



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I498390 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：098110167

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 27 日

(51)Int. Cl. : C09D133/04 (2006.01)

C08F2/02 (2006.01)

C08F20/10 (2006.01)

C09K3/10 (2006.01)

(30)優先權：2008/04/01 德國

102008000914.8

(71)申請人：贏創羅恩有限責任公司(德國) EVONIK ROHM GMBH (DE)

德國

(72)發明人：許溫特 海爾慕特 SCHWIND, HELMUT (DE)；威斯勒 伍威 馬汀 WIESLER, UWE-MARTIN (DE)；伯格曼 科尼利亞 BORGMANN, CORNELIA (DE)；陸寧格 海克 LEUNINGER, HEIKE (DE)；舒密德 湯瑪士 SCHMIED, THOMAS (DE)；莫斯 史蒂芬妮 MAUS, STEFANIE (DE)；弗萊里奇 華納 FRIEDRICH, WERNER (DE)；伯克 斯芬 BALK, SVEN (NL)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1279693A

US 2003/0134949A

WO 2007/087465A2

審查人員：簡昭莢

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 33 頁

(54)名稱

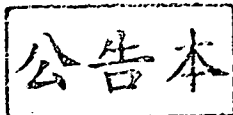
具有修飾的立體規整度之改良的黏合劑之合成方法

PROCESS FOR THE SYNTHESIS OF IMPROVED BINDERS AND MODIFIED TACTICITY

(57)摘要

本發明係關於製備用於塗佈應用之聚合物的方法，該方法藉由令丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或乙烯基芳族化合物或自由基可聚合的其他乙烯基化合物或主要由該單體所組成之單體混合物利用連續聚合法聚合而達成。特別地，本發明係關於聚合物的無溶劑製法，藉此方法，可製得用於塗佈應用並具有優良加工性質、極佳熱安定性、改良的顏料潤濕性和較高光澤之黏合劑。

The invention relates to a process for preparing polymers for coating applications by polymerizing esters of acrylic acid or of methacrylic acid or vinyl aromatics or other free-radically polymerizable vinyl compounds or monomer mixtures composed predominantly of such monomers by means of a continuous polymerization process. In particular, the invention relates to a solvent-free preparation process for polymers, through which the binder can be prepared for coating applications with superior processing properties, very good thermal stability, improved pigment wetting and a higher gloss.



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98110167

※申請日：98年03月27日

※IPC分類：

C09D133/04 (2006.01)

C08F7/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

20/10 (2006.01)

具有修飾的立體規整度之改良的黏合劑之合成方法

C09K3/10 (2006.01)

Process for the synthesis of improved binders and modified tacticity

二、中文發明摘要：

本發明係關於製備用於塗佈應用之聚合物的方法，該方法藉由令丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或乙烯基芳族化合物或自由基可聚合的其他乙烯基化合物或主要由該單體所組成之單體混合物利用連續聚合法聚合而達成。特別地，本發明係關於聚合物的無溶劑製法，藉此方法，可製得用於塗佈應用並具有優良加工性質、極佳熱安定性、改良的顏料潤濕性和較高光澤之黏合劑。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a process for preparing polymers for coating applications by polymerizing esters of acrylic acid or of methacrylic acid or vinyl aromatics or other free-radically polymerizable vinyl compounds or monomer mixtures composed predominantly of such monomers by means of a continuous polymerization process. In particular, the invention relates to a solvent-free preparation process for polymers, through which the binder can be prepared for coating applications with superior processing properties, very good thermal stability, improved pigment wetting and a higher gloss.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於製備用於塗佈應用之聚合物的方法，該方法藉由令丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或乙烯基芳族化合物或自由基可聚合的其他乙烯基化合物或主要由該單體所組成之單體混合物利用連續聚合法聚合而達成。特別地，本發明係關於用於聚合物的無溶劑製法，藉此方法，可製得用於塗佈應用並具有優良加工性質、極佳熱安定性、改良的顏料潤濕性和較高光澤之黏合劑。

【先前技術】

先前技藝中，用於塗佈應用的（甲基）丙烯酸酯或乙烯基芳族化合物黏合劑通常藉懸浮聚合法或溶液聚合法製備。所謂的（甲基）丙烯酸酯不只是指丙烯酸和其衍生物（例如其酯），同時也是指甲基丙烯酸和其衍生物（例如其酯）和前述組份之混合物。不同地，本發明描述整體聚合法，且特別佳地，連續整體聚合法。該方法可以在無干擾溶劑的情況下進行。在例如（甲基）丙烯酸酯的聚合法期間內，溶劑可進行二次反應，如鏈轉移反應、非所欲的中止反應，或甚至聚合物同系反應。此外，溶劑於製造條件下之操作有安全之虞。此外，溶劑之選擇亦受到製法（例如，所需反應溫度）的限制。此對於後續調配和施用形式造成負面影響，例如，因為溶劑的沸點過高而使得乾燥時間過長。如果要藉精確地設定反應溫度以修飾聚合物的

微結構，則溶劑的自由選擇進一步受限。此外，關於此技術者瞭解（甲基）丙烯酸酯或乙烯基芳族化合物於高溫之聚合反應導致較高部份之所謂的頭對頭鏈結（head-to-head linkage）。在聚合物鏈中的此種鏈結尤其明顯降低聚合物的熱安定性且會導致較高殘留單體含量。產製時所用的溶劑的替代移除方式需要額外、非所欲的產製步驟且亦，藉由以兩種不同溶劑製備和施用，對環境造成負擔。

丙烯酸或甲基丙烯酸的酯類或乙烯基芳族化合物或主要由該單體構成的單體混合物之懸浮聚合法基本上為已知者。此方法亦以無溶劑形式進行。但相較於整體聚合法，此方法的大缺點在於使用大量的水。此需要額外的操作步驟，如過濾和後續乾燥。此乾燥通常不完全。但在塗佈應用中，即使是低量的殘留水也會導致顏料之光學性質（如光澤）或分散性明顯受損。此外，懸浮聚合法無法以連續方式進行，而是僅可以批次操作進行。該方法較無彈性且實施效率不及連續聚合法。

相較於其他聚合法，懸浮聚合法的另一缺點在於必須使用大量的輔助劑（如，分散劑、乳化劑、抗沫劑或其他輔助劑）及於處理之後，它們仍存在於終產物中。這些輔助劑在塗料中是為污染物可能導致，例如，光澤度降低、顏料的分散受損或因為不溶於有機溶劑中之分散劑的洗除不足而造成的凝膠瑕疵。

另一缺點在於極性共聚單體（如（甲基）丙烯酸和胺基官能性或羥基官能性（甲基）丙烯酸酯）的共聚性高度

受限。必須依這些單體的水溶性而嚴格限制這些單體在各單體混合物中之比例。

懸浮反應的另一大缺點在於所需的反應溫度。此種方法僅可在非常小的溫度範圍內進行。由於使用的水，基本上，非常難將溫度設定高於 100°C 。在加壓和高於 100°C 的溫度下之理論實施為不智的作法，此因在此單體在水相中之溶解度的條件下獲進一步改良之故。反之，於過低的溫度，懸浮聚合反應極緩慢和 / 或不完全，且與操作相容的粒子尺寸之設定相當困難。作為用於塗佈應用之黏合劑的懸浮聚合物的製備例見於 DE 0 190 433。

相較於整體聚合法，懸浮聚合法的另一缺點在於能量平衡：約 50% 水相之加熱和聚合反應之後的此水相之所需的冷卻消耗能量和時間。

攪拌槽或容器中之非連續整體聚合法基本上僅導致單體的不完全反應並因此而導致高殘留單體比例，其將會瓦解塗膜性質或必須在調合階段之前移除，造成花費高且不方便的操作。

嫻於此技藝者知道許多用以製造聚（甲基）丙烯酸酯之不同的連續整體聚合法。例如，EP 0 096 901 描述在攪拌槽中連續餵入由苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和丙烯酸所構成之單體混合物，及同時移出聚合物。並描述在介於 170°C 和 300°C 之間的反應溫度下，聚合物微結構不會受到條件或任何效能性質差異的影響。

目前實施連續整體聚合法的極重要之處為管反應器。

WO 98 04593描述丙烯酸酯樹脂或苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和丙烯酸的共聚物之連續製備。此聚合法於介於180℃和260℃之間的溫度實行。於介於210℃和246℃之間的溫度範圍實行之用於分散或乳化劑應用之類似組成的聚合物之製備見於US 6,476,170。WO 99 23119請求在管反應器中，於介於100℃和300℃之間的溫度製備黏著性樹脂之權利，WO 2005 066216請求於低於130℃製備熱熔型黏著劑之權利。但這些申請專利說明書皆未提及不同的反應溫度對於聚合物的微結構或對於自彼得到的效能性質（例如，在塗佈調合物中）之影響。WO 98 12229中描述的聚合法亦然。此含括管反應器的變異：循環反應器。所請求專利的方法之目標係製備用於模塑品產製之聚甲基丙烯酸酯。此處所述的方法受限於介於135℃和150℃之間之相當窄的溫度範圍，未以任何方式將該限制對於聚合物微結構之影響加以具體化。

新一代之用於（甲基）丙烯酸酯的連續整體聚合法以所謂的Taylor反應器代表。這些反應器亦可橫跨寬的溫度範圍使用。製備用於塗料或黏著劑或密封劑的黏合劑之相關方法之廣泛描述見於WO 03 031056，但文中未針對聚合物鏈的微結構提出討論。反應器之連續進料的一個變體在於反應性擠壓。WO 2007 087465 提出用於黏著劑應用的聚（甲基）丙烯酸酯之連續製備方法。反應性擠壓的極大優點在於以短停留時間可達到高轉化率。但是，目前，未描述產物之微結構的詳細設定。

反應性擠壓主要與捏和設備技術非常類似。WO 2006/034875描述用於連續整體聚合反應之方法，更特別是在逆混合捏和反應器中，於高於玻璃轉變溫度的溫度下，用於熱塑料和彈料之均聚反應或共聚反應。該方法中，單體、觸媒、引發劑..等連續通至反應器中並與已進行過反應的產物逆混合。同時，連續自混合機 - 捏和設備移出已反應的產物。此方法可施用於，例如，MMA的連續整體聚合反應。未反應的單體可藉殘留物脫揮發器分離並可再供應至反應器。未研究不同的聚合反應溫度和它們對於產物規整度之影響。

WO 2007/112901描述處理黏稠產物之方法，更特別是實施熱塑物和彈性體之均聚反應或共聚反應之方法，其中轉化率達到90%-98%。單體、觸媒和 / 或引發劑和 / 或鏈調整劑連續供應至逆混合機 - 捏和設備或供應至捏和反應器並與已進行過反應的產物逆混合，且自混合機 - 捏和設備移除反應的產物。此處，捏和設備中的產物加熱至沸點，一部份反應物蒸發，且產物的放熱被蒸發性冷卻所吸收。此方法可以在於無溶劑或僅非常少量溶劑存在時進行。藉改變壓力而設定最適沸騰溫度。進行逆混合直到達到定義的產物黏度。藉連續添加反應物地維持黏度。未有研究描述製備溫度對於產物規整度之影響。

【發明內容】

待解決的問題

本發明針對的問題是提供改良之用於塗佈調合物之以丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯為基礎（下文中簡稱為以（甲基）丙烯酸酯為基礎）的黏合劑。

本發明的一個特別的目的是提供所具有較先前技藝為佳的顏料潤濕性質和光澤度之（甲基）丙烯酸酯黏合劑。此外，該黏合劑具有高熱安定性 - 例如，在約 214°C 的溫度下。此藉由聚合物鏈中之特別低的頭對頭鏈結比例而確保。此外，本發明製得的黏合劑及因此由彼製得的塗佈調合物任意地具有改良的加工性，如，減低的熔黏度和 / 或溶液黏度。

另一目的係提供與環境相容的方法，其可以無溶劑或最高溶劑比率為 10 重量 % 地進行，且可以高轉化率或僅非常低殘留單體部份地進行。

另一目的源自於對於與黏合劑的高光澤性質有關的要求，該方法可以未添加輔助劑（如，乳化劑、安定劑或消沫劑）地進行。

解決方法

藉改良特定連續整體聚合法的部署可達到此目的，該連續整體聚合法使得（甲基）丙烯酸酯以無溶劑形式且高轉化率的方式聚合，且其基本上已被視為先前技術。整體聚合法優於懸浮聚合法之處在於產物的高純度，該產物可在未添加輔助劑（如，乳化劑、安定劑、消沫劑或其他懸浮輔助劑）的條件下製備。另一優點在於產物無水。藉懸

浮聚合法製得的黏合劑常具有減低的光澤性質且在一些情況中，具有減低的分散性，在一些塗佈材料中亦然。就方法的固有特性，此不僅影響聚合物微結構，也影響聚合物的殘留濕氣含量。

整體聚合法優於懸浮聚合法的另一優點為使用任何所欲量的親水性共聚單體，如（甲基）丙烯酸，或胺基-官能性或羥基-官能性（甲基）丙烯酸酯。

相較於溶液聚合反應，其優點為聚合法和主要產物中沒有或僅非常低比例的揮發性構份。

本發明之方法優於批次模式的整體聚合法之處在於可達到明顯較高的轉化率，並因此而使得在終產物中的殘留單體比例較低。其他原因包括較高產製速率和操作參數之較寬的變化可能性。

根據本發明之解決方式的特別觀點在於視與特別的產物和 / 或特別的應用有關的要求而定地個別選擇聚合反應溫度的可能性。令人驚訝地，欲製備的黏合劑性質（關於顏料的光澤、熱安定性、分散性和潤濕性，及黏合劑和 / 或塗佈調合物的加工性）不僅與組成、分子量、分子量分佈、官能性和終端基團有關，亦特別與聚合物鏈的微結構有關。此處所謂的微結構是指聚合物鏈的規整度和頭對頭鏈結比例。嫻於此技藝之人士知道，就單體組成物而言，以自由基方式製得的聚（甲基）丙烯酸酯是由間規和雜排（*atactic*）部份（三元組）形成的共聚物，其僅具有小部份的等規三元組。具有特別高間規部份的聚甲基丙烯酸酯

僅能藉技術複雜的方法（如於特別低的溫度之陰離子性聚合反應或使用具有立體選擇效果的觸媒之金屬引發的基團轉移聚合反應（GTP））製得。反之，高度等規聚合物幾乎僅可藉後者方法得到。對於聚合反應發揮立體選擇影響的第三個可能性係將光學活性劑形式的錯合劑加至聚合反應溶液。關於此點，請參考，例如，EP 1 611 162。但此方式具有數個缺點：其僅可在溶液聚合反應中有效地施用，該輔助劑代表另一個必須移除的聚合反應組份，此花費成本且不方便，或者會影響終產物的光學性質。三元組純度超過95%的聚合物之製備和準確特性辨識可見於，例如，Frauenrath 等人之 *Macromolecules*, 2001, Vol.34, p.14。等規性高的 PMMA 之玻璃轉變溫度低於 50℃ 或 60℃。反之，間規性高的 PMMA（例如）之玻璃轉變溫度遠高於 130℃。然而，熱性質之改變亦伴隨聚合物的巨觀性質之改變。

嫻於此技術者知道，改變規整度亦影響玻璃轉變溫度，或在罕見的晶狀聚合物的例子中，影響熔化溫度。聚合物的巨觀性質亦隨著熱性質被修飾。此玻璃轉變溫度可視為鏈彈性的指標。此彈性亦決定例如熔黏度或溶液行為等性質，並因此影響材料的溶液黏度。因此嫻於此技藝者可輕易明白，藉改變微結構，且特別是聚合物鏈的規整度，也可以調整如聚合物的加工性質、調合物在溶劑中之容量、塗層的乾燥速率或塗膜的溫度和 / 或耐候耐受性方面。規整性對於聚丙烯（例如）的晶度和構形及對於熱性質的

極大影響，可由 Seymour 等人之 *Paintindia*, 23(8), pp.19-28, 1973 得知。

也已經知道塗層的最小膜厚度與在表面上的聚合物的自身組織化和鏈彈性非常有關。塗層的這些重要的特點亦可用於討論中的規整性。藉由 PMMA 塗層，詳細研究可見於 Grohens 等人之 *Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 629*, FF1.7.1-FF1.7.7, 2001。

令人驚訝地發現，與其他聚合物的相容性及與無機表面的交互作用隨著規整性而改變。它的一個原因可為，例如，聚合物的極性，此隨規整度的不同而改變。因此，具有不同規整性的聚合物的另一優點在於聚合物的微結構（特別是規整部）影響界面處的交互作用。此一方面係關於對於不同基材，如，金屬、陶瓷或混凝土，的黏著性。特別地，關於金屬表面（如，鋅或鋼），可證實具有本發明製得的黏合劑者之黏著性獲明顯改良。然而，其他表面（如，陶瓷、塑膠或混凝土）亦有與聚合物組成有關之相關效果。

但是，另一方面，存在於塗佈材料中之顏料或添加劑之分散特別不受到影響。顏料被塗佈材料中的黏合劑所潤濕的品質對於塗層的顏色強度和顏色品質極為重要。藉在聚合物鏈上的交互作用或官能基之位置可非常實質地決定顏料和黏合劑之交互作用。因此，咸信，例如，在間規三元組中，在較佳的熱力條件下，三個交互作用基團在空間上彼此接近，在等規單元的例子中，將會導致高和不利的

鏈張力。其他立體效應或交互作用亦類似。例如，使用本發明之聚合法，可以先藉極簡單和彈性之可調整的聚合法進行黏合劑的最適製備，至少不必針對欲塗佈的基材和欲分散於基質中的顏料之特定組合。另一方面係完整的塗佈調合物之黏度。嫻於此技藝者知道當無機顏料（例如）調合於塗佈材料中時，黏度受到極大的影響。此效果可用於黏合劑和顏料之間的交互作用且為著色添加劑之表面潤濕品質的指標。使用本發明製備的黏合劑時，訝異地發現，該調合物的初黏度可以比具有對應的懸浮聚合物之標準調合物的初黏度為低，並因此更有利。據此，使用本發明之聚合物，使得顏料分散更迅速且更有效。

塗膜的另一品質觀點為光澤。已觀察到光澤受到塗佈基質的水含量或溶劑含量之影響極大。但令人驚訝地，另發現微結構亦可對於塗膜的光澤值造成大且測得到的影響。隨著聚合物組成的變化，可看出相較於於80℃製得的懸浮聚合物（稱為標準品），能夠使得具有相對低間規部份的聚合物具有改良的光澤值。因此，關於效能而言為重要的巨觀性質，使用這些方法，可以更符合預定的方式製備聚合物。目前已知之用以立體化學控制（甲基）丙烯酸酯之聚合反應的所有方法極複雜且係基於添加其他組份，如，特定引發劑或錯合劑。因此，一個在聚合法期間內影響聚合物規整性的簡單方法為技術上極感興趣者。

欲解決此問題，訝異地發現，藉由改變聚合反應溫度和，任意地，採用引發劑 / 調整劑系統，可以在範圍內改

變聚合物的規整度，該範圍雖受限，仍在技術感興趣的範圍內，無需在此系統內添加額外的組份，例如，錯合劑。此外，已經發現，此方面中 - 由於已闡明的原因 - 整體聚合法為最適當的方法。此外，易推論出，當比較不同的微結構時，在單體所具有的烷基大於甲基時，如在 MMA 中，此規整度與聚合溫度的依存性可具有更大的影響。特別地，對於由具有立體整體性不同的基團之單體所形成的共聚物而言也是如此。本發明之方法的另一優點在於其可以無問題地與連續聚合法互換。

本發明的另一方面係以（甲基）丙烯酸酯為基礎的黏合劑之製備，該黏合劑的熱安定性高達 214°C ，以高達 230°C 為佳，高達 250°C 極佳。於指定溫度的熱安定性是指進行熱重分析（TGA）時的物質損失低於 2 重量 %。特別地，於相對高溫的聚合反應增進所謂的頭對頭鏈結之形成。以聚（甲基）丙烯酸酯為例，聚合物鏈中的這些鍵處，兩個四級碳原子彼此鏈結，於溫度高於 150°C 時具有熱不安定性且在斷裂時可引發鏈的去聚合反應。此導致產製產率降低及聚合物中的殘留單體含量提高。此外，因為不安定的鍵，該產物具有減低的儲存安定性和 / 或耐候安定性。

於相對高的聚合反應溫度下，在聚（甲基）丙烯酸酯中形成頭對頭鏈結不僅是在整體聚合法中會觀察到的現象，其亦發生於在相對應的溫度下製得之溶液聚合物的情況中。

本發明中，藉由在完成聚合反應之後，對產物進行熱

後處理而解決頭對頭鏈結的問題及因此減低的熱安定性的問題。於溫度高於 120°C ，以高於 160°C 為佳，高於 180°C 更佳，且內壓介於1毫巴和800毫巴之間，以介於5毫巴和400毫巴之間為佳，且以介於10毫巴和100毫巴之間更佳，不僅移除存在於產物中的揮發性構份，如殘留單體或任意地使用的溶劑，亦打開頭對頭鍵，因而使討論的聚合物鏈被安定化或去聚合，且移除所得的低分子量化合物。以此方式回收的單體甚至可任意地再循環至聚合製程。藉由加上的程序步驟（如，急速脫揮發）或（二次）脫揮發擠壓機，此種處理方式可以便利地運用於目前已述的所有方法（如，反應性擠壓、Taylor反應器和管反應器）及捏和設備技術。另一選擇係使連續操作反應的反應器之最後實施區域之一者於適當溫度和，任意地，於次大氣壓下操作。此可能為，例如，擠壓機或類似者的最後一區。

聚合的單體選自（甲基）丙烯酸酯，例如，具有1至40C原子的直鏈、支鏈或環脂族醇的（甲基）丙烯酸烷酯，例如，（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸異丁酯、（甲基）丙烯酸第三丁酯、（甲基）丙烯酸戊酯、（甲基）丙烯酸2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸硬脂酯、（甲基）丙烯酸月桂酯、（甲基）丙烯酸環己酯、（甲基）丙烯酸異冰片酯；（甲基）丙烯酸芳酯，如，（甲基）丙烯酸苯甲酯或（甲基）丙烯酸苯酯，其中各者所具有的芳基可為未經取代或經1-4次取代；其他芳族取代的（甲基）丙烯酸酯，如

，（甲基）丙烯酸萘酯；具有 5-80C 原子之醚、聚乙二醇、聚丙二醇的一（甲基）丙烯酸酯或其混合物，例如，甲基丙烯酸四氫糠酯、甲基丙烯酸甲氧基（甲）乙氧基乙酯、甲基丙烯酸 1-丁氧基-丙酯、甲基丙烯酸環己氧基甲酯、甲基丙烯酸苄氧基甲酯、甲基丙烯酸糠酯、甲基丙烯酸 2-丁氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸烯丙氧基甲酯、甲基丙烯酸 1-乙氧基丁酯、甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基甲酯、（甲基）丙烯酸聚（乙二醇）甲醚酯和（甲基）丙烯酸聚（丙二醇）甲醚酯。單體選擇亦含括代表性之羥基官能化的和 / 或胺基官能化的和 / 或巯基官能化的和 / 或烯烴官能化的和 / 或羧基官能化的丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯，如，甲基丙烯酸烯丙酯或甲基丙烯酸羥乙酯。

除了前述（甲基）丙烯酸酯以外，欲聚合的組成物亦可包含可以與前述（甲基）丙烯酸酯均聚合或共聚合的其他不飽和單體。這些單體尤其包括 1-鏈烯（如，1-己烯、1-庚烯）、支鏈烯（如，乙烯基環己烷、3,3-二甲基-1-丙烯、3-甲基-1-二異丁烯、4-甲基-1-戊烯）和丙烯腈、乙烯酯（如，乙酸乙烯酯）、苯乙烯、乙烯基上具有烷基取代基之經取代的苯乙烯（如， α -甲基苯乙烯和 α -乙基苯乙烯）、環上具有一或多個烷基取代基之經取代的苯乙烯（如，乙烯基甲苯和對-甲基苯乙烯）、鹵化的苯乙烯（如，一氯苯乙烯、二氯苯乙烯、三溴苯乙烯和四溴苯乙烯）；雜環狀化合物，如，2-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、

2-甲基-5-乙炔基吡啶、3-乙基-4-乙炔基吡啶、2,3-二甲基-5-乙炔基吡啶、乙炔基嘧啶、9-乙炔基呋唑、3-乙炔基呋唑、4-乙炔基呋唑、2-甲基-1-乙炔基咪唑、乙炔基噁茂烷、乙炔基呋喃、乙炔基噻吩、乙炔基四氫噻茂烷 (thiolane)、乙炔基噻唑、乙炔基噁唑和異戊間二烯基 (isoprenyl) 醚；馬來酸衍生物（如，馬來酸酐、馬來醯亞胺、甲基馬來醯亞胺、環己基馬來醯亞胺）和二烯（如，二乙炔基苯）及各者之羥基官能化的和 / 或胺基官能化的和 / 或巰基官能化的和 / 或烯烴官能化的化合物。此外，這些共聚物亦可製成取代基中具有羥基和 / 或胺基和 / 或巰基和 / 或烯烴官能性。該單體的例子為乙炔基哌啶、1-乙炔基咪唑、N-乙炔基吡咯烷酮、2-乙炔基吡咯烷酮、N-乙炔基吡咯烷、3-乙炔基吡咯烷、N-乙炔基己內醯胺、N-乙炔基丁內醯胺和氫化的乙炔基噻唑及氫化的乙炔基噁唑。

通常加至單體相中的聚合反應引發劑基本上為一般使用的自由基引發劑，特別是過氧化物和偶氮化合物。某些情況中，可以有利地使用不同引發劑之混合物。以單體相計，其用量通常在介於0.1和5重量%之間的範圍內。作為自由基引發劑，較佳使用偶氮化合物（如，偶氮基雙異丁腈、1,1'-偶氮基雙（環己腈）（WAKO® V40）、2-（醯胺基偶氮基）異丁腈（WAKO® V30））或過酸酯（如，過辛酸第三丁酯、二（第三丁基）化過氧（DTBP）、二（第三戊基）化過氧（DTAP）、過氧基（2-乙基己基）碳酸

第三丁酯 (TBPEHC)) 和於高溫分解的其他過氧化物。適當引發劑的其他實例為辛醯化過氧、癸醯化過氧、月桂醯化過氧、苯甲醯化過氧、一氯苯甲醯化過氧、二氯苯甲醯化過氧、對-乙基苯甲醯化過氧、過苯酸第三丁酯或偶氮基雙 (2,4-二甲基) 戊腓。

欲調整形成的聚合物之分子量，基本上，也可以藉將至多8重量%的一或多種慣用的鏈調整劑加至單體相中。可提到的實例包括下列者：硫醇，如，正丁基硫醇、正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、第三 (十二烷基) 硫醇或巰基乙醇；硫代羥基乙酸或硫代羥基乙酸酯，如，硫代羥基乙酸異辛酯或硫代羥基乙酸月桂酯；脂族膽鹼化合物；烯醇醚或二聚型 α -甲基苯乙烯。若欲製備支鏈聚合物，則單體相亦可含有至多約1重量%的多官能性單體，例子為二 (甲基) 丙烯酸乙二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸丁二醇酯或二乙烯基苯。

欲在連續操作的反應器中將黏度設定於最適程度，可以任意地在系統中添加至多10重量%的溶劑或塑化劑。在熔黏度特別高的情況中，必須添加此種溶劑或塑化劑，以確保反應溶液的最適混合。較佳地，在單體混合物中添加不超過5重量%。特別佳地，未添加溶劑或塑化劑地進行聚合反應。至於可添加的物質，沒有任何限制。所討論的化合物可為，例如，乙酸酯、脂族化合物、芳族化合物或聚醚和 / 或酞酸酯。

一製備本發明之聚合物的較佳方法係連續操作的捏和

設備技術。得自 List 公司之用於連續整體聚合反應的此種逆混合捏和反應器之描述見於 WO 2006/034875 和 WO 2007/112901。聚合反應係於高於聚合物的玻璃轉變溫度下進行。單體、觸媒、引發劑…等連續通至反應器中並與已進行過反應的產物逆混合。同時，連續自混合機 - 捏和機設備移出已反應的產物。未反應的單體藉殘餘物脫揮發器分離並可回到反應器。同時，在此殘餘物脫揮發器中進行聚合物的熱後處理。

本發明製得的產物之應用範圍廣泛。以（甲基）丙烯酸酯為基礎的整體聚合物於用以塗佈在，例如，金屬、塑膠、陶瓷或木材，表面上為佳。塗佈材料的一個例子係將本發明之聚合物用於建築物塗漆、船舶塗漆或容器塗漆之中作為黏合劑之用。此聚合物可類似地用於交通號誌、地板塗漆、印刷油墨、熱封型清漆、反應性熱熔型黏著劑、其他黏合劑或密封劑。

下列實例用以較佳地說明本發明，但無法將本發明限定於此處所揭示的輪廓。

【實施方式】

聚合物的規整度之測定

製得的聚合物之規整度係藉 ^1H 核磁共振光譜儀測定。在等規 - 、雜排 - 、和間規三元組中之聚甲基丙烯酸酯的甲基訊號的質子光譜共振出現於 0.87、1.02 和 1.21 ppm（氘化氯仿，以四甲基矽烷作為標準品，50℃）。這些峰的

積分得到三元組比率。

塗膜的金屬黏著性之測定

根據 DIN EN ISO 2409，藉交錯切割試驗研究在鋅或鋼表面上的黏合劑之金屬黏著性。以介於 0（特別良好的黏著型式）至 5（無黏性）之間的值評估結果。附表中，報導兩個值：第一個值係進行切割之後的肉眼評估。第二個值係使用黏著帶進行與標準物一致的額外試驗之後的評估。

光澤值之測定

光澤值係根據 DIN 67630 測定。各例中指出測定角度。

動態黏度之測定

動態黏度係根據 DIN EN ISO 53018 測定。

玻璃轉變溫度之測定

玻璃轉變溫度係根據 DIN EN ISO 11357-1 藉動態差示熱分析（DSC）測定。

熱重測定

熱重測定係根據 DIN EN ISO 11358 進行。

實例 1，組合物 1

連續整體聚合法

由 20 重量 % 的 甲 基 丙 烯 酸 甲 酯、80 重量 % 的 甲 基 丙 烯 酸 正 丁 酯、0.4 重量 % 得 自 Degussa Initiator 的 TBPEHC 和 0.4 重量 % 的 硫 代 羥 基 乙 酸 乙 基 己 酯 (TGEH) 所 組 成 的 混 合 物 連 續 供 應 至 得 自 List 的 逆 混 合 捏 和 反 應 器，此 如 WO 2006/034875 中 所 描 述 者，同 時 自 反 應 器 取 得 已 反 應 的 聚 合 物。反 應 器 的 內 部 溫 度 為 140℃。平 均 停 留 時 間 約 30 分 鐘。反 應 器 之 後，聚 合 物 熔 融 物 立 刻 通 至 List 急 速 脫 揮 發 器，在 此 急 速 脫 揮 發 器 中，於 溫 度 為 180℃，自 聚 合 物 移 出 殘 留 之 未 反 應 的 單 體，且 使 熱 不 安 定 的 頭 對 頭 鏈 結 斷 開。反 應 器 和 急 速 脫 揮 發 之 間 為 取 得 進 行 TGA 測 量 之 樣 品 的 設 備。

實例 2，組成物 1

類 似 於 實 例 1，但 使 用 0.5% TBPEHC 和 內 部 反 應 器 溫 度 120℃。

參考例 1，組成物 1

溶液聚合反應

80% (364 克) 的 甲 基 丙 烯 酸 正 丁 酯 和 20% (91 克) 的 甲 基 丙 烯 酸 甲 酯 混 合 形 成 單 體 原 料 溶 液。91 克 的 單 體 原 料 溶 液 和 140 克 的 乙 酸 正 丁 酯 引 至 配 備 槳 狀 攪 拌 器、迴 餾 冷 凝 器 和 氮 氣 環 境 之 2 升 有 護 套 的 反 應 器 中。0.3 克 的 TGEH 溶

解於5克乙酸正丁酯中，且將溶液引至反應器中。混合物於攪拌時加熱至內部溫度為60℃。添加0.55克的Peroxan PND（得自Pergan GmbH）在5克乙酸正丁酯中之溶液。在放熱反應之後，剩餘的單體原料溶液與1.2克的TGEH和2.2克的Peroxan PND於內部溫度為60℃下以3小時時間一起稱入。稱入終了之後，以於100克乙酸正丁酯中的1.4克Peroxan PND重覆引發作用。後續反應時間為3小時。之後將批料冷卻至約40℃並在程序中以240克的乙酸正丁酯稀釋。

參考例2，組成物1

類似於參考例1，僅總量2.73克得自Pergan GmbH的Peroxan PO作為引發劑且內部溫度為90℃。

參考例3，組成物1

類似於參考例1，僅總量1.83克得自Degussa Initiators的TBPB作為引發劑，總量0.91克的TGEH作為調整劑，且內部溫度為120℃。

參考例4，組成物1

整體聚合法

720克的甲基丙烯酸正丁酯、180克的甲基丙烯酸甲酯、3.6克的TGEH和3.6克的TBPEHC在玻璃燒杯中混合並攪拌30分鐘以均化。此混合物引至由兩個玻璃板（20*20公

分) 和 6 毫米厚的塑膠條所組成的模具中。此條介於兩個玻璃板之間，其方式不僅確保板之間的固定距離並亦密封此模具。以夾具使模具保持整體。填充之後，模具置於 80℃ 爐中 3 小時。之後自爐移出模具，使其冷卻至室溫並開啓以移出聚合物板。

參考例 5，組成物 1

類似於參考例 4，但使用 2.3 克 TGEH、4.7 克得自 Pergan GmbH 的 Peroxan LP，且爐溫為 120℃。

參考例 6，組成物 1

懸浮聚合法

配備攪拌器和迴餾冷凝器之具有加熱 / 冷卻護套的 5 升聚合反應槽中引入 3200 毫升完全去離子的水，攪拌器速率設定於 300rpm，且反應器加熱至內部溫度為 40℃。添加 200 克之 13% 強度的聚丙烯酸水溶液和 0.5 克的硫酸氫鉀，並藉攪拌而分散。在玻璃燒杯中，1280 克 (80%) 的甲基丙烯酸正丁酯、320 克 (20%) 的甲基丙烯酸甲酯、7.5 克的 Peroxan LP 和 4 克的 TGEH 藉攪拌而混合和均化。將單體原料溶液抽至反應器中。內部溫度調整於 85℃。當不再釋出熱時，聚合反應結束。冷卻批料。使用抽氣濾器，自聚合物珠分離出母液，該聚合物珠以完全去離子水充分清洗，並在乾燥爐中於 85℃ 乾燥。

	製備溫度 [°C]	間規三元組部份 [%]	雜列三元組部份 [%]	等規三元組部份 [%]
參考例1	60	67	31	2
參考例4	80	64	34	1
參考例6	85	62	35	3
參考例2	90	62	36	2
參考例5	120	59	38	3
參考例3	120	59	38	3
實例1	140	57	39	5
實例2	120	59	37	4

由實例2（本發明之製備）和參考例3（溶液聚合反應）和5（批次的整體聚合法），可看出聚合物規整度僅與聚合溫度有關，而非與特別的聚合法的其他因素有關。如已闡明者，批次模式中的整體聚合反應產物和連續整體聚合反應產物彼此非常相仿。由實例1、2和3及由參考例5、6和7，可以顯示本發明之方法可用於非常寬的溫度範圍 - 並因此用以製備規整度極為不同的聚合物。

實例3，組成物2

類似於實例1，但施用至反應器之混合物係由65%甲基丙烯酸正丁酯、34%甲基丙烯酸甲酯、1%甲基丙烯酸、0.5% TBPEHC 和 0.3% 硫代羥基乙酸（得自 Dr.Spiess Chemische Fabrik GmbH）所組成。

參考例7，組成物2

類似於參考例4，但使用585克甲基丙烯酸正丁酯、

306克甲基丙烯酸甲酯和9克甲基丙烯酸作為單體，2.5克 Peroxan PND和3克硫代羥基乙酸，且於38℃。

參考例8，組成物2

類似於參考例6，但使用510克的甲基丙烯酸甲酯、975克甲基丙烯酸正丁酯、15克甲基丙烯酸、7.5克 Peroxan LP和12克月桂基硫醇（得自Dr.Spiess Chemische Fabrik GmbH）。

黏合劑 / 顏料比為1：0.5之含顏料的塗漆之製備

在 Solvesso 100溶劑中的40%強度黏合劑溶液與作為顏料的二氧化鈦（1：0.5份顏料）以手預先混在一起。塊滑石（steatite）珠摻入此混合物中且封閉該槽，並在滾筒床上攪動24小時。此分散操作終了之後，塗漆經由篩網倒出並測定濾液的動態黏度。在向下之200微米厚的乾燥刀上測定光澤。根據標準物，藉交錯切割試驗研究對於各式各樣基材之黏著性。

	間規三元組 部份[%]	光澤單位,著 色膜(20°)	黏著性交錯 切割的鋼	黏著性交錯 切割的鋅	動態黏度 [mPas]
參考例7	63	59.1	0-1/0	1/2-3	274
參考例8	60	58.1	3-4/3	5/5	246
實例3	50	68.2	1/1	1/2	210

與藉懸浮聚合法製得的黏合劑（參考例8）比較，組成相同之具有本發明製得之聚合物並於高溫（140℃）的

調合物（實例3）具有明顯較優良的光澤值和改良的金屬黏著性 - 特別是與鋅基板之黏著性，此於工業上非常重要。參考光澤值，此效果 - 如與於非常低溫製得的整體聚合物（參考例7）比較亦顯見者 - 特別可歸因於聚合物的規整性。即使相對於較硬（即，間規部份較高）整體聚合物（參考例8），懸浮聚合物（參考例7）之僅略差的光澤值顯示懸浮聚合法中必須之殘留的水和輔助劑導致額外的光澤降低。關於金屬黏著性，其效果為規整度不同（請參考，特別是，與參考例7的鋅之黏著性比較）和存在於懸浮聚合物中之輔助劑（請特別參考以比較試樣8製得的調合物與鋅表面之間不具黏著性）之組合。此外，根據預期，包含實例2之本發明製得之黏合劑的調合物具有最低的動態黏度並因此具有最佳加工性質。

爲了要能夠比較各種塗佈調合物彼此的耐候安定性，根據各測定標準塗佈的試樣進行下列老化：在連續循環中，樣品以UV光於20℃下照射8小時之後並於60℃下縮合處理4小時。根據所述程序進行塗佈，未添加二氧化鈦。

	光澤單位,著 色膜(60°)	黏著性 交錯切割的鋼	黏著性 交錯切割的鋅
參考例7	71.1	%	1/1
500小時之後	69.1	%	1/1
2000小時之後	63.7	1/1	1-2/2
參考例8	70.2	2/5	1/3-4
500小時之後	67.5	2/3-4	2/4
2000小時之後	60.1	2/3-4	2/4
實例3	77.6	0/0	1/2
500小時之後	71.5	0/0	1/2
2000小時之後	66.0	0-1/0-1	0-1/1

光澤損失和與金屬黏著物的黏著值之比較顯示不同黏合劑具有相仿的耐候安定性。

	間規三元組部份 [%]	T _g	高達214℃的 重量損失	高達420℃的 重量損失
參考例7	63	64.8℃	0.2%	99.2%
參考例8	60	63.2℃	0.3%	98.2%
實例3				
脫揮發處理之前	n.d.	n.d.	6.5%	98.5%
脫揮發處理之後	50	57.5℃	0.3%	99.4%

玻璃轉變溫度 T_g 與各自規整性之依存性可藉 DSC 測定得知。來自實例 3 和參考例 8 的聚合物之比較特別指出，具有相同的聚合物組成，玻璃轉變溫度差超過 5℃。此差異

完全歸因於規整度 - 並因此歸因於聚合反應溫度。

在實例 3 之本發明製得的材料上的熱重測定 (TGA 測定) - 各者分別在脫揮發步驟之前和之後測定 - 顯示聚合物的熱安定性之明顯改良。經高達 214℃ 的熱後處理的樣品所具有的熱安定性與懸浮聚合物 (參考例 8) 和批次法製得的整體聚合物 (參考例 7) 相仿。

因此，根據本發明，儘管於明顯較高的反應溫度製造黏合劑，該黏合劑具有與藉已建立的製法製得之聚合物相仿的高熱安定性和耐候安定性。這些品質可歸因於聚合物中之頭對頭鏈結部份相對較低。

七、申請專利範圍：

1. 一種包含以（甲基）丙烯酸酯為基礎的黏合劑之塗佈調合物，其中該黏合劑具有對於顏料之優良的分散性、優良的光澤度和高熱安定性，

其特徵在於

該黏合劑經由連續整體聚合法於介於 20℃ 和 250℃ 之間的反應溫度製備，

及該黏合劑的間規（syndiotactic）部份與由相同的單體組成物但於 80℃ 之懸浮聚合反應製得的聚合物之間規部份的差異為至少 5%，及

其中在該連續整體聚合法中：

a.) 藉設定適當反應溫度而影響黏合劑的立體規整度，和

b.) 在方法中的熱後處理之後，黏合劑的熱安定性高達至少 214℃。

2. 如申請專利範圍第 1 項之塗佈調合物，其中

a.) 該黏合劑係由除了單體和引發劑以外，亦任意地包含鏈轉移劑和不超過 10 重量%溶劑之單體混合物製備，和

b.) 該黏合劑的熱安定性高至 214℃。

3. 一種製備供如申請專利範圍第 1 或 2 項之塗佈調合物用之以（甲基）丙烯酸酯為基礎的黏合劑之方法，其中

a.) 藉設定適當反應溫度而影響黏合劑的立體規整度，

和

b.) 在方法中的熱後處理之後，黏合劑的熱安定性高達至少 214℃。

4.如申請專利範圍第3項之方法，其中反應溫度高於 100℃，及在於其玻璃轉變溫度比由相同的組成物但在 80℃ 之懸浮聚合反應製得的聚合物之玻璃轉變溫度低 2℃。

5.如申請專利範圍第3項之方法，其中聚合反應係在 Taylor反應器中進行。

6.如申請專利範圍第3項之方法，其中聚合反應係在擠壓機中進行。

7.如申請專利範圍第3項之方法，其中聚合反應係在捏和設備中進行。

8.如申請專利範圍第3項之方法，其中聚合反應係在管反應器中進行。

9.如申請專利範圍第3項之方法，其中聚合反應係在有連續單體供應和連續聚合物移出的攪拌槽中進行。

10.如申請專利範圍第3項之方法，其中藉由在反應器下游的裝置中在高於 160℃ 的反應溫度進行熱後處理，而將黏合劑的熱安定性改良至高達 214℃。

11.如申請專利範圍第3項之方法，其中藉由在反應器中在高於 160℃ 的反應溫度之區中進行熱後處理，而將黏合劑的熱安定性改良至高達 214℃。

12.如申請專利範圍第3項之方法，其中單體混合物可包含至多 10重量%的溶劑或塑化劑。

13.如申請專利範圍第1項之塗佈調合物，其中該黏合劑另外包含苯乙烯和／或其他自由基可聚合的乙烯基化合物。

14.如申請專利範圍第1項之塗佈調合物，其係用於塗佈金屬、塑料、陶瓷或木材表面。

15.如申請專利範圍第1項之塗佈調合物，其係用於船舶塗漆或容器塗漆。

16.如申請專利範圍第1項之塗佈調合物，其係用於建築物塗漆。

17.如申請專利範圍第1項之塗佈調合物，其係用於交通號誌或地板塗漆。

18.如申請專利範圍第1項之塗佈調合物，其係用於印刷油墨。

19.如申請專利範圍第1項之塗佈調合物，其係用於反應性熱熔型黏著劑或熱封型清漆。

20.如申請專利範圍第1項之塗佈調合物，其係用於黏著劑或密封劑。