

肆、聲明事項：

☐ 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，其日期為： 年 月 日。

◎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. 美國；2003/05/19；10/441,806

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

發明所屬之技術領域

本發明涉及一種保護聚合物乳液不受生物腐敗性微生物侵蝕和腐敗的抗生物腐敗的聚合物乳液。

先前技術

水性聚合物乳液（乳膠）易受微生物污染而導致產品腐敗變質。聚合物乳液是微小的有機聚合物粒子在水中的分散體。這些聚合物粒子穩定地懸浮于水相環境中，所述的水相環境中另外加有有機基質，例如表面活性劑和保護膠體。表面活性劑、保護膠體（例如聚(乙烯醇)和羥乙基纖維素)、增稠劑、其他添加劑以及聚合物本身均提供了大量供微生物新陳代謝用的碳營養物。因此，由於微生物的侵襲和繁殖，聚合物乳液易於腐敗變質。工業上普遍採用，在生產完成後直接添加各種工業殺蟲劑（抗菌劑），來防止這種產品腐敗變質。常用的工業殺蟲劑的例子是：1,2-苯并異噻唑啉-3-酮（BIT），及 5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮（CIT）與 2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮（MIT）的混合物。常用於聚合物乳液防腐的其他殺蟲劑的例子包括 1,2-二溴-2,4-二氯基丁烷（DBDCB）、2,2-二溴-3-次氯基丙醯胺（DBNPA）、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇（BNPD）、醛衍生物、甲醛釋放劑、海因和氯化芳族化合物。

這些常用的殺蟲劑通常足以保護各種類型的聚合物乳液，以防止大部分由細菌和真菌引起的工業腐敗變質。然

而，聚合物乳液更易於被某些類型的微生物腐蝕。例如，可在酸性環境中生存和/或代謝醇的生物腐敗性微生物 (biodeteriogenic microbes)，如液化葡糖酸醋酸桿菌 (*Gluconoacetobacter liquefaciens*) (GABL)，甚至在常用工業殺蟲劑存在下，也在聚合物乳液中生成並茁壯成長。生物腐敗性微生物包括對產品和材料的商業價值可產生不利影響的細菌和真菌。一些生物腐敗性微生物已變得非常適應於這些乳液環境，以至於在產品的整個保存期（例如 6 至 12 個月），常規工業殺蟲劑不足以防止產品腐敗變質。明顯上升的聚合物乳液生物腐敗問題已經導致人們有必要確定更有效的防腐劑體系。

已知聚合物乳液中的 VOC（揮發性有機化合物），如果不是殺菌作用，則能起到某種程度的抑菌作用，即能抑制生物腐敗性微生物的生長。存在於聚合物乳液中的 VOC 的例子是未反應的單體，例如乙酸乙烯酯、乙酸、甲醇、乙醛和甲醛。應頒佈的規章制度和對環境的關注，聚合物乳液技術的最新發展趨向於減少殘餘的 VOC。從微生物學觀點看，減少 VOC 在許多方面影響聚合物乳液。例如：1）它帶來了一個更利於微生物生長的乳液環境；2）它可能允許出現新的微生物，這種新微生物更能適應新乳液環境；3）它向當前的防腐劑技術提出另外的挑戰；以及 4）它導致需要新的防腐方法，在產品的保存期內阻止生物腐敗。

雖然存在非常多數量的殺蟲劑，它們可有效地殺死微生物，為聚合物乳液和其他工業產品提供良好的防腐作

用，但僅有限數量的殺蟲劑對高級生物體（例如：人）表現出可接受的低毒性。當聚合物乳液的最終用途要求有美國食品與藥物管理局（FDA）的許可證時，可加入到聚合物乳液中的有效殺蟲劑的選擇變得更加有限。很多聚合物乳液用於製造生活消費品，例如食品包裝用的粘合劑和紙、尿布、紙巾、嬰兒拭布和婦女衛生用品。由於這種與皮膚的接觸和與食物的間接接觸，所以在這些應用中所使用的聚合物乳液必須有合適的FDA許可證。這些FDA許可證是基於良好的毒理學分佈，包括無皮膚敏化作用。為了使聚合物乳液得到必需的FDA許可證，聚合物乳液的所有組分（包括防腐技術）在聚合物乳液良好性能所要求的濃度下使用時，必須符合FDA嚴格的毒理學標準。FDA認同的殺蟲劑的用量有限制。有時，最小的生物學上有效的濃度大於最大的可允許使用的用量。這通常導致產品過早地被生物污染和生物腐敗。另外，微生物不斷進化，新的微生物開始出現，它們顯現出對一些較普通的工業殺蟲劑的抗性，特別是對可允許用量下的普通工業殺蟲劑表現出抗性。嚴格規定的環境、特殊消費品製造說明書、公眾的關注和產品責任使殺蟲劑的選擇和使用更加複雜化。例如，異噻唑啉酮廣泛地用作許多消費品的抗菌劑，但已知它們對皮膚致敏，這引起眾多的消費品生產廠家的關注。這種對健康的關注和微生物的抗性正引導人們探尋防腐替代品和新的防腐方法。陽離子化合物（如季銨化合物）在抗菌領域中眾所周知，並廣泛地用作表面消毒劑。例如，

它們用於醫院、學校、療養所、飯店和住宅區的地板、牆、工作臺面、設備表面、食品接觸面等的消毒滅菌。另外，含陽離子化合物的洗滌劑組合物廣泛用於單一制品形成對這類表面進行清潔和消毒、殺菌。陽離子化合物也用來抑制水（例如游泳池）中的藻類和微生物的生長。陽離子化合物在有限的範圍用於工業產品的防腐，以及用於阻止水溶液體系中微生物的生長。

陽離子化合物在消毒劑組合物和在聚合物乳液防腐劑中應用的實例，討論如下：

US 6,066,674 (Hioki 等，2000) 教導了一種殺菌-消毒洗滌劑組合物，其由陽離子殺菌劑、金屬螯合劑和至少一種表面活性劑組成，所述的表面活性劑選自陰離子、非離子和兩性表面活性劑。據報道，在陰離子表面活性劑存在下，必需用金屬螯合劑，例如 EDTA 鈉鹽、檸檬酸鈉和三聚磷酸鈉，來保持陽離子物質的殺菌活性。

US 2002/0099113A1 (Rabasco 等，2002) 教導了一種防止微生物侵蝕和腐敗膠體穩定的聚合物乳液的方法，它採用經選擇的陽離子化合物。這篇文獻也涉及包括膠體穩定的聚合物乳液和陽離子化合物的組合物，其中所述的陽離子化合物是防止生物腐敗性微生物的污染。該聚合物乳液包含少量或不含非離子或陰離子表面活性劑和包含少量或不含陰離子成分。

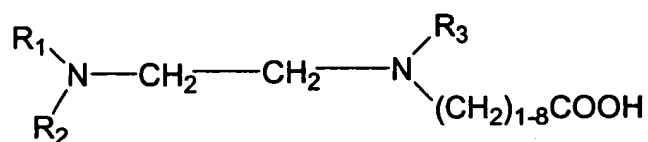
US 6,383,505 B1 (Kaiser 等，2002)披露了一種包括水包油乳液的局部使用的抗菌洗液，所述的水包油乳液含有

油相中的潤膚劑液滴和水相中抗菌劑的分散劑。據報導，是陰離子和非離子表面活性劑的組合物使乳液穩定，並使陽離子抗菌劑基本保持在水相中。

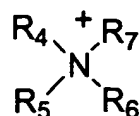
仍需要一種保護聚合物乳液以防產品被微生物生物腐敗的方法，特別是對於採用表面活性劑使其穩定和/或含有陰離子成分聚合物乳液以及 VOC 含量較低的聚合物乳液。

發明內容

本發明涉及一種保護聚合物乳液不受生物腐敗性微生物侵蝕和腐敗的方法，該方法採用聚合物乳液與經選擇的陽離子化合物和乙二胺酸化合物（稱為 EDA 化合物）組合，所述的乙二胺酸化合物結構式如下：



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 分別為 H、 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基或 $-(CH_2)_{1-8}COOH$ 。EDA 化合物也可為上面結構式化合物的一鹽、二鹽、三鹽或四鹽。鹽的例子為：鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、銨或具有如下結構式的銨衍生鹽：



其中 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 分別為 H 或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基；只要該鹽溶于水。優選的化合物是乙二胺四乙酸及其一鹽、二鹽、三鹽和四鹽；特別是乙二胺四乙酸的四鈉鹽。更具體

地說，本發明涉及一種保護聚合物乳液不受生物腐敗性微生物侵蝕和腐敗的方法，該方法採用與上述 EDA 化合物及其鹽組合的經選擇的陽離子化合物。所述的聚合物乳液包含表面活性劑和/或陰離子成分。

本發明也涉及抗生物腐敗性微生物侵蝕和腐敗的聚合物乳液組合物。所述的聚合物乳液組合物包括表面活性劑和/或陰離子成分、EDA 化合物和陽離子化合物。

陽離子化合物與 EDA 化合物結合使用來防止生物腐敗性微生物腐蝕聚合物，有效的陽離子化合物的例子是：取代的吡啶鹽，例如氯化十六烷吡啶；四烷基取代的銨鹽，例如氯化二癸基二甲基銨；苯甲烷銨衍生物，例如 $C_{12} \sim C_{18}$ 烷基二甲基殺藻銨、氯化苄乙氧銨、洗必太；多胍(polymeric guanides)和雙胍，例如聚（六亞甲基雙胍）鹽酸鹽；及其它聚陽離子化合物，例如聚乙烯吡啶和聚乙烯亞胺。陽離子化合物在與 EDA 化合物結合使用時，對於 VOC 含量低（例如低於 1000 ppm VOC）的聚合物乳液的防腐也特別有效。

EDA 化合物與陽離子化合物的組合物作為獨立的防腐劑很有效，對細菌和真菌長期表現出廣譜殺菌活性，或者也可與其他殺蟲劑（例如異噻唑啉酮衍生物）結合使用。

本發明的聚合物乳液組合物可與其他原料混合、按配方配製，用於製備粘合劑、建築塗料、紙張塗層、無紡布粘合劑等。例如，雖然本發明的聚合物乳液組合物可單純用作粘合劑，但這種聚合物乳液組合物常常根據具體的最

終用途而進行配製。

爲了生產抗生物腐敗性微生物污染的水性粘合劑或塗料組合物，可能需要加入附加量的陽離子殺蟲劑和 EDA 化合物，以補償由配方添加物引起的稀釋。

實施方式

本發明的聚合物乳液是合成聚合物和共聚物在水介質中的分散體。用於生產這種聚合物乳液的基本原料是單體、引發劑和穩定劑。單體的例子包括乙酸乙烯酯、乙烯和其他的烯烴、二烯烴（例如丁二烯）、各種丙烯酸烷基酯、各種甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯、氯乙烯、乙烯酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、順丁烯二酸和本領域已知的其他單體。用於本發明目的的聚合物乳液的例子包括：聚（乙酸乙烯酯）乳液；聚（乙酸乙烯酯）共聚物乳液，例如聚（乙酸乙烯酯-乙烯）共聚物（VAE）乳液；聚（乙酸乙烯酯-丙烯酸類）乳液，例如聚（乙酸乙烯酯-丙烯酸丁酯）乳液和聚（乙酸乙烯酯-丙烯酸（2-乙基己酯））乳液；聚丙烯酸類乳液；聚甲基丙烯酸類乳液；聚（苯乙烯-丙烯酸類）乳液；其他聚苯乙烯共聚物乳液；聚（氯乙烯-乙烯）共聚物乳液等；其中所述的丙烯酸類可包括 $C_3 \sim C_{10}$ 的鏈烯酸及其酯，所述的 $C_3 \sim C_{10}$ 鏈烯酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和異巴豆酸。這些聚合物乳液可採用本領域已知的各種表面活性劑、保護膠體或本領域已知的其他物質使其穩定，所述的保護膠體如羥乙基纖維素

或聚(乙烯醇)。特別適用於本發明的聚合物乳液包含非離子和/或陰離子表面活性劑，和/或包含陰離子成分。

非離子表面活性劑的例子是由 Rhone-Poulenc 供應的 Igepal 表面活性劑。Igepal 表面活性劑是烷基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇的系列物，含有約 7~18 個碳原子的烷基，以及約 4~100 個乙烯氧基單元，例如辛基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇、壬基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇和十二烷基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇。非離子表面活性劑的其他例子包括乙氧基脂肪醇、己糖醇(包括脫水山梨醇、山梨醇、一縮甘露醇和二縮甘露醇)酐的聚氧化烯衍生物、部分長鏈脂肪酸酯，例如一月桂酸脫水山梨醇酯、一棕櫚酸脫水山梨醇酯、一硬脂酸脫水山梨醇酯、三硬脂酸脫水山梨醇酯、一油酸脫水山梨醇酯和三油酸脫水山梨醇酯的聚氧化烯衍生物。

常用的陰離子表面活性劑的例子包括：磺基丁二酸酯；烷基或烷基化芳基硫酸酯；及乙氧化烷基醇或烷基化芳基酚膦酸酯或硫酸酯。

陰離子成分的例子包括丙烯酸、乙烯基磺酸鈉、順丁烯二酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸和本領域已知的其他單體，以及由於採用引發劑(如過硫酸鹽)而引入的陰離子聚合物鏈端。VOC 含量低於 1000 ppm 的聚合物乳液也特別適於本發明。存在於聚合物乳液中的 VOC 是未反應的單體、乙酸、甲醇、乙醛和甲醛。

對本發明的聚合物乳液可進行調配，以用於其他最終

用途，例如粘合劑、建築塗料、紙張塗層和粘結劑（如無紡布粘結劑）。當配製成粘合劑組合物時，聚合物乳液可占整個配方重量的 60~90 份。在粘合劑組合物配方中常用的添加劑包括增塑劑、消泡劑、增稠劑、分散劑、交聯劑、潤濕劑、增粘劑、聚乙烯醇和填料。

有代表性的增塑劑包括：二元醇，如二丙二醇；二苯甲酸酯類，如二苯甲酸二丙二醇酯和二苯甲酸二甘醇酯；鄰苯二甲酸酯，如鄰苯二甲酸二丁酯；液體聚酯，如苯甲酸和鄰苯二甲酸的三甘醇聚酯；以及水基粘合劑領域已知的其他增塑劑。增塑劑的用量通常為整個配方重量的 2~30 份。

有代表性的消泡劑包括矽類或烴類物質。消泡劑的用量通常最多為整個配方重量的 1 份。

有代表性的增稠劑包括酪蛋白、煅制氧化矽、瓜耳膠、膨潤土、oliginates、澱粉、羥乙基纖維素、其他纖維素、聚醚多醇和水基粘合劑領域已知的其他增稠劑。增稠劑的用量通常最多為整個配方重量的 5 份。

有代表性的交聯劑包括：二醛，例如戊二醛；金屬，例如鋅和鋁；蜜胺甲醛樹脂、二環氧化物和環氧樹脂。交聯劑的用量通常最多為整個配方重量的 10 份。

有代表性的潤濕劑包括氯化鈣、二元醇、丙三醇、尿素、山梨糖醇和水基粘合劑領域已知的其他潤濕劑。潤濕劑的加入量通常最多為整個配方重量的 20 份。

有代表性的增粘劑包括松香、酯膠、烴類樹脂、氫化

松香、(木漿)浮油松香、萜烯樹脂和水基粘合劑領域已知的其他增粘劑。增粘劑通常以分散體的形式使用，其用量最多為粘合劑組合物整個配方重量的 35 份。

有代表性的填料包括碳酸鈣、粘土、雲母、矽石、滑石和水基粘合劑領域已知的其他填料。填料的用量通常最多為整個配方重量的 40 份。

當配製成建築塗料組合物時，聚合物乳液可以 25~75 重量份的含量存在。在建築塗料組合物配方中常用的添加劑包括增塑劑、消泡劑、增稠劑、分散劑、pH 控制劑、聚結溶劑、凍-融添加劑、罐裝和乾膜防腐劑、顏料、填料和陰離子與非離子表面活性劑。

建築塗料組合物中有代表性的增塑劑包括苯甲酸酯。增塑劑的用量通常為整個配方重量的 1~2 份。

建築塗料組合物中有代表性的消泡劑包括礦物油類消泡劑和疏水性矽石(hydrophobic silica)。消泡劑的用量通常為整個配方重量的 0.3~0.6 份。

建築塗料組合物中有代表性的增稠劑包括羥乙基纖維素和疏水改性羥乙基纖維素，它們的用量通常為整個配方重量的 0.5~1.0 份。另外，丙烯酸乙酯/丙烯酸共聚物和疏水改性的胺基甲酸乙酯乙氧化物用作增稠劑，這些增稠劑的用量通常為整個配方重量的 1.5~3.0 份。

建築塗料組合物中有代表性的分散劑包括聚(丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸)和二異丁烯/馬來酐共聚物。分散劑的用量通常為整個配方重量的 0.8~1.0 份。

建築塗料組合物中有代表性的 pH 控制劑包括胺基甲基丙醇和氫氧化銨。pH 控制劑的用量通常為整個配方重量的 0.2~0.3 份。

建築塗料組合物中有代表性的聚結溶劑包括 2,2,4-三甲基異丁酸酯和乙二醇二丁醚。聚結溶劑的用量通常為整個配方重量的 1~2 份。

建築塗料組合物中有代表性的凍-融添加劑包括乙二醇和丙二醇。凍-融添加劑的用量通常為整個配方重量的 1~4 份。

建築塗料組合物中有代表性的防腐劑包括 1,2-苯并異噻唑啉-3-酮、2-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮與 2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮的混合物、甲醛釋放劑、2-辛基-4-異噻唑啉-3-酮和羥基吡啶硫酮鋅。防腐劑的用量最多為整個配方重量的 0.2 份。

建築塗料組合物中有代表性的顏料和填料包括二氧化鈦、碳酸鈣、粘土、雲母、矽石、滑石和水基建築塗料領域中已知的其他顏料和填料。二氧化鈦是建築塗料中最常用的顏料，它的用量通常為整個配方重量的 8~25 份。

建築塗料組合物中有代表性的非離子表面活性劑包括烷基酚乙氧化物。非離子表面活性劑的用量通常為整個配方重量的 0.3~0.6 份。

建築塗料組合物中採用的有代表性的陰離子表面活性劑包括磺基琥珀酸二辛酯、十二烷基苯磺酸和磷酸酯，以及烷基酚硫酸酯。陰離子表面活性劑的用量通常最多為整

個配方重量的 0.2 份。

微生物污染聚合物乳液，這可導致一系列的影響，包括顏色變化、氣味、粘度變化、pH 的變化和可見的表面增長。已知在本領域中聚合物乳液易於被各種各樣的生物腐敗性微生物污染。經查明，污染聚合物乳液的微生物的例子包括：親水性氣單胞菌 (*Aeromonas hydrophilia*)、糞產鹼桿菌、產氨棒狀桿菌 (*Corynebacterium ammoniagenes*)、產氣腸桿菌、大腸桿菌、肺炎桿菌、綠濃桿菌、普通變形桿菌、*Providencia rettgeri*、假單胞菌 *stutzeri* (*Pseudomonas stutzeri*)、*Shewanella* 腐敗劑 (*Shewanella putrefaciens*)、沙雷氏菌 *liquefaciens* (*Serratia liquefaciens*)、*Acinetobacter baumannii*、*Burkholderia cepacia*、*Chryseobacterium meningosepticum*、*Sphingobacterium spiritivorum*、*Ralstonia pickettii*、液化葡糖酸醋酸桿菌 (*Gluconoacetobacter liquefaciens*)、白地黴、麴黴屬類、孢子絲菌類、特德哈氏屬、芽枝黴屬類、*Rhodoturula glutinis*、*guillermondi* 念珠菌 (*Candida guillermondi*)、青黴屬類和熱帶假絲酵母。

本發明已得出，陽離子殺菌劑與 EDA 化合物組合能有效地保護聚合物乳液以防由各種細菌引起的微生物腐敗，所述的聚合物乳液包含陰離子成分，和/或該聚合物乳液是用陰離子和/或非離子表面活性劑乳化的。

適用於本發明聚合物乳液防腐的陽離子化合物包括：取代的吡啶鹽，例如氯化十六烷吡啶 (CPC)，其中所述的

取代是烷基、環烷基或 2~18 個碳原子的芳基取代；四烷基取代的銨鹽，例如氯化二癸基二甲基銨，其中所述的烷基分別為 1~18 個碳原子的烷基；烷基二甲基殺藻銨，其中所述的烷基為 1~18 個碳原子的烷基；氯化苜乙氧銨；聚（六亞甲基雙胍）鹽酸鹽和其他的雙胍；洗必太；聚陽離子化合物，如聚（六亞甲基雙胍）鹽酸鹽等。優選的陽離子衍生物包括四取代的季銨衍生物、雙胍、聚雙胍和烷基吡啶鹽，其中的烷基含 2~18 個碳原子。在本發明聚合物乳液體系中，當這些陽離子殺菌劑不與 EDA 化合物結合使用時，它們是無效的防腐劑。

本發明的 EDA 化合物可採用本領域眾所周知的方法來製備。例如：乙二胺、甲醛和氰化鈉的反應；乙二胺與氯乙酸的反應。由這種方法制得的化合物與適當的堿反應，來製備 EDA 化合物的鹽。市場上可買得到的 EDTA，例如來自 Dow Chemical 的 Versene[®] EDTA，以及來自 BAST Corp. 的 Trilon[®]和 Sequestrene[®] EDTA。

EDA 和陽離子化合物可在聚合物乳液生產過程中的任何時刻與聚合物乳液混合；優選陽離子化合物在後生產過程中作為最後的添加劑加入到聚合物乳液中。EDA 化合物和陽離子化合物加入到聚合物乳液中的次序並不重要，優選 EDA 化合物先加入到聚合物乳液中，然後再加入陽離子化合物。為了防止微生物污染，加入到聚合物乳液中的陽離子化合物的總量或劑量可為 10 ppm~1 wt%，優選 50 ppm~500 ppm，以聚合物乳液的濕重計。為了防止微生物污

染，加入到聚合物乳液中的 EDA 化合物的總量或劑量可為 10 ppm~1 wt%，優選 50 ppm~5000 ppm，最優選 50 ppm~500 ppm，以聚合物乳液的濕重計。

本發明的 EDA 化合物/陽離子化合物組合物可單獨使用，或與其他已知的工業殺菌劑一起使用，其他已知的工業殺菌劑例如：BIT；CIT；MIT；DBDCB；DBNPA；DNPD；醛衍生物，如戊二醛和甲醛；甲醛釋放劑，如二羥甲基二甲基海因，咪唑烷基脲衍生物，聚甲氧基二環噁唑烷和 1-(3-氯烯丙基)-3,5,7-三氮雜-1-氮鎗金剛烷鹽酸鹽；海因；酚，如鄰苯基苯酚鈉；及氯化芳族化合物，如對-氯-間-甲酚和氯二甲酚。

參考下面的實施例，對本發明作進一步的闡明，下面的實施例僅作為本發明的示範性例子。

在乙二胺四乙酸（EDTA）輔助劑存在和不存在的情況下，通過向 VAE 聚合物乳液中加入不同劑量的陽離子化合物，來檢驗幾種陽離子化合物的防腐效果，其中一些聚合物乳液含有低於 1000 ppm 的乙酸乙烯酯單體。然後，所得到的聚合物乳液進行嚴格的生物抗性實驗，實驗詳情描述如下。

實施例 1

採用下面步驟，來評估幾種陽離子化合物對 VAE 共聚物乳液的防腐效果，這種 VAE 共聚物乳液是用陰離子表面活性劑穩定的，並含有低於 1000 ppm 的乙酸乙烯酯單體。

實驗的微生物

親水性氣單胞菌 (*Aeromonas hydrophilia*)、糞產鹼桿菌、產氨棒狀桿菌 (*Corynebacterium ammoniagenes*)、產氣腸桿菌、大腸桿菌、肺炎桿菌、綠濃桿菌、普通變形桿菌、*Providencia rettgeri*、假單胞菌 *stutzeri* (*Pseudomonas stutzeri*)、*Shewanella* 腐敗劑 (*Shewanella putrefaciens*)、沙雷氏菌 *liquefaciens* (*Serratia liquefaciens*)、*Acinetobacter baumannii*、*Burkholderia cepacia*、*Chryseobacterium meningosepticum*、*Sphingobacterium spiritivorum*、*Ralstonia pickettii* 和液化葡糖酸醋酸桿菌 (*Gluconoacetobacter liquefaciens*)。

混合細菌池培菌液的製備

通過在瓊脂表面接種，使每種細菌的培養物各自在營養瓊脂培養基斜面上生長，除 GABL 在馬鈴薯葡萄糖瓊脂培養基斜面上生長外。營養瓊脂培養基斜面在 30℃ 下培養 24~48 小時，馬鈴薯葡萄糖瓊脂培養基斜面在 25℃ 下培養 48~72 小時。經過這段培養期之後，用 1/4 濃度的林格氏溶液從瓊脂表面洗下細菌菌落，收集得到細胞。將所有斜面的上的洗滌物合併到一個無菌的錐形燒瓶中。在實驗過程中，調整斜面的數量和用來洗滌細菌菌落的林格氏溶液的量，從而得到最終混合微生物活菌計數為 $10^8 \sim 10^{10}$ CFU/mL。

由 Microbiology International 提供和 Don Whitley Scientific, Ltd.製造的快速自動細菌阻抗技術(RABIT)，是利用阻抗微生物學原理，來檢測和評估給定樣品中的微生物活性。應用 RABIT，通過測量微生物能動呼吸所產生的二氧化碳的量，來監測微生物代謝。在 RABIT 實驗槽中的電極一部分被含氫氧化鉀的鹼性瓊脂覆蓋住。當接種過的實驗樣品在 RABIT 上進行監測時，微生物代謝所產生的二氧化碳被鹼性瓊脂吸收，而導致電導率的變化。電導率隨著時間進行監測，並且將電導率達到一個預先指定降低速率所需時間定義為檢測時間 (TTD)。因此，TTD 越短，存在的微生物的數量越高。在 RABIT 72 小時監測期間的任何時候，當電導率的三次連續降低等於或大於預定的值（廠家推薦為-10 微西門子）時，可定義為未通過生物抗性實驗。另外，可預先規定一個電導率的總變化，來定義未通過生物抗性實驗。

生物抗性實驗步驟

含試驗抗菌劑的每種試驗乳液樣品（每種 50 g）用 1.0 mL 的混合細菌培養液接種。混合完全後，將該樣品放置於 30℃ 的培育箱中。經過 1, 2 和 6 天的培育後，將每種樣品劃線平板在營養瓊脂和馬鈴薯葡萄糖瓊脂上，來觀測繼續存活的微生物的量。在觀測微生物生長情況之前，營養瓊脂平板在 30℃ 下培育 48 小時，馬鈴薯葡萄糖瓊脂平板在 25℃ 下培養 48~72 小時。在培育的第 7 天，每種試驗乳液

樣品再用新製備的混合細菌培養液進行接種，混合完全後，然後放回培育箱中。自第二次接種再培育 1, 2 和 6 天後，該樣品再一次劃線平板在營養瓊脂和馬鈴薯葡萄糖瓊脂上。在實驗開始後的第 14 天，試驗乳液第三次用另外新製備的混合細菌培養液進行接種，然後放回培育箱中。自第三次接種再培育 1, 2, 6 和 13 天後，該樣品又一次劃線平板在營養瓊脂和馬鈴薯葡萄糖瓊脂上，來觀測繼續存活的微生物。當從營養瓊脂或馬鈴薯葡萄糖瓊脂劃線平板測定法觀測到微生物活菌計數 $> 300\text{CFU}/10\mu\text{L}$ 時，定義實驗未通過生物抗性實驗。

採用 RABIT 的生物抗性實驗步驟

將少量的微生物營養物（通常是酵母汁）加入到含試驗抗菌劑的每種乳液試驗樣品（50 g）中。所得到的樣品然後用 1.0 mL 的混合細菌培養液接種。混合完全後，每種試驗樣品取一份（5 g）放入各自的 RABIT 間接電導率管中。然後將間接電導率管放進溫度設定為 30°C 的 RABIT 培育箱元件中，72 小時監測電導率的變化。在 RABIT 監測期間，剩餘的每種試驗樣品存放在 30°C 的培育箱中。在 RABIT 監測完成時，那份樣品放回它們各自的樣品容器中。然後，每種試驗樣品用新製備的混合細菌培養液再接種。混合完全後，如上所述，每種試驗樣品取一份（5 g）又放入新的 RABIT 間接電導率管中，在 RABIT 上進行監測。每三到四天重複一次接種和 RABIT 電導率監測步驟，直到樣品不合

格或經過幾次接種後樣品沒有不合格。

表 1 表明，在加入和不加入 EDTA 鹽（乙二胺四乙酸的四鈉鹽）或其他金屬螯合劑的情況下，各種類型的陽離子化合物的防腐效力，即控制和抑制細菌在 AIRFLEX[®] 192 VAE 共聚物乳液中的生長，該共聚物乳液 T_g 為 $\sim 10^{\circ}\text{C}$ ，用陰離子表面活性劑使其穩定，並含有低於 1000 ppm 的乙酸乙烯酯單體。由資料清楚地表明，取決於 EDTA 的存在，這種聚合物乳液環境中的防腐效力存在顯著的不同。例如，對於 300 ppm 劑量的氯化二癸基二甲基銨，由於在用混合細菌培養液第一次接種後，馬上就未通過生物抗性實驗，所以其不具有防腐效力。類似劑量的聚（六亞甲基雙胍）鹽酸鹽、CPC（在眾多的漱口藥中發現的活性抗菌劑）和苯甲烷銨(benzalkonium)衍生物正好無效。單獨的 EDTA 和其他金屬螯合劑也不適用。然而，當這些相同的陽離子化合物與 EDTA 組合使用時，意外地取得防腐效果，這些殺菌組合物極好地保護聚合物乳液免遭由細菌污染所引起的腐敗。基於已有技術教導的，即其他金屬螯合劑（如檸檬酸和馬來酸）與 EDTA 作用一樣，則這些結果是意想不到的；然而，它們沒有表現出像本發明的陽離子化合物那樣的作用。

表 1

在 AIRFLEX 192 VAE 聚合物中混合細菌的生物抗性實驗結果

殺菌劑	殺菌劑劑量 *	經過的接種
空白（無殺菌劑）	0	0
EDTA 鹽	1000 ppm	0
檸檬酸，鈉鹽	300 ppm	0
磷酸三鈉	300 ppm	0
馬來酸，鈉鹽	300 ppm	0
水楊酸，鈉鹽	300 ppm	0
DGH	400 ppm	0
DGH / EDTA 鹽	300 / 300 ppm	0
CPC	300 ppm	0
CPC/EDTA 鹽	300 / 300 ppm	1
Vantocil®IB 聚（六亞甲基雙胍）鹽酸鹽	500 ppm	0
Vantocil IB / EDTA 鹽	300 / 250 ppm	≥3
Vantocil IB / 馬來酸，鈉鹽	300 / 300 ppm	0
Vantocil IB / 檸檬酸，鈉鹽	300 / 300 ppm	0
Vantocil IB / 乙二胺二乙酸，二鈉鹽	300 / 300 ppm	1
Vantocil IB / 次氨基三乙酸，三鈉鹽	300 / 300 ppm	0
Vantocil IB / 次氨基三膦酸，三鈉鹽	300 / 300 ppm	0
BTC®824 C ₁₂ ~C ₁₈ 烷基二甲基殺藻銨	300 ppm	0
BTC 824 / EDTA 鹽	300 / 300 ppm	≥3

BTC 1010 氯化二癸基二甲基銨	300 ppm	0
BTC 1010/ EDTA 鹽	300 / 250 ppm	≥3
BTC 1010/乙二胺二乙酸，二鈉鹽	300 / 300 ppm	1
BTC 1010/馬來酸，鈉鹽	300 / 300 ppm	0
BTC 1010/檸檬酸，鈉鹽	300/300 ppm	0
BTC 1010/次氨基三乙酸，三鈉鹽	300 / 300 ppm	0
BTC 1010/次氨基三磷酸，三鈉鹽	300 / 300 ppm	0

*活性成分

BTC 1010 和 824 由 Stepan Co.提供；Vantocil IB 由 Avecia Biocides 提供；

EDTA 鹽 = EDTA 的四鈉鹽；DGH=正-十二烷基鹽酸胍

實施例 2

生物抗性實驗步驟按照實施例 1 所述的進行。表 2 表明，在加入和不加入 EDTA 鹽（乙二胺四乙酸，四鈉鹽）或其他金屬螯合劑的情況下，各種類型的陽離子化合物的防腐效力，即控制和抑制細菌在 AIRFLEX 410 VAE 共聚物乳液中的生長，該共聚物乳液 T_g 為 $\sim 4^\circ\text{C}$ ，用非離子表面活性劑使其穩定，並含有低於 1000 ppm 的乙酸乙烯酯單體。由資料清楚地表明，取決於有或沒有 EDTA 鹽，這種聚合物乳液環境中的防腐效力顯著不同。例如，對於 300 ppm 劑量的氯化二癸基二甲基銨，由於在用混合細菌培養液第一次接種後，馬上就未通過生物抗性實驗，所以其不具有防腐效力。類似劑量的聚（六亞甲基雙胍）鹽酸鹽、

CPC（在衆多的漱口藥中發現的活性抗菌劑）和苯甲烷銨 (benzalkonium) 衍生物正好無效。單獨的 EDTA 鹽和其他金屬螯合劑也不適用。然而，當這些相同的陽離子化合物與 EDTA 鹽組合使用時，意外地取得防腐效果，這些殺菌組合物極好地保護聚合物乳液免遭由細菌污染所引起的腐敗。由於與已有技術教導的相反，所以這些結果意想不到，其他金屬螯合劑（如檸檬酸和馬來酸）沒有表現出像本發明聚合物乳液中的陽離子化合物那樣的作用。

表 2

在 AIRFLEX 410 VAE 聚合物中混合細菌的生物抗性實驗結果

殺菌劑	殺菌劑劑量*	經過的接種
空白（無殺菌劑）	0	0
EDTA 鹽	1000 ppm	0
DGH	300 ppm	0
DGH / EDTA 鹽	150 / 500 ppm	0
CPC	300 ppm	0
CPC/EDTA 鹽	200 / 200 ppm	≥3
Vantocil®IB 聚（六亞甲基雙胍）鹽酸鹽	500 ppm	0
Vantocil IB /EDTA 鹽	100 / 100 ppm	≥3
Vantocil IB /馬來酸，鈉鹽	200 / 200 ppm	0
Vantocil IB /檸檬酸，鈉鹽	200 / 200 ppm	0
Vantocil IB/乙二胺二乙酸，二鈉鹽	200 / 200 ppm	1
Vantocil IB/次氨基三乙酸，三鈉鹽	200 / 200 ppm	0
Vantocil IB/次氨基三膦酸，三鈉鹽	200 / 200 ppm	0
BTC 1010 氯化二癸基二甲基銨	300 ppm	0
BTC 1010/EDTA 鹽	200 / 200 ppm	≥3
BTC 1010/乙二胺二乙酸，二鈉鹽	200 / 200 ppm	0
BTC 1010/馬來酸，鈉鹽	200 / 200 ppm	0
BTC 1010/ 檸檬酸，鈉鹽	200 / 200 ppm	0
BTC 1010/次氨基三乙酸，三鈉鹽	200 / 200 ppm	0
BTC 1010/次氨基三膦酸，三鈉鹽	200 / 200 ppm	0

*活性成分

EDTA 鹽 = EDTA 的四鈉鹽；DGH=正-十二烷基鹽酸胍

實施例 3

在加入和不加入 EDTA 鹽的情況下，根據以下步驟來測定幾種陽離子化合物的防腐效力，即控制和抑制黴菌和酵母在 VAE 共聚物乳液中的生長，該共聚物乳液用非離子表面活性劑使其穩定，並含有低於 1000 ppm 的乙酸乙烯酯。

酵母：

Rhodoturulula glutinis、*guilliermondi* 念珠菌 (*Candida guilliermondi*) 和熱帶假絲酵母。

黴菌：白地黴、麴黴屬類、孢子絲菌類、特德哈氏屬、芽枝黴屬類

混合酵母培養液的製備

通過在瓊脂表面接種，使每種酵母的培養物各自在馬鈴薯葡萄糖瓊脂平板上生長。然後馬鈴薯葡萄糖瓊脂平板在 25℃ 下培養 3~7 天。經過這段培養期之後，用 1/4 濃度的林格氏溶液從瓊脂表面洗下菌落，收集得到酵母細胞。將洗滌物合併到一個無菌的錐形燒瓶中。在實驗過程中，調整所用平板的數量和用來洗滌細胞的林格氏溶液的量，從而最後得到最終微生物的計數為 $10^6 \sim 10^7$ CFU/mL。

混合黴菌培養液的製備

通過在瓊脂表面接種，使每種黴菌的培養物各自在馬鈴薯葡萄糖瓊脂平板上生長。然後馬鈴薯葡萄糖瓊脂平板在 25℃ 下培養 3~7 天。經過這段培養期之後，用 0.005% 磺基琥珀酸二辛酯水溶液從瓊脂表面洗下菌落，收集得到

黴菌細胞。洗滌物通過無菌粗棉布過濾，將濾液合併到一個無菌的錐形燒瓶中。在實驗過程中，調整所用平板的數量和用來洗滌細胞的 0.005% 磺基琥珀酸二辛酯的量，從而得到最終微生物的計數為 $10^6 \sim 10^7$ CFU/mL。

真菌生物抗性實驗步驟

每種含試驗抗菌劑的聚合物乳液試驗樣品（50 g）用 0.5 mL 的混合酵母培菌液接種。混合完全後，然後將敞開著的樣品容器放入較大的第二個容器中，第二個容器含有 20 g 無菌蛭石和 80 g 無菌水。然後每種實驗樣品用 0.5 mL 的混合黴菌培菌液接種，小心地將黴菌培菌液分佈在乳液實驗樣品的整個表面上。樣品不再進一步混合。為了使實驗樣品表面受到的干擾最小，將蓋子蓋在較大的蛭石容器上，使較小的乳液實驗樣品容器敞開著口在蛭石容器中。然後該樣品在 25℃ 下培育 28 天。經過 28 天的培育期後，揭去蛭石容器的蓋子，不要擾動實驗樣品的表面，肉眼觀測表面上存在的所有真菌的生長。在將這些觀測情況記錄為無生長、少量生長、中度生長、大量生長或密集生長之後，將該樣品徹底混合，每種樣品劃線平板在馬鈴薯葡萄糖瓊脂（PDA）上，來觀測繼續存活的微生物的量。在觀測微生物生長情況之前，馬鈴薯葡萄糖瓊脂平板在 25℃ 下培養 3~5 天。

表 3 列出，在加入和不加入 EDTA 鹽的情況下，一些具體的陽離子化合物在 Airflex 410VAE 聚合乳液中抗擊酵母和黴菌的防腐效力的資料。單獨的陽離子化合物和單獨

的 EDTA 鹽均不能防止酵母和黴菌的生長。然而，當 EDTA 鹽與 Vantocil IB 或 BTC 1010 陽離子劑組合使用時，酵母和黴菌的生長意外地被抑制住，並且乳液樣品針對這些微生物而適當防腐。

表 3

殺菌劑	表面真菌的生長	在 PDA 上的生長
空白（無殺菌劑）	密集生長	密集
200 ppm EDTA 鹽	少量生長	密集
200 ppm Vantocil IB	少量生長	密集
200 ppm BTC 1010	中度生長	密集
100 ppm Vantocil IB / 100 ppm EDTA 鹽	少量生長	無生長
300 ppm BTC 1010 / 200 ppm EDTA 鹽	少量生長	無生長
200ppm BTC 1010 / 200ppm EDTA 鹽	少量生長	密集

EDTA 鹽 = EDTA 的四鈉鹽

伍、中文發明摘要：

本發明涉及一種保護聚合物乳液不受生物腐敗性微生物侵蝕和腐敗的方法，該方法採用聚合物乳液與經選擇的陽離子化合物和乙二胺酸化合物組合。所述的聚合物乳液含有表面活性劑和/或陰離子成分。本發明也涉及抗生物腐敗性微生物腐敗的聚合物乳液組合物，所述的聚合物乳液組合物包括表面活性劑和/或陰離子成分、乙二胺酸化合物和陽離子化合物。

陸、英文發明摘要：

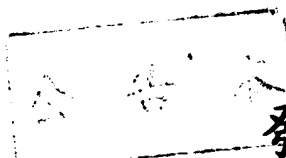
This invention is directed to a method of preserving polymer emulsions against biodeteriogenic microbe attack and spoilage by combining with the polymer emulsions selected cationic compounds and an ethylenediamine acid compound. The polymer emulsions contain surfactants and/or anionic constituents. It is also directed to polymer emulsion compositions, that are resistant to spoilage by biodeteriogenic microbes, containing surfactants and/or anionic constituents, an ethylenediamine acid compound, and cationic compounds.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



發明專利說明書

97-11-15
補充

(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：93113779

※申請日期：93.5.14

※IPC 分類：A01N 47/08, 33/12

C11D 3/26, C09D 5/14
C09J 11/06

壹、發明名稱：(中文/英文)

抗生物腐敗的聚合物乳液

POLYMER EMULSIONS RESISTANT TO BIODETERIORATION

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

瓦克化學股份有限公司 / WACKER CHEMICAL CORPORATION

代表人：(中文/英文) 英格瑪·科法 / INGOMAR KOVAR

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州艾德里安·莎頓路 3301 號

3301 Sutton Road, Adrian, MI 49221-9397, USA

國籍：(中文/英文) 美國/U. S. A.

參、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 約翰·約瑟·拉巴斯可 / RABASCO, JOHN JOSEPH

2. 丹尼斯·沙格爾 / SAGL, DENNIS

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國賓州艾倫鎮·亞歷山大道 268 號

268 Alexander Drive, Allentown, PA 18104 USA

2. 美國賓州福吉兒史維雷·索米特圓環 8734 號

8734 Summit Circle, Fogelsville, PA 18051 USA

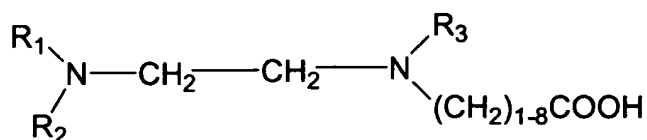
國籍：(中文/英文) 1.-2. 美國/U. S. A.

拾、申請專利範圍

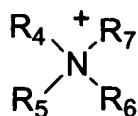
公告本

修正
99年7月29日
補充
(2010年7月修正)

1. 一種抗生物腐敗性微生物污染的水性聚合物乳液組合物，其包括與陽離子化合物和乙二胺酸化合物組合的水性聚合物乳液，所述的乙二胺酸化合物結構式如下：



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 分別為 H、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 $-(CH_2)_{1-8}COOH$ ；或具有上述結構式的乙二胺酸化合物的一鹽、二鹽、三鹽或四鹽，該鹽溶於水且為鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、銨或具有如下結構式的銨衍生鹽：



其中 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 分別為 H 或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基；其中所述的陽離子化合物選自取代的吡啶鹽、四烷基取代的銨鹽、聚雙胍、雙胍、聚陽離子化合物、苯甲烷銨衍生物及其混合物所組成的族群；其中所述的取代的吡啶鹽是烷基、環烷基或 2~18 個碳原子的芳基取代的，四烷基取代的銨化合物上的每個烷基分別含 1~18 個碳原子；所述的聚合物乳液含有一種或多種表面活性劑和/或陰離子成分，其中所述的乙二胺酸化合物和陽離子化合物各自以 10 ppm~1 wt% 的含量存在，以該聚合物乳液的濕重計。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的聚合物乳液組合物，其中所述的乙二胺酸化合物是乙二胺四乙酸鹽。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述的聚合物乳液組合物，該聚合物乳液組合物包含陰離子表面活性劑、非離子表面活性劑或陰離子表面活性劑和非離子表面活性劑。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述的聚合物乳液組合物，其中所述的陽離子化合物選自聚（六亞甲基雙胍）鹽酸鹽、氯化二癸基二甲基銨、氯化十六烷吡啶、洗必太、氯化苄乙氧銨、 $C_{12} \sim C_{18}$ 烷基二甲基殺藻銨混合物及它們的混合物所組成的族群；所述的乙二胺酸化合物是乙二胺四乙酸鹽。

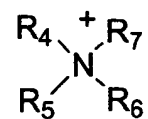
5. 如申請專利範圍第 1 項所述的聚合物乳液組合物，其中所述的聚合物乳液選自聚（乙酸乙烯酯-乙烯）共聚物、聚（乙酸乙烯酯）、聚（乙酸乙烯酯-丙烯酸丁酯）、聚（乙酸乙烯酯-丙烯酸（2-乙基）己酯）、聚丙烯酸類、聚甲基丙烯酸類、聚（苯乙烯-丙烯酸類）和聚（氯乙烯-乙烯）共聚物所組成的族群。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述的聚合物乳液組合物，其中所述的聚合物乳液是聚（乙酸乙烯酯-乙烯）共聚物或聚（乙酸乙烯酯）。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述的聚合物乳液組合物，其中所述的乙二胺酸化合物和陽離子化合物各自以 50 ppm ~ 5000 ppm 的含量存在，以聚合物乳液的濕重計。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述的聚合物乳液組合物，其中所述的乙二胺酸化合物和陽離子化合物各自以 50 ppm ~ 500 ppm 的含量存在，以聚合物乳液的濕重計。

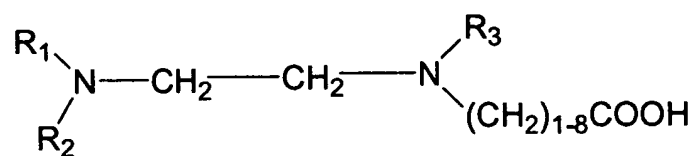
9. 一種抗生物腐敗性微生物污染的水性聚合物乳液組合物，其包括與陽離子化合物和乙二胺四乙酸鹽組合的水性聚合物乳液，所述的陽離子化合物選自聚（六亞甲基雙胍）鹽酸鹽、氯化二癸基二甲基銨、氯化十六烷吡啶、洗必太、 $C_{12} \sim C_{18}$ 烷基二甲基殺藻銨混合物及它們的混合物所組成的族群，其中該乙二胺四乙酸鹽為鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、銨或具有如下結構式的銨衍生鹽：



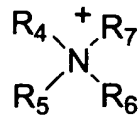
其中 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 分別為 H 或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基，所述的乙二胺四乙酸鹽和陽離子化合物各自以 10 ppm ~ 1 wt% 的含量存在，以該聚合物乳液的濕重計。

10. 一種防止生物腐敗性微生物污染聚合物乳液的方法，該方法包括：

使水性聚合物乳液與有效量的乙二胺酸化合物和陽離子化合物組合；其中所述的乙二胺酸化合物結構式如下：



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 分別為 H、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 $-(CH_2)_{1-8}COOH$ ；或具有上述結構式的乙二胺酸化合物的一鹽、二鹽、三鹽或四鹽，該鹽溶於水且為鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、銨或具有如下結構式的銨衍生鹽：



其中 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 分別為 H 或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基；所述陽離子化合物選自取代的吡啶鹽、四烷基取代的銨鹽、多胍、聚雙胍、聚陽離子化合物、苯甲烷銨衍生物及其混合物所組成的族群；其中所述的取代的吡啶鹽是烷基、環烷基或 2~18 個碳原子的芳基取代的，四烷基取代的銨化合物上的每個烷基分別含 1~18 個碳原子；所述的聚合物乳液含有一種或多種表面活性劑和/或陰離子成分，其中所述的乙二胺酸化合物和陽離子化合物各自以 10 ppm~1 wt% 的含量存在，以該聚合物乳液的濕重計。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述的方法，其中所述的聚合物乳液組合物包含陰離子表面活性劑、非離子表面活性劑或陰離子表面活性劑和非離子表面活性劑。

12. 如申請專利範圍第 10 項所述的方法，其中所述的陽離子化合物選自聚（六亞甲基雙胍）鹽酸鹽、氯化二癸基二甲基銨、氯化十六烷吡啶、洗必太、氯化苄乙氧銨、 $C_{12} \sim C_{18}$ 烷基二甲基殺藻銨混合物及它們的混合物所組成的族群；所述的乙二胺酸化合物是乙二胺四乙酸鹽。

13. 如申請專利範圍第 10 項所述的方法，其中所述的聚合物乳液選自聚（乙酸乙烯酯-乙烯）共聚物、聚（乙酸乙烯酯）、聚（乙酸乙烯酯-丙烯酸丁酯）、聚（乙酸乙烯酯-丙烯酸（2-乙基）己酯）、聚丙烯酸類、聚甲基丙烯酸類、聚（苯乙烯-丙烯酸類）和聚（氯乙烯-乙烯）共聚物所組

成的族群。

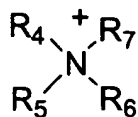
14. 如申請專利範圍第 10 項所述的方法，其中所述的聚合物乳液是聚（乙酸乙烯酯-乙烯）共聚物或聚（乙酸乙烯酯）。

15. 如申請專利範圍第 10 項所述的方法，其中所述的乙二胺酸化合物和陽離子化合物的用量各自為 50 ppm～5000 ppm，以聚合物乳液的濕重計。

16. 如申請專利範圍第 10 項所述的方法，其中所述的乙二胺酸化合物和陽離子化合物的用量各自為 50 ppm～500 ppm，以聚合物乳液的濕重計。

17. 一種防止生物腐敗性微生物污染聚合物乳液的方法，該方法包括：

使聚合物乳液與有效量的陽離子化合物和乙二胺四乙酸鹽組合；所述的陽離子化合物選自選自聚（六亞甲基雙胍）鹽酸鹽、氯化二癸基二甲基銨、氯化十六烷吡啶、洗必太、 $C_{12} \sim C_{18}$ 烷基二甲基殺藻銨混合物及它們的混合物所組成的族群，其中該乙二胺四乙酸鹽為鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、銨或具有如下結構式的銨衍生鹽：



其中 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 分別為 H 或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基，所述的乙二胺四乙酸鹽和陽離子化合物各自以 10 ppm～1 wt% 的含量存在，以該聚合物乳液的濕重計。