公告本

修正補充本91年1月24日

A4
C4

495540

申請日期	87.12.10
案號	87120567
類別	C09J111/60

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	用於水性乙烯乙酸乙烯酯乳液聚合反應之方法
	英文	A PROCESS FOR THE POLYMERIZATION OF AQUEOUS ETHYLENE VINYL ACETATE EMULSIONS
二、發明 創作 人	姓名	普拉文古卡拉
	國籍	印度
	住、居所	美國肯塔基州路易斯維華福路 4006-1 號
三、申請人	姓名（名稱）	美商國民澱粉及化學投資控股公司
	國籍	美國
	住、居所（事務所）	美國德拉瓦州威明頓第 7663 號信箱
	代表人姓名	約翰希罕

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（由本局填寫）

承辦人代碼：	A6 B6
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

本案已向：

美　國（地區）　申請專利，申請日期：1997.12.16　案號：08/991,355　，☑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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 1）

含有乙烯酯聚合物之水性分散液爲屬詳知者，且特別有用於黏著劑工業。對於此種用途，常將單體在含有聚合啓發劑及水溶性膠體之水性介質內聚合。最常用之膠體爲已水解至約88％位準亦即約含有12％乙酸乙烯酯之聚乙烯醇。然後，用部份或完全水解之聚乙烯醇配製所得之乳液聚合物，以獲得具有不同特性之黏著劑組合物。

近年間出現對於提供較快固化時間供用於高速生產設備之較高固質乳液之漸增需求。此等高固質黏著劑基質亦用作習用熱熔（100 ％固質）物質之取代物，後者需要高溫及後續之可觀能量費用。除對於供此等應用之高固質乳液之需求外，亦屬必要者爲乳液保持充份低黏滯度，以使其等可用習用設備施加。通常合宜之塗覆黏滯度在25℃時範圍爲800-5000 cps。

曾就固質位準約60％至65％之以乙酸乙烯酯爲基底之乳液之製備說明各種不同之方法。此等方法說明於例如美國專利4,921,898 號、5,070,134 號、5,629,370 號以及EP389893號。

本發明之一目的爲提供一種以高固質，亦即超過65％而較佳爲大於70％固質之位準生成以乙酸乙烯酯爲基底之單質及共聚物乳液，同時於25℃時保持範圍爲800 至5000 cps 之較低塗覆黏滯度之方法。

今吾人發現以乙烯－乙烯酯爲基底之乳液聚合物尤其高固質乳液聚合物，可於存在一種主要由2 至8 ％聚乙烯醇及0.25至4 ％（活性）（以一百乙酸乙烯酯爲準之百分

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 2 ）

比）之表面活性化合物組成之安定化系統時製備，該化合物包含50至70摩爾環氧乙烷加成於在烷基團內含有6 至22碳原子且HLB 值等於或大於18.0之直鏈或有支鏈烷醇或烷酚之加成生成物。所得乳液聚合物可以高達及超過65％之固質位準生成，同時於25℃時保持範圍約小於4000 cps之塗覆黏滯度。

本文中所述之該特定安定化系統可用於生成任何以乙烯酯乙烯爲基底之乳液黏合劑。雖然乙酸乙烯酯爲最迅速獲得之所用乙烯酯，其他C_1-C_{13}酯類亦可以共聚物之70至95重量％之量使用。乙烯成份一般以5 至30重量％而較佳爲5 至15重量％之位準存在。

官能性共單體譬如氰尿酸三烯丙酯、異氰尿酸三烯丙酯、順丁烯二酸二烯丙酯、反丁烯二酸二烯丙酯、丙烯基去水甘油醚、二乙烯基苯及酞酸二烯丙酯亦可隨意以0.05至0.5 重量％之位準使用。

在乳液共聚物內併入0.5 至5 ％之羧基或醯胺官能基可能亦屬合宜。合宜乙烯式不飽和一或二羧酸或半酯酸之實例包括乙烯式不飽和一羧酸，譬如丙烯酸、乙烯基乙酸、巴豆酸、甲丙烯酸、α甲基巴豆酸等；乙烯式不飽和二羧酸，譬如，順丁烯二酸、反丁烯二酸、分解烏頭酸、蘋果酸、檸康酸、氫己二烯二酸、烯丙基丙二酸等，以及此等二羧酸之半酯譬如一（2- 乙基己基）順丁烯二酸酯、一乙基順丁烯二酸酯、一丁基順丁烯二酸酯等。

有用之醯胺爲a,b-烯烴式不飽和羧酸之醯胺，譬如丙

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 3 ）

烯醯胺、甲丙烯醯胺、及二丙酮丙烯醯胺；a,b-烯烴式不飽和羧酸之N-羥烷基醯胺，譬如N-羥甲基丙烯醯胺及N-羥甲基甲丙烯醯胺；a,b-烯烴式不飽和羧酸之N-烷氧烷基胺，譬如N-甲氧甲基丙烯醯胺及N-丁氧甲基甲丙烯醯胺。

另法，該安定化系統可用以製備乙烯酯、乙烯、丙烯酸酯三元共聚物，其中在烷基團內含有2 至8 碳原子之丙烯酸烷酯可以約15至60重量％而較佳爲25至40％之量使用。合宜之丙烯酸酯包括丙烯酸之丁酯、己酯、2-乙基己酯及辛酯，以及相應之甲丙烯酸酯與其等之混合物。

該乳液係用習用之批式或半批式乳液聚合步驟，在水性介質內使用一不含根基之觸媒及一表面活性劑予以聚合，該水性系統之pH係藉合宜之緩衝劑予以維持，若有需要，則用10至130 大氣壓，例如美國專利第3,708,388 號、3,404,112 號及3,716,504 號中所教示者。聚合物之乙烯含量取決於該水性聚合介質之乙烯含量。控制該反應介質中乙烯含量之因素包括該介質上蒸氣相內之乙烯分壓及執行聚合反應之溫度。120 至175 ℉之溫度及50至1,500 而較佳爲240 至1,000 psig之乙烯分壓通常足以將1 至30而較佳爲5 至15重量％之乙烯併入該聚合物內。乙烯分壓較佳爲於整個聚合期間內維持恆定，以使此單體將一恆定之速率連續供應。

作爲乳液製備中之保護性膠體，聚乙烯醇（亦即部份水解之乙酸聚乙烯酯）爲屬較佳且用量爲2 至8 而較佳爲2 至5 重量％。一般而言，水解程度變化爲50至98％之乙

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 4 ）

酸酯基團，較佳爲80至98％。對於－20℃之4 重量％水液，聚乙烯醇應亦表現出約2 至45 cps而較佳爲3 至30 cps之黏滯度，如以Hoeppler落球法所測定。聚乙烯醇成份之實例包括AIRVOL A203 （一種87至89％被水解之低分子量乙酸聚乙烯酯）及AIRVOL A205 （一種87至89％被水解之中分子量乙酸聚乙烯酯），均由Air Products公司銷售。亦可使用各種醇之攙合物，以便更良好控制種子乳液之粒徑分布。該攙合物中所用各種聚乙烯醇之分子量及伴隨之黏滯度等級非特別關鍵，故可用以控制最終乳液黏滯度。然而，曾注意到最佳結果係藉由使用實質份量之低分子量（低黏滯度等級）之88％水解聚乙烯醇予以獲得。低分子量意指聚乙烯醇之聚合反應程度範圍爲100 至800 ，較佳爲200 至600 ，最佳爲450 至600 。此外，可能亦需要將一部份（亦即0.25至3 ％之更低分子量等級之聚乙烯醇，譬如Air Products公司以AIRVOL A203 商品名銷售者併入該安定化系統內。如上述，所用保護性膠體之總位準一般在約2 至8 重量％範圍內而較佳爲2 至5 重量％，以乙酸乙烯酯之重量爲準。

除聚乙烯醇外，亦需利用一非離子性乳化劑或表面活性化合物，包含50至70摩爾環氧乙烷加成於在烷基團內含有6 至22碳原子且HLB 值等於或大於18.0之直鏈或有支鏈烷醇或烷酚之加成生成物。此等烷醇與烷酚之攙合物亦可用於本案。最佳爲含有8 至9 碳原子之烷酚以及其等之混合物。此等乳化劑之用量爲乙酸乙烯酯之0.25至4 重量％

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 5 ）

（活性）。

除上述之特定乙氧基化表面活性劑外，在聚合反應中亦可存在小量（亦即0.1-1 重量%）之額外非離子性表面活性劑，譬如聚乙二醇酯（例如一月桂酸酯）以及環氧丙烷與環氧乙烷之共聚物及其等之混合物。

聚合反應典型爲以自由根基啓發劑予以啓發，譬如水溶性過酸或其鹽例如過氧化氫、過氧乙酸、過硫酸，或者其等之銨及鹼金屬鹽類例如過硫酸銨、過氧乙酸鈉、過硫酸鋰、過硫酸鉀、過硫酸鈉等。另法，有機過氧化物譬如過氧化二苯甲醯、t-丁基過氧化氫等亦可採用。合宜之啓發劑濃度爲0.05至0.5 重量%，較佳爲0.1 至3 重量%。

自由根基啓發劑可單獨使用並熱分解以釋出自由根基啓發物種，或者可與合宜之還原劑併用成氧化還原偶。還原劑典型爲可氧化之硫化合物譬如鹼金屬偏亞硫酸氫鹽及焦亞硫酸鹽，例如偏亞硫酸氫鈉、甲醛次硫酸鈉、偏亞硫酸氫鉀、焦亞硫酸鈉，或其他還原劑譬如抗壞血酸等。可用於整個共聚反應之還原劑量一般約在聚合物量之0.1 至3 重量%間變化。在聚合物含有功能性共單體之情況，共單體如同啓發劑一般係逐漸添加，不論在水溶液內或（若不溶於水時）溶解於小量之乙酸乙烯酯。

聚合反應係以介於2 與7 之pH實施，較佳爲介於3 與5 。爲維持該pH範圍，在有傳統緩衝系統存在時工作可能有用，例如在有鹼金屬乙酸鹽、鹼金屬碳酸鹽、鹼金屬磷酸鹽存在時。在一些情況下，亦可添加聚合反應調節劑如

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 6 ）

硫醇類、甲醛類、氯仿、二氯甲烷及三氯乙烯。

保護性膠體及乳化劑安定系統可全部添加於對聚合反應區之最初進料，或者可在聚合期間連續或間斷添加一部份之乳化劑例如其25至90％。

該聚合反應通常繼續直到殘餘單體含量約低於1％爲止。然後讓完成之反應生成物約冷卻至室溫，同時與大氣封隔。然後將乙烯脫氣，並用額外之氧化還原劑完工，以獲致所需之低殘餘乙烯酯位準。

所生成乳液具有較高之固質含量例如由35至約超過65％，且在有需要時可用水稀釋備用。

在以下實例中，除非另予註明，所有份數均以重量計，而所有溫度均爲攝氏度數。

實例 1

此實例例示用於製備本發明高固質黏著劑乳膠之半批式聚合方法。

對一10升之熱壓器加注120 克（25％ w／w水溶液）低黏滯度之88％水解聚乙烯醇（Airvol 205）、180 克（25％ w／w水溶液）超低黏滯度（Airvol 203）之88％水解聚乙烯醇、200 克（10％ w／w水溶液）低黏滯度之98％水解聚乙烯醇（Airvol 107）、57克（70％水溶液）Union Carbide之Triton X 705（一種含有70摩爾環氧乙烷之C8烷基芳基聚環氧乙烷）、57克（70％水溶液）Harcros 化學公司之T-DETN-707（一種含有50摩爾環氧乙烷之C9烷基芳基聚環氧乙烷）、8.5 克（1 ％水溶液）硫酸亞鐵溶液、2 克甲

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 7 ）

醛次硫酸鈉、0.7 克碳酸氫鈉、及1425克水。若有需要，可用稀磷酸將pH調整至5.0 。

在用氮氣沖洗後，將4000克之乙酸乙烯酯注入反應器內。然後用乙烯將反應器加壓至600 psi ，並於50℃平衡達15分鐘。然後，在3.5 小時內錶計15克三級丁基過氧化氫（t-BHP）在275 克水中之溶液及10克抗壞血酸在275 克水中之溶液將聚合反應啓發。

當獲得2 度之放熱時，於是讓反應溫度於1 小時內升至80℃，並於聚合期間藉外部冷卻或加熱維持於此溫度。在啓發劑緩慢添加結束時，將生成物移至排空之容器（30升）內以自該系統移除殘餘之乙烯。繼添加20克還原劑溶液（抗壞血酸）之後添加20克之氧化劑溶液（t-丁基過氧化氫溶液）。

在以上實例中，該方法產生67.2％固質之乳膠，黏滯度爲1200 cps，pH爲4.1 ，而Tg爲0.3 ℃。

實例 2

對一10升之熱壓器加注160 克（25％w／w水溶液）低黏滯度之88％水解聚乙烯醇（Airvol 205）、240 克（25％w／w水溶液）超低黏滯度（Airvol 205）、57克（70％水溶液）含有70摩爾環氧乙烷之Triton X 705烷基芳基聚環氧乙烷、57克（70％水溶液）含有50摩爾環氧乙烷之T-DETN-707烷基芳基聚環氧乙烷、8.5 克（1 ％水溶液）硫酸亞鐵溶液、2 克甲醛次硫酸鈉、0.7 克碳酸氫鈉、及1425克水。若有需要，可用稀磷酸將pH調整至5.0 。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 8 ）

在用氮氣沖洗後，將4000克之乙酸乙烯酯注入反應器內。然後用乙烯將反應器加壓至600 psi ，並於50℃平衡達15分鐘。然後，在3.5 小時內錶計15克三級丁基過氧化氫（t-BHP）在275 克水中之溶液及10克抗壞血酸在275 克水中之溶液將聚合反應啓發。

當獲得2 度之放熱時，於是讓反應溫度於1 小時內升至80℃，並於聚合期間藉外部冷卻或加熱維持於此溫度。在啓發劑緩慢添加結束時，將生成物移至排空之容器（30升）內以自該系統移除殘餘之乙烯。繼添加20克還原劑溶液（抗壞血酸）之後添加20克之氧化劑溶液（t-丁基過氧化氫溶液）。

在以上實例中，該方法產生68.5％固質之乳膠，黏滯度爲1120 cps@65.4％固質，pH爲4.2 ，而Tg爲-1.1℃。

實例3

此實例例示用於製備本發明高固質黏著劑乳膠之半批式聚合方法。

對一10升之熱壓器加注160 克（25％w／w水溶液）低黏滯度之88％水解聚乙烯醇（Airvol 205）、240 克（25％w／w水溶液）超低黏滯度（Airvol 203）之88％水解聚乙烯醇、200 克（10％w／w水溶液）低黏滯度之98％水解聚乙烯醇（Airvol 107）、57克（70％水溶液）含有70摩爾環氧乙烷之Triton X 705烷基芳基聚環氧乙烷、57克（70％水溶液）含有50摩爾環氧乙烷之T-DETN-707烷基芳基聚環氧乙烷、8.5 克（1 ％水溶液）硫酸亞鐵溶液、2 克甲醛次

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 9 ）

硫酸鈉、0.7 克碳酸氫鈉、及1425克水。若有需要，可用稀磷酸將pH調整至5.0 。

在用氮氣沖洗後，將4000克之乙酸乙烯酯注入反應器內。然後用乙烯將反應器加壓至600 psi ，並於50℃平衡達15分鐘。然後，在3.5 小時內錶計15克三級丁基過氧化氫（t-BHP）在275 克水中之溶液及10克抗壞血酸在275 克水中之溶液將聚合反應啓發。

當獲得2 度之放熱時，於是讓反應溫度於1 小時內升至80℃，並於聚合期間藉外部冷卻或加熱維持於此溫度。在啓發劑緩慢添加結束時，將生成物移至排空之容器（30升）內以自該系統移除殘餘之乙烯。繼添加20克還原劑溶液（抗壞血酸）之後添加20克之氧化劑溶液（t-丁基過氧化氫溶液）。

在以上實例中，該方法產生66％固質之乳膠，黏滯度爲3270 cps，pH爲3.9 ，粗沙爲0.007 ％而Tg爲0.3 ℃。

實例 4

此實例例示將聚乙二醇酯之混合物及實例3 中乙氧基化烷醇加成物併入之效應。

對一10升之熱壓器加注120 克（25％ w／w水溶液）低黏滯度之88％水解聚乙烯醇（Airvol 205）、180 克（25％ w／w水溶液）超低黏滯度（Airvol 203）之88％水解聚乙烯醇、200 克（10％ w／w水溶液）低黏滯度之98％水解聚乙烯醇（Airvol 107）、57克（70％水溶液）含有70摩爾環氧乙烷之Triton X 705烷基芳基聚環氧乙烷、57克（70％水

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（10）

溶液）含有50摩爾環氧乙烷之T-DETN-707烷基芳基聚環氧乙烷、20克聚乙二醇600 一月桂酸酯（Stephan's Kessco PEG 600 一月桂酸酯）、8.5 克（1 % 水溶液）硫酸亞鐵溶液、2 克甲醛次硫酸鈉、0.7 克碳酸氫鈉、及1425克水。若有需要，可用稀磷酸將pH調整至5.0 。

在用氮氣沖洗後，將4000克之乙酸乙烯酯注入反應器內。然後用乙烯將反應器加壓至600 psi ，並於50℃平衡達15分鐘。然後，在3.5 小時內錶計15克三級丁基過氧化氫（t-BHP）在275 克水中之溶液及10克抗壞血酸在275 克水中之溶液將聚合反應啓發。

當獲得2 度之放熱時，於是讓反應溫度於1 小時內升至80℃，並於聚合期間藉外部冷卻或加熱維持於此溫度。在啓發劑緩慢添加結束時，將生成物移至排空之容器（30升）內以自該系統移除殘餘之乙烯。繼添加20克還原劑溶液（抗壞血酸）之後添加20克之氧化劑溶液（t-丁基過氧化氫溶液）。

在以上實例中，該方法產生67.9% 固質之乳膠，黏滯度爲1670 cps，pH爲4.25，粗沙爲0.002 % 。較諸實例3，聚乙二醇酯之併入在較高固質時將黏滯度進一步減小。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

修正補充 本91年1月24日 A5 B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：　　）

用於水性乙烯乙酸乙烯酯乳液聚合反應之方法

一種用於水性乙烯乙酸乙烯酯乳液聚合反應之方法，其中聚合反應係在有一包含聚乙烯醇及一表面活性劑之安定化系統存在時實施，其改良部份包含使用一種主要由2至8％聚乙烯醇及0.25至4％之至少一表面活性化合物組成之安定化系統，該化合物包含50至70摩爾環氧乙烷加成於在烷基團內含有6至22碳原子且HLB值等於或大於18.0之直鏈或有支鏈烷醇或烷酚之加成生成物（各量均以總乙酸乙烯酯爲準）。

英文發明摘要（發明之名稱：　　）

A PROCESS FOR THE POLYMERIZATION OF AQUEOUS ETHYLENE VINYL ACETATE EMULSIONS

In a process for the polymerization of aqueous ethylene vinyl acetate emulsions wherein the polymerization is carried out in the presence of a stabilizing system comprising polyvinyl alcohol and a surfactant, the improvement which comprises using a stabilizing system consisting essentially of 2 to 8% polyvinyl alcohol and 0.25 to 4% of at least one surface-active compound comprising the addition products of 50 to 70 moles of ethylene oxide adducted to straight-chained or branch-chained alkanols or alkylphenols containing 6 to 22 carbon atoms in the alkyl group and having an HLB value equal to or greater than 18.0, the amounts being based on total vinyl acetate.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

A8
B8
C8
D8

修正補充 91年1月24日

六、申請專利範圍 公告本

1.一種用於水性乙烯乙酸乙烯酯乳液聚合反應之方法，其中聚合反應係在有一包含聚乙烯醇及一表面活性劑之安定化系統存在時實施，其改良部份包含使用一種主要由2至8％聚乙烯醇及0.25至4％之至少一表面活性化合物組成之安定化系統，該化合物包含50至70摩爾環氧乙烷加成於在烷基團內含有6至22碳原子且所具HLB值等於或大於18.0之直鏈或有支鏈烷醇或烷酚之加成生成物（各量均以總乙酸乙烯酯爲準）。

2.如申請專利範圍第1項之方法，其中聚乙烯醇之水解程度在80至98％之乙酸酯基團之範圍內，且其中聚乙烯醇在20℃具有2至45 cps之黏滯度。

3.如申請專利範圍第1項之方法，其中至少一部份之聚乙烯醇包含低分子量之88％水解聚乙烯醇。

4.如申請專利範圍第1項之方法，其中表面活性劑在烷基團中含有8或9個碳原子。

5.如申請專利範圍第1項之方法，其中亦存在0.1至1重量％之包含一聚乙二醇酯之非離子性表面活性劑。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製