

公告本

申請日期	88.8.30
案 號	88114834
類 別	C08F 7/2, 7/34

A4
C4

502042

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	二烷基過氧化物及其用於起始化學反應之方法
	英 文	DIALKYL PEROXIDE COMPOUND AND PROCESS USING SUCH FOR INITIATING A CHEMICAL REACTION
二、發明 人	姓 名	1. 安卓斯 彼得斯 文 斯維敦 2. 佩卓斯 保羅斯 汪德斯 3. 約翰 梅傑 4. 安卓斯 賀門 胡特
	國 籍	1-4. 均荷蘭
三、申請人	住、居所	1. 荷蘭維普市雷納德街6號 2. 荷蘭古爾市班廷克街13號 3. 荷蘭丹維特市爾海里格街18號 4. 荷蘭安錫德市戴尼格街58號
	姓 名 (名稱)	荷蘭商艾克索諾貝爾公司
三、申請人	國 籍	荷蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭亞罕市韋伯路76號
三、申請人	代 表 人 姓 名	1. 彼得. 柯尼里斯. 夏克威克 2. 高特. 菲德

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區）

申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權

歐洲專利機構

1998 年 08 月 06 日 98202663.5

☐有 ☒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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於一種用於起始化學反應，特別是單體之聚合反應、聚合物之交聯及/或降解、聚合物之熟化、聚合物之改性(modification)，及生產適用於溶劑基塗佈應用之聚合物的化合物；一種包含此等起始劑之配方；及利用此等起始劑或起始劑配方來進行一或多種這些化學反應的方法。

在製造例如丙烯酸系樹脂之溶液聚合反應方法來中，悉知第三烷基過氧化物如第三丁基、第三戊基及第三-四甲基丁基過氧化物係作為起始劑。第三烷基過氧化物在加熱中分解，生成一種第三烷基氧自由基，其作用為聚合反應起始劑。該自由基也會進行一種 β -裂解反應，產生酮類和烷基自由基，因而起始性烷基自由基之相對安定性降低了氫的提取(其致使具低長鏈分支之聚合物)，其可對所得聚合物之分子量與分子分配有一定程度的控制。

根據本發明之第一觀點，提供進行一或多種下列化學反應的方法：

- 單體之聚合反應，例如適用於溶劑基塗佈應用與乙烯聚合反應之聚合物的生產，及

- 聚合物之改性，例如：

- 聚合物之交聯及/或降解；

- 聚合物之熟化，

且特別是提供適用於高固體塗佈應用之丙烯酸系(共)聚合物的方法，其包括在反應條件下，將起始劑(較佳為第三丁基-1,1,3,3-四甲基丁基過氧化物(TBTMBP))或起始劑配

五、發明說明 (2)

方與預定試劑(較佳是一種可聚合之丙烯酸酯單體)混合的步驟。

在根據本發明之方法中，除了用到根據本發明之特定自由基聚合反應起始劑(或起始劑配方)以外，聚合反應可由任何傳統方法來進行。聚合反應方法可以平常方式進行，例如本體、懸浮液、乳狀液或溶液。

如果是使乙烯(共)聚合，這通常係在高壓(如約1000至約3500巴)及高溫(高達300°C)下進行。由過氧化物來起始聚合反應係依溫度與所選擇之過氧化物(其雞尾酒)而定。在這種聚合反應中，相較於通常使用之過氧化物如二第三丁基過氧化物(DTBP，由Akzo Nobel以Trigonox®供應)，第三丁基-1,1,3,3-四甲基丁基過氧化物提供了意外的優點。更特定言之，第三丁基-1,1,3,3-四甲基丁基過氧化物(TB-TMBP)提供之意外優點為較低之半生期溫度及較不活潑之烷基自由基(較少接枝)，得到較不長的鏈分支(由於所需之加工溫度較低)及/或較高聚合物產量(反應輸出量)，及較快的聚合反應。

在聚合反應方法中，視需要可使用鏈轉換劑。適合之鏈轉換劑包括：丁烯-1,3-甲基丁烯-1,2-乙基1-己烯、1-辛烷、氫、四氯化碳、對二甲苯、丙醛。

起始劑的量，其隨聚合反應溫度、除去聚合反應熱的能力及可應用時所使用之單體種類及所施加之壓力而改變，應該是有效完成聚合反應的量。通常，以(共)聚合物重量為基準，應使用從0.001-25重量%之起始劑。較佳使用從

五、發明說明 (3)

0.001-15重量%之起始劑。

對多數本發明內的反應而言，聚合反應溫度通常是周圍至350°C，較佳40°至300°C。

亦可用一種溫度梯度(profile)來進行聚合反應，例如在低於100°C進行剛開始的聚合反應，然後升高溫度至100°C以上來完成聚合反應。這些變化對熟諳此技藝者都是熟悉的，其將依據特別的聚合反應方法及所使用之特定自由基聚合反應起始劑而毫無困難地選擇反應條件。

適用於聚合反應之(共)單體(如使用根據本發明之起始劑的高固體溶劑基塗佈樹脂)為烯系或乙烯系不飽和單體，例如：經取代或未經取代之乙烯芳族單體，包括：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯及鹵代苯乙烯；二烯系；乙烯系不飽和羧酸及其衍生物，例如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸、丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基胺酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、甲基丙烯酸鹽胺、例如(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯及(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸甲酯及(甲基)丙烯酸乙酯；乙烯系不飽和腈及鹽胺，例如丙烯腈、甲基丙烯腈及丙烯鹽胺；經取代或未經取代之乙烯系不飽和單體，例如丁二烯、異戊二烯及氯丁二烯；乙烯酯類，例如乙酸乙烯酯與丙酸乙烯酯及凡爾賽酸(versatic acid)之乙烯酯；乙烯系不飽和二羧酸

五、發明說明(4)

及其衍生物，包括單及二酯、酸酐及鹽亞胺，例如馬來酸酐、檸檬酸酐、檸檬酸、衣康酸、nadica酸酐、馬來酸、延胡索酸，芳基、烷基及芳烷基檸檬酸鹽亞胺及馬來鹽亞胺；乙烯鹵化物，例如乙烯氯及亞乙烯基二氯；乙烯醚類，例如甲基乙烯醚和正丁基乙烯醚；烯烴，例如乙烯異丁烯及4-甲基戊烯；烯丙基化合物(如(二)烯丙酯類)，例如鄰苯二甲酸二烯丙酯、碳酸(二)烯丙酯及(異)氰尿酸三烯丙酯。

除了低分子量以外，高固體溶劑基塗佈樹脂的一項重要需求就是其必須包含化學活性基團(通常為羥基或羧基官能性)，以便在最終交聯(熟化)反應期間進行分子量積聚及網絡的生成，其中使用諸如蜜胺或異氰酸酯等化合物作為熟化劑。適用於高固體塗佈配方之聚合物，正常有從約2至約7重量%之羥基含量。為製備有羥基含量約2-7重量%之聚合物，要使用足量的丙烯酸或甲基丙烯酸羥基烷基酯(正常來說，單體組合物之20-40重量%)。

可用來製備適用於溶劑基塗佈應用之聚合物的丙烯酸與甲基丙烯酸羥基烷基酯之特定例子包括：丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸2-羥基丙酯、丙烯酸2-羥基丁酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基丙酯、甲基丙烯酸2-羥基丁酯、丙烯酸3-羥基丙酯、丙烯酸4-羥基丁酯等等。

可用來製備適用於溶劑基塗佈應用之聚合物的丙烯酸與甲基丙烯酸烷基酯之特定例子包括：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

五、發明說明(5)

基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯等等。

其它單體，例如苯乙烯、對甲基苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸或乙酸乙烯酯，也可用於製備適用於溶劑基塗佈應用的聚合物(亦即，控制單體成本及/或得到均衡之薄膜性質)。可使用鏈轉移劑，例如硫烴、二硫化物或 CCl_4 。

本發明之聚合反應方法可用來將官能基送入(共)聚合物中。這可藉由使用含一或多種官能基接於其上之過氧化物來完成。這些官能基(如羥基與酸基)在過氧化物所生成的自由基中將保持原樣，且由此送入(共)聚合物中。可使用傳統之聚合反應條件和設備來達到本發明的這個目的。

可使用根據本發明之起始劑作為不飽和聚酯及不飽和聚酯樹脂的熟化劑。根據本發明之起始劑通常包括一種不飽和聚酯及一或多種乙烯系不飽和單體。

適用之可聚合單體包括：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、乙烯基苄基氯、二乙烯苯、馬來酸二烯丙酯、延胡索酸二丁酯、磷酸三烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、延胡索酸二烯丙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯及其混合物，其可與不飽和聚酯共聚合，該不飽和聚酯係由使至少一種乙烯系不飽和二或多元羧酸、酸酐或酸鹵化物(如馬來酸、延胡索酸、戊烯二酸、衣康酸、中康

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(6)

酸、檸檬酸、烯丙基丙二酸、四氫化鄰苯二甲酸)與飽和及不飽和二或多元醇(如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-與1,3-丙二醇、1,2-、1,3-及1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-羥基甲基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-丁烯-1,4-二醇、2-丁炔-1,4-二醇、2,4,4-三甲基-1,3-戊二醇、丙三醇、季戊四醇、甘露糖醇酯化而得到,其中該二或多元羧酸視需要可部分被飽和二或多元羧酸(如己二酸、琥珀酸),及/或被芳族二或多元羧酸(如鄰苯二甲酸、偏苯三甲酸、均苯四甲酸、間苯二甲酸及對苯二甲酸)所取代,且其中所用之酸視需要可由例如鹵代酸(包括四氯鄰苯二甲酸與四溴鄰苯二甲酸)基團所取代。

本發明之起始劑適用於聚合物之改性。更特定言之,這些過氧化物可用於聚合物之交聯或降解,或單體接枝於聚合物(如聚烯烴與彈性體),及聚合物之官能化(當本發明之過氧化物含官能基時)等方法中。

一般而言,依據改性方法之特別目的,可令起始劑與(共)聚合物以各種方式接觸。聚合物物質可為熔融態、溶液形式、或者在彈性體的例子中為塑態,或為任何物理狀態,包括:細碎粒子(鱗片)、丸片、薄膜、薄片、熔化物、溶液等等。聚合物也亦可為液體形式,例如液態橡膠。

一般而言,任何包含可提取氫原子之(共)聚合物,特別是聚烯烴,都可由本方法來改性。

處理(共)聚合物時,本發明改性方法中所使用之起始劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(7)

的量應為可有效達到大幅改性的量。更特定言之，以(共)聚合物重量為基準，應該使用從0.001-15.0重量%之過氧化物。更佳係使用從0.005-10.0重量%。最佳係使用從0.01-5.0重量%的量。

適用於溶劑基塗佈應用之聚合物係由溶液聚合反應所製備，其中所選擇單體係與溶劑、根據本發明之起始劑及視需要之鏈轉移劑摻合，並加熱至約90°-200°C持續0.1-20小時。

使用低溶劑對單體(s/m)比率來進行聚合反應，以達到高固體塗佈應用所需之溶劑基含量，通常是25至95重量%固體。一般所用之溶劑對單體比率係在(3/1)至(0.05/1)的範圍內。

聚合反應一般係在或低於約溶劑或溶劑混合物之回流溫度來進行。

在製備適合於溶劑基塗佈應用之聚合物時，亦可使用黏附性促進單體，例如甲基丙烯酸、甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯、甲基丙烯酸2-甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸三級丁基胺基乙酯、3-(2-甲基丙烯氧基乙基)-2,2-螺環己基癸坐烷及類似物。

用於製備適用於溶劑基塗佈應用之聚合物的溶劑實例包括：甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、丙酮、甲基乙基酮、甲基正戊基酮、乙醇、苯甲醇、乙酸氧代己酯、乙酸氧代庚酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、礦油精及其它傳統使用之脂族、環脂族及芳族烴(如 Solvesso 100®)、酯類

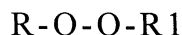
五、發明說明(8)

(如 Exxate 700®)、醚類、酮類及醇類。以商業觀點來看，選擇適當溶劑的主要考量就是成本、毒性、可燃性、揮發性及鏈轉移之活性。

根據本發明之另一觀點，提供一種進行一或多種下列化學反應的方法：

- 適用於高固體塗佈應用之丙烯酸系共單體的製備，
- 單體之聚合反應，
- 聚合物之改性，例如聚合物之交聯及/或降解，及
- 聚合物之熟化，

包括在反應條件下接觸一種具下列通式之不對稱飽和過氧化物化合物的步驟：



其中 R 與 R1 係選自基本上包含下列各物的群組：

- 具有碳鏈長度約 C4 至約 C22 之三級烷基，
- $C(CH_3)_3$ ，
- $C(CH_3)_2(CH_2)_n-C_6H(5-m)-(R2)_m$ ，其中 $n=0、1$ 或 2 且 $m=0、1、2$ 或 3 ，且其中 $R2=$ 異丙基或 2-羥基異丙基，
- 具有碳鏈長度約 C4 至約 22 之三級環烷基，
- 具有碳鏈長度約 C6 至約 22 之三級烷基環烷基，
- 具有碳鏈長度約 C4 至約 22 之三級環烷基烷基，

附帶條件為當 R 係選自主要由下列各物組成之群組時，R1 不等於 R：

- $C(CH_3)_3$ ，

五、發明說明 (9)

- $C(CH_3)_2(CH_2)_n-C_6H(5-m)-(R_2)_m$ ，其中 $n=0$ 且 $m=0$ ，

以及

當 R 是 $C(CH_3)_3$ 基且 R_1 等於 $C(CH_3)_2(CH_2)_n-C_6H(5-m)-(R_2)_m$ ，其中 $n=0$ 且 $m=0$ ，不包括起始劑 $R-O-O-R_1$ ；且當聚合苯乙烯與乙烯時，進一步不包括三級丁基過氧化物。

本發明者在利用此等經由本方法所獲得之起始劑方面有所發現，即所得聚合物有改良的性質，例如相較於由已知起始劑所得到之聚合物，其有較低之分子量與較低之分子量分配。

本發明者歸論在丙烯酸系樹脂聚合反應期間，根據本發明之起始劑較少產生會影響回流溫度的分解產物，並增加產生自由基起始物種。這可由起始劑之 R 與 R_1 基團的協合作用 (synergistic combination) 來解釋，由於較少產生對應醇且產生較多自由基起始物種，故其導致降低回流溫度的降低。

本方法所利用之起始劑在約 $100-200^\circ C$ ，較佳約 $110-160^\circ C$ 之反應溫度下，可具有約 1 小時之半生期。

根據本發明之進一步觀點，提供一種起始化學反應的配方，該配方包含 TBTMBP 化合物與標準添加劑及填充劑。

過氧化物配方可以粉末、顆粒、丸片、錠劑、鱗片、厚片、漿料、固體母膠及液體等形式來製備、運送、保存及應用。這些配方可具有分散體的形式，例如懸浮液或乳狀液。若需要，這些配方可依特定過氧化物及其於配方中的

五、發明說明(10)

濃度而被冷凝。這些形式中何者較佳，部分係依據其將用於何種應用而定，部分則係依其混合的方式而定。還有，安全的考量在這方面亦扮演重要角色，可能必須將冷凝劑混入某些組合物中，以確保其安全的處理。

本發明之配方為可運送、可安定保存的，且包含1.0-90重量%之一或多種根據本發明之過氧化物。可運送係指本發明之配方已通過壓力容器試驗(PVT)。可安定保存係指本發明之配方在合理保存期間內，在標準狀況下在化學與物理上皆安定。

依過氧化物之熔點及所用之稀釋劑而定，本發明之配方可為液體、固體或漿料。液體配方可利用液體冷凝劑、液體增塑劑、有機過氧化物及其混合物作為稀釋劑而製得。液體成分一般係以組合物之1-99重量%的量存在，較佳為包含液體稀釋劑之液體配方的10-90重量%，更佳為30-90重量%且最佳為40-80重量%。

液體配方中用到液體載劑或稀釋劑。較佳該載劑或稀釋劑是一種溶劑。

本發明之配方亦可包含視需要之其它添加劑，只要這些物質對配方的運送性及/或保存安定性沒有嚴重的負面效應即可。作為此等添加劑的實例可提及者有：防結塊劑、易流劑、螯合劑、抗臭氧劑、抗氧化劑、抗降解劑、紫外光安定劑、活性助劑、殺菌劑、抗靜電劑、顏料、染料、偶合劑、分散助劑、發泡劑、潤滑劑、操作油及下模劑。這些添加劑可以其平常量來使用。

五、發明說明 (11)

在本發明之固體及 / 或漿料配方中會用到固體載劑物質。此等固體載劑的實例有：低熔點固體，例如鄰苯二甲酸二環己酯、延胡索酸二甲酯、間苯二甲酸二甲酯、磷酸三苯酯、三苯甲酸甘油酯、三苯甲酸三羥甲基乙烷酯、對苯二甲酸二環己酯、石蠟、間苯二甲酸二環己酯；聚合物及無機載體。無機載體包括例如熔凝矽石、沈澱矽石、疏水矽石、白堊、白粉、表面處理黏土(如經矽烷處理之黏土、鍛燒黏土及滑石)等物質。

添加劑的實例包括：安定劑，例如氧化、熱或紫外線降解之抑制劑，潤滑劑，增量油，pH控制物質(如碳酸鈣)，防黏劑，色料，增強或非增強性填充劑如矽石、黏土、白堊、碳黑，及纖維性物質(如玻璃纖維)，增塑劑，稀釋劑，控制聚合物分子量之鏈轉移劑，加速劑及其它類型的過氧化物。這些添加劑可以其平常量來使用。

適合之溶劑包括醇、環烷醇、醚、酸酐、碳酸酯、烷二醇、醯胺、醛、酮、環氧化物、酯、鹵代烴(如氯代烴)及其混合物。

一般偏好之適合溶劑為烴類溶劑、芳香烴溶劑、芳烷基溶劑、石蠟油、白油及矽油，以及其混合物。有用的烴類溶劑包括(但非限定於)：苯、二甲苯、甲苯、均三甲苯、己烷、烷類之氫化寡聚物(如 Isopar® 產品(如 Exxon)、Shellsol® 產品(如 Shell))、戊烷、庚烷、癸烷、異十二烷、萘烷等等。可用來作為非極性溶劑之石蠟油包括(但非限定於)：鹵代石蠟油與石蠟系柴油。其它油，包括白油、

五、發明說明 (12)

環氧化豆油及矽油亦皆可用於本發明。

根據本發明之進一步觀點，提供一種適用於一或多種下列化學反應的組合物：

- 單體之聚合反應，例如適用於溶劑基塗佈應用之聚合物的生產及乙烯聚合反應，及

- 聚合物之改性，例如：

 - 聚合物之交聯及/或降解；

 - 聚合物之熟化，

該組合物包含一種根據本發明之起始劑(較佳為 TBTMBP)或一種根據本發明之起始劑配方及參考上述之一或多種單體。

根據本發明之另一觀點，提供一種可根據本發明之方法得到的聚合物。

再根據本發明之另一觀點，提供一種根據本發明之起始劑(較佳為 TBTMBP)於上述方法的用途。

現在以下列實例與附表進一步說明本發明。

丙烯酸系物聚合反應的實例：

實例 1

高固體丙烯酸系樹脂之合成

高固體丙烯酸系樹脂係由溶劑中自由基起始劑之丙烯酸系單體與其它單體混合物的聚合反應所製得。為了得到低黏度樹脂，所製得之聚合物的分子量要很低。為達到此點，可應用較高濃度之起始劑、較有效之起始劑、或較高之溫度，以下說明用二烷基過氧化物所得的結果。

五、發明說明 (13)

Recipe

單體	重量份數
(總單體 = 100%)	
丙烯酸正丁酯 (BA)	: 40
苯乙烯(STY)	: 20
甲基丙烯酸 2-羥基乙酯(HEMA)	: 28
甲基丙烯酸甲酯(MMA)	: 10
甲基丙烯酸(MA)	: 2
Solvesso 100® (S-100)	: 40(溶劑)

起始劑濃度：30 毫當量/100 克單體

溫度：140°C 與 165°C

程序

聚合反應係在一配備汽輪攪拌器、熱電偶、回流冷凝器及注射入口之套管玻璃反應器中於氮氣下進行。將起始劑添加至單體中。在大約4小時內，經由實驗室泵將本混合物定量給料至攪拌容器中於預定溫度之溶劑中。反應再進行額外的1小時以減少殘留的單體/起始劑。測定所得樹脂之分子量、顏色及固體百分比。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (14)

原料

<u>單體+溶劑</u>	<u>供應商</u>
丙烯酸正丁酯 (BA)	Acros
甲基丙烯酸 2-羥基乙酯(HEMA)	Acros
甲基丙烯酸甲酯(MMA)	Acros
苯乙烯(STY)	Merck
甲基丙烯酸(MA)	Janssen
Solvesso 100®	Exxon

起始劑(如 Akzo Nobel) 外觀

第三丁基 -1,1,3,3- 四 甲 基 丁 基 過 氧 化 物 無 色 液 體
(TBTMBP)

第三戊基-第三丁基過氧化物(TATBP) 無色液體

Trigonox® B(二第三丁基過氧化物(TxB)) 無色液體

所使用之起始劑的量(30 毫當量/100 克單體)係為所供應之過氧化物的分析報告而修正。

分析

分子量係由凝膠滲透層析法，利用聚苯乙烯標準品，根據方法 AR/94.14-1/HPLC來測定。固體含量係由非揮發性物質百分比(150°C下0.5小時)來測定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (15)

結果

表 1：溫度 165°C

起始劑	[起始劑] 毫當量/100 克 M	回流溫 度 (°C)	固體含 量 (%)	Mw (克/莫 耳)	Mn (克/莫 耳)	Disp.
TBTMBP	30	165	71.0	3300	2000	1.7
TATBP	30	164	72.2	3700	2000	1.8
TxB	30	157	74.3	5500	2900	1.9
TBTMBP	15		71.1	4400	2100	2.1
TBTMBP	60		72.0	1600	800	2.0

表 2：溫度 140°C

起始劑	[起始劑] 毫當量/100 克 M	固體含量 (%)	Mw (克/莫 耳)	Mn (克/莫 耳)	Disp.
TBTMBP	15	72.8	10750	4000	2.7
TBTMBP	30	71.0	7400	3400	2.2
TBTMBP	60	73.2	4900	2200	2.2
TBHDMBP	30	70.8	7130	3170	2.3
TATBP	30	68.4	11900	4400	2.7
TxB	30	72.4	18500	6100	3.0

TBHDMBP = 第三丁基 3-羥基-1,1-二甲基丁基過氧化物

結論

相較於對稱性二烷基過氧化物 T x B，混合的二烷基過氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (16)

化物 TBTMBP 與 TATBP 可得到較低的 M_w 與 M_n ，表示較有效地起始聚合反應。此外，結合由於較少產生第三丁醇 (相較於 Tx B) 所致之較高回流溫度與由戊基與 1,1,3,3-四甲基丁基部分產生更有效之烷基自由基兩者可解釋協合效應。較高的回流溫度藉由影響聚合反應動力學而促進了低分子量的形成，以及更有效之烷基自由基的生成。

實例 2

DTBP 與 TB-TMBP 之比較係由分解之半生期溫度來說明。由於在 LDPE 反應器中的停留時間非常短，半生期時間係在 0.1-100 秒的範圍內。

2000 巴之半生期時間	DTBP 過氧化物	TB-TMBP 過氧化物
0.1 秒	284°C	270°C
1.0 秒	250°C	235°C
10 秒	220°C	203°C
100 秒	193°C	175°C

下列所說明之二烷基過氧化物的半生期溫度，係由 0.1 莫耳濃度二烷基過氧化物之一氯苯溶液於 Mettler DSC 820 上的熱分析來測定。

二烷基過氧化物	$t_{1/2}$ = 1 小時 之 $T(^{\circ}C)$
$(CH_3)_3COOC(CH_3)_2C_2H_5$ (TATBP)	142
$(CH_3)_3COOC(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_3$ (TBTMBP)	123
$(CH_3)_3COOC(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)OH$ (TBHDMBP)	125

較低之半生期溫度提供了低加工溫度的可能性，相較於 DTBP，TB-TMBP 得到較不長的鏈分支。

五、發明說明 (17)

較不活潑之烷基自由基的生成係由分析分解產物後發現有比DTBP更高量的 β 裂解來支持。

半生期溫度係由0.1莫耳濃度二烷基過氧化物之一氯苯溶液於Mettler DSC 820上的熱分析來測定。

所使用之溫度程式：10 C-3C/分-220C。

用電腦作熱流量對溫度的圖。

半生期溫度係使用 Mettler Star 軟體來計算。

實例 3

不飽和聚酯之熟化

目的：檢測TBTMBP作為不飽和聚酯之熟化劑的熟化效果，並與Trigonox C(過苯甲酸第三丁酯)比較。

試驗程序：時間-溫度曲線係於100°C與120°C測量含100份數聚酯樹脂、150份數砂(填充劑)及1份數過氧化物的化合物。這係根據塑膠研究協會(Society of Plastic Institute)所概述之方法進行。將25克化合物倒入一試管中，並經過外殼軟木將熱電偶置於試管中心。然後將玻璃管置於維持在特定試驗溫度的油浴中，測量時間-溫度曲線。從曲線計算出下列參數：

凝膠時間(GT) = 實驗開始至到達峰溫度時刻之間所經過的時間，以分表示。

峰放熱(exotherm)(TTP)的時間 = 實驗開始至到達峰溫度時刻之間所經過的時間。

峰放熱(PE) = 所到達之最大溫度。

五、發明說明 (18)

殘餘苯乙烯(RS)= 在峰放熱 3 分鐘之後，從浴 3 取出樣品
測量未反應之單體苯乙烯含量。

	試驗溫度 °C	GT，分	TTP，分	PE，°C	RS，%
Trig. C	100	7.2	14	131	1.8
	120	1.48	4.4	212	0.01
TBTMBP	100	6.1	13	134	1.6
	120	1.4	4.4	210	0.01

Trig. C = 過苯甲酸第三丁酯。

TBTMBP = 第三丁基-1,1,3,3-四甲基丁基過氧化物。

本發明並不限定於以上說明；更確切言之，所要求之權利係由下列申請專利範圍所決定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：二烷基過氧化物及其用於起始化學反應之方法)

本發明提供適用於高固體塗佈應用之丙烯酸系(共)聚合物的方法，其包括下列步驟：

- 在聚合反應條件下，使不對稱飽和過氧化物化合物第三丁基-1,1,3,3四甲基丁基過氧化物(TBTMBP)與一種可聚合之丙烯酸酯單體接觸，在該方法中，丙烯酸酯單體係選自基本上包含含下列各物之群組：

- 丙烯酸與甲基丙烯酸之羥基烷基酯，包括：丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸2-羥基丙酯、丙烯酸2-羥基丁酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基丙酯、甲基丙烯酸2-羥基丁酯、丙烯酸3-羥基丙酯、丙烯酸4-羥基丁酯；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂
線

英文發明摘要 (發明之名稱：DIALKYL PEROXIDE COMPOUND AND PROCESS USING SUCH FOR INITIATING A CHEMICAL REACTION)

Process for providing acrylic (co)polymers suitable for high solids coating applications, comprising the step of:

- contacting under polymerizing conditions, the asymmetric, saturated peroxide compound tertiary-butyl-1,1,3,3 tetramethylbutyl peroxide (TBTMBP) with a polymerizable acrylate monomer, in which process the acrylate monomer is selected from the group consisting essentially of:

- hydroxyalkyl acrylates and methacrylates including 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate,, 2-hydroxybutyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 2 hydroxybutyl methacrylate, 3 hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxybutyl acrylate;

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要（發明之名稱：_____）

- 丙烯酸與甲基丙烯酸之烷基酯，包括：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、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯，及苯乙烯、對甲基苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸或乙酸乙烯酯。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

訂

線

英文發明摘要（發明之名稱：_____）

- alkyl acrylate and methacrylates including methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, hexyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, lauryl methacrylate, ethyl acrylate, propyl acrylate, isopropyl acrylate, butyl acrylate, isobutyl acrylate, hexyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, lauryl acrylate, and styrene, para-methyl styrene, acrylic acid, methacrylic acid, or vinyl acetate.

六、申請專利範圍

1. 一種提供適用於高固體塗佈應用之丙烯酸系(共)聚合物的方法，其包括下列步驟：
 - 在聚合條件下，使不對稱飽和過氧化物化合物第三丁基-1,1,3,3-四甲基丁基過氧化物(TBTMBP)與至少一種可聚合之丙烯酸酯單體接觸。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該丙烯酸酯單體係選自基本上包含下列各物的群組：
 - 丙烯酸與甲基丙烯酸之羥基烷基酯，包括：丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸2-羥基丙酯、丙烯酸2-羥基丁酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基丙酯、甲基丙烯酸2-羥基丁酯、丙烯酸3-羥基丙酯、丙烯酸4-羥基丁酯；及
 - 丙烯酸與甲基丙烯酸之烷基酯，包括：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、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸及甲基丙烯酸。
- 且其中視需要使用一種共單體，其係選自含下列各物之群組：苯乙烯、對甲基苯乙烯及乙酸乙烯酯。
3. 如申請專利範圍第1項或第2項之方法，其中該丙烯酸酯單體係衍生自經取代或未經取代之丙烯酸、甲基丙烯酸或其酯類，且係在90°C至200°C的溫度範圍，在適用於

六、申請專利範圍

高固體塗佈應用之溶劑存在下進行溶液聚合反應，其中該單體組合物之20-40重量%為丙烯酸或甲基丙烯酸之羧基烷基酯，且其中該溶劑對單體比率為3:1至0.1:1。

4. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中以單體總量重量為基準，第三丁基-1,1,3,3-四甲基丁基過氧化物係以0.001-15重量%範圍存在。
5. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中以單體總量重量為基準，第三丁基-1,1,3,3-四甲基丁基過氧化物係以0.005-10重量%範圍存在。
6. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中以單體總量重量為基準，第三丁基-1,1,3,3-四甲基丁基過氧化物係以0.01-5重量%範圍存在。
7. 一種藉由如申請專利範圍第1-4項任一項之方法獲得之丙烯酸系樹脂，其具有一或多種下列性質：
 - 1.5-3之多分散性
 - 40-90%之固體含量
 - 1000-8000之M_w(克/莫耳)
 - 500-4000之M_n(克/莫耳)。
8. 一種不對稱飽和過氧化物化合物，其係第三丁基-1,1,3,3-四甲基丁基過氧化物。
9. 根據申請專利範圍第8項之不對稱飽和過氧化物化合物，其係用於熟化不飽和聚酯樹脂或用於聚合丙烯酸系單體以提供適用於高固體塗佈應用的丙烯酸系(共)聚合物。

六、申請專利範圍

10. 根據申請專利範圍第8項之不對稱飽和過氧化物化合物，其係用於起始化學反應。
11. 一種進行一或多種下列化學反應的方法：
 - 單體之聚合反應，較佳包括丙烯酸系(共)單體，以供應一種適用於高固體塗佈應用之(共)聚合物，
 - 聚合物之改性，例如聚合物之交聯及/或降解，及
 - 聚合物之熟化，包括在反應條件下，令單體及/或聚合物與 TBTMBP 接觸的步驟，其中該試劑是一種適合聚合反應的單體，且為烯系或乙烯系不飽和單體。
12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中以單體速率為基準，所使用之TBTMBP以0.001-15之重量%範圍存在。
13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中以單體速率為基準，所使用之TBTMBP以0.005-10之重量%範圍存在。
14. 如申請專利範圍第12項之方法，其中以單體速率為基準，所使用之TBTMBP以0.01-5之重量%範圍存在。
15. 如申請專利範圍第12項之方法，其中反應係在30至350°C之溫度範圍內進行。
16. 如申請專利範圍第15項之方法，其中反應係在40至300°C之溫度範圍內進行。
17. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該單體係選自包含下列各物的群組：烯系或乙烯系不飽和單體，例如：經取代或未經取代之乙烯芳香族單體，包括：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯及鹵代苯乙烯；二乙烯苯；

六、申請專利範圍

乙烯；乙烯系不飽和羧酸及其衍生物，例如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸、丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基胺酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、甲基丙烯酸鹽胺、例如(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯及(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸甲酯及(甲基)丙烯酸乙酯；乙烯系不飽和腈及鹽胺，例如丙烯腈、甲基丙烯腈及丙烯鹽胺；經取代或未經取代之乙烯系不飽和單體，例如丁二烯、異戊二烯及氯丁二烯；乙烯酯類，例如乙酸乙烯酯與丙酸乙烯酯及凡爾賽酸(versatic acid)之乙烯酯；乙烯系不飽和二羧酸及其衍生物，包括單及二酯、酸酐及鹽亞胺，例如馬來酸酐、檸康酸酐、檸康酸、衣康酸、nadic酸酐、馬來酸、延胡索酸，芳基、烷基及芳烷基檸康鹽亞胺及馬來鹽亞胺；乙烯鹵化物，例如乙烯氯及亞乙烯基二氯；乙烯醚類，例如甲基乙烯醚和正丁基乙烯醚；烯烴，例如乙烯、異丁烯及4-甲基戊烯；及烯丙基化合物(如(二)烯丙酯類)，例如鄰苯二甲酸二烯丙酯、碳酸(二)烯丙酯及(異)氰尿酸三烯丙酯。

18. 如申請專利範圍第17項用於熟化聚合物之方法，特別是不飽和聚酯及/或不飽和聚酯樹脂的方法，其中該試劑係選自包含下列可聚合之單體的群組，包括：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、

六、申請專利範圍

乙烯基苄基氯、二乙烯苯、馬來酸二烯丙酯、延胡索酸二丁酯、磷酸三烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、延胡索酸二烯丙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯及其混合物，其可與不飽和聚酯共聚合，該不飽和聚酯係由使至少一種乙烯系不飽和二或多元羧酸、酸酐或酸鹵化物(如馬來酸、延胡索酸、戊烯二酸、衣康酸、中康酸、檸康酸、烯丙基丙二酸、四氫化鄰苯二甲酸)與飽和及不飽和二或多元醇(如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-與1,3-丙二醇、1,2-、1,3-及1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-羥基甲基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-丁烯-1,4-二醇、2-丁炔-1,4-二醇、2,4,4-三甲基-1,3-戊二醇、丙三醇、季戊四醇、甘露糖醇酯化而得到，其中該二或多元羧酸視需要可部分被飽和二或多元羧酸(如己二酸、琥珀酸)，及/或被芳族二或多元羧酸(如鄰苯二甲酸、偏苯三甲酸、均苯四甲酸、間苯二甲酸及對苯二甲酸)所取代，且其中所用之酸視需要可由例如鹵代酸(包括四氯鄰苯二甲酸與四溴鄰苯二甲酸)基團所取代。

19. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該溶液係於從90°至200°C之溫度範圍，在一種適用於高固體塗佈應用之溶劑存在下聚合，其中該單體係衍生自經取代或未經取代之丙烯酸或甲基丙烯酸或其酯類，其中單體組合物之20-40重量%是丙烯酸或甲基丙烯酸之羥基烷基酯，且其中該溶劑對單體比率為3:1至0.1:1。

六、申請專利範圍

20. 如申請專利範圍第19項之方法，其中該單體係選自包含下列各物的群組：

- 丙烯酸與甲基丙烯酸之羥基烷基酯，包括：丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸2-羥基丙酯、丙烯酸2-羥基丁酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基丙酯、甲基丙烯酸2-羥基丁酯、丙烯酸3-羥基丙酯、丙烯酸4-羥基丁酯；
- 丙烯酸與甲基丙烯酸之烷基酯，包括：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、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、及苯乙烯、對甲基苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸或乙酸乙烯酯。

21. 如申請專利範圍第20項之方法，其進一步包括添加一或多種黏附性促進劑的步驟，該黏附性促進劑係選自主要包含下列各物的群組：

- 甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸第三丁基胺基乙酯、3-(2-甲基丙烯氧基乙基)-2,2-螺環己基呋唑烷及(甲基)丙烯酸。

22. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其係於一適當溶劑存在下進行，該溶劑係選自較佳主要包含下列各物的群

六、申請專利範圍

組：

- 甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、丙酮、乙酸正丁酯、甲基乙基酮、甲基正戊基酮、乙醇、苯甲醇、乙酸氧代己酯、乙酸氧代庚酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、礦油精，及其它傳統使用之脂族、環脂族及芳族烴、酯類、醚類、酮類及醇類。

23. 如申請專利範圍第11項之方法，其係於一適當溶劑存在下進行，該溶劑係選自較佳主要包含下列各物的群組：

- 甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、丙酮、乙酸正丁酯、甲基乙基酮、甲基正戊基酮、乙醇、苯甲醇、乙酸氧代己酯、乙酸氧代庚酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、礦油精，及其它傳統使用之脂族、環脂族及芳族烴、酯類、醚類、酮類及醇類。