im Taunus, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

參、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 哈明 穆勒

(英) MÜLLER, HARMIN

地 址：(中) 德國哈特斯漢史麒麟十六號

(英) Schillerring 16, 65795 Hattersheim, Germany

2. 姓 名：(中) 馬丁 賈科伯

(英) JAKOB, MARTIN

地 址：(中) 德國柯爾漢·斐賀一豐一史登街三十五號

(英) Freiherr-vom-Stein-Str. 35, 65779 Kelkheim, Germany

3. 姓 名：(中) 卡斯坦 哈德曼

(英) HELDMANN, CARSTEN

地 址：(中) 德國馬因茲喬曼尼克街八號

(英) Germanikusstr. 8, 55131 Mainz, Germany

4. 姓 名：(中) 湯姆斯 瑞斯

(英) WIRTH, THOMAS

I317364

841757

地 址：(中) 德國漢堡菲德奇伊伯特街一二二號

(英) Friedrich-Ebert-Str. 122, 63512 Hainburg. Germany

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2002/09/07 ; 102 41 481.5 ☒ 有主張優先權

I317364

841757

地 址：(中) 德國漢堡菲德奇伊伯特街一二二號

(英) Friedrich-Ebert-Str. 122, 63512 Hainburg. Germany

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2002/09/07 ; 102 41 481.5 ☒ 有主張優先權

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於藉由化學後處理以減低水性聚合物分散液中殘留單體含量的方法。

【先前技術】

在水性聚合物分散液藉由自由基乳化聚合或共聚合製備之後，由於用於自由基主要聚合作用的單體的不完整聚合作用，該聚合作用通常被實施以使 95 重量%且較佳從 98 至 99 重量%的單體轉換，水性聚合物分散液除了具有從 30 至 75 重量%的聚合物固體含量之外，亦包括不欲比例之未聚合的自由單體（“殘留單體”），及可包括另外的揮發性非水性成分。由於生態理由，就黏著劑、塗料及建築產品而言，市場要求提供混有相同加工及應用性質的水性聚合物系統，該水性聚合物系統具有儘可能低含量的殘留單體，其促成分散液的總 VOC 含量（VOC = 揮發性有機化合物）。

就物理方法而言，例如，“汽提”，其中氣相氮通過分散液，或例如，蒸餾，有形成凝塊及沉澱物的危險。再者，這些方法通常與大量時間消耗及成本有關，因此是不經濟的。此外，已知具有相當高黏度的分散液特別非常困難地物理性脫單體。

除了物理方法之外，供減低水性聚合物分散液中殘留單體含量的各種化學方法是可利用的。這些方法通常包括

使用特殊的氧化還原引發劑系統的實際乳化聚合作用的下游階段。熟悉該項技藝者知道的缺點是黏度的減低，黏度是與化學脫單體作用有關，特別是就高黏度的分散液而言，黏度的減低通常是不欲的。

供化學脫單體作用的系統見於專利文獻。

因此，例如，DE-A-19839199 揭示藉由用氫過氧化物及/或釋出氫過氧化物的化合物、醛 R^2CHO (例如，乙醛)混合無機連二亞硫酸鹽(例如，連二亞硫酸鈉鹽)及催化量的多價金屬離子，例如 Fe^{2+} 的鹽類，後處理以減低水性聚合物分散液中殘留單體的含量。在氧化還原系統中，氧化劑較佳為氫過氧化物，亦為過氧化鉀、過氧化鈉及另外在水性介質中形成氫過氧化物的前驅物。有機氫過氧化物的使用亦被提及。

相同申請人的 DE-A 19942776 描述藉由用氫過氧化物或釋出氫過氧化物的化合物及羰基化合物 $(R^2(C=O)R^3)$ ，其中 $R^2 = H$ 、烷基等等，及 $R^3 = -CO_2M$ 、 SO_3M 等等)混合無機連二亞硫酸鹽及催化量的多價金屬離子，例如 Fe^{2+} 的鹽類，後處理以減低水性分散液中殘留單體的含量的方法。

DE-A-19743759 提出新穎亞磺酸衍生物的製備及用途。該亞磺酸衍生物具有下面結構： $MO-SO-CR^1R^2R^3$ ，其中 $M = Na$ 、 K 、 NH_4 、 Mg 、 Ca 、 Zn ， $R^1 = OH$ 、 NH_2 ， $R^2 = COOM$ 、 $COOR$ 、 $CONR_2$ ， $R^3 = H$ 、烷基、烯基、環烷基、芳基。該亞磺酸衍生物充當乳化聚合作用中的共觸媒的用

(3)

途被主張。該用途的目的是提供化學性質與甲醛次硫酸鹽性質盡可能相似的亞磺酸衍生物，不過該衍生物在使用期間或之後不會釋放甲醛。該刊物並未指出，在氧化還原後處理中，依據本發明使用還原劑會預期得到非常低含量的殘留單體。

1983/11 月 2000 (439062) 研究揭示供乳化合聚且特別是供減低殘留單體含量之後處理用的亞磺酸衍生物。這些還原劑建議提供無甲醛之分散液，該分散液會稍微變色。該還原劑具有下面結構： $\text{MO-SO-CR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ ，其中 $\text{M} = \text{Na}$ 、 K 、 NH_4 、 Mg 、 Ca 、 Zn ， $\text{R}^1 = \text{OH}$ 、 NH_2 ， $\text{R}^2 = \text{COOM}$ 、 COOR 、 CONR_2 ， $\text{R}^3 = \text{H}$ 、烷基、烯基、環烷基、芳基。建議的氧化成分為氫過氧化物、過硫酸鹽、特丁基氫過氧化物或二特丁基過氧化物或其組合。此外，金屬鹽 (Fe ，等等) 被充當觸媒。過酸酯類、過縮酮類及過碳酸酯類並未被提及。

EP-A-1201685 描述使用氧化還原引發劑系統製備具有低甲醛含量之分散液，該分散液包括乙烯乙酸酯及 N-羥甲基丙烯酸鹽胺的共聚物。所建議的還原劑為 $\text{MO(SO)-CR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 結構之化合物，其中 $\text{M} = \text{H}$ 、 NH_4 、單價金屬離子， $\text{R}^1 = \text{OH}$ 或 NR^4R^5 ，其中 R^4 及 R^5 個別為 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基， $\text{R}^2 = \text{H}$ 、烷基、烯基、環烷基、芳基， $\text{R}^3 = \text{CO}_2\text{M}$ 。該刊物並未指出，在氧化還原後處理中使用還原劑，依據本發明使用還原劑會得到低含量殘留單體。

EP-A-199315 描述使用氧化還原系統製備及後處理聚

(4)

合物分散液，該聚合物分散液包括水可溶及水不可溶氧化成分及亞磺酸或其鹽類。此範例教導，單獨使用混有亞磺酸衍生物之水不可溶氧化劑(比較實例 B)導致較少的殘留單體及 VOC 含量。

EP-A-1199316 描述使用無甲醛形成之自由基氧化還原引發劑系統製備及後處理聚合物分散液，該系統包括特烷基氫過氧化物、特烷基過氧化物或特烷基過酸酯，該特烷基具有至少 5 個碳原子，及“無甲醛釋出”還原成分，例如，異抗壞血酸、焦亞硫酸鈉鹽、亞硫酸氫鈉鹽、連二亞硫酸鈉鹽及 2-羥基-2-亞磺醯基乙酸鈉鹽。有關甲醛含量的有利效果是因使用特烷基過酸酯類充當氧化劑而引起的，該氧化劑包括特戊基取代特丁基充當烷基。

就以所述之氧化及還原成分的混合減少殘留單體的特殊功效而言，有利的效果並未被揭示。此外，含有特戊基的氧化劑的原料成本實質上比該等相對應特丁基化合物的成本高。

WO 00/22003 描述乳化聚合的方法，其中非氫過氧化物之聚合引發劑與還原劑混合以達到在起始冰啟動溫度方法中加工期間的還原作用。還原劑，例如，甲醛次硫酸鈉鹽、抗壞血酸、亞硫酸氫鈉鹽、焦亞硫酸鈉鹽及連二亞硫酸鈉鹽，被使用。此外，糖及醛類，例如，戊二醛，亦被建議充當還原成分。特別佳的還原劑為甲醛次硫酸鈉鹽。就無甲醛而言，未顯示出變色(使用抗壞血酸)或用所述之氧化及還原成分的混合減少殘留單體的特殊功效的傾向。

然而，該方法不是所製得之聚合物分散液的後處理，但使用氧化還原系統充當引發劑以啟動乳化聚合作用。

US-A-5,886,140 描述藉由使用氧化還原系統化學後處理以減少在水性散液中殘留單體含量的方法，所使用的還原劑為次硫酸鋅鹽及甲醛(甲醛水溶液)、還原糖或其酸衍生物及 C₅-C₄-酸的錯合物。所使用的氧化成分為氫過氧化物、過氧化物、過氧基二碳酸酯類或過氧基酯類及這些成分與無機過硫酸酯類的特定混合物。並未被提及使用無甲醛亞磺酸衍生物充當還原劑。

所引用的刊物皆未指出：稍微帶有黃色且混有特別低量的殘留單體的分散液係得自使用氧化還原試劑之所述氧化還原系統，該氧化還原試劑導致無額外的甲醛被引導至分散液。特別是，並未提及有關所述之氧化還原系統對具有相當高黏度的分散液的脫單體作用的適當性的訊息。

【發明內容】

因此，本發明的目的係提供在水性聚合物分散液中殘留單體的特別有效減低的新穎及有效方法，該方法打算最小化有關的已知缺點，例如，黃化、藉由後處理導入的甲醛及凝塊的形成。再者，本發明應易被工業上所使用及亦應具有應用至具有相當高黏度的分散液的能力，而無需一系列地減低黏度。

令人意外地，該目的係藉由供在水性聚合物分散液中減少殘留單體含量的方法而予以達成，其中含有殘留單體

的水性聚合物分散液的後處理係以加入氧化還原系統予以實施，該氧化還原系統包括

a) 以供製備聚合物分散液的所有單體總重量計算，從 0.005 至 5 重量%的至少一種氧化劑，該氧化劑係以來自下面組成之群類的有機過氧化物為主

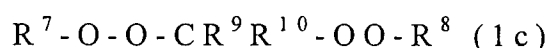
a1) 過酸酯類，特徵為結構式 $R^1-CO-O-OR^2$ (1a)

其中 R^1 、 R^2 = 烷基、芳基、環烷基、芳烷基、 R^3CO 或 R^3OCO ，其中 R^3 = 烷基、芳烷基、芳基及其經取代的變體，及/或

a2) 過碳酸酯類，特徵為結構式 $R^4-O-CO-O-OR^5$ (1b)

其中 R^4 、 R^5 = 烷基、芳基、環烷基、芳烷基、 R^6CO 或 R^6OCO ，其中 R^6 = 烷基、芳烷基、芳基及其經取代的變體， R^4 、 R^5 及 R^6 基團本身可能包括過碳酸酯類，及/或

a3) 過縮酮類，其具有下面結構式



其中 R^9 、 R^{10} = H 或烷基，及 R^7 、 R^8 = 烷基、芳基、環烷基、芳烷基、 $R^{11}CO$ 或 $R^{11}OCO$ ，其中 R^{11} = 烷基、芳烷基、芳基及其經取代的變體，及

b) 以供製備聚合物分散液的所有單體總重量計算，從 0.005 至 5 重量%的至少一種還原劑，該還原劑係選自具有 $MO-SO-CR^{12}R^{13}R^{14}$ (2) 結構之亞磺酸及其鹽類所組成

之群類中，其中 $M = H$ 、 NH_4 、單價金屬離子或元素週期表第 Ia、IIa、IIb、IVa 或 VIIIb 族之二價金屬離子的一種等價物，其中 $R^{12} = OH$ 、 $NR^{15}R^{16}$ ，其中 R^{15} 、 $R^{16} = H$ 或 C_1-C_6 -烷基，

其中 $R^{13} = H$ 或烷基、烯基、環烷基或芳基，這些基團可能具有 1、2 或 3 個取代基，該取代基個別選自 C_1-C_6 -烷基、 OH 、 $O-C_1-C_6$ -烷基、鹵素及 CF_3 ，

其中 $R^{14} = COOM$ 、 SO_3M 、 COR^{15} 、 $CONR^{15}R^{16}$ 、 $COOR^{15}$ ，其中 M 、 R^{15} 及 R^{16} 具有上述之意義，或，假如 R^{13} 為芳基，其可為未經取代或經取代，如上述， R^{14} 亦為 H ，及其鹽類。

假如，在成分 a1)、a2)及 a3)中，任何基團是烷基，該烷基為直鏈或支鏈烷基，其較佳具有從 1 至 22 個，特別是從 1 至 18 個環碳原子。烷基可為未經取代的或經取代的。

假如，在成分 a1)、a2)及 a3)中，任何基團是環烷基，該環烷基具有 3 至 8 個環碳原子，較佳為 5 至 6 個環碳原子。同樣地，環烷基可為未經取代的或經取代的。

假如，在成分 a1)、a2)及 a3)中，任何基團是芳基，該芳基為單核或多核的芳香族基團，其典型地具有 5 至 14 個，較佳為 6 至 10 個環碳原子，特別是苯基或萘基。同樣地，芳基可為未經取代的或經取代的。

假如，在成分 a1)、a2)及 a3)中，任何基團是芳烷基，該芳烷基為芳香族-脂肪族基團，其典型地具有 5 至 14

個，較佳為 6 至 10 個環碳原子，且經由烷基連接至分子的剩餘部分，特別是苺基。同樣地，環烷基可為經取代的或未經取代的。

這些基團的可能取代基的範例為單價有機基團，例如，烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、羥基、胺基、N-烷基胺基、N,N-二烷基胺基或鹵素原子。

此外，氧化還原系統，若要求，亦包括催化量的多價金屬離子，其可發生在多價狀態。

用於本發明方法之氧化還原系統的氧化劑應具有形成自由基之能力。在氧化還原系統中，較佳地，

a1) 過酸酯類被使用。特別佳地，特丁基過苯甲酸酯、特丁基過氧基-3,5,5-三甲基己酸酯及特丁基過氧基-2-乙基己酸酯，非常特別佳地，特丁基過苯甲酸酯充當氧化劑，但亦可使用枯基過氧基新癸酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基過氧基新癸酸酯、特丁基過氧基新癸酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基過氧基特戊酸酯、特丁基過氧基新庚酸酯、特戊基過氧基特戊酸酯、特丁基過氧基特戊酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基過氧基-2-乙基己酸酯、特戊基過氧基-2-乙基己酸酯、特丁基過氧基二乙基乙酸酯、特丁基過氧基異丁酸酯、特丁基過氧基乙酸酯及特戊基過氧基苯甲酸酯，或

a2) 過碳酸酯類：1-(2-乙基己醯基過氧基)-1,3-二甲基丁基過氧基特戊酸酯、二(2-乙基己基)過氧基二碳酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己醯基過氧基)己烷、特戊基過氧基 2-乙基己基碳酸酯、特丁基過氧基異丙基碳酸酯

(9)

及特丁基過氧基 2-乙基己基碳酸酯，或

a3) 過縮酮類：1,1-二(特丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、2,2-二(4,4-二(特丁基過氧基)環己基)丙烷、1,1-二(特丁基過氧基)環己烷、2,2-二(特丁基過氧基)丁烷、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三過氧基壬烷。

然而，亦可能使用不同氧化劑的混合物。在工業操作上，爲了加工安全之理由，當然可能使用水性乳液形式的疏水性過氧化物成分，該乳液用表面活性物質或聚合穩定劑予以穩定。

所加入的氧化劑含量通常在從 0.005 至 5 重量%，較佳從 0.02 至 3 重量%，特別佳從 0.02 至 2 重量%，非常特別佳從 0.05 至 1 重量%，特別是從 0.05 至 0.5 重量%之範圍內，以所有單體總重量計算。

用於本發明方法之氧化還原系統的還原劑描述在下面的 b)。在本案的說明書及申請專利範圍中，下面所述之關於還原成分(2)的表示方式具有下面意義：

在成分 b)之化合物中之烷基爲直鏈或支鏈烷基，該烷基較佳具有 1 至 6，特別是 1 至 4 個碳原子。烷基的範例爲甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、特丁基、正己基，等等。彼適用於 O-烷基中的烷基。

在成分 b)之化合物中之烯基爲直鏈或支鏈烯基，該烯基較佳具有 3 至 8，特別是 3 至 6 個碳原子。較佳的烯基爲，例如，烯丙基。

在成分 b)之化合物中之環烷基特別爲 C₃-C₆-環烷基

，環戊基及環己基為特別佳者。

在成分 b)之化合物(亦在芳烷基)中之芳基較佳為苯基或萘基。若芳基為苯基及被取代，該芳基較佳具有 2 個取代基。這些取代基特別是存在於 2-及/或 4-位置。

鹵素為 F、Cl、Br 及 I，較佳為 Cl 及 Br。

M 較佳為銨或鹼金屬離子或鹼土金屬或鋅離子的一種等價物。

適當的鹼金屬離子特別為鈉及鉀離子，及適當的鹼土金屬離子特別為鎂及鈣離子。

R^{12} 較佳為羥基或胺基。

R^{13} 較佳為氫原子或烷基或芳基，其可被取代，如上述。其較佳具有 1 或 2 個羥基及/或烷氧基取代基。

R^{14} 較佳為 COOM 或 COOR¹⁵(M 及 R^{15} 具有上述之意義)或，假如 R^{13} 為芳基，其可被取代，如上述，亦為氫原子。

較佳的具體例包括式(2)化合物，其中

M 為鹼金屬離子或鹼土金屬或鋅離子之一種等價物；

R^{12} 為羥基或胺基；

R^{13} 為 H 或烷基；及

R^{14} 為 COOM 或 COOR¹⁵，其中 M 為 H、鹼金屬離子或鹼土金屬離子的一種等價物，及 R^{15} 為 C₁-C₆-烷基。

另一較佳具體例包括式(2)化合物，其中

M 為鹼金屬離子或鹼土金屬或鋅離子之一種等價物；

R^{12} 為羥基或胺基；

(11)

R^{13} 為未經取代或經取代的芳基，如上述，特別是羥基苯基或 C_1 - C_4 -烷氧基苯基；及

R^{14} 為氫原子。

此化合物的範例為：

2-羥基苯基羥基甲基亞磺酸或其鈉鹽，

4-甲氧基苯基羥基甲基亞磺酸或其鈉鹽，

2-羥基-2-亞磺酸根乙酸或其二鈉或鋅鹽及

2-羥基 2-亞磺酸根丙酸或其二鈉鹽。

上面所述之化合物可以純淨物質或以工業級混合物形式被使用。這些化合物包括，例如，上述之亞磺酸衍生物與，例如，亞硫酸鈉鹽，及/或磺酸衍生物的混合物，其不能消除任何甲醛，例如，來自 Bruggemann 的

® Bruggolit FF06。使用這些化合物是特別佳的。

® Bruggolit FF06 相對應至 2-羥基 2-亞磺酸根乙酸二鈉鹽，或 2-羥基 2-亞磺酸根乙酸二鈉鹽與亞硫酸鈉鹽及 2-羥基-2-磺酸根乙酸二鈉鹽的混合物。特別是適當的混合比例為：2-羥基 2-亞磺酸根乙酸二鈉鹽的含量從 50%至 60 重量%，亞硫酸鈉鹽的含量從 30 至 35 重量%及 2-羥基-2-磺酸根乙酸二鈉鹽的含量從 10 至 15 重量%，基於混合物的總重量。然而，原則上其他混合比例亦是可能的。

所加入的還原劑的含量通常在從 0.005 至 5 重量%，較佳從 0.02 至 3 重量%，特別佳從 0.02 至 2 重量%，非常特別佳從 0.05 至 1 重量%，特別是從 0.05 至 0.5 重量%之範圍內，以所有單體總重量計算。較大量的還原劑亦是可

能的，但經濟上較不利的。

可供後處理所使用的有利金屬化合物通常完全溶於聚合物分散液的水性介質中，及其金屬性成分亦可具有以多價狀態存在的能力。經溶解的金屬離子具有催化作用及促進氧化及還原試劑間電子轉換反應，其實際上是有效的。適當的經溶解的金屬離子原則上為鐵、銅、錳、釩、鎳、鈷、鈦、鈾或鉻離子。當然，亦可能使用互不干涉的不同金屬離子的混合物，例如， $\text{Fe}^{2/3+}/\text{VSO}_4^-$ 系統。較佳使用鐵離子。

經溶解的金屬離子，若要求，係以範圍從 1 至 1000，較佳從 5 至 500，特別佳從 10 至 120 ppm 之催化量被使用，其係以所有單體的總重量計算。

本發明之方法特別適用於減少水性聚合物散液中殘留單體的含量，該分散液得自具有至少 1 個烯性不飽和基團單體的自由基乳化聚合作用。

適於本發明方法之具有至少 1 個單烯性不飽和基團的單體特別包括可以簡單方式施予自由基聚合作用的單體，例如，

芳香族或脂肪族的 α, β -不飽和、未經取代的或經鹵素取代的烴(乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、乙烯基氯、亞乙烯基氯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或 *o*-氯苯乙烯，乙烯及苯乙烯為較佳者)，或

乙烯醇及具有 1 至 18 個碳原子之單羧酸的酯類，例如，乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、正丁酸乙烯酯、月桂酸乙

烯酯、硬脂酸乙烯酯及維爾酸乙烯酯，

較佳具有 3 至 6 個碳原子之 α, β -單烯性不飽和單-及二羧酸及烷醇的酯類，例如，2-乙基己基丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、二甲基馬來酸酯或二正丁基馬來酸酯，或 α, β -單烯不飽和羧酸的腈類，例如，丙烯腈，該酸，例如，特別是丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、富馬酸及衣康酸，該烷醇通常具有從 1 至 12，較佳從 1 至 8 及特別從 1 至 4 個碳原子，例如，特別是甲基、乙基、正丁基、異丁基，及

經共軛的 C_{4-8} -二烯類，例如，1,3-丁二烯及異戊間二烯。就專門藉由自由基水性乳化聚合方法所製得的水性聚合物分散液而言，該單體通常為主要單體，其含量通常總共佔大於 50 重量%，以欲藉由自由基水性乳化聚合方法予以聚合的單體的總含量計算。通常，這些單體在標準條件 (25°C ， 1atm) 下，在水中僅具有適度至稍微溶解度。

在上述之條件下具有高水溶性之單體為，例如， α, β -單烯性不飽和單-及二羧酸及其鹽胺，例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、富馬酸、衣康酸、丙烯鹽胺及甲基丙烯鹽胺，且此外，乙烯磺酸及其水可溶的鹽類及 N-乙烯吡咯啉酮。

就專門藉由自由基水性乳化聚合方法所製得的水性聚合物分散液而言，上述具有高水溶性之單體通常只以改良單體的含量少於 50 重量%，通常從 0.5 至 20，較佳從 1 至 10 重量%藉由聚合作用而被併入，以欲被聚合的單體

的總含量計算。

通常增加水性聚合物分散液膜的內強度的單體通常具有至少 1 個環氧基、羥基、N-羥甲基或羰基，或至少 2 個非共軛的烯性不飽和雙鍵。上述者的範例為具有從 3 至 10 個碳原子的 α,β -單烯性不飽和羧酸的 N-羥甲基醯胺及其與具有從 1 至 4 個碳原子的烷醇的酯類，其中以 N-羥甲基丙烯酸醯胺及 N-羥甲基甲基丙烯酸醯胺是非常特佳者。此外，具有 2 個乙烯基的單體、具有 2 個亞乙烯基的單體及具有 2 個烯基的單體亦是適當的。二羥基醇與 α,β -單烯性不飽和單羧酸的二酯類是特別有利的，其中以丙烯酸及甲基丙烯酸為較佳者。該等具有 2 個非共軛烯性不飽和雙鍵單體的範例為伸烷二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯，例如，乙二醇二丙烯酸酯、1,2-丙二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯及乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,2-丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯，及二乙烯基苯、乙烯基甲基丙烯酸酯、乙烯基丙烯酸酯、烯丙基甲基丙烯酸酯、烯丙基丙烯酸酯、二烯丙基馬來酸酯、二烯丙基富馬酸酯、亞甲基二丙烯酸醯胺、環戊二烯基丙烯酸酯或三烯丙基氰尿酸酯。在本文中， C_1 - C_9 -羥基烷基甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯，例如，n-羥基乙基、n-羥基丙基或 n-羥基丁基丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，及化合物，例如，二丙酮丙烯酸醯胺及乙醯基乙醯氧基乙基丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯

亦特別重要。再者，亦可能使用通式 $\text{RSi}(\text{CH}_3)_{0-2}(\text{OR}^1)_{3-1}$ 之有機矽單體，其中 R 為 $\text{CH}_2 = \text{CR}^2 - (\text{CH}_2)_{0-1}$ 或 $\text{CH}_2 = \text{CR}^2\text{CO}_2 - (\text{CH}_2)_{1-3}$ ， R^1 為具有 3 至 12 個碳原子之直鏈或支鏈未經取代或經取代之烷基，其可被醚基打斷，及 R^2 為 H 或 CH_3 。上述者的範例為乙烯基甲基二甲氧基矽烷、乙烯基甲基二乙氧基矽烷、乙烯基甲基二-n-丙氧基矽烷、乙烯基甲基二異丙氧基矽烷、乙烯基甲基二-n-丁氧基矽烷、乙烯基甲基二-第二丁氧基矽烷、乙烯基甲基二-特丁氧基矽烷、乙烯基甲基二(2-甲氧基異丙氧基)矽烷及乙烯基甲基二辛氧基矽烷。就專門藉由自由基水性乳化聚合方法所製得的水性聚合物分散液而言，上述單體通常以含量從 0.5 至 10 重量%藉由聚合作用而被併入，以欲被聚合的單體的總含量計算。

當攪拌時，用於本發明方法氧化還原系統的成分方便地以同時或連續方式加入以供聚合物分散液的後處理，該聚合物分散液較佳在大氣壓下，但若要求，亦可在壓力大於或少於 1 bar(絕對)，受熱至溫度範圍從約 20 至 100°C，較佳從 25 至 90°C，特別佳從 30 至 85°C。本發明氧化還原成分可被計量，不論是在聚合作用結束之後或是以一次或多次形式加入。計量的時間、一或多次加入的時間及加入期間的時間取決於分散液的化學組成、反應批量的大小、反應器形狀及所使用氧化還原系統的半生期。視目的而定，氧化還原系統的加入持續期間可從數秒至數小時。已證明測定初步實驗的持續時間是權宜的。在氧化劑及還

原劑的加入/計量/分數次加入的順序在初步實驗時是方便測定的。所有組合在本方法是可允許的。在較佳具體例中，先加入氧化劑，之後加入還原劑。

計量可從上面、從下面或從側邊予以實施。特別佳的是，至少 1 種成分不論是被計量或分數次加入。非常特別佳地，還原劑被計量。

金屬鹽溶液可在氧化還原後處理期間的各種時間加入。已包括金屬鹽之還原劑的具體例是較佳的。

本發明的後處理通常是在 pH 範圍小於或等於 9 之範圍內予以實施。原則上，鹼，例如，氫氧化鈉溶液、氨水或三乙醇胺，可被用於調整聚合物分散液的 pH。依據本發明，pH 範圍從 2 至 9 對聚合物後處理是有利的，pH 範圍從 3 至 9 是較佳的。

黏度 $> 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的分散液對本發明方法是有利的，較佳地，分散液的黏度 $> 1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，特別佳地，分散液的黏度 $> 2000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，非常特別佳地，分散液的黏度 $> 5000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，未發生黏度顯著的減低。以前時常描述水性聚合物分散液的製備，因此水性聚合物分散液的製備為熟悉該項技藝者所周知的 [cf. e.g. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 8, page 659 et seq. (1987)]。水性聚合物分散液較佳在水可溶聚合引發劑的存在下及乳化劑的存在下，及，若要求，保護的膠體及慣用的另外添加劑的存在下，藉由乳化聚合具有至少 1 個烯性不飽和基團的單體而予以實施。通常，單體的加入在此

係以連續饋入方式實施。以單體總含量計算，使用含量從 0.1 至 2 重量 % 之過二硫酸及 / 或其鹽充當引發劑係較佳的。聚合溫度通常從 20 至 150，且較佳從 60 至 120°C。若要求，聚合發生在加壓下。特別是，單獨使用陰離子乳化劑或是陰離子乳化劑與非離子性分散劑的混合物充當乳化劑，該非離子性分散劑的含量，特別是佔單體總含量的 0.5 至 6 重量 %。

依據本發明，供減低殘留單體含量的水性聚合物分散液的後處理，特別是在自由基乳化聚合作用中，單體總含量至少 95 重量 %，較佳至少 98 至 99 重量 % 已被反應之後，予以實施。

當然，欲被後處理的水性聚合物分散液事先、同時或之後，施予物理方法(例如，惰性氣體及 / 或蒸氣汽提)是可能的。依據本發明，欲被使用的自由基氧化還原系統允許在相當短時間內有效地減低殘留單體的含量。

依據本發明，用氧化還原系統後處理的分散液以顯著方式具有特別低含量的殘留單體及甲醛。此外，該分散液不具有經歷黃化之傾向。

依據本發明，用氧化還原系統後處理的分散液因此特別適用於製備塗料(尤其顏料、食物塗料)、黏著劑(木材、紙張、塑膠薄膜)及供建造化學及供紡織及紙張的最後修整用之產品。本發明分散液亦可藉由噴射乾燥而有利地被轉換成具有低 VOC 含量的粉末，其被用於建造化學之產品及黏著劑。

【實施方式】

實例

供實例 1 用之基礎分散液的製備

400g 之具有水解程度 88mol%之部分經水解的聚乙烯醇(具有黏度 18 mPa·s 的聚乙烯醇充當 4%強度的水性溶液)在 3510g 經軟化的水中的溶液係在 10 l 之具有錨形攪拌石之玻璃受攪拌之反應器中予以製備的，該反應器配有進料設備、回流冷凝器、夾套加熱及夾套冷卻及氮氣接頭。加入 5.5g 無水乙酸鈉鹽及 3.5g 抗泡沫劑(® Agitan 280, Münzing-Chemie)及以氮氣沖洗之後，在加溫期間，0.17g ® Rongalit 在 12.8g 水的溶液被加入。在內部溫度 57°C 時，350g 乙酸乙烯酯藉由乳化而被併入。內部溫度增加至 60°C，及聚合作用藉由加入 0.16g 特丁基氫過氧化物(70%強度，® Trigonox AW 70, Akzo-Chemie)及 12.8g 水的溶液而被啟動。在內部溫度 67°C 時，3 小時線性且同時計量的 3650g 乙酸乙烯酯、含有 1.45g 特丁基氫過氧化物(70%強度，® Trigonox AW 70, Akzo-Chemie)及 199g 水之引發劑溶液 1 及含有 1.54g ® Rongalit C 及 164g 水之引發劑溶液 2 被啟動。夾套溫度被選擇以致於，在溫和回流時，內部溫度增加至 80°C 且在整個計量時間內保持在該溫度。計量時間結束之後，在 80°C 持續加熱 1 小時。分散液之後被冷卻，及用於所有另外的後處理實驗。固體含量為 52.5%，及黏度為 45000

mPa's(Brookfield, spindle 6, 20 rpm, 23°C)。乙酸乙烯酯的殘留單體含量為 7300ppm。

實施後處理

氧化劑 a)、還原劑 b)及，若要求，Mohr's 鹽溶液在溫度 60°C 間隔 10 分鐘方式加到在 2 l 圓底燒瓶中的 1000g 分散液中。加入最後成分之後，持續加熱 45 分鐘，反應用 1 ml 1%強度的甲基乙基對苯二酚的甲醇溶液予以停止。批之後被冷卻。空白實例 V1i 被施予相同加熱順序，包括用水稀釋，但無需隨後加入氧化還原系統。

結果列示於下表。實例 1 與比較例：

表 1a：後處理中物質的含量

實例	氧化劑	所需氧化劑的 重量/1000g 分散液	氧化劑 含量 mmol	還原劑	在 13g H ₂ O 中所 需還原劑的重量 /1000g 分散液 在 13g H ₂ O 中 mmol	亞磺酸 酯 mmol	還原劑的含量 磺酸酯 mmol	亞磺酸鈉鹽 mmol	總重 mmol	Mohr's 鹽(總 量 10ppm) 在 1.6g H ₂ O
1(本發明)	®Trigonox C ¹	1.00	5.15	®Bruggolite FF06	1.24	3.71	0.774	3.20	7.68	0.01
V1a	®Trigonox C	1.00	5.15	水合乙醛酸/亞硫酸氫鹽 加合物*2 Na 鹽 ²	1.54		7.697		7.70	0.01
V1b	®Trigonox C	1.00	5.15	亞硫酸鈉鹽	0.97			7.70	7.70	0.01
V1c	®Trigonox C	1.00	5.15	水合乙醛酸/亞硫酸氫鹽 加合物*2 Na 鹽 ⁺	0.30+0.78		1.490	6.20	7.69	0.01
V1d	®Trigonox C	1.00	5.15	亞硫酸鈉鹽 ¹						
V1e	®Trigonox AW 70 ⁴	0.66	5.15	亞硫酸鈉鹽	0.97			7.70	7.70	0.01
V1f	H ₂ O ₂	0.58	5.15	®Bruggolite FF06 ³	1.24	3.71	0.774	3.20	7.68	0.01
1b(本發明)	®Trigonox C	1.00	5.15	®Bruggolite FF06	1.24	3.71	0.774	3.20	7.68	0
V1g	®Trigonox C	1.00	5.15	抗壞血酸	1.36				7.72	0.01
V1h	®Trigonox C	1.00	5.15	坑壤血酸	1.36				7.72	0
V1i	®Trigonox C	1.00	5.15	®Bruggolite C ⁵	0.57	3.71			3.71	0.01
V1j	起始的分散液									
V1k	®Trigonox B ⁶	0.76	5.13	®Bruggolite FF06 ³	1.24	3.71	0.774	3.20	7.68	0.01

(21)

V = 比較例

1 來自 Akzo Nobel 的® Trigonox C 是特丁基過苯甲酸酯的商品名

2 製備水合乙醛酸亞硫酸氫鹽加合物 * 2Na 鹽 : T. M. Olson, M. R. Hoffmann, J. Phys. Chem. 1988, 92, 4246-4253

3 來自 Brüggemann 的® Brüggolit FF06 是以混合物的總重計算, 含量範圍從 50 至 60 重量%的 2-羥基-2-亞磺酸根乙酸二鈉鹽、含量範圍從 30 至 35 重量%的亞硫酸鈉鹽及含量範圍從 10 至 15 重量%的 2-羥基-2-磺酸根乙酸二鈉鹽的工業級混合物的商品名。

4 來自 Akzo Nobel 的® Trigonox AW 70 是特丁基氫過氧化物(在水中 70%強度)的商品名。

5 來自 Brüggemann 的® Brüggolit C 是甲醛次硫酸鈉鹽二水合物的商品名

6 來自 Akzo Noble 的® Trigonox B 是二特丁基過氧化物的商品名

表 1b：後處理的結果

實例	氧化劑	還原劑	Mohr's 鹽	測試 ppm 乙酸乙酯	測試 ppm 甲醯	測試 3 星期後黃化	黏度 mPa*s (Brookfield:Spindle: 6/20rpm)	黏度的降低 [%]
I(本發明)	®Trigonox C	®Brüggolit FF06	有	600	20	無	33700	-0.15
V1a	®Trigonox C	水合乙醛酸/亞硫酸氫鹽 加合物*2 Na 鹽 [†]	有	7000	21	無	33200	-1.63
V1b	®Trigonox C	亞硫酸鈉鹽	有	7000	22	無	32550	-3.56
V1c	®Trigonox C	水合乙醛酸/亞硫酸氫鹽 加合物*2 Na 鹽+亞硫酸鈉鹽	有	7000	22	無	32450	-3.85
V1d	®Trigonox C	亞硫酸鈉鹽	有	7300	22	無	30900	-8.44
V1e	®Trigonox AW 70	®Brüggolit FF06	有	1200	12	無	29200	-13.5
V1f	H ₂ O ₂	®Brüggolit FF06	有	5400	13	無	23150	-31.4
Ib(本發明)	®Trigonox C	®Brüggolit FF06	無	500	14	無	34400	+1.93
V1g	®Trigonox C	抗壞血酸	有	700	34	有	18950	-43.9
V1h	®Trigonox C	坑壤血酸	無	1100	40	有	19750	-41.5
V1i	®Trigonox C	®Brüggolit C	有	1200	59	無	28000	-17.0
V1j	無氧化還原處理的平行空白測試			7000	40	無	33750	Ref.
V1k	®Trigonox B	®Brüggolit FF06	有	3800				

V = 比較例

這些實例顯示出，在與比較例(V1a-V1d)相比較時，[®] Bruggolit FF06(水合乙醛酸/亞硫酸氫鹽加合物*2Na 鹽或亞硫酸鈉鹽)的副產物(其不是本發明)本身不具有顯著效果。

當水可溶氧化劑被使用時，本發明之實例 1 及 1b 與空白試驗相比顯示出，黏度無顯著地減低，然而黏度的減低發生在比較例 V1e 且特別是 V1f。

習知的水可溶氧化劑並不具有特殊效果(> 1000 ppm 殘留單體含量)及抗壞血酸充當還原劑導致 3 星期後實質上的黃化。

實例 2 及比較例 V2

以乙酸乙烯酯/乙烯為底質的分散液受熱至 60°C，該分散液具有黏度 7000 mPa·s 及 5100 ppm 的殘留乙酸乙烯酯。在後處理中，當攪拌時，加入 0.14 份重(以分散液計算)的[®] Trigonox C 或[®] Trigonox AW 70 (70%強度)(0.14 份重，以分散液計算)。10 分鐘之後，0.17 份重的[®] Bruggolit FF06 藉由計量予以加入以充當 5%強度水性溶液。另一 10 分鐘之後，加入 0.004 份重的 1%強度水性 Mohr's 鹽溶液。

表 2：在本發明後處理之前及之後，水性聚合物分散液中殘留單體的含量(實例 2)與氫過氧化物([®] Trigonox AW 70，比較例 V2)相比較。

	後處理之前	後處理之後	黏度變化 / %
	[ppm]	[ppm]	
乙酸乙烯酯 (Trig. C)	4700	70	-5 實例 2
乙酸乙烯酯 (Trig. AW 70)	4700	810	-15 V2

實例 3、3b 及比較例 V3

10 kg 乙酸乙烯酯 / 乙烯分散液受熱至 60°C，該分散液具有黏度 2500 mPa·s 及 2000ppm 的殘留乙酸乙烯酯。在後處理中，當攪拌時，加入 10g 的® Trigonox C(0.10 份重，以分散液計算)、1.40g 的® Trigonox 42S (特丁基過氧基-3,5,5-三甲基己酸酯)或 14.3g 的® Trigonox AW 70 (70%強度)(0.10 份重，以分散液計算)。10 分鐘之後，加入® Brüggolit FF06(200g)充當 5%強度水性溶液(0.10 份重，以分散液計算)。另一 10 分鐘之後，加入 1%強度水性 Mohr's 鹽溶液(40ml，0.004 份重，以分散液計算)及 45g 的水。

表 3：在本發明後處理 3、3b 之前及之後，水性聚合物分散液中殘留單體的含量與氫過氧化物(® Trigonox AW 70，比較例 V3)相比較。

	後處理之前	後處理之後	黏度變化 / %
	[ppm]	[ppm]	
乙酸乙烯酯 (Trig. C)	2000	85 實例 3	-7.7
乙酸乙烯酯 (Trig. 42 S)	2000	41 實例 3b	-3.2
乙酸乙烯酯 (H ₂ O ₂)	2000	900 比較例 V3	-25

實例 4 及比較例 V4

10 kg 乙酸乙烯酯 / 丙烯酸酯 / VeoVa10 分散液受熱至 60°C，該分散液具有黏度 200 mPa·s 及 600ppm 的殘留乙酸乙烯酯。在後處理中，當攪拌時，加入 17.1g 的[®] Trigonox C(0.17 份重，以分散液計算)或 24.4g 的[®] Trigonox AW 70 (70%強度)(0.17 份重，以分散液計算)。10 分鐘之後，加入[®] Brüggolit FF06(342g)充當 5%強度水性溶液(0.17 份重，以分散液計算)。另一 10 分鐘之後，加入 1%強度水性 Mohr's 鹽溶液(40ml，0.004 份重，以分散液計算)及 49g 的水。

表 4：在本發明後處理之前及之後，水性聚合物分散液中殘留單體的含量(實例 4)與氫過氧化物([®] Trigonox AW 70，比較例 V4)相比較。在兩案例中，對[®] VeoVa10 及丙烯酸酯而言，殘留含量 < 10 ppm。

	後處理之前	後處理之後	7 天後
	[ppm]	[ppm]	[ppm]
乙酸乙烯酯 (Trig. C)	600	30	<10 實例 4
乙酸乙烯酯 (Trig. AW 70)	600	80	80 V4

實例 5 及比較例 V5

10 kg 乙酸乙烯酯/丙烯酸酯/[®] VeoVa10 分散液受熱至 60°C，該分散液具有黏度 200 mPa·s 及 600ppm 的殘留乙酸乙烯酯。在後處理中，當攪拌時，加入 34.2g 的[®] Trigonox 21 S 的 50%強度乳液(特丁基 2-乙基己酸酯，0.17 份重，以分散液計算)(其係製自 17.1g 的[®] Trigonox 21 S)、0.50g 的[®] Hostapal BV(三特丁基酚 EO 硫酸酯，Clariant GmbH 商品名)及 16.6 的水或 24.4g 的[®] Trigonox AW 70 (70%強度)(0.17 份重，以分散液計算)。10 分鐘之後，加入[®] Brüggolit FF06(342g) (0.17 份重，以分散液計算)充當 5%強度水性溶液。另一 10 分鐘之後，加入 1%強度水性 Mohr's 鹽溶液(40ml，0.004 份重，以分散液計算)及 49g 的水。

表 5：在本發明後處理之前及之後，水性聚合物分散液中殘留單體的含量(實例 5)與氫過氧化物([®] Trigonox AW 70，比較例 V5)相比較。

	後處理之前	後處理之後	7 天後
	[ppm]	[ppm]	[ppm]
乙酸乙烯酯 (Trig.21 S 於 乳液中)	600	20	<10 實例 5
乙酸乙烯酯 (Trig. AW 70)	600	80	80 V5

在所有實例中，後處理係在經由自由基清除劑(100ml 的 1%強度對苯二酚單甲基醚的甲醇溶液)終止實驗(自第一次加入氧化劑之後的總時間為 65 分鐘)之後停止。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：製備含有非常低量殘留單體之水性聚合物分散液的方法及其用途

本發明係關於藉由化學後處理以減低水性聚合物分散液中殘留單體含量的方法。後處理是在有加入氧化還原系統的水性聚合物分散液中予以實施，該系統包括 a) 從 0.005 至 5 重量 % 的氧化劑，該氧化劑包括有機過氧化物，及 b) 從 0.005 至 5 重量 % 的還原劑，該還原劑包括亞磺酸及其鹽類。此外，氧化還原系統，若需要，亦可包括催化量的多價金屬離子，其可發生在多價狀態。後處理可在溫度範圍從 20 至 100°C 及 pH 範圍從 2 至 9 間予以實施。本發明亦關於使用依據本發明後處理過的聚合物分散液製備黏著劑、塗料、粉末或供建造化學或供紡織或紙張的最後修整用之產品之用途。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

Process for the preparation of aqueous polymer dispersions having very low residual monomer contents and the use thereof

The invention relates to a process for reducing the amount of residual monomers in aqueous polymer dispersions by chemical aftertreatment. The aftertreatment is carried out in the aqueous polymer dispersion with addition of a redox system which comprises a) from 0.005 to 5% by weight of an oxidizing agent, which contains an organic peroxide, and b) from 0.005 to 5% by weight of a reducing agent, which contains sulfinic acids or the salts thereof. In addition, the redox system can, if required, also contain catalytic amounts of a polyvalent metal ion which may occur in a plurality of valency states. The aftertreatment can be carried out at a temperature in the range of from 20 to 100°C and at a pH in the range of from 2 to 9. The invention also relates to the use of a polymer dispersion aftertreated according to the invention for the preparation of adhesives, coatings, powders or products for construction chemistry or for the finishing of textiles or paper.

- 柒、（一）、本案指定代表圖為：無
（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

- 捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

拾、申請專利範圍

附件 3A： 第 92124125 號 專利 申請 案

中文申請專利範圍替換本

民國 98 年 8 月 26 日 修正

1. 一種藉由化學後處理以減低水性聚合物分散液中殘留單體含量的方法，其中後處理是在有加入氧化還原系統的水性聚合物分散液中予以實施，該氧化還原系統包括

a) 以用於製備聚合物分散液的所有單體總重量計算，從 0.005 至 5 重量 % 的至少一種氧化劑，該氧化劑係以來自下面組成之群類的有機過氧化物為主

a1) 過酸酯類，其為過苯甲酸特丁酯、過氧基-3,5,5-三甲基己酸特丁酯、過氧基-2-乙基己酸特丁酯、過氧基新癸酸枯酯、過氧基新癸酸 1,1,3,3-四甲基丁酯、過氧基新癸酸特丁酯、過氧基特戊酸 1,1,3,3-四甲基丁酯、過氧基新庚酸特丁酯、過氧基特戊酸特戊酯、過氧基特戊酸特丁酯、過氧基-2-乙基己酸 1,1,3,3-四甲基丁酯、過氧基-2-乙基己酸特戊酯、過氧基二乙基乙酸特丁酯、過氧基異丁酸特丁酯、過氧基乙酸特丁酯和/或過氧基苯甲酸特戊基酯，或

a2) 過碳酸酯類，其為 1-(2-乙基己醯基過氧基)-1,3-二甲基丁基過氧基特戊酸酯、二(2-乙基己基)過氧基二碳酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己醯基過氧基)己烷、特戊基過氧基 2-乙基己基碳酸酯、特丁基過氧基異丙基碳

酸酯、及/或特丁基過氧基 2-乙基己基碳酸酯，

或

a3)過縮酮類，其為 1,1-二(特丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、2,2-二(4,4-二(特丁基過氧基)環己基)丙烷、1,1-二(特丁基過氧基)環己烷、2,2-二(特丁基過氧基)丁烷、3,6,9-三乙基-1,4,7-三過氧基壬烷、和/或 3,6,9-三甲基-1,4,7-三過氧基壬烷，

及

b) 以用於製備聚合物分散液的所有單體總重量計算，從 0.005 至 5 重量%的至少一種還原劑，該還原劑係選自具有結構 $\text{MO-SO-CR}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ 之亞磺酸及其鹽類所組成之群類中，其中 M 為氫、 NH_4 、單價金屬離子或元素週期表第 Ia、IIa、IIb、IVa 或 VIIIb 族之二價金屬離子的一種等價物，其中 $\text{R}^{12} = \text{OH}$ 、 $\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$ ，其中 R^{15} 及 R^{16} 個別為氫或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基，

其中 $\text{R}^{13} =$ 氫或烷基、烯基、環烷基或芳基，這些基團可能具有 1、2 或 3 個取代基，該取代基個別選自 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基、 OH 、 $\text{O-C}_1\text{-C}_6$ -烷基、鹵素及 CF_3 ，其中 $\text{R}^{14} = \text{COOM}$ 、 SO_3M 、 COR^{15} 、 $\text{CONR}^{15}\text{R}^{16}$ 、 COOR^{15} ，其中 M、 R^{15} 及 R^{16} 具有上述之意義，或，假如 R^{13} 為芳基，其可為未經取代或經取代，如上述， R^{14} 亦為 H，及其鹽類。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氧化還原系統可另外包括催化量的多價金屬離子，其可以複數個價

數狀態存在。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用 2-羥基苯基羥基甲基亞磺酸或其鈉鹽、4-甲氧基苯基羥基甲基亞磺酸或其鈉鹽、2-羥基-2-亞磺酸根乙酸或其二鈉鹽或鋅鹽，或 2-羥基-2-亞磺酸根丙酸或其二鈉鹽，較佳為 2-羥基-2-亞磺酸根乙酸的二鈉鹽，作為還原劑。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所加入的氧化劑的含量範圍從 0.02 至 3 重量%，較佳從 0.02 至 2 重量%，更佳從 0.05 至 1 重量%，特別佳從 0.05 至 0.5 重量%，以所有單體總重量計算，及其中所加入的還原劑的含量範圍從 0.02 至 3 重量%，較佳從 0.02 至 2 重量%，更佳從 0.05 至 1 重量%，特別佳從 0.05 至 0.5 重量%，同樣地以所有單體總重量計算。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該還原劑包括含量範圍從 50 至 60 重量%的 2-羥基-2-亞磺酸根乙酸二鈉鹽、含量範圍從 30 至 35 重量%的亞磺酸鈉鹽及含量範圍從 10 至 15 重量%的 2-羥基-2-磺酸根乙酸二鈉鹽的混合物，以混合物的總重量計算。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氧化劑及該還原劑個別連續地饋入充當聚合物分散液後處理的成分。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中至少一種成分被計量饋入。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中至少一種成

分分數次饋入。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氧化劑先被加入，接著加入該還原劑。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該還原劑被計量饋入。

11. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中供聚合物分散液後處理用的金屬離子在該氧化劑及該還原劑之後加入。

12. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中供後處理用的金屬離子在該氧化劑之後與該還原劑一起加入。

13. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中所使用的多價金屬離子為鐵離子。

14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中後處理期間的溫度範圍從 20 至 100°C，較佳從 25 至 90°C，特佳從 30 至 85°C。

15. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中後處理是在壓力範圍 $\leq 1 \text{ Mpa}$ 下予以實施。

16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中後處理是在 pH 範圍從 2 至 9 間予以實施。

17. 如申請專利範圍第 1 項之方法，該方法使用具有黏度範圍大於或等於 100 mPa·s，較佳為大於或等於 1000 mPa·s，更佳為大於或等於 2000 mPa·s，特佳為大於或等於 5000 mPa·s，之聚合物分散液予以實施。

18. 如申請專利範圍第 1 項之方法，該方法使用聚合

物分散液予以實施，該聚合物分散液包括充當可聚合之單體的乙烯醇及具有 1 至 18 個碳原子之單羧酸的酯類，特別是，乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、正丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯及 / 或維爾酸乙烯酯 (vinyl versatate)，較佳為乙酸乙烯酯。

19. 如申請專利範圍第 1 項之方法，該方法使用聚合物分散液予以實施，該聚合物分散液包括充當可聚合之單體的 α, β -單烯不飽和單-及二羧酸(較佳地具有 3 至 6 個碳原子，特別是丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、富馬酸及衣康酸)及具有 1 至 12 個(較佳為 1 至 8，及特佳為 1 至 4 個)碳原子之烷醇的酯類(特別是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯及甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、馬來酸二甲酯或馬來酸二正丁酯，或 α, β -單烯不飽和羧酸的腈類(特別是，丙烯腈)。

20. 如申請專利範圍第 1 項之方法，該方法使用聚合物分散液予以實施，該聚合物分散液包括充當可聚合之單體的芳香族或脂族的 α, β -不飽和、未經取代的或經鹵素取代的烴，特別是，乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、氯化乙烯、氯化乙二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及 / 或 o-氯苯乙烯，以乙烯及苯乙烯為較佳者。

21. 一種聚合物分散液的用途，其係用於供木材、紙張或塑料用之黏著劑的製備、供塗料(例如顏料、食物塗

料)的製備、供用於建造化學或紡織或紙張的最終修整用之粉末或產品的製備，該聚合物分散液已藉由如申請專利範圍第 1 項之方法予以後處理，及該聚合物分散液包括經減低含量的殘留單體。