

申請日期： 93.3.25.	IPC分類
申請案號： 93108046	B01F 17/00

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 200424006

一、 發明名稱	中 文	分散劑
	英 文	Dispersants
二、 發明人 (共2人)	姓 名 (中文)	1. 吳勒夫·帝特瑞希博士 2. 安琪·藍恩席密德博士
	姓 名 (英文)	1. Dr. Ulf Dietrich 2. Dr. Anke Reinschmidt
	國 籍 (中英文)	1. 德國 DE 2. 德國 DE
	住居所 (中 文)	1. 德國魯德維格斯哈芬市寇培密庫斯路四十七號 2. 美國密西根州安阿倍市艾頓吳德大道一三三號公寓三〇六
	住居所 (英 文)	1. Kopernikusstr. 47, D-67063 Ludwigshafen, Germany 2. 133 Edenwood Dr., Apt. 306, Ann Arbor, MI 48103, U. S. A.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	1. 德商·瓦克聚合物體系公司
	名稱或 姓 名 (英文)	1. Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG
	國 籍 (中英文)	1. 德國 DE
	住居所 (營業所) (中 文)	1. 德國布格豪森市約漢斯-海氏路二十四號 (本地址與前向貴局申請者不同)
	住居所 (營業所) (英 文)	1. Johannes-Hess-Strasse 24, 84489 Burghausen, Germany
	代表人 (中文)	1. 周齊謀·徐勒茲博士 沃夫剛·葛萊倫諾博士
	代表人 (英文)	1. Dr. Joachim Schulze Dr. Wolfgang Grellner



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
德國 DE	2003/03/27	103 13 937.0	有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

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：

無

寄存日期：

寄存號碼：

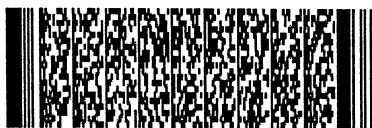
☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

無

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)

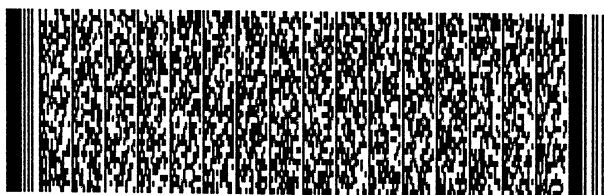
一、【發明所屬之技術領域】

以無機結合劑(例如：水泥、石灰石及石膏)為主要成分之灰泥中係添加分散劑以改良其和易性(可加工性)，例如：其流度。為使該等灰泥混合物具有可加工之稠度，通常所需之混合水遠較灰泥固結之固化或水合步驟為多。該過多之水含量(固化過程中將發生蒸發作用)可導致建築複合物機械強度之惡化。為改良具有某一水-結合劑比例之灰泥混合物之稠度(換言之，流度)，則添加稱作塑化劑之分散劑。

二、【先前技術】

專利WO-A 97/13732中曾公開若干以磺酸木質素為主要成分之物質作為可流動水固型灰泥諸系統之塑化劑。德國專利DE-A 19538821中曾述及若干以具有至少兩個氨基之氨基-S-三吡及甲醛為主要成分、含有磺酸酯之縮合產物。在專利WO-A 00/75208中，曾述及若干磺酸化芳烴類與甲醛之縮合物。但，由於會釋放甲醛，至少在室內應用場合，該等塑化劑將遭遇到生態上之困難。

舉例言之，德國專利DE-A 19539460中亦曾公開若干以2-甲基-2-丙烯醯胺基丙烷磺酸或其他強多(聚合)電解質為主要成分之膠結系統塑化劑。通常該等分散劑僅可結合乳化劑-安定化之聚合物分散液使用。結合聚乙烯醇安定化分散液者主要用於建築界，該等系統之缺點是：造成聚合物分散液或由其製得之可再分散粉末之大規模不安定(導致凝聚作用)。若含有聚乙烯醇-安定化分散液之混合



五、發明說明 (2)

物不立即凝聚，此種現象即顯示一項事實：在使用時之混合過程中水泥混合物業已顯著變硬，提前凝固或水凝填料之預期展布度無法達成。此外，水泥基質通常會有顯著收縮，因而會產生裂縫。

前述塑化劑之另一缺點是：塑化作用不能持續足夠長之時間。此乃造成加工時間之縮短，若建築材料混合物之混合作用及其加工之間之時段較長將形成問題。

所謂高功能塑化劑具有持續較久之塑化作用。歐洲專利EP-A 792850中曾公開若干水泥組成物，其中所含塑化劑係：(甲基)丙烯酸與短鏈聚伸烷基二醇之酯類、(甲基)丙烯酸與長鏈聚伸烷基二醇之酯類及乙烯基不飽和羧酸之共聚物。歐洲專利EP-A 590983中曾述及若干水泥塑化劑，其主要成分為：(甲基)丙烯酸、乙烯型不飽和磺酸酯、聚乙二醇(甲基)烯丙基醚、(甲基)丙烯酸與聚乙二醇單醚之酯類及(也許)(甲基)丙烯酸酯類之共聚物。德國專利DE-A 10063291中曾述及若干以聚羧酸酯為主要成分之水泥塑化劑，其中在該共聚物中仍含有具有聚氧基伸烷基之共單體單元及具有OH-、CO-或磺酸酯基之共單體單元。歐洲專利EP-A 816298中曾述及若干塑化劑，該等塑化劑係由具有聚氧基伸乙基官能基之單體、含有聚氧基伸乙基-聚氧基伸丙基之單體及具有乙烯型不飽和磺酸酯官能基之共單體實施共聚化作用而製得。

該等塑化劑之特徵是塑化作用持續較久，但容易產生水分離作用(泌水性)。此種情形連帶損及加工品質(待抹



五、發明說明 (3)

平底材上之分布)且自動強化差。

再者，酪蛋白可用作可流動水凝灰泥系統之塑化劑。酪蛋白對可流動水凝灰泥系統具有獨特流利、加工及自動強化性能而且更具有黏合劑特性。酪蛋白係一種乳蛋白，由酸沉澱作用製得。其特徵是：因特殊季節而異之主要品質變化及材料品質。此種情形使其在可流動水凝灰泥系統中之用途更加困難。再者，加工後，含有酪蛋白之可流動水凝灰泥系統容易形成發黴現象，此乃居住地區所厭惡者。

所以問題是提供若干分散劑，該等分散劑在水泥系統中顯示一長久持續性塑化作用、可與乳化劑以及與保護膠體安定化系統相容、且具有酪蛋白之優良流變特性。

三、【發明內容】

本發明之內容係若干以具有聚氧基烯基官能基之共聚物為主要成分之分散劑、其製造方法及用途。

四、【實施方式】

本發明之目的係若干以共聚物為主要成分之分散劑，該等共聚物係由下列諸成分聚合而成：

- a) 5至70%重量比一種或數種選自一個族群之單體，該族群包括乙烯型不飽和單羧酸、乙烯型不飽和羧醯胺、乙烯型不飽和二羧酸及其酐(每個分子具有4至8個碳原子)，及具有2至8個碳原子二元醇之(甲基)丙烯酸單酯，
- b) 1至40%重量比一種或數種選自一個族群之單體，該族群包括具有磺酸酯或硫酸酯官能基之乙烯型不飽和化合物



五、發明說明 (4)

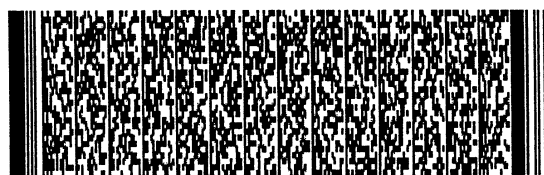
c) 10至80%重量比一種或數種選自一個族群之單體，該族群包括具有1至300個環氧乙烷單元、終端OH-基或醚基-OR' (其中R'可以是一個具有1至40個碳原子之烷基、芳烴基、烷芳基或芳烷基殘基)聚乙二醇之乙烯型不飽和化合物，

d) 5至80%重量比一種或數種選自一個族群之單體，該族群包括具有1至300個環氧烷單元(其伸烷基具有3至4個碳原子)、終端OH-基或醚基-OR' (其中R'可以是一個具有1至40個碳原子之烷基、芳烴基、烷芳基或芳烷基殘基)聚乙二醇之乙烯型不飽和化合物。

總是以聚合物之總重量為基準，所述%重量比之和為100%重量比。

適當之單體a)是：丙烯酸、甲基丙烯酸、亞甲基丁二酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、及該等羧酸之鹽類，順丁烯二酐、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸-羥基丙酯及(甲基)丙烯酸羥基丁酯。其中合適者係丙烯酸及甲基丙烯酸以及其鹽類。實施共聚合作用時單體單元a)之量以5至40%重量比為佳，尤以10至25%重量比更佳。

適當之單體b)是：乙烯基磺酸及其鹼金屬及鹼土金屬之鹽類，甲基烯丙基磺酸及其鹼金屬及鹼土金屬之鹽類，對-甲基烯丙基氧基苯基磺酸及其鹼金屬及鹼土金屬之鹽類，及具有化學通式 $\text{CH}_2-\text{CR}^1-\text{CO}-\text{X}-\text{CR}^2\text{R}^3-\text{R}^4-\text{SO}_3\text{H}$ 之磺酸及



五、發明說明 (5)

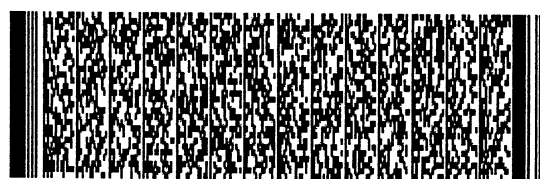
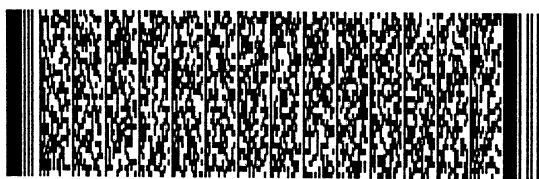
其鹼金屬及鹼土金屬之鹽類，其中 $X=O$ 或 NH ，及 R^1 、 R^2 及 R^3 係相同或不同且代表 H 及 C_1 至 C_3 烷基，及 R^4 係 C_1 至 C_4 伸烷基。特別合適者是：2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸(鹽)及甲基烯丙基磺酸(鹽)。實施共聚合作用時單體單元b)之使用量以1至20%重量比為佳，尤以5至15%重量比更佳。

合適之單體c)是：聚乙二醇之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯及其具有1至6個碳原子之烷基醚類，每個分子具有1至150個環氧乙烷單元。特別合適者是：每個分子具有20至150個環氧乙烷單元及每個分子具有一個終端羥基或甲氧基之聚乙二醇丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。實施共聚合作用時單體單元c)之使用量為30至70%重量比。

合適之單體d)是：聚乙二醇及聚丁二醇之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯及其具有1至6個碳原子之烷基醚類，每個分子具有3至100個環氧乙烷單元。特別合適者是：每個分子具有3至50個環氧丙烷單元及一個終端羥基或甲氧基之聚丙二醇之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。實施共聚合作用時聚丙二醇或聚丁二醇之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之使用量以5至35%重量比為佳。

在另一合適具體實施例中，該等單體單元d)係衍生自聚丙二醇及聚丁二醇之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，尤以衍生自聚丙二醇者更佳，其中含有3至35個環氧丙烷或環氧丁烷，並用5至80個環氧乙烷施以端基封閉。實施共聚合作用時該等單體單元之使用量為30至70%重量比。

也許亦可含有疏水性共單體單元e)，該等疏水性單體

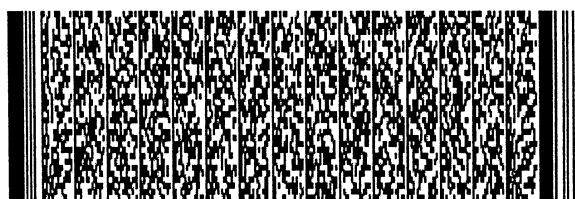


五、發明說明 (6)

單元e)係衍生自具有1至15個碳原子醇類之(甲基)丙烯酸酯類或乙烯基芳烴類。其實例是：丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正-丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸去甲萆烷基酯、苯乙烯及乙烯基甲苯。若含有共單體單元e)，其含量為0.5至10%重量比。

實施該等共聚物之製造係藉自由基-引發聚合作用，尤以在水性介質內及40℃至95℃溫度下、或藉整體、溶液或凝膠聚合作用及40℃至150℃溫度下更佳。適當之引發劑是：水溶性引發劑，例如：過氧二硫酸之鈉鹽、鉀鹽及銨鹽，過氧化氫、過氧化第三級-丁基、過氧化氫第三級-丁基、過氧二磷酸鉀、過氧三甲基乙酸第三級-丁基酯、過氧化氫異丙苯、一過氧化氫異丙苯、偶氮雙異丁腈、二氯化氫2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脛)及二氯化氫2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑-2-基)丙烷]。通常該等引發劑之使用量為0.01至0.5%重量比(以單體之總重量為基準)。亦可使用該等引發劑與還原劑之組合體。適當之還原劑是：鹼金屬及銨之亞硫酸鹽及亞硫酸氫鹽(例如：亞硫酸鈉)、次硫酸之衍生物，例如：甲醛次硫酸之鋅鹽或鹼金屬鹽，例如：羥基甲烷亞磺酸鈉，及抗壞血酸。還原劑之量以0.01至2.5%重量比為佳(以單體之總重量為基準)。

為控制分子量，聚合作用過程中可使用調節物質。若使用調節劑，其使用量通常為0.01至5.0%重量比(以待聚合之單體總重量為基準)，且係分開計量加入或預先與反



五、發明說明 (7)

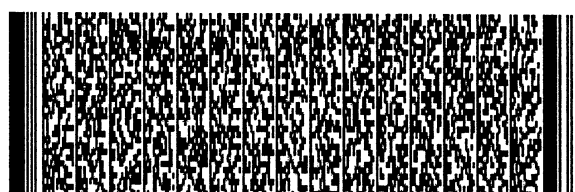
應成分混合。該等物質之實例是：正-十二硫醇、第三級-十二硫醇、氫硫基丙酸、氫硫基丙酸之甲基酯、異丙醇及乙醛。

該等單體可全部預先送入、全部計量加入或部分預先送入，其餘部分於聚合作用引發後計量加入。添加作用可分開實施(物質上及時間上)或待加之部分或全部成分可經預先乳化再加入。

如此製得之共聚物水溶液或水分散液可用作分散劑。該等溶液或分散液亦可藉乾燥桶式或噴灑式加以烘乾，該等共聚物以粉末狀使用。無論其呈何種形態，該等共聚物適用作分散劑，尤以用作水分散液噴乾時之霧化助劑更佳。

另一合適用途是作為水泥塑化劑。在用作未經聚合物處理之乾燥或溶解分散劑時，其使用量為0.1至0.7%重量比(以膠結乾混合物之總質量為基準)。

在一特別合適具體實施例中，該等分散劑係用作由一種或數種單體之同元聚合物或共聚物水分散液噴乾之霧化助劑，該等單體係選自一個族群，該族群包括：具有1至18個碳原子非分枝型或分枝型烷基羧酸類之乙烯基酯類、具有1至15個碳原子分枝型或非分枝型醇類之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯類、二烯類、烯類、乙烯基芳烴類及鹵化乙烯類，如此所製水中可再分散之再分散粉末係用作建築複合物之修改。含有分散劑之再分散粉末之最合適用途係作為具有塑化(分散劑)作用之添加劑，尤以用於礦質黏合劑



五、發明說明 (8)

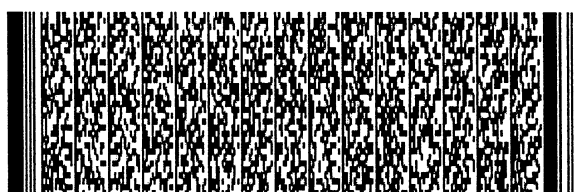
系統或含顏料之調製劑則更佳。

合適同元聚合物及共聚物之實例是：乙酸乙烯基酯同元聚合物、乙酸乙烯基酯與乙烯之共聚物、乙酸乙烯基酯與乙烯及一種或數種其他乙烯基酯類之共聚物、乙酸乙烯基酯與乙烯及丙烯酸酯類之共聚物、乙酸乙烯基酯與乙烯及氯乙烯之共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物及苯乙烯-1,3-丁二烯共聚物。

為製造水中可再分散之聚合物粉末，在添加本發明分散劑作為霧化助劑之後，利用流體化床烘乾、凍乾或噴乾作用將聚合物之水性分散液烘乾。在該情況下，噴乾作用係在正常噴乾工廠內實施，其中霧化作用可經由單-、二-或多流體噴嘴或利用一旋轉盤實施。視工廠、樹脂玻璃轉移溫度 T_g 及預期烘乾程度而定，出口溫度通常選為 45°C 至 120°C ，尤以 60°C 至 90°C 更佳。

通常，分散劑之總使用量為3至30%重量比(以分散液聚合物成分為基準)。換言之，在烘乾前分散劑之總使用量應至少為3至30%重量比(以聚合物含量為基準)，尤以5至20%重量比更佳(以聚合物含量為基準)。

如此所製水中可再分散聚合物粉末組成物可應用於適於此等組成物之場合。舉例言之，建築化學產品中，也許連同水凝型黏合劑，例如：水泥(卜特蘭、鋁酸鹽、火山灰、熔渣、鎂氧及磷酸鹽水泥)、石膏、生石灰、及水玻璃，用以製造建築黏著劑，尤其磚瓦黏著劑及戶外絕緣黏合劑，灰泥、填料、地板填料、勻塗複合物、薄漿、灌縫



五、發明說明 (9)

砂漿及油漆，尤以作自動找平地板填料及可流動抹平劑更佳。

自動找平、水凝型混合物之制式配方含有：

100至500份重量比水泥，例如：卜特蘭水泥及/或鋁氧水泥，

300至800份重量比填料，例如：砂及/或石灰石粉及/或矽石粉及/或飛灰，

0至200份重量比無水石膏、半水石膏及/或石膏，

0至50份重量比氫氧化鈣，

0至5份重量比除泡劑，

0.5至10份重量比分散劑，

1至100份重量比可再分散粉末，

0.5至5份重量比緩凝劑，例如：酒石酸、檸檬酸或醣類，

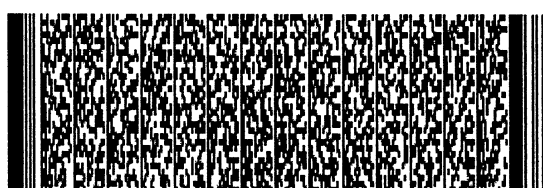
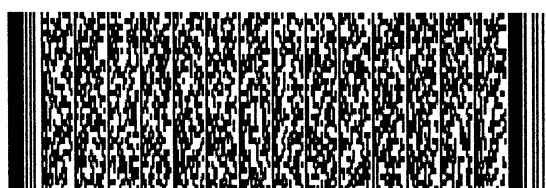
0.5至5份重量比促凝劑，例如：鹼金屬之磺酸鹽類，及

0.2至3份重量比稠化劑，例如：纖維素醚類，

加起來之總量為1000份重量比，且視預期稠度而定，連同適量之水將該乾混合物加以攪拌。

用本發明程序所製分散劑，在用作自動找平填料(SVM)時所顯示之加工稠度(流變性)及自動強化性可媲美含有酪蛋白之混合物。再者，該等產品對細菌侵襲之敏感度甚低且可以保持品質恆常不變之方式生產製造。本發明所製分散劑可與乳化劑或經聚乙炔醇安定化之分散液完全相容且可藉噴乾法非常容易地轉變成可再分散之分散粉末。

自動找平、水凝型複合物之流變性可用下列諸參數加



五、發明說明 (10)

以特徵化：

儲存模數 G' [帕斯卡]：

在施以剪力之過程中量測物質中所儲存之變形能量。移除負荷之後該能量可完全利用。

G' 代表量測試樣之彈性性狀。

損失模數 G'' [帕斯卡]：

在施以剪力之過程中量測物質中消耗因而遺留在物質中之變形能量。此能量係改變試樣結構所消耗者及/或釋放至環境中者。 G'' 代表量測試樣之黏性性狀。

損失因數 $\tan \delta = G'' / G'$ ：

損失變形能量與儲存變形能量之商。損失因數乃變形性狀黏性部分與彈性部分間之比值。

以往習知高功能塑化劑在線性黏彈(LVE)區所顯示水泥漿混合物內流變性可在第一圖中看出。在以低剪力負荷開始量測時，儲存模數及損失模數位於同樣高度(第一圖/I)。含酪蛋白之試樣，儲存模數高於損失模數。與經酪蛋白修飾之混合物(第二圖/II)相較，對線性黏彈區以外之負荷而言(X段/II)，含有合成塑化劑之混合物內儲存模數大幅快速下降(第一圖/II)。在此情況下，線性黏彈區以外之變形亦導致儲存模數及損失模數之減低，但儲存模數仍可完整地量測(第二圖/II)。此種情形亦正顯示在負荷階段之過程中損失因數升高。因此通常會造成損失角之正切值 <80 。

若將暫時增加之變形帶回起始高度，之後利用傳統(



五、發明說明 (11)

高功能)塑化劑，可觀察到水泥系統之極快速鬆弛(第一圖/Ⅲ)，但利用含酪蛋白之水泥漿則鬆弛作用進行得較慢(第二圖/Ⅲ)。在加工中，數分鐘內(通常在低於15分鐘內)，儲存模數再度超過損失模數，並再度抵達起始高度。此乃對含有酪蛋白、自動展布混合物之極佳自動強化作用之可能解釋。

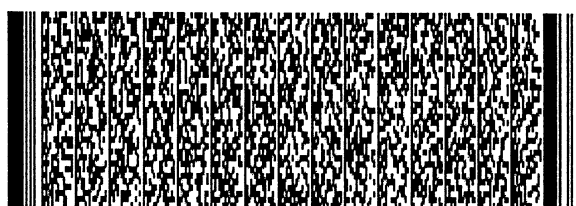
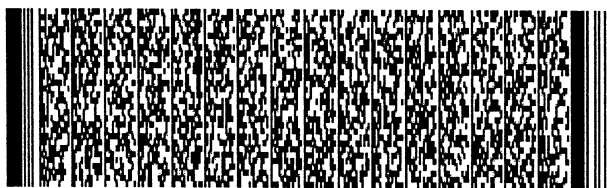
新合成製備之產品之特徵是：其流變性可媲美於可流動水凝型砂漿系統內之酪蛋白：此在I區內亦發現增加之儲存模數可媲美於損失模數(第三圖/I)。在II區內(第三圖/II)，如同含有酪蛋白之SVM之案例中，發現儲存模數緩慢降至可量測之值，且在鬆弛過程中，亦看到儲存模數量測曲線與損失模數量測曲線之交叉。所以儲存模數再度高於損失模數。

茲藉下列諸實施例將本發明作進一步說明：

諸實施例：

實施例1：

事先將11.74公升去礦水、234公克丙烯酸、1.50公斤甲基丙烯酸酯-聚乙二醇甲基醚(45個EO單元)(Bisomer® S20W，60%水溶液)，336.3公克2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸鉀(50%水溶液)及234.0公克甲基丙烯酸酯-聚丙二醇醚(9個PO單元)(Blemmer® PP500)送入一16公升反應器內。將初使進料熱至80℃，之後添加210公克引發劑二氯化氮2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)(WAKO® V50，3%水溶液)。5分鐘之後，以400公克/小時之速率開始進給該引發劑，歷



五、發明說明 (12)

時2.5小時。

此後，再添加75公克引發劑溶液，溫度繼續保持在80℃歷時30分鐘，之後將該混合物冷卻至25℃。所得者係酸度值為3.1之8.9%鹼溶性分散液。

實施例2：

事先將11.85公升去礦水、234.4公克丙烯酸、140公斤甲基丙烯酸酯-聚乙二醇甲基醚(45個EO單元)(Bisomer® S20W，60%水溶液)，468.7公克2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸鉀(50%水溶液)及468.3公克甲基丙烯酸酯-聚丙二醇醚(9個PO單元)(Blemmer® PP500)送入一16公升反應器內。將初使進料熱至80℃，之後添加210公克引發劑二氯化氮2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脛)(WAKO® V50，3%水溶液)。5分鐘之後，以400公克/小時之速率開始進給該引發劑，歷時2.5小時。

此後，再添加75公克引發劑溶液，溫度繼續保持在80℃歷時30分鐘，之後將該混合物冷卻至25℃。所得者係酸度值為3.2之8.4%鹼溶性分散液。

實施例3：

事先將11.83公升去礦水、234.2公克丙烯酸、1.42公斤甲基丙烯酸酯-聚乙二醇甲基醚(45個EO單元)(Bisomer® S20W，60%水溶液)，468.4公克2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸鉀(50%水溶液)及468.9公克甲基丙烯酸酯-聚丙二醇醚(9個PO單元)(Blemmer® PP500)送入一16公升反應器內。將初使進料熱至80℃，之後添加210公克過硫酸鉀水溶



五、發明說明 (13)

液(3%水溶液)。5分鐘之後，以400公克/小時之速率開始進給該引發劑，歷時2.5小時。

此後，再添加75公克引發劑溶液，溫度繼續保持在80℃歷時30分鐘，之後將該混合物冷卻至25℃。所得者係酸度值為3.1之8.7%鹼溶性分散液。

實施例4：

事先將11.79公升去礦水、234.5公克丙烯酸、1.51公斤甲基丙烯酸酯-聚乙二醇甲基醚(45個EO單元)(Bisomer® S20W，60%水溶液)，335.2公克2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸鉀(50%水溶液)及235.0公克甲基丙烯酸酯-聚丙二醇醚(9個PO單元)(Blemmer® PP500)送入一16公升反應器內。將初使進料熱至80℃，之後添加210公克二氯化氫2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)(WAKO® V50，3%水溶液)。5分鐘之後，以400公克/小時之速率開始進給該引發劑，歷時2.5小時。

此後，再添加75公克引發劑溶液，溫度繼續保持在80℃歷時30分鐘，之後將該混合物冷卻至25℃。所得者係酸度值為3.3之9.2%鹼溶性分散液。

實施例5及6：

用過硫酸鈉作引發劑將實施例3及4重複一遍。所得者係酸度值為3.2及固體含量分別為9.1%及9.0%之鹼溶性分散液。

實施例7：

事先將4.1公升去礦水、1.6公升3%氫氧化鉀溶液、



五、發明說明 (14)

181.6 公克丙烯酸、及1.2 公斤甲基丙烯酸酯-聚丙二醇甲基醚(45 個EO 單元)(Bisomer[®] S20W, 60% 水溶液), 送入一16 公升反應器內。此後, 將由127.8 公克2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸酯及24.2 公克甲基烯丙基磺酸酯(Geropon MLSA[®]) 在193.7 公克去礦水中所形成之溶液及181.6 公克甲基丙烯酸酯-聚丙二醇醚(9 個PO 單元)(Blemmer[®] PP500) 加入, 並將該混合物加熱至73 °C。添加433.4 公克引發劑二氯化氫2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷](WAKO VA-044; 10% 水溶液), 歷時3 小時。添加工作完成之後, 溫度保持在73 °C, 之後將該混合物冷卻至25 °C。所得者係酸度值為3.3 之14.5% 鹼溶性分散液。

實施例8:

事先將3.9 公升去礦水、1.6 公升3% 氫氧化鉀溶液、181.6 公克丙烯酸、及1.4 公斤甲基丙烯酸酯-聚丙二醇甲基醚(45 個EO 單元)(Plex-6934[®], 50% 水溶液), 送入一16 公升反應器內。此後, 將由127.8 公克2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸酯及24.2 公克甲基烯丙基磺酸酯(Geropon MLSA[®]) 在193.7 公克去礦水中所形成之溶液及181.6 公克甲基丙烯酸酯-聚丙二醇醚(9 個PO 單元)(Blemmer[®] PP500) 加入, 並將該混合物加熱至73 °C。添加433.4 公克引發劑二氯化氫2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷](WAKO VA-044; 10% 水溶液), 歷時3 小時。添加工作完成之後, 溫度保持在73 °C, 之後將該混合物冷卻至25 °C。所得者係酸度值為3.3 之14.8% 鹼溶性分散液。



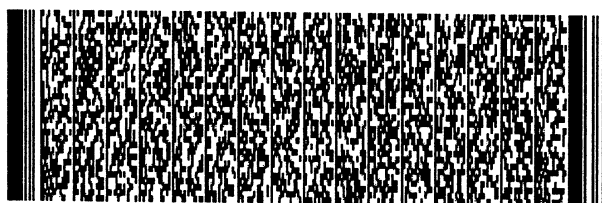
五、發明說明 (15)

用一經聚乙基醇安定化之乙酸乙基酯-乙基分散液(固定含量58%，玻璃轉移溫度 $T_g=17^{\circ}\text{C}$)及5%重量比部分水解聚乙基醇(水解度約為90%莫耳比)，利用16%重量比防結塊劑，於一平行流動烘乾塔內，使用一壓力噴嘴，將實施例1至6所製分散液施以噴乾加工。所得者係體積密度為400至550公克/公升、自由流動、可再分散、不結塊之分散粉末(粉末1至6)。

將藉噴乾作用所製再分散粉末加以測試並與表1內所列自動找平混合物配製品中之商購產品加以比較。各個成分係經乾混，之後每100公克乾混合物用24公克水加以混合。

表1：

數量(公克)	原 料	製造商/供應商
110.0	高鋁氧水泥 Ternal RG	Lafarge 鋁酸鹽公司
240.0	卜特蘭水泥 CEM I 42.5 R	勒奇-水泥公司
50	無水石膏	Hilliges 石膏公司
1.50	消石灰	瓦哈拉白堊工廠
269.0	碳酸鈣 Omyacarb 20 BG	歐姆亞公司
25.0	研發粉末 1 至 6	
300.0	石英砂	石英公司
1.3	酒石酸	默克歐洲實驗室公司
1.0	碳酸鋰	默克歐洲實驗室公司
1.0	防泡劑，Agitan P 800	敏青化學公司
1.2	纖維素，Tylose H 20 P2	克勒蘭公司
1000		



五、發明說明 (16)

功能測試：

坍塌度(流平度)之測定：

流變性係依照德國工業標準DIN EN 12706於1、15及30分鐘之後測定。

撓曲抗拉強度(BZ)之測定：

撓曲抗拉強度係在1天(1d)及7天(7d)之後測定，且係依照prEN 13851於40×40×160立方公厘之磚和砂漿稜柱體上實施。

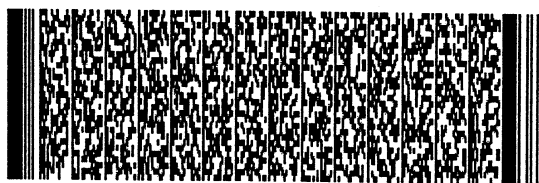
抗壓強度(DF)之測定：

抗壓強度係在1天(1d)及7天(7d)之後測定且係依照prEN 13851於40×40×160立方公厘之磚和砂漿稜柱體上實施。

一種砂漿、混有以聚乙烯醇安定化之乙酸乙烯基酯-乙烯共聚物($T_g=17^\circ\text{C}$ ，RE5011L，瓦克化學公司出品)為主要成分之再分散粉末及4.6%酪蛋白90篩目(溫根羅斯公司)係作為分散劑，用以作為比較混合物V1。

一種以聚乙烯醇安定化之乙酸乙烯基酯-乙烯共聚物($T_g=21^\circ\text{C}$)為主要成分之再分散粉末，混有以甲基丙烯酸/甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(約17個莫耳環氧乙烷)為主要成分之聚羧酸酯醚塑化劑，係用作比較混合物V2。此係伊樂特可斯公司製造之商品，粉末Elotex FL51。

一種以苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(玻璃轉移溫度 $T_g=16^\circ\text{C}$)之再分散粉末及一種由水溶性甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸羥基乙酯共聚物(約30/10/60)製成之分散



五、發明說明 (17)

劑霧化保護膠體系用作比較混合物V3。此乃由巴德苯胺純鹼公司製造之商品，粉末Acronal DS3504。

表2：

研發粉末	坍落度 1分鐘 [公分]	坍落度 15分鐘 [公分]	坍落度 30分鐘 [公分]	撓曲抗拉強度 1天/7天 [牛頓/平方公厘]	抗壓強度 1天/7天 [牛頓/平方公厘]
粉末1	16.4	16.3	16.1	3.91/6.30	14.89/23.10
粉末2	16.2	16.0	15.9	3.82/6.21	14.98/22.91
粉末3	15.9	15.8	15.8	3.96/6.41	45.02/23.17
粉末4	16.2	16.2	15.9	3.84/6.32	14.79/22.67
粉末5	16.6	16.4	16.3	3.95/6.38	14.94/23.02
粉末6	16.3	16.1	15.8	3.88/6.15	14.82/22.73
粉末V1	16.2	16.1	15.9	3.61/5.78	14.21/21.30
粉末V2	15.7	15.4	14.2	3.38/5.17	13.89/19.14
粉末V3	13.8	7.2	-	-	-

結果討論：

用測試產品粉末1至6所製經修改之砂漿顯示對新砂漿之加工性能可媲美含有酪蛋白之比較混合物V1。坍落度隨時間幾乎保持恆常不變。1天後之初始強度值超過V1者4至10%。

在所用配方中，添加V2及V3導致坍落度隨時間有若干減低及強度值之下降。

流變性量測：

為實施量測工作，表3內所述配方係用作參考系統及測試系統。該兩種混合物係每100公克乾混合物用35公克水製成。



五、發明說明 (18)

該等成分係於乾燥時預先混合，之後將水加入該混合物內，並用一溶解器(攪拌旋轉盤5公分)在每分鐘1000轉之情況下攪拌該混合物1分鐘。隨後之硬化時間為：含有酪蛋白之混合物及諸測試系統係5分鐘，含有合成塑化劑之水泥漿係2分鐘。最後，所有混合物均係在每分鐘1000轉之情況下攪拌10秒鐘。

表3：

原料	參考系統	測試系統
卜特蘭水泥 CEM I 42.5 R	61%重量比	61%重量比
高鋁氧水泥 Ternal RG	20%重量比	20%重量比
無水石膏	15.3%重量比	15.6%重量比
稠化劑	0.35%重量比	0.35%重量比
緩凝劑	1%重量比	1%重量比
無分散劑之粉末 1	2%重量比	-
塑化劑 Melflux® 1641 或酪蛋白	0.35%重量比	-
粉末 1	-	2%重量比

Melflux 1641 係迪吉薩公司出品之塑化劑粉末(SKW 聚合物)。

在流變性測試開始之前，藉改變水含量及/或分散劑含量將參考及測試系統1分鐘後之坍落度調節至 15 ± 0.5 公分。測定工作之實施係依照德國工業標準DIN EN 12706(1999年12月版)。

實施流變測試係使用具有嵌入式圓筒量測系統(MS-Z 40P)之氣壓流變計(MC 200，帕爾-費西卡公司出品)。水

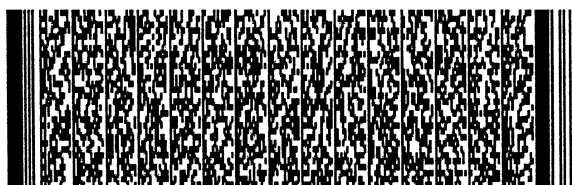
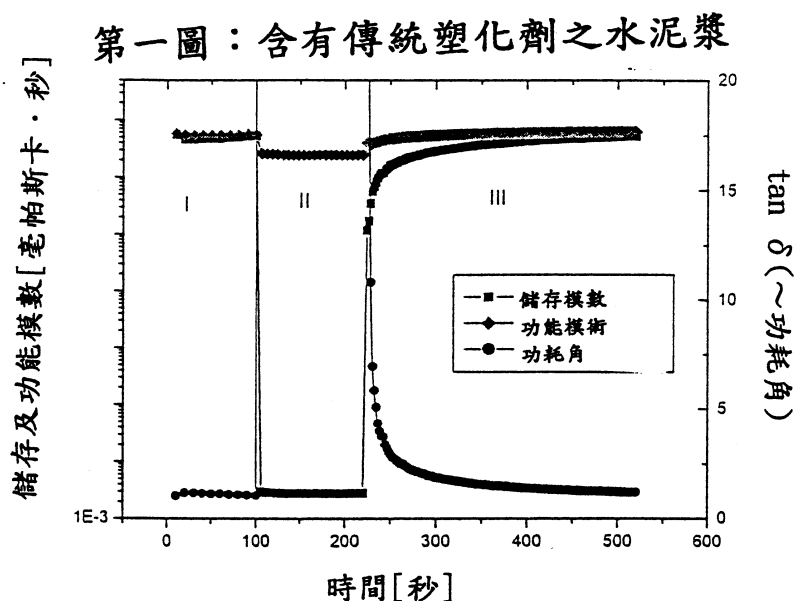


五、發明說明 (19)

泥漿之初始黏度係1000至6000毫帕斯卡·秒。在每個試樣低變形(γ : 0.01至1%)及循環(周期)頻率(ω : 1至10/秒)之情況下,在振盪中實施之時間實驗確定:以後加荷及去荷測試之結果並非由於初始凝結加工或硬化加工所造成。

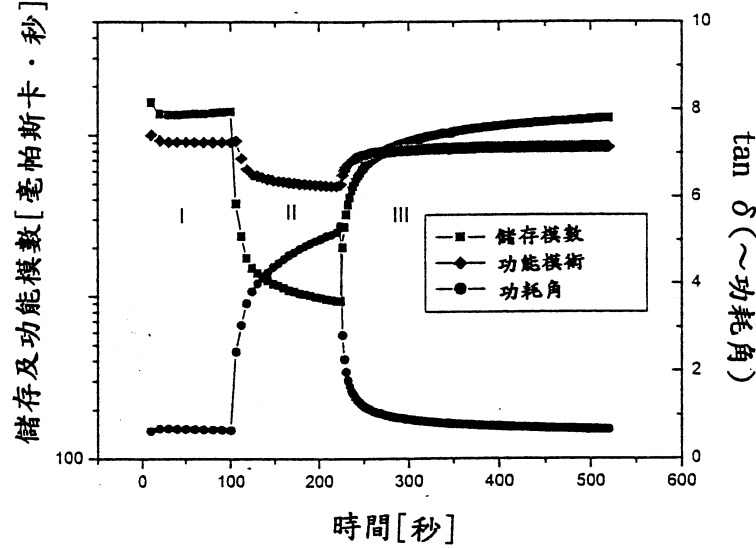
加荷及去荷測試之量測程序係分作3段。在第1級及第3級,振盪量測係在變形 $\gamma=0.1\%$ 及循環頻率=10/秒之情況下之線性黏彈區內實施。加荷測試(第2段)係在線性黏彈區(變形 $\gamma=100\%$,循環頻率 $\omega=10$ /秒之情況下)以外實施。

所得量測曲線如下:

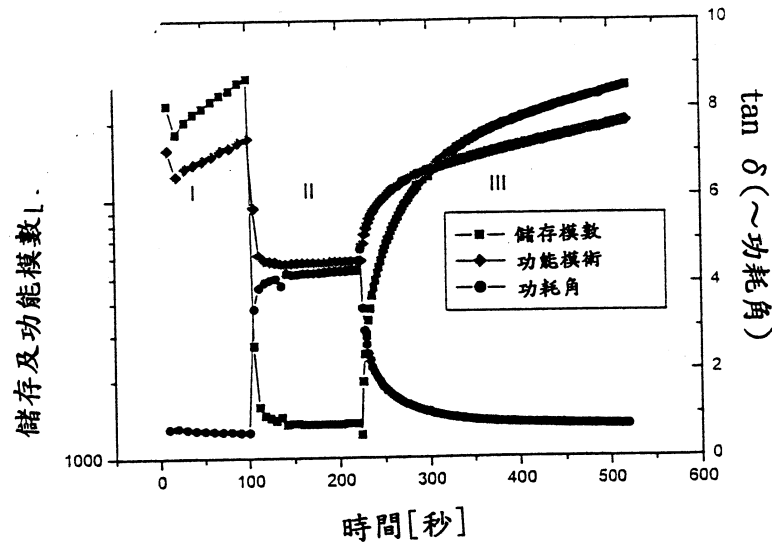


五、發明說明 (20)

第二圖：含有酪蛋白之水泥漿



第三圖：含有粉末1之水泥漿



圖式簡單說明

- 第一圖：含有傳統塑化劑之水泥漿，
第二圖：含有酪蛋白之水泥漿，
第三圖：含有粉末1之水泥漿。



四、中文發明摘要 (發明名稱：分散劑)

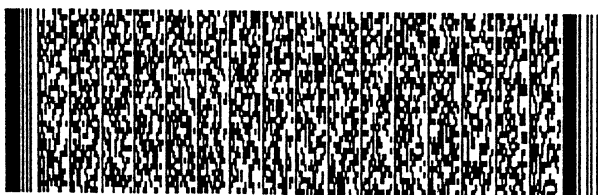
本發明之目的係若干以共聚物為主要成分之分散劑，該等共聚物係由下列諸成分聚合而成：

- a) 5至70%重量比一種或數種選自一個族群之單體，該族群包括乙烯型不飽和單羧酸、乙烯型不飽和羧醯胺、乙烯型不飽和二羧酸及其酐(每個分子具有4至8個碳原子)，及具有2至8個碳原子二元醇之(甲基)丙烯酸單酯，
- b) 1至40%重量比一種或數種選自一個族群之單體，該族群包括具有磺酸酯或硫酸酯官能基之乙烯型不飽和化合物，
- c) 10至80%重量比一種或數種選自一個族群之單體，該族群包括具有1至300個環氧乙烷單元、終端OH-基或醚基-OR'(其中R'可以是一個具有1至40個碳原子之烷基、芳烴基、烷芳基或芳烷基殘基)聚乙二醇之乙烯型不飽和化合物，
- d) 5至80%重量比一種或數種選自一個族群之單體，該族

五、英文發明摘要 (發明名稱：Dispersants)

The object of the invention are dispersants based on copolymers obtainable by the polymerization of

- a) 5 to 70 wt. % of one or several monomers from the group consisting of ethylenically unsaturated mono-carboxylic acids, ethylenically unsaturated dicarboxylic acid and anhydrides thereof, each with 4 to 8 C atoms, and (meth)acrylates monoesters of dialcohols with 2 to 8 C atoms,
- b) 1 to 40 wt. % of one or several monomers from the group consisting of ethylenically unsaturated compounds with sulfonate or sulfate functional groups,



四、中文發明摘要 (發明名稱：分散劑)

群包括具有1至300個環氧烷單(其伸烷基具有3至4個碳原子)、終端OH-基或醚基-OR'(其中R'可以是一個具有1至40個碳原子之烷基、芳烴基、烷芳基或芳烷基殘基)聚乙二醇之乙烯型不飽和化合物，

總是以聚合物之總重量為基準，所述%重量比之和為100%重量比。

五、(一)、本案代表圖為：第____—_____圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

— 儲存模數；

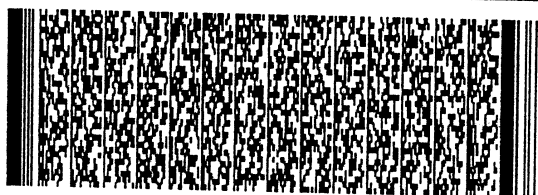
----- 功能模數；

--- 功耗角。

五、英文發明摘要 (發明名稱：Dispersants)

c) 10 to 80 wt. % of one or several monomers from the group consisting of ethylenically unsaturated compounds of polyethylene glycols with 1 to 300 ethylene oxide units, and terminal OH-groups or ether groups -OR', wherein R' can be an alkyl, aryl, alkaryl or aralkyl residue with 1 to 40 C atoms,

d) 5 to 80 wt. % of one or several monomers from the group consisting of ethylenically unsaturated compounds of polyethylene glycols with 1 to 300 alkylene oxide units from alkylene groups with 3 to 4 C atoms, and terminal OH-groups or ether groups -OR', wherein R' can be an alkyl, aryl, alkaryl or aralkyl residue with 1 to 40 C atoms, each based on the total weight of the copolymer, the stated amounts in wt. % totaling 100 wt. %.



六、申請專利範圍

1. 一種以若干共聚物為主要成分之分散劑，該等共聚物係由下列諸成分聚合而成：

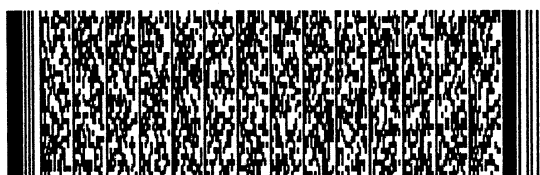
a) 5至70%重量比一種或數種選自一個族群之單體，該族群包括乙烯型不飽和單羧酸、乙烯型不飽和羧醯胺、乙烯型不飽和二羧酸及其酐(每個分子具有4至8個碳原子)，及具有2至8個碳原子二元醇之(甲基)丙烯酸單酯，

b) 1至40%重量比一種或數種選自一個族群之單體，該族群包括具有磺酸酯或硫酸酯官能基之乙烯型不飽和化合物，

c) 10至80%重量比一種或數種選自一個族群之單體，該族群包括具有1至300個環氧乙烷單元、終端OH-基或醚基-OR'(其中R'可以是一個具有1至40個碳原子之烷基、芳烴基、烷芳基或芳烷基殘基)聚乙二醇之乙烯型不飽和化合物，

d) 5至80%重量比一種或數種選自一個族群之單體，該族群包括具有1至300個環氧烷單元(其伸烷基具有3至4個碳原子)、終端OH-基或醚基-OR'(其中R'可以是一個具有1至40個碳原子之烷基、芳烴基、烷芳基或芳烷基殘基)聚乙二醇之乙烯型不飽和化合物，總是以聚合物之總重量為基準，所述%重量比之和為100%重量比。

2. 如申請專利範圍第1項之分散劑，其中單體單元a)係衍生自一種或數種選自一個族群之單體，該族群包括：丙烯酸、甲基丙烯酸、亞甲基丁二酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、及該等羧酸之鹽類，順丁烯二酐、丙烯醯胺、甲基



六、申請專利範圍

丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸-羥基丙酯及(甲基)丙烯酸羥基丁酯。

3. 如申請專利範圍第1或2項之分散劑，其中單體單元b)係衍生自一種或數種選自一個族群之單體，該族群包括：乙烯基磺酸及其鹼金屬及鹼土金屬之鹽類，甲基烯丙基磺酸及其鹼金屬及鹼土金屬之鹽類，對-甲基烯丙基氧基苯基磺酸及其鹼金屬及鹼土金屬之鹽類，及具有化學通式 $\text{CH}_2-\text{CR}^1-\text{CO}-\text{X}-\text{CR}^2\text{R}^3-\text{R}^4-\text{SO}_3\text{H}$ 之磺酸及其鹼金屬及鹼土金屬之鹽類，其中 $\text{X}=\text{O}$ 或 NH ，及 R^1 、 R^2 及 R^3 係相同或不同且代表 H 及 C_1 至 C_3 烷基，及 R^4 係 C_1 至 C_4 伸烷基。

4. 如申請專利範圍第1、2或3項之分散劑，其中單體單元c)係衍生自一種或數種選自一個族群之單體，該族群包括：聚乙二醇之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯及其具有1至6個碳原子之烷基醚類，每個分子具有1至150個環氧乙烷單元。

5. 如申請專利範圍第1、2、3或4項之分散劑，其中單體單元d)係衍生自一種或數種選自一個族群之單體，該族群包括：聚乙二醇及聚丁二醇之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯及其具有1至6個碳原子之烷基醚類，每個分子具有3至100個環氧乙烷單元。

6. 如申請專利範圍第1、2、3或4項之分散劑，其中單體單元d)係衍生自一種或數種選自一個族群之單體，該族群包括：聚丙二醇及聚丁二醇之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，其含有3至35個環氧丙烷或環氧丁烷，並用5至80個環氧乙



六、申請專利範圍

烷施以端基封閉。

7. 如申請專利範圍第1、2、3、4或5項之分散劑，其中亦含有疏水性共單體單元e)，該等共單體單元e)係衍生自具有1至15個碳原子醇類之(甲基)丙烯酸酯類或乙烯基芳烴類。
8. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5、6或7項之分散劑，其中使用該等分散劑，在自動找平、水凝混合物之配方中，在加荷時之線性黏彈區內儲存模數 G' 高於功耗模數 G'' ，在加荷時之線性黏彈區以外形成功耗角之正切值 <80 ，在隨後低於15分鐘內之鬆弛階段，儲存模數 G' 再度高於功耗模數 G'' 。
9. 一種藉自由基-引發聚合作用以製造如申請專利範圍第1、2、3、4、5、6、7或8項分散劑之方法。
10. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5、6、7或8項之分散劑，該等分散劑係用於由一種或數種單體之同元聚合物或共聚物水分散液噴乾作用，該等單體係選自一個族群，該族群包括：具有1至18個碳原子非分枝型或分枝型烷基羧酸類之乙烯基酯類、具有1至15個碳原子分枝型或非分枝型醇類之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯類、二烯類、烯類、乙烯基芳烴類及鹵化乙烯類。
11. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5、6、7或8項之分散劑，係用作水泥塑化劑。
12. 如申請專利範圍第10項之用途，其中該分散劑係用作若干水分散液噴乾作用之霧化助劑，該等水分散液係由下



六、申請專利範圍

列諸成分所組成：乙酸乙烯基酯同元聚合物、乙酸乙烯基酯與乙烯之共聚物、乙酸乙烯基酯與乙烯及一種或數種其他乙烯基酯類之共聚物、乙酸乙烯基酯與乙烯及丙烯酸酯類之共聚物、乙酸乙烯基酯與乙烯及氯乙烯之共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物及苯乙烯-1,3-丁二烯共聚物。

13. 如申請專利範圍第12項所製之再分散粉末，係用於建築化學產品，也許結合水凝黏合劑，例如：水泥（卜特蘭、鋁酸鹽、火山灰、熔渣、鎂氧及磷酸鹽水泥）、石膏、生石灰、及水玻璃，用以製造建築黏著劑、灰泥、填料、地板填料、勻塗複合物、薄漿、灌縫砂漿及油漆

14. 如申請專利範圍第13項之用途，作為自動找平地板填料及可流動抹平劑。

15. 含有如申請專利範圍第1、2、3、4、5、6、7或8項分散劑之再分散粉末，係用作具有塑化作用之添加劑。

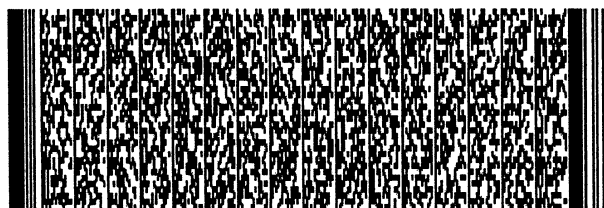


圖 一

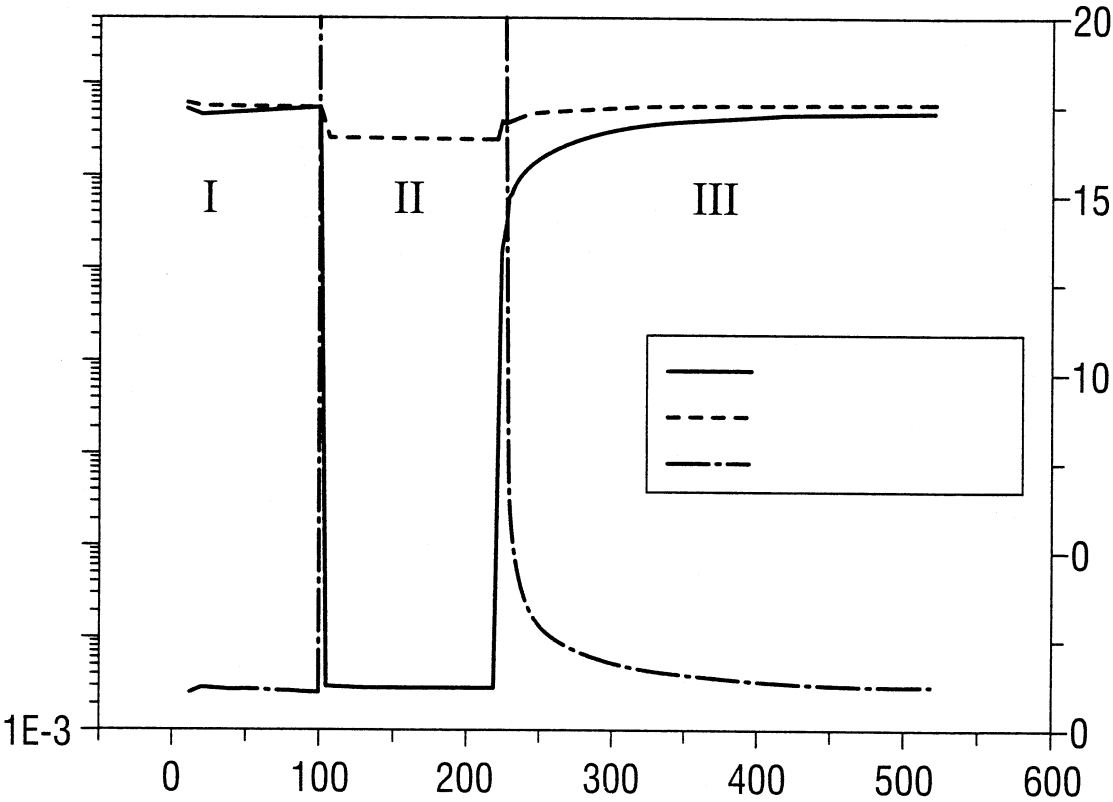


圖 二

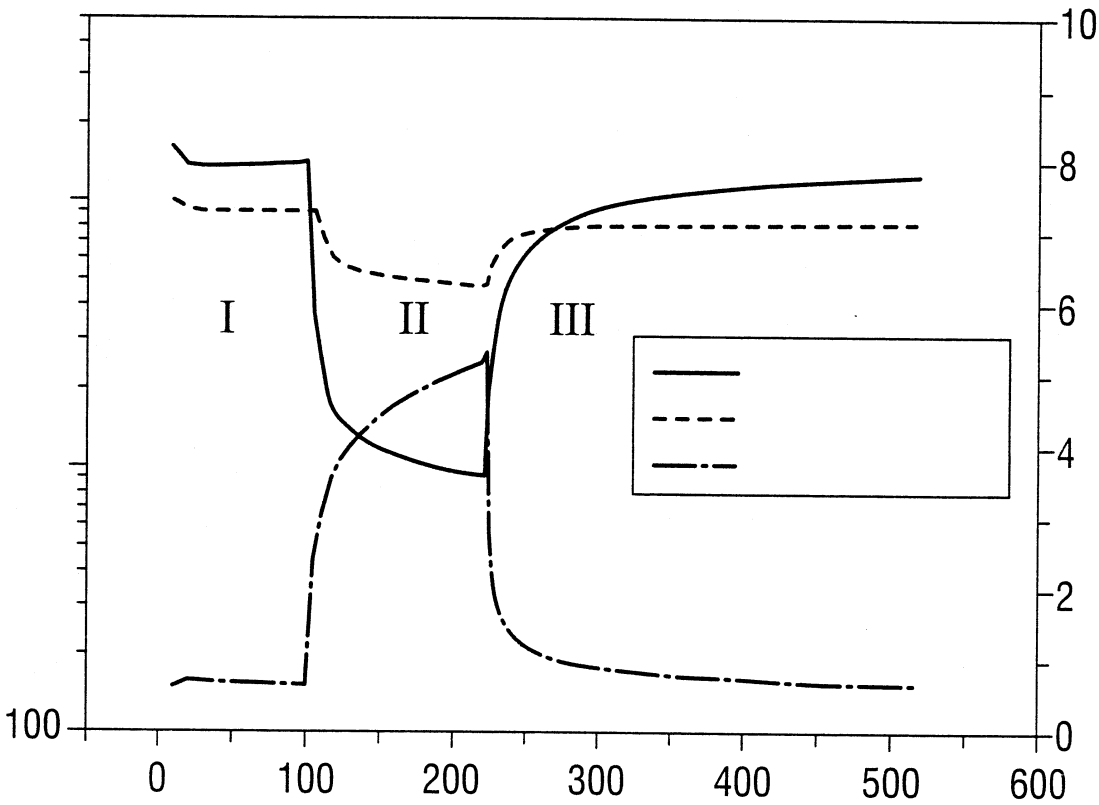
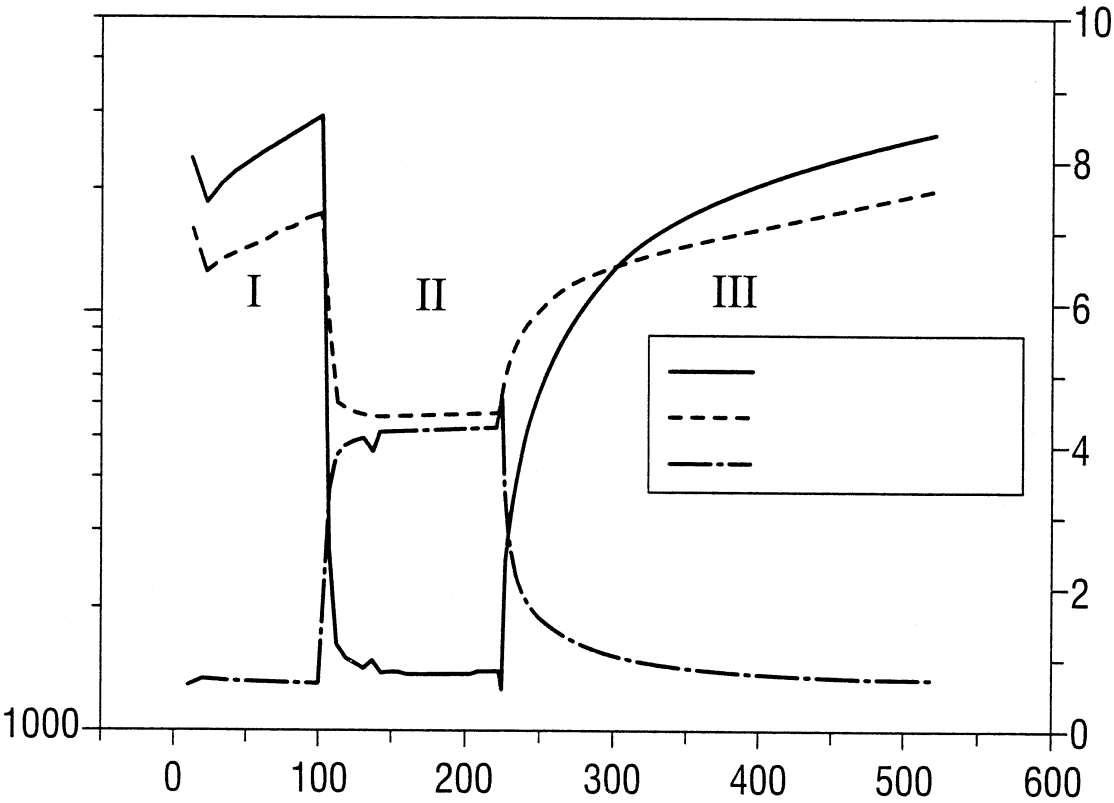


圖 三



六、指定代表圖

