

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	2002/06/05	10224886.9	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

日期：

四、有

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

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：

寄存號碼：

無

熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。

五、發明說明 (1)

發明範圍

本發明係關於一種製造具極高純度乳化聚合物之方法。

5

發明背景

於製造乳化聚合物之橡膠工業製程中，有必要容許使用生態及經濟程序以製造具良好性質及極高純度之產物。

美國專利第 2,378,732 號揭示一種主張可提供具
10 <0.5 重量%脂肪酸含量之橡膠之方法。此橡膠係經由在酸性媒介物中之凝結作用，接著以 pH 大於約 9 或 10 之鹼性溶液清洗而製得(但只要生成的聚合物經水洗直到洗滌水為中性時為止)。此方法所具有之缺點為不良的空時產量(space-time yields)，此得到與達到中性有關之重複清洗以及高消耗洗滌水。因此，此種方法不特別具經濟性且無法特別地與環境相容。

15

因此，本發明之目的係提供一種製造同時具高純度及良好產物品質之乳化聚合物之生態及經濟方法。

20

發明概述

因此，本發明係關於一種製造乳化聚合物之方法，其特徵在於於脂肪酸鹽及/或樹脂酸鹽存在下，以習用方式藉乳化聚合反應製得且不含未反應的單體之乳膠係以 pH 範圍 ≤ 6 之酸處理，必要時添加沉澱物，且接著將所
25 生成的聚合物之 pH 調整至 ≥ 11 ，使生成的聚合物自懸浮

五、發明說明 (2)

液移除且接著受到剪切作用，直到水含量 $\leq 20\%$ 為止。

發明詳述

本發明之方法可連續地或批量地進行。連續法為較
5 佳。

可藉本發明方法製得之乳化聚合物係為熟習本技藝
之人士已知之任一種乳液聚合物。

此等包含可藉乳化聚合反應製得之均聚及共聚合物
及接枝聚合物以及四元聚合物。聚合物中之重複的單體
10 單元係為衍生自丁二烯、異戊二烯、丙烯腈或苯乙烯
者。較佳為丁二烯、丙烯腈及/或苯乙烯，更佳為丁二
烯或丙烯腈。於所述的聚合物內亦可有其他共聚合的單
體單元。舉例來說，可利用之酸為例如：丙烯酸、甲基
丙烯酸、反丁烯二酸及/或馬來酸，以及不飽和羧酸酯
15 單體，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙
酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基
丙烯酸丁酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸環
己酯、甲基丙烯酸環己酯、丙烯酸月桂酯及甲基丙烯酸
月桂酯；及聚乙二醇丙烯酸酯、聚乙二醇甲基丙烯酸
20 酯、聚丙二醇丙烯酸酯、聚丙二醇甲基丙烯酸酯、丙烯
酸環氧酯、甲基丙烯酸環氧酯、丙烯酸胺基甲酸酯及甲
基丙烯酸胺基甲酸酯。較佳使甲基丙烯酸與反丁烯二酸
共聚合。此等聚合物亦可為交聯形式。此交聯作用可加
熱地或藉使用熟習本技藝人士已知之任一種交聯劑出
25 現。較佳的交聯劑為二乙烯基苯及乙二醇二甲基丙烯酸

五、發明說明 (3)

酯。

本發明之方法係提供一種乳化聚合物，其係如所述地於乳化劑存在下以習用方法製得。此等乳化劑包含脂肪酸及/或樹脂酸之鹼金屬鹽。使用脂肪酸之鹼金屬鹽
5 製造聚合物已長久地知曉，例如揭示於 Methoden der organischen Chemie “有機化學之方法”，Houben-Weyl，第 XIV/1 卷，Makromolekulare Stoffe “高分子材料”，第 1 部，第 192-194 頁，Georg Thieme Verlag，1961。脂肪酸之鏈長為 10 至 22 個碳原子。單
10 元不飽和及/或雙元不飽和或多元不飽和脂肪酸亦適合。脂肪酸鹽可單獨地或以具不同鏈長之脂肪酸鹽混合物形式使用。倘若使用混合物，則具鏈長為 16 至 18 個碳原子之脂肪酸鹽比例應 $\geq 80\%$ 。倘若使用單一脂肪酸，較佳者為油酸之鹼金屬鹽。

15 所用之樹脂酸係為得自根莖、松香及妥爾油之三環二萜羧酸。此等係稱為未經改質的樹脂酸，且舉例來說，可經轉化以提供不均化的樹脂酸(W. Bardendrecht, L. T. Less 於 Ullmanns Encyclopädie of Technischen Chemie “Ullmann 工業化學大全”，第 4 版，第 12 卷，
20 第 525-528 頁，Verlag Chemie, Weinheim-紐約 1976)。以其鹼金屬鹽形式之不均化樹脂酸主要用作供製造聚合物及乳膠之乳化劑(W. Bardendrecht, L. T. Less 於 Ullmanns Encyclopädie of Technischen Chemie “Ullmann 工業化學大全”，第 4 版，第 12 卷，第 530
25 頁，Verlag Chemie, Weinheim-紐約 1976)。然而，亦可

五、發明說明 (4)

於某些例子中使用未經改質的樹脂酸之鹼金屬鹽 (Methoden der organischen Chemie “有機化學之方法”, Houben-Weyl, 第 XIV/1 卷, Makromolekulare Stoffe ” 高分子材料”, 第 1 部, 第 196 及 738 頁, Georg Thieme Verlag, 1961)。未經改質的樹脂酸及不均化樹脂酸兩者(以其鹼金屬鹽形式)皆適用於本發明之方法。較佳者為不均化樹脂酸之鹼金屬鹽。當然, 脂肪酸鹽及 / 或樹脂酸鹽亦可彼此混合使用。更佳者為脂肪酸鹽及此等脂肪酸鹽之混合物。

10 當然, 脂肪酸鹽及 / 或樹脂酸鹽亦可彼此混合使用。脂肪酸鹽及此等脂肪酸鹽之混合物為較佳。

脂肪酸鹽及 / 或樹脂酸鹽亦可部分地以硫酸鹽或磺酸鹽替代。

可替代之脂肪酸鹽及 / 或樹脂酸鹽量取決於所用脂肪酸鹽或樹脂酸鹽之絕對量、硫酸鹽或磺酸鹽之乳化量以及具有本發明方法中所述沉澱助劑及沉澱劑之生成的乳膠是否可定量地沉澱。可替代的脂肪酸鹽及 / 或樹脂酸鹽量可容易地藉適當的初步試驗決定。

較佳使用具脂族及 / 或芳族取代基之磺酸鹽及具脂族取代基之硫酸鹽。市售的磺酸鹽及硫酸鹽之數目相當大, 且此係為熟習本技藝之人士已知。亦已知此等可用以製造聚合物 (Methoden der organischen Chemie “有機化學之方法”, Houben-Weyl, 第 XIV/1 卷, Makromolekulare Stoffe ” 高分子材料”, 第 1 部, 第 196-199 頁及第 207 及 208 頁, Georg Thieme Verlag,

五、發明說明 (5)

1961)。

接著以 pH 範圍 ≤ 6 之酸處理依習用方法自未反應的單體移除之乳膠，隨之乳膠沉澱。較佳在 $\text{pH} \leq 4$ ，更佳 ≤ 2 進行處理。

5 聚合物之沉澱作用較佳在溫度為 20 至 110°C ，較佳為 50 至 98°C ，更佳為 65 至 85°C 起始進行。

就沉澱作用而論，可使用任一種可調整所欲 pH 範圍之礦物或有機酸。較佳使用礦物酸調整 pH。適合的酸包含氫氯酸、硫酸、亞硫酸、硝酸、亞硝酸及磷酸。

10 較佳使用硫酸。

如所述，亦可使用沉澱劑及沉澱助劑於本發明方法之沉澱作用中。所用的額外沉澱劑之實例係為已知的無機酸之鹼金屬鹽以及此等鹼金屬鹽之混合物。可用之較佳鹼金屬鹽為以下酸之鈉及鉀鹽：氫氯酸、硫酸、亞硫酸、硝酸、亞硝酸及磷酸。更佳者為氫氯酸及硫酸之鈉及鉀鹽。最佳者為氯化鈉或硫酸鈉。以乳膠分散液之固形物含量為基準，沉澱劑之添加量為 0.05 至 10 重量 %，較佳為 0.5 至 8 重量 %，更佳為 1 至 5 重量 %。

此外，於乳膠沉澱期間，亦可添加已知的沉澱助劑。適合的沉澱助劑包含明膠、聚乙烯基醇、纖維素、羧化之纖維素及陽離子或陰離子聚電解質或此等之混合物。較佳者為明膠及陽離子或陰離子聚電解質。

倘若使用沉澱助劑，則此等沉澱助劑之添加量較佳為 0.01 至 2 重量 %，更佳為 0.05 至 1 重量 % (以乳膠分散液之固形物含量為基準)。

五、發明說明(6)

酸、沉澱劑及沉澱助劑之較佳含量可容易地藉適當的初步試驗決定。於乳膠沉澱期間，良好的乳膠混合作用是必要的。此可藉使用噴嘴(具沉澱劑之蒸汽係經此處而引入乳膠中)而達成或於具良好攪拌作用之塔槽中達成。

根據本發明之方法，所生成的聚合物懸浮液之 pH 係藉添加鹼金屬氫氧化物水溶液而調整至 ≥ 11 。pH 較佳經調整至 ≥ 11.5 。所用之鹼金屬氫氧化物水溶液係為氫氧化鈉或氫氧化鉀之溶液，較佳為具有 10 至 50% 鹼金屬氫氧化物含量之氫氧化鈉於水中之溶液。

凝結的聚合物之鹼處理較佳係在 60 至 100°C，更佳在 65 至 95°C 進行。

於鹼處理後，以熟習本技藝之人士熟悉之方式自懸浮液移除聚合物。使用篩(較佳為振動篩)以移除聚合物。

相較於先前技藝之方法，本發明之方法不需使所生成的聚合物受到額外的水洗作用。

根據本發明之方法，自懸浮液移除之聚合物係受到剪切作用，隨之移除存在之乳清。此處施以剪切作用之方式使得聚合物中之殘餘水含量 ≤ 20 重量%，較佳 ≤ 10 重量%，更佳 ≤ 5 重量%。

此中之殘餘水含量經定義如下：經移除之水分重量 $\times 100 /$ 乾燥產物重量。

剪切作用係施於適合此目的且為熟習本技藝之人士已知之裝置，例如脫水擠壓機。

五、發明說明(7)

脫水擠壓機具有由濾器區組成或由密封區組成之套筒。濾器區係由具不同間隙尺度之濾棒組成。螺桿則由分開安裝的螺桿元件組成。此代表螺紋之直徑、節距、數目及單元之材料通常可符合局部製程需求。為了分離乳清及聚合物，可有具不同直徑的壓力區結合至螺桿。可有適合的切割裝置結合至擠壓機末端，俾使聚合物轉換為適用於乾燥之形式。

一旦藉適合的剪切作用在聚合物中建立上述之殘餘水含量，則接著亦以通常方式乾燥。

- 10 根據本發明之方法提供極高純度之乳化聚合物。其乳化劑含量(脂肪及樹脂酸及/或對應的游離酸之鹽類)係 ≤ 0.4 重量%，且乳化聚合物中之一價陽離子濃度係 ≤ 1000 毫克，較佳 ≤ 700 毫克，更佳 ≤ 400 毫克/公斤聚合物，且二或三價陽離子濃度係為每公斤聚合物 ≤ 500 毫克，較佳 ≤ 250 毫克，更佳 ≤ 100 毫克。

實例

針對本發明實施例及比較例之性質測試係進行如下：

- 20 - 殘餘水含量係使用紅外輻射及分析天秤在 150°C 測得。所用之設備為 PM 480 分析天秤及 LP 16 紅外乾燥器(售自 Mettler)。潮濕的橡膠之起始重量約為 5 克。當 120 秒間之時間間隔重量差小於 10 毫克時，殘餘水含量可視為固定且測得。一旦此條件達成，
- 25 則自動地關掉設備。所測得之殘餘水含量可直接至

五、發明說明(8)

設備讀出。

- 陽離子鈣、鎂、鈉及鉀之含量係藉原子吸收光譜測得。
 - 氯離子含量係使用氯測定法測得。
- 5 - 聚合物中之脂肪酸含量(脂肪酸及脂肪酸鹽之總和)係使用氣體層析法測得。所用之參數如下：

毛細管柱： PermaBond FFAP-DF-0.25 公尺

*

10 0.32 毫米 ID

注射器溫度： 240°C

偵測器： 240°C

烘箱： 220°C，等溫

15 總脂肪酸之測定：

將 4-5 克(準確至 0.01 克)欲研究之混合物溶解於 20 毫升甲苯及 20 毫升 THF 中。以 100 微升 H_3PO_4 及以 5 毫升標準溶液處理溶液。於 1.5 小時之反應時間後，使用 60 毫升甲醇使溶液沉澱。必要時，使 20 毫升

20 萃取溶液在氮氣下乾燥且以 2 毫升甲醇處理。藉轉移至新的樣品管，自聚合物移除溶液，且再度地於氮氣下乾燥。視濃度而定，以 500 微升、1000 微升或 2000 微升之甲苯處理殘餘物。

25 分析方法：

五、發明說明(9)

使用自動試樣插入件注射 1.0 微升之萃取物/標準溶液(二次測定)。

- 粗製聚合物之 Mooney 黏度係根據 DIN 53523 測得。

5

本發明得藉以下實例進一步說明。

實例 1：

使用具有 35 重量%丙烯腈含量及 65 重量%丁二烯
10 含量(以聚合物為基準)且具 Mooney 黏度為 80 MU(ML
1+4, 在 100°C)之經終止及經安定化之水性 NBR 乳膠
分散液(13%固形物含量)。以流率 15 立方公尺/小時將
乳膠分散液泵入沉澱噴嘴中,供給蒸汽(900 公斤/小
時),並且將 50%強度之硫酸溶液 60 升/小時投入以流
15 率 20 公尺/秒流動之乳膠分散液中。使生成的凝結物連
續地分散於已裝填 NaOH 水溶液(具 pH 為 11.5 且溫度
為 80°C)之攪拌容器(轉化容器)中。亦連續地將 50%強
度之氫氧化鈉溶液(以 105 升/小時)及 3 立方公尺/小時
之新鮮水計量加入容器中,得到 pH 為 12。使鹼性分散
20 液通過振動篩,因而使聚合物碎屑與水性乳清分離。使
鹼性乳清以流率 35 立方公尺/小時泵回轉化容器中。使
潮濕的聚合物碎屑連續地傳送至設有濾棒之脫水螺桿,
並且殘餘水含量在此處經調整為 5%(以聚合物為基
準)。

25 於脫水螺桿下游處,有一個旋轉刀片,其係將產物

五、發明說明 (10)

研磨為 3 至 4 毫米之碎屑大小。接著將碎屑傳送至乾燥器，且乾燥至殘餘水含量 $<0.7\%$ 。離子含量及脂肪酸含量列於表 1 中。

5 表 1：

離子分析							脂肪酸 含量 %
Na 毫克/公斤	K 毫克/公斤	Ca 毫克/公斤	Mg 毫克/公斤	Cl 無機%	S 總%	灰份 %	
208	149	4	<1	0.009	0.110	<0.05	0.13

本發明實施例 1 之分析數據顯示當使用根據本發明之方法時可得到極純的產物。

10

實例 2：

以流率 8.8 立方公尺/小時將具有 35 重量%丙烯腈含量及 65 重量%丁二烯含量(以聚合物為基準)且具 Mooney 黏度為 30 MU(ML 1+4, 在 100°C)之經終止及
 15 經安定化之水性 NBR 乳膠分散液(16.5%固形物含量)經由管子泵入容器中。於製造過程使生成的沉澱懸浮液控溫至 70°C，並且藉添加硫酸調整 pH 為 3。同時以 5 公斤/小時計量加入陽離子聚電解質(Superfloc C567)之水溶液。經由溢流使生成的凝結物連續地自沉澱容器傳送
 20 至第二攪拌容器，藉添加氫氧化鈉溶液以建立 pH 為 8。使鹼性懸浮液通過篩子，隨之使聚合物碎屑與水性

五、發明說明 (11)

乳清彼此分離。接著在 90°C 且 pH 為 11.5 攪拌潮濕的聚合物碎屑。藉振動篩使聚合物碎屑與乳清彼此分離。藉添加 6 立方公尺/小時之水及返回的乳清使聚合物碎屑自容器排出。首先使用脫水螺桿使潮濕的聚合產物脫水至殘餘水含量為 8%，並且藉旋轉刀片使產物研磨成粉且接著傳送至乾燥器，聚合物在此處經乾燥至殘餘水含量為 <0.7%。離子含量及脂肪酸含量列於表 2 中。

表 2：

10

離子分析							脂肪酸
Na	K	Ca	Mg	Cl	S	灰份	含量
毫克/公斤	毫克/公斤	毫克/公斤	毫克/公斤	無機%	總%	%	%
150	62	2	<1	0.011	0.100	<0.05	0.37

本發明實施例 2 之分析數據顯示當使用根據本發明之方法時可得到極純的產物。

雖然為了說明之目的，本發明已於以上詳述，然而應瞭解此細節僅用以說明之目的且本案得由熟悉本技藝之人士施以變化，然皆不脫本發明之精神及範圍，其僅受限於如附申請專利範圍。

四、中文發明摘要（發明之名稱：

製造具高純度乳化聚合物之方法

本發明係關於一種製造具極高純度乳化聚合物之方法。

英文發明摘要（發明之名稱： Process for preparing emulsion polymers with
high purity

The present invention relates to a process for preparing emulsion polymers with very high purity.

(一)、本案指定代表圖為：第____圖 無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的
化學式：

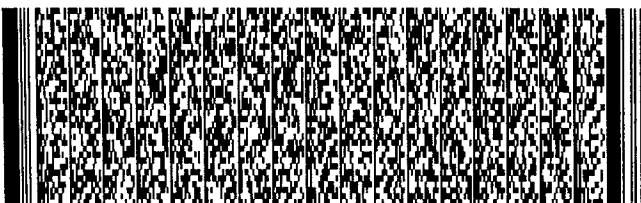
無

申請日期： 92.6.3	IPC分類
申請案號： 92114970	08F 6/14

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	製造具高純度乳化聚合物之方法
	英文	Process for preparing emulsion polymers with high purity
二、 發明人 (共8人)	姓名 (中文)	1. 魏得林 2. 哈莫特 3. 羅夫
	姓名 (英文)	1. Peter WENDLING 2. Hartmut GOBEL 3. Rolf JOSTEN
	國籍 (中英文)	1. 2. 3.
	住居所 (中文)	1. 德國利佛可生城費瑞茲街9號 2. 德國蘭格費市奧特街街16b號 3. 德國納斯市卡斯街60號
	住居所 (英文)	1. Franz-Marc-Str. 9, 51375 Leverkusen, Germany 2. Alter Kirchweg 16b, 40764 Langenfeld, Germany 3. Karlstr. 60, 41469 Neuss, Germany
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	1. 德商朗盛德國有限公司
	名稱或 姓名 (英文)	1. Lanxess Deutschland GmbH
	國籍 (中英文)	1. 德國 DE
	住居所 (營業所) (中文)	1. 德國里福爾庫斯恩51369 (本地址與前向貴局申請者不同)
	住居所 (營業所) (英文)	1. 51369 Leverkusen, Germany
	代表人 (中文)	1. 湯姆斯·高爾達
	代表人 (英文)	1. Thomas Golda

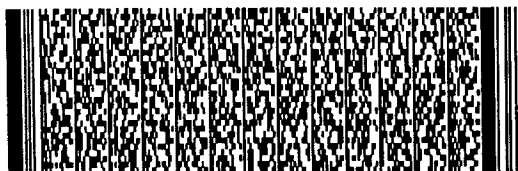


申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人 (共8人)	姓名 (中文)	4. 柯保羅 5. 韓雷佛 6. 史漢思
	姓名 (英文)	4. Paul KRIEGER 5. Hans-Rafael WINKELBACH 6. Hans Christian STRAUCH
	國籍 (中英文)	4. 5. 6.
	住居所 (中文)	4. 德國蘭格費市艾費街20b號 5. 德國博斯市布卻街5b號 6. 德國多門根市史柏林街27號
	住居所 (英文)	4. Eichenfeldstr. 20b, 40764 Langenfeld, Germany 5. Buchel 5b, 51399 Burscheid, Germany 6. Sperlingstr. 27, 41540 Dormagen, Germany
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	
	名稱或 姓名 (英文)	
	國籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中文)	
	住居所 (營業所) (英文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人 (共8人)	姓名 (中文)	7. 歐沃納 8. 藍伯特
	姓名 (英文)	7. Werner OBRECHT 8. Jean-Pierre LAMBERT
	國籍 (中英文)	7. 8.
	住居所 (中文)	7. 德國莫思市貝多芬街4號 8. 法國史柏格市烏瑞街18號
	住居所 (英文)	7. Beethovenstr. 4, 47447 Moers, Germany 8. 18 rue de General Urich, 67000 Strasbourg, France
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	
	名稱或 姓名 (英文)	
	國籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中文)	
	住居所 (營業所) (英文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



六、申請專利範圍

1. 一種製造乳化聚合物之方法，其包含下列步驟：
 - 於乳化劑存在下聚合單體，俾自未反應的單體釋放製得之聚合物，
 - 以具 pH ≤ 6 之酸處理該聚合物，且視情況添加額外的沉澱劑，
 - 調整所生成的聚合物懸浮液之 pH 至 ≥ 11，
 - 自懸浮液移除聚合物，及
 - 剪切該聚合物直到殘餘水含量 ≤ 20% 為止，
 其中該剪切步驟係藉一脫水擠壓機 (dewatering extruder) 完成及其中該方法不包含水洗該所得之聚合物，且其中製得之乳化聚合物中乳化劑之含量為 ≤ 0.4% 重量，製得之乳化聚合物中單價陽離子之濃度為 ≤ 1000 毫克/公斤，且製得之乳化聚合物中二價及三價陽離子之濃度為 ≤ 500 毫克/公斤。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該乳化劑係為脂肪酸、樹脂酸或其混合物之鹼金屬鹽。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該脂肪酸鹽係為油酸之鹼金屬鹽。
4. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該樹脂酸係為不均化樹脂酸之鹼金屬鹽。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中具 pH ≤ 6 之酸係選自由氫氯酸、硫酸、亞硫酸、硝酸、亞硝酸及磷酸組成之群。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該額外的沉澱劑係為無機酸之鹼金屬鹽。

六、申請專利範圍

- 7.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該額外的沉澱劑係選自由氫氯酸、硫酸、亞硫酸、硝酸、亞硝酸、磷酸或其混合物組成之群。
- 8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚合物係以
5 pH 範圍 ≤ 4 之酸處理。
- 9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所生成的聚合物懸浮液之 pH 係調整至 ≥ 11.5 。
- 10.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該聚合物懸浮液之 pH 係藉添加鹼金屬氫氧化物水溶液而調整。
- 10 11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該方法不包含水洗所生成的聚合物。
- 12.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚合物係受到剪切作用直到殘餘水含量 $\leq 10\%$ 為止。
- 13.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該聚合物係受
15 到剪切作用直到殘餘水含量 $\leq 5\%$ 為止。