



(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 I462935 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：101133067

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 11 日

(51)Int. Cl. : C08F218/08 (2006.01) C08F218/12 (2006.01)

C09D131/02 (2006.01) C09J131/02 (2006.01)

(30)優先權：2011/09/12 世界智慧財產權組織 PCT/EP2011/004578

(71)申請人：奧克昔亞公司 (德國) OXEA GMBH (DE)

德國

馬沛公司 (義大利) MAPEI S. P. A. (IT)

義大利

(72)發明人：夏蘿 安東尼亞塔 SCHIRO, ANTONIETTA (IT)；薩尼塔 帝托 ZANETTA, TITO (IT)；巴薩瑞克 克里斯多夫 BALZAREK, CHRISTOPH (DE)；柏格米伊爾 奧利維 BORGMEIER, OLIVER (DE)；弗瑞 古伊多 D FREY, GUIDO D. (DE)；約翰 立夫 JOHNEN, LEIF (DE)；羅夫 唐納 RAFF, DONALD (US)；史特勞斯 海因茲 STRUTZ, HEINZ (DE)

(74)代理人：陳詩經

(56)參考文獻：

US 2600450

US 3455887

審查人員：黃淑雯

申請專利範圍項數：23 項 圖式數：0 共 19 頁

(54)名稱

乙酸乙烯酯／3，5，5-三甲基己酸乙烯共聚物組成物及油漆配方和纖維質製品等

VINYL ACETATA/VINYL 3,5,5-TRIMETHYLHEXANOATE COPOLYMER BINDER RESINS

(57)摘要

本發明係關於一種共聚物組成物，包括 5-95pphwm 的乙酸乙烯酯和 95-5pphwm 的 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯，其中相對應 3,5,5-三甲基己酸具有 3,5,5-三甲基己酸異構物含量至少 88%重量。該共聚物之組成和合成，有用於配製諸如編織或非織製品等纖維質基材、油漆、多孔質或非多孔質基材用接著劑、營建水泥質組成物、再分散性粉劑之粘合劑。

The present invention relates to a copolymer composition comprising 5-95pphwm of vinyl acetate and 95-5pphwm of vinyl 3,5,5-trimethylhexanoate, wherein the corresponding 3,5,5-trimethylhexanoic acid has a content of the 3,5,5-trimethylhexanoic acid isomer of at least 88% by weight. Said copolymer is composed and synthesized so as to be useful in the formulation of binders for fibrous substrates such as woven or nonwoven products, paints, adhesives for porous or non-porous substrates, construction cementitious compositions, redispersible powders.

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101133067

C08F 218/08 (2006.01)

※ 申請日：101.9.11

※IPC 分類：

C08F 218/12 (2006.01)

C09D 131/02 (2006.01)

C09J 131/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

乙酸乙烯酯 / 3,5,5-三甲基己酸乙烯共聚物組成物及油漆配方和纖維質製品等

VINYL ACETATA/VINYL 3,5,5-TRIMETHYLHEXANOATE
COPOLYMER BINDER RESINS

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種共聚物組成物，包括 5-95pphwm 的乙酸乙烯酯和 95-5pphwm 的 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯，其中相對應 3,5,5-三甲基己酸具有 3,5,5-三甲基己酸異構物含量至少 88% 重量。該共聚物之組成和合成，有用於配製諸如編織或非織製品等纖維質基材、油漆、多孔質或非多孔質基材用接著劑、營建水泥質組成物、再分散性粉劑之粘合劑。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a copolymer composition comprising 5-95pphwm of vinyl acetate and 95-5pphwm of vinyl 3,5,5-trimethylhexanoate, wherein the corresponding 3,5,5-trimethylhexanoic acid has a content of the 3,5,5-trimethylhexanoic acid isomer of at least 88% by weight. Said copolymer is composed and synthesized so as to be useful in the formulation of binders for fibrous substrates such as woven or nonwoven products, paints, adhesives for porous or non-porous substrates, construction cementitious compositions, redispersible powders.

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：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包括乙酸乙烯酯和 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯的新穎聚合物之製造。此聚合物典型為乳液聚合物，可視需要含一種或多種額外共聚用單體，選自例如乙烯、烷基(甲基)丙烯酸酯，和 / 或官能性單體，包含自交聯單體，諸如 N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺。此等聚合物可利用於各種用途，例如包含塗料和纖維質基材之接著劑和粘合劑。

【先前技術】

已知使用含水溶性共聚物的乙酸乙烯酯，做為粘合劑，以粘合和塗佈不同的基材。常用廣範圍的共聚物，諸如乙烯或 α -取代脂肪酸乙烯酯，以改進乙酸乙烯酯共聚物的疏水性和水解穩定性。

JP 2004-217724 揭示一種水性乳液，具有良好的抗水性、聚合穩定性和儲存穩定性，以及乳液聚合物之製法。可用之乙烯酯單體是添加乙烯之乙酸乙烯酯。乳液可用做紙塗料、一般木製品之接著劑，以及非織製品之粘合劑。

US 2002/0065361 揭示一種聚乙烯酯樹脂乳液，有高度粘性和良好抗水性。乳液製法是將乙烯酯單體，在做為保護膠體的聚乙醇存在下，以及非水溶性含羥基化合物之存在下聚合，可用做接著劑，輕易形成透明薄膜。可用之乙烯酯類包含甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯。乳液可添加乙烯 3-35% 重量範圍，以改進抗水性和抗熱性。

US 2002/069965 揭示一種接著劑製法，此接著劑具有良好接著性。接著劑製法是，把包括下列成份之共聚用單體：
(a)一種或多種單體，選自包含 C_{1-10} 直鏈和支鏈羧酸之乙烯酯類、 C_{1-12} 直鏈和支鏈醇類之丙烯酸和甲基丙烯酸酯類、乙烯基芳香族化合物、乙烯基鹵化物和 α -烯烴類，以及(b)基於共聚用單體之全總量，0.01-50% 重量之 α -支鏈 C_{11} 三級單羧酸

乙烯酯，在(c)基於共聚用單體總重量，0.1-15%重量之之聚乙醇存在下，加以聚合。一些較佳之乙烯酯類為乙酸乙烯酯、VeoVa 9/10 和 2-乙基己酸乙烯酯。

EP 0851015 揭示一種接著劑，具有低 VOC，基於聚乙醇，以乙烯酯 / 乙烯共聚物分散液穩定化，包括 100 份重量聚乙醇部份、10-100 份重量乙烯酯 / 乙烯共聚物，和 1-10 份重量部份或完全皂化之聚乙醇，粘度 40-120 mPas，水解度 85-100 莫耳%。聚乙醇部份含 80-100%重量之 C_{1-18} 支鏈或直鏈烷基羧酸之若干乙烯酯，和 0-20%重量其他或多數乙烯系不飽和單體單位。

EP 1580244 揭示一種水質雙成份木材接著劑，具有改進抗熱性和延長適用期。接著劑係由乙酸乙烯酯和做為交聯劑之 N-羥甲基丙烯醯胺組成，又含有芳族和 / 或環式脂族單體，諸如 2-苯氧基丙烯酸乙酯和 / 或甲基丙烯酸異苧基，以及甲基丙烯酸甲酯。可用之其他乙烯酯為甲酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯，酸自由基內有 C_{9-10} 之飽和支鏈單羧酸乙烯酯，諸如 VeoVa9 或 VeoVa10，較長鏈飽和或不飽和脂肪酸乙烯酯，諸如月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯類，和苯甲酸取代基衍生物，諸如對三級丁基苯甲酸乙烯酯。

US 5434216 揭示一種乳膠接著劑，用於木製品，具有改良抗水、抗熱、抗潛變性。接著劑組成份係基於乙酸乙烯酯 / N-羥甲基丙烯醯胺聚合物乳液，以 1.5-2.5%重量的 88%水解聚乙醇和 1-4%重量的 95-99.5%水解聚乙醇加以穩定，此二醇包括至少 3%重量的乳液固體。N-羥甲基丙烯醯胺和乙酸乙烯酯共聚物亦可用於與下列組合：(1)其他乙烯酯類，包含甲酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、正戊酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯或新癸酸乙烯酯 (vinyl versatate)；(2)乙烯；(3)丙烯酸和甲基丙烯酸之烷基酯類，諸如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸

乙酯；(4) α,β -不飽和二羧酸取代或未取代單和二烷基酯類，諸如順丁二酸取代或未取代單和二丁酯、單和二乙酯，以及相對應反丁烯二酸酯類、亞甲基丁二酸酯類和甲基順丁烯二酸酯類；(5) α,β -不飽和羧酸，諸如巴豆酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、亞甲基丁二酸和甲基順丁烯二酸。

US 2010/0167610 揭示一種聚合物組成物，適合做粘合劑樹脂，用於纖維質基材，諸如編織或非織製品，包含紡織品、一般服裝、紙類、稀鬆布、工程布料、玻璃或其礦物纖維、鋪屋頂或鋪地板材料。粘合劑樹脂包括由(i)乙酸乙烯酯、(ii) α -單取代脂肪酸之至少一種乙烯酯，和(iii)至少一種官能性單體，諸如自交聯單體，以及視需要之其他共聚用單體，反應所得之共聚物。尤其是使用 2-乙基己酸乙烯酯，做為 α -單取代脂肪酸。

US 2010/0167609 揭示一種聚合物組成份，包括由乙酸乙烯酯、新烷酸之至少一種乙烯酯，以及選自包含(i)至少一種 α -烯烴，(ii)至少一種官能性單體，和(iii)乙烯系不飽和羧酸類之至少一種酯，的至少一種附加成份，反應所得之共聚物。此組成份特別有用於或做為粘合劑，供纖維質基材用，諸如編織或非織製品，包含紡織品、一般服裝、紙類、稀鬆布、工程布料、玻璃或礦物纖維、鋪屋頂或鋪地板材料。

文獻上已討論過乙酸乙烯酯和新烷酸乙烯酯之共聚物，用於油漆。〈乳液聚合物用之新乙烯酯單體〉載於《Progress in Organic Coating》第 22 卷第 19-25 頁，Elsevier (1993)討論過抗水性和塗裝效能，而〈乳液聚合物之疏水性塗裝〉載於《Journal of Coating Technology》第 73 卷第 912 期第 43-55 頁(2001)，討論過調顏料之油漆。

US 5576384 討論到低發射分散油漆，其共聚物組成份包括單體單位，衍自不飽和之水解性有機矽化合物，基於乙烯酯類，諸如乙酸乙烯酯和新癸酸乙烯酯。

因此，技術上指涉使用新癸酸乙烯酯為該項共聚物內之共聚用單體。新癸酸類，尤指 C_{9-11} 酸類之製法，係由烯烴系化合物與一氧化碳，再與水反應，製成高度支鏈酸類，在鄰接羧基的 α 碳原子上，含有新結構。該新烷酸類市上蜆殼公司有售，商標名稱有 Versatics、VeoVa 9 或 VeoVa 10。其製造過程是以技術方式，在諸如三氟化硼等路易斯酸存在下進行，載於 Weissmerl, Arpe 《工業有機化學》第三版，1988 年，第 150-152 頁。由於鄰基的立體效應，基於新癸酸之酯類，顯示高度抗熱性，和對水之高度水解穩定性，而 C_9-C_{11} 新癸酸類（VeoVa 10）之乙烯酯類，用來生產共聚物，供樹脂內之粘合劑用。此等共聚物之例，包括 30% VeoVa 10 和 70% 乙酸乙烯酯，載於〈乳液聚合物用之新乙烯酯單體〉，見《Progress in Organic Coating》第 22 卷第 19-25 頁，Elsevier (1993)。

新癸酸類之製造過程，需在路易斯酸存在下，於寡聚物烯烴加壓添加一氧化碳，再於第二步驟加水，回收所需酸。由於複雜的製造過程，新癸酸類成本相當高，生產量有限。

【發明內容】

所以，本發明之目的，在於提供一種共聚物組成份，性質與基於新癸酸乙烯酯之共聚物組成份相似，但使用成本誘人且易得之乙烯酯類。本發明解決此目的是提供共聚物，包括乙酸乙烯酯和 3,5,5-三甲基乙酸乙烯酯，視需要附加單體單位和 / 或交聯官能基，以及基於此等共聚物之粘合劑，以改進性能，諸如在包括此等共聚物的物品中之水解穩定性、抗溶劑性和抗水性、對低能量表面之接著性，並具有高度乾燥強度、潤濕強度、機械性強度等。

本發明針對一種共聚物組成物，包括：

- (a) 5-95 pphwm，更好是 10-90 pphwm 之乙酸乙烯酯；
- (b) 95-5 pphwm，更好是 90-10 pphwm 之 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯，其中相對應 3,5,5-三甲基己酸之 3,5,5-

三甲基己酸異構物含量至少 88% 重量。

本發明共聚物包括乙酸乙烯酯 (VA) 和 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯，其中相對應 3,5,5-三甲基己酸之 3,5,5-三甲基己酸異構物含量至少 88% 重量，以至少 97% 重量為佳。

3,5,5-三甲基己酸係由二異丁烯與一氧化碳和氫之混合物，在諸如鈷或銻觸媒等過渡金屬觸媒存在下，以氫甲基化（亦稱為羰基反應）製成。二異丁烯基市售是由 C₄ 流以蒸汽裂解製成，主要包括 2,4,4-三甲基戊烯-1 和 2,4,4-三甲基戊烯-2（見 Hydrocarbon Process. 52 (1973), No.4, pp.171-173；Ullmann 氏《工業化學百科》第 6 版，第 6 卷第 3 頁）。

由二異丁烯經氫甲基化反應所得醛混合物，包括 3,5,5-三甲基己醛主成份，連同少量 3,4,4-和 3,4,5-三甲基己醛。此外，還有很少量的其他醛類，諸如 2,5,5-三甲基己醛、4,5,5-三甲基己醛和 6,6-二甲基庚醛存在。醛混合物經氧或含氧氣體，加以氧化，得 3,5,5-三甲基己酸，為異構性酸混合物，再經精製。從二異丁烯的氫甲基化開始，接著 3,5,5-三甲基己醛經氧化，以生產 3,5,5-三甲基己酸，為已知技術，見 Ullmann 氏《工業化學百科》第 5 版，第 A5 卷，1986 年，第 244 頁，Wiley 出版社，而市售 3,5,5-三甲基己酸顯示 3,5,5-三甲基己酸異構物含量至少 88% 重量。3,5,5-三甲基己酸以技術上已知製法進一步處理，成為 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯，見 Weissermel, Arpe《工業有機化學》第三版，1988 年，第 248-250 頁，VCH 出版公司。

聚合物系統內含 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯，可達成優良效能之疏水性、低能量表面接著性和水解穩定性。3,5,5-三甲基己酸部份的獨特而明確結構之重點是，在羧鏈末端具有新結構，而在鄰接羧基部份的 α 碳原子無烷基取代物，以確保最高水準之恒常效能。又，3,5,5-三甲基己酸較在鄰接羧酸部份的 α 碳原子具有新結構之支鏈新烷羧酸，方便以經濟誘人的成本取得。本發明共聚物組成份內存在的 3,5,5-三甲基己酸乙

烯酯，係從 3,5,5-三甲基己酸異構物含量至少 88% 重量，更好是 97% 重量之 3,5,5-三甲基己酸衍生。

本發明共聚物組成份可視情形含一種或多種附加共聚用單體，和 / 或官能性單體，選自包括下列之群組：

- (i) 40-1 pphwm 之至少一種 α -烯烴，以 35-5 pphwm 為佳，25-10 pphwm 更好；
- (ii) 10-0.1 pphwm 之至少一種官能性單體，以 8-0.5 pphwm 為佳，8-2 pphwm 更好；
- (iii) 40-1 pphwm 之乙烯系不飽和羧酸至少一種酯，以 30-5 pphwm 為佳，20-5 pphwm 更好。

該共聚物之組成與合成，是為了一般可用於與乳液連接，例如做為編織或非織製品等纖維質基材、油漆、接著劑多孔性或非多孔性基材、營建水泥質組成物、再分散性粉劑之粘合劑。

此外，本發明組成份可以分散液乾燥所得再分散性粉劑之形式，用於瓷磚接著劑組成物，或以溶解形式，做為建築基材之底漿。

「官能性單體」包含自交聯單體，以及具有官能性部份的單體單位，包含穩定部份，諸如能夠與交聯材料等反應之離子基或羥基。

「pphwm」縮寫指百分之一重量單體，除非另有指定，係基於供應至反應媒質的單體而言。

「烷基（甲基）丙烯酸酯」指丙烯酸烷酯和甲基丙烯酸烷酯，典型上為 C_{1-12} 烷基，諸如丙烯酸丁酯或 2-乙基己基丙烯酸酯等。又提供附加單體，諸如 α -烯烴單體。適用之 α -烯烴單體例，包含乙烯、丙烯、 α -丁烯、 α -戊烯、 α -己烯或 α -辛烯。

較佳聚合物包含上述乳液異種聚合物，惟視情形包含其他共聚用單體。其他潛在性有用之共聚用單體有 1-庚烯、丁二烯、己二烯、異戊二烯、苯乙烯、甲基苯乙烯或二乙烯基

苯。又有其他乙烯系不飽和單體，其例包含鹵化單體，諸如氯乙烯、二氯乙烯、氯丁二烯或氯苯乙烯。

本發明共聚物可利用製造乙酸乙烯酯聚合物之各種技術製成，包含塊狀、溶液、分散液和乳液製法，見 Kirk-Othmer 《化學科技百科》第 3 版，第 23 卷第 831-845 頁 (Wiley 1983) 所載。本發明組成物之製造可使用無自由基乳液聚合之連續或不連續製法進行。進行聚合可借助習用反應容器，諸如迴路或攪拌反應器進行。以使用不連續製法為佳。

在此等製法中可採用水溶性和 / 或油溶性引發劑系統，諸如過氧二硫酸鹽、偶氮化合物、過氧化氫、有機氫過氧化物或二苯甲醯基過氧化物。凡此可單獨使用，或併用還原化合物組合，諸如二價鐵鹽、焦亞硫酸鈉、亞硫酸氫鈉、亞硫酸鈉、二硫酸鈉、甲醛硫羥酸鈉、抗壞血酸，做為氧化還原觸媒系統。在聚合之前、之際或之後，可添加乳化劑，和 / 或視適當情形，加保護膠體、添加劑和 / 或輔助劑。乳化劑例包含烷基芳基聚乙二醇醚類和烷基聚二醇醚類（各以每分子具有 8 至 50 莫耳環氧乙烷單位為佳）、環氧乙烷與環氧丙烷之嵌段共聚物、烷基磺酸酯或烷基芳基磺酸酯、烷基硫酸酯、烷基和芳基硫酸酯或磷酸酯（各在親脂性部份最好有 8-18 個碳原子，而在親水性部份有 50 個環氧乙烷或環氧丙烷單位），以及磺丁二酸或烷基酚之單酯類或二酯類（各在烷基最好有 8-18 碳原子）。較佳型式之乳化劑，在親脂性部份不含直鏈烷基酚單位。

本發明聚合物組成份可視情形接枝於多羥基聚合物，諸如聚乙醇醇，載於 US 5,354,803，以適當聚合物接枝於組成物之任何適當技術均可用。接枝用之其他適當多羥基化合物，可包含糖、醚化纖維素衍生物和澱粉。

可用的乙烯系不飽和羧酸酯類代表例，包含丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯，其中烷基含 C_{1-12} 或 C_{1-10} ，以及丁酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸或亞甲基丁二酸等之酯類。具

有乙烯系不飽和之較佳代表性其他酯類，包含甲酸乙烯酯、丙酸或丁酸乙烯酯。丙烯酸酯乳膠內之聚合物骨架，可為親水性或疏水性，包括聚合之軟質單體和 / 或硬質單體。軟質和硬質單體係指在聚合時，可製成軟質或硬質聚合物，或介於其中的聚合物之單體。較佳軟質丙烯酸單體係選自含 C_{2-8} 烷基之丙烯酸烷基酯，包含丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯和 2-乙基己基丙烯酸酯。硬質丙烯酸酯單體係選自含 C_3 以下烷基之甲基丙烯酸烷基酯，並選自非丙烯酸單體，諸如苯乙烯和取代苯乙烯、丙烯腈、氯乙烯，以及其均聚物 T_g 在 50°C 以上之一般任何相容性單體。較佳丙烯酸酯單體係選自含 C_{1-12} 烷基之甲基丙烯酸烷基酯，尤指甲基丙烯酸甲酯。

可與乙烯酯共聚合之其他單體，係乙烯系不飽和離子性單體，例如在緊靠雙鍵單位帶有至少一羧酸、磺酸、磷酸或膦酸基，或經由隔體結合之化合物。其例包含 α,β -不飽和 C_{3-8} 單羧酸、 α,β -不飽和 C_{5-8} 二羧酸，及其酐類，以及 α,β -不飽和 C_{4-8} 單羧酸單酯類。

較佳不飽和單羧酸有例如丙烯酸、甲基丙烯酸和丁烯酸，及其酐類；不飽和二羧酸，例如順丁烯二酸、反丁烯二酸、亞甲基丁二酸和甲基順丁烯二酸，及其與 C_{1-12} 烷醇類之單酯類，諸如順丁烯二酸單用酯和順丁烯二酸單正丁酯。另外較佳乙烯系不飽和離子性單體，有乙烯系不飽和磺酸，例如乙烯基磺酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸、2-丙烯醯氧基丙磺酸、3-甲基丙烯醯氧基丙磺酸、乙烯基苯磺酸，以及乙烯系不飽和膦酸，例如乙烯基膦酸。

此外，除上述酸類外，亦可用其鹽類，以其鹼金屬鹽類或其銨鹽類為佳，尤其是其鈉鹽，例如乙烯基磺酸和 2-丙烯醯胺基丙磺酸之鈉鹽。

上述乙烯系不飽和游離酸類，存在於 pH 11 之水溶液內，主要以其共軛基礎之形式，呈陰離子式，像上述鹽類，

稱為陰離子單體。

官能性單體包含後交聯共聚用單體，技術上偶爾稱為自交聯單體。此等單體包含例如丙烯醯胺基乙醇酸、甲基丙烯醯胺基乙醇酸甲酯、N-羥甲基丙烯醯胺、N-異丁氧基丙烯醯胺、N-羥甲基甲基丙烯醯胺、N-羥甲基胺甲酸烯丙酯，烷基醚類，諸如 N-羥甲基丙烯醯胺、N-羥甲基甲基丙烯醯胺和 N-羥甲基胺甲酸烯丙酯之異丁氧基醚類或酯類。

另適用做官能性單體者有交聯環氧化物官能性共聚用單體，諸如甲基丙烯酸環氧丙酯和丙烯酸環氧丙酯。其他例有矽官能性共聚用單體，諸如丙烯氧基丙基三(烷氧基)矽烷和甲基丙烯氧基丙基三(烷氧基)矽烷、乙烯基三烷氧基矽烷和乙烯基甲基二烷氧基矽烷，可存在之烷氧基有例如甲氧基、乙氧基和乙氧基丙二醇醚自由基。值得一提的有用單體具有羥基或羰基，例如甲基丙烯酸和丙烯酸羥烷基酯，諸如丙烯酸或甲基丙烯酸羥乙酯、羥丙酯或羥丁酯，以及丙烯酸或甲基丙烯酸二丙酮丙烯醯胺和乙醯基乙氧基乙酯，見 US 2007/0112117 所載。

可與本發明聯合用做官能性單體之交聯劑，也是前交聯共聚用單體，諸如複數乙烯系不飽和共聚用單體，例如己二酸二乙烯酯、二乙烯基苯、己二醇二丙烯酸酯、順丁烯二酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯，或三聚氰酸三烯丙酯。

在較佳具體例中，共聚物組成份包括：

(a) 5-89 pphwm 乙酸乙烯酯，以 20-85 pphwm 為佳；

(b) 40-10 pphwm 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯；

(c) 40-1 pphwm(甲基)丙烯酸烷基酯單體單位，以 20-15 pphwm 為佳；

其中相對應 3,5,5-三甲基己酸之 3,5,5-三甲基己酸異構物含量至少 88% 重量，以至少 97% 重量為佳；

係在 0.5-15 pphwm，更好是 4-10 pphwm 聚乙醇醇做為保護膠體之存在下，經乳液聚合製成。所得乳膠可經噴霧乾燥，

轉變成再分散性粉劑，最後用於瓷磚接著劑之配方。

(甲基)丙烯酸烷基酯單體一般選自(甲基)丙烯酸酯 C_{1-12} 烷基酯單位，可為例如丙烯酸丁酯單位。

在本發明另一具體例中，提供一種共聚物組成份，包括：

(a) 5-89.9 pphwm 乙酸乙烯酯，以 50-89.7 pphwm 為佳；

(b) 40-10 pphwm 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯；

(c) 10-0.1 pphwm 官能性單體單位，以 5-0.3 pphwm 為佳；

其中相對應 3,5,5-三甲基己酸之 3,5,5-三甲基己酸異構物含量至少 88% 重量，以至少 97% 重量為佳。

官能性單體單位以交聯單體單位為佳，更好是自交聯單體單位。在較佳具體例中，共聚物組成份含 0.3-5 pphwm 自交聯單體單位，諸如乙烯基三烷氧基矽烷。共聚物可經由乳液聚合製成，最後乳膠可做為油漆之粘合劑。

在本發明又一具體例中，提供一種共聚物組成份，包括：

(a) 10-90 pphwm 乙酸乙烯酯，以 60-90 pphwm 為佳；

(b) 40-10 pphwm 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯，其中相對應 3,5,5-三甲基己酸之 3,5,5-三甲基己酸異構物含量至少 88% 重量，以至少 97% 重量為佳。

共聚物經由溶液聚合製成，使用乙酸乙烯酯為溶劑，所得溶液可用做石膏或水泥等建築基材之溶劑底漿。

如上所述，本發明共聚物組成份可在油漆配方內用做粘合劑，通常是 5-35 份重量共聚物組成份對 50-70 份重量填料和顏料。

所用較佳填料有例如碳酸鈣、菱鎂礦、雲母石、高嶺土、雲母、滑石、矽石、硫酸鈣、長石、硫酸鋇、塑膠粒。填料可用做個別成份。填料之混合物，諸如碳酸鈣 / 高嶺

土、碳酸鈣 / 高嶺土 / 滑石，已知為實務上特別有用。為增加遮蓋率，並節省二氧化鈦，常用微粉化填料，例如微粉化碳酸鈣，以及有不同粒徑分配的諸種碳酸鈣之混合物。

所用白顏料之例，有氧化鋅、硫化鋅、鹼式碳酸鉛、三氧化銻、鋅鋇白（硫化鋅+硫酸鋇），和較佳的二氧化鈦。宜用的無機著色顏料例，有氧化鐵、碳黑、石墨、發光顏料、鋅黃、鋅綠、群青和錳黑。適當之有機著色顏料較佳者，有例如靛藍、偶氮染料、蔥醌和靛藍染料，以及甲亞胺系列之金屬複合物顏料。

除填料和顏料外，油漆配方包括水和輔助劑，諸如分散劑、稠化劑、消泡劑和防腐劑，均為技術上已知。

【實施方式】

以下實施例進一步說明本發明，而非限制本發明。使用 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯，係基於市售 3,5,5-三甲基己酸之 3,5,5-三甲基己酸異構物含量至少 88% 重量。

實施例 1

取 120 克水、7.33 克 Mowiol 1388 溶液（水內 12% w/w）、0.6 克硫酸亞鐵 1% 水溶液，和 31 克甲醛硫羧酸鈉 5% 水溶液，裝入 3 公升反應器內，此反應器設有錨或攪拌器、冷凝器、熱電偶，和連接到恒溫浴之外套。用氮沖洗後，把含 58 克乙酸乙烯酯、12 克丙烯酸丁酯和 8 克 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯之單體混合物，加料入反應器內。

反應器料加熱到 50°C；再將 40.5 克過氧化氫 5% 水溶液、36 克甲醛硫羧酸鈉 5% 水溶液、67.5 克碳酸氫鈉 5% 水溶液，進料至反應器，歷 4 小時 30 分鐘；開始聚合後（溫度升高 $\Delta T=3^{\circ}\text{C}$ ），將 767 克乙酸乙烯酯、98 克丙烯酸丁酯和 157 克 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯之混合物，進料入反應器，經 4 小時以上。加料完畢時，添加額外量引發劑，以降低殘餘單體水準，生成物在最高溫度保持 30 分鐘。聚合結束所得分散液之固體含量 50%，Brookfield RVT 粘度 $<300 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (23

°C, 20 rpm, 1 號錠子), 在 75 微米篩選剩餘 < 0.03%, pH=4.5-5.5。

乳膠再經噴霧乾燥法, 轉變成再分散性粉劑, 最後用於瓷磚接著劑配方。技術特徵可與參考文獻所得媲美, 即由同樣處方製成的乳膠, 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯改用同量 (w/w) 之 Veova®10。

實施例 2

取 267 克乙烯甲酯、181 克乙酸乙烯酯、46 克 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯、0.05 克檸檬酸和 0.290 克二(4-三級丁基環己基)過氧二碳酸酯, 載入 3 公升反應器內, 反應器設有錨或攪拌器、冷凝器、熱電偶, 和連接至恒溫浴之外套。把 1 克二(4-三級丁基環己基)過氧二碳酸酯, 溶入 78 克乙烯甲酯內 (S1)。

反應器料加熱到 65°C, 以熱引發聚合; 開始反應後, 取 47 克 S1, 以及 672 克乙酸乙烯酯和 167 克 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯之混合物, 加料到反應器, 歷 4 小時。於加料之際 (開始時間=0), 進行下列添加: t=30 分鐘, 添加 88 克乙酸甲酯; t=1 小時, 添加 10.6 克 S1, 設定恒溫浴溫度為 75°C; t=2 小時, 添加 10.6 克 S1; t=3 小時, 添加 10.6 克 S1 和 590 克乙酸甲酯。加料完畢時, 保持生成物在最高溫度 1 小時。聚合結束所得溶液之固體含量 51%, Brookfield RVT 粘度為 8000 mPa*s (23°C, 20 rpm, 5 號錠子)。

實施例 3

於裝設有錨或攪拌器、冷凝器、熱電偶和連接至恒溫浴之外套的 3 公升反應器內, 載入 394 克水和 1.8 克乙酸鈉。取含有 700 克乙酸乙烯酯、300 克 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯和 2 克乙烯基三乙氧基矽烷之單體的混合物, 添加於含 23 克 Cetopal O55、18 克 Rhodacal Ds4/E25、11 克硫羥酸乙烯酯 25% 水溶液、5.6 克乙酸鈉和 0.2 克消泡劑 Comiel L808E 之 409 克水中, 在攪拌下形成預乳液。

把反應器內之初料加熱至 70°C，再加 75 克預乳液，以溶於 10 克水的 0.4 克過硫酸銨，引發反應。剩餘預乳液再連同 70 克水內含 3.1 克過硫酸銨之溶液，加料入反應器內，歷 4.5 小時以上。在反應全程中保持溫度在 78-84°C。加料時間結束時，生成物保持在最高溫度 60 分鐘，然後冷卻到週圍溫度，於分散液添加 28 克乙酸丁基縮水甘油酯。

分散液的固體含量 51.5%，Brookfield RVT 粘度為 100 mPa*s (20 rpm, 1 號錠子)，在 44 微米篩選剩餘 0.03%，pH=4.5。

實施例 3A (比較例)

使用實施例 3 的配方製備分散液，惟 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯改用 Veova®10 (以重量計等量)。

分散液之固體含量為 51.3%，Brookfield RVT 粘度為 50 mPa*s (20 rpm, 1 號錠子)，在 44 微米篩選剩餘 0.05%，pH=4.6。

油漆配方

實施例 3 和 3A 之所得分散液，用做下列室內乳液漆 75 % PVC (「顏料容量濃度」之縮寫) 配方內之粘合劑：

成份	% w/w	功 能	供應商
水	24.20		
Foamex 1488	0.20	消泡劑	Evonik
Natrosol PLUS 331	0.50	纖維素	Aqualon
苛性鈉(10%溶液)	0.10	pH 調節劑	眾家
六偏磷酸鈉(10%溶液)	2.50	分散劑	眾家
乙二醇	0.50	共溶劑	眾家
Disponil 400 ML	0.20	潤濕劑	Cognis
Texanol	0.40	聚結劑	Eastman
Acticide FS(N)	0.20	殺生物劑	Thor
二氧化鈦型 RXL	10.00	顏料	Huntsman

粘土型 Polestar 200 P	6.00	增量劑	Imerys
碳酸鈣型 Omyacarb 5 AV 5 μ m	40.50	增量劑	Omya
實施例 3 或 3A 之分散液	14.00	粘合劑	
水	0.70		
合計	100.00		

實施例 3 和 3A 所得二聚合物之油漆和薄膜，依照下述測試方法進行測試：

濕法抗洗性

濕法抗洗性是按照 DIN 53778 測量，以分析乳液漆之粘合力。

對 Leneta 板施加油漆薄膜，濕厚 120 μ m。在標準狀態，23°C 和 50% 相對濕度 (H.R.)，乾燥 28 天後，使用適當設備進行測試，測量由刷子除去油漆厚度，到顯露塗漆的基材為止之循環次數。循環次數愈多，油漆的濕法抗洗性愈高。

吸水性

吸水性是按照 UNI 9589 測量，建立藉測量油漆薄膜在水中之重量變化，以評估其行為之方法。此法應用於聚合物之薄膜。

聚合物分散液施加於厚度 0.2 mm 之聚乙烯箔片。薄膜在 23°C 和 50% H.R. 乾燥七天。按照下列程序，在水中浸泡 1 小時、24 小時、3 天和 7 天後，進行雙重測試。

裁切八個樣片，直徑 60 mm，從基材取下聚合物樣片，在分析天平上秤重，浸泡水中，每次浸泡二樣片。從水中取出樣片，使過量水乾燥，以分析天平秤重。起初和最後重量相差，即是吸水（以起初重量之變化百分比計）。

測試結果綜列於表 1。

表 1

實施例→		3	3A
濕法抗洗性 (DIN 53778)	循環次數	950	980
吸水性% (UNI 9589)	1 小時	11	11
	24 小時	50	48
	3 天	90	92
	7 天	96	100

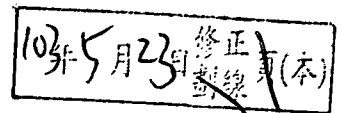
表 1 內數據表示基於 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯之油漆和薄膜，其中相對應 3,5,5-三甲基己酸之 3,5,5-三甲基己酸異構物含量至少 88% 重量，最好至少 97% 重量，與基於 Veova[®]10 的油漆和薄膜相較，測試結果近似。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。



七、申請專利範圍：

1.一種共聚物組成份，包括：

(a)5-95 pphwm 乙酸乙烯酯；和

(b)95-5 pphwm 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯，其中相對應 3,5,5-三甲基己酸之 3,5,5-三甲基己酸異構物含量，至少 88%重量者。

2.如申請專利範圍第 1 項之共聚物組成份，包括：

(a)10-90 pphwm 乙酸乙烯酯；和

(b)90-10 pphwm 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯者。

3.如申請專利範圍第 1 項之共聚物組成份，其中在 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯內，相對應 3,5,5-三甲基己酸之 3,5,5-三甲基己酸異構物含量，至少 97%重量者。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之共聚物組成份，含至少又一共聚用單體，選自包括下列組群：

(i)40-1 pphwm 之至少一種 α -烯烴；

(ii)10-0.1 pphwm 之至少一種官能性單體；

(iii)40-1 pphwm 之至少一種乙烯系不飽和羧酸酯者。

5.如申請專利範圍第 4 項之共聚物組成份，含至少又一共聚用單體，選自包括下列組群：

(i)35-5 pphwm 之至少一種 α -烯烴；

(ii)8-0.5 pphwm 之至少一種官能性單體；

(iii)30-5 pphwm 之至少一種乙烯系不飽和羧酸酯者。

6.如申請專利範圍第 5 項之共聚物組成份，含至少又一共聚用單體，選自包括下列組群：

(i)25-10 pphwm 之至少一種 α -烯烴；

(ii)8-2 pphwm 之至少一種官能性單體；

(iii)20-5 pphwm 之至少一種乙烯系不飽和羧酸酯者。

7.一種油漆配方，包括至少水、填料、顏料，和共聚物組成份，其中該共聚物組成份包括：

(a)5-95 pphwm 乙酸乙烯酯；

- (b)95-5 pphwm 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯，其中相對應 3,5,5-三甲基己酸之 3,5,5-三甲基己酸異構物含量至少 88%重量者。

8.如申請專利範圍第 7 項之油漆配方，其中該共聚物組成份包括：

(a)10-90 pphwm 乙酸乙烯酯；

(b)90-10 pphwm 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯者。

9.如申請專利範圍第 7 項之油漆配方，其中相對應 3,5,5-三甲基己酸之 3,5,5-三甲基己酸異構物含量至少 97%重量者。

10.如申請專利範圍第 8 項之油漆配方，其中相對應 3,5,5-三甲基己酸之 3,5,5-三甲基己酸異構物含量至少 97%重量者。

11.如申請專利範圍第 7 項之油漆配方，其中該共聚物組成份包括至少又一共聚用單體，選自包括下列組群：

(i)40-1 pphwm 之至少一種 α -烯烴；

(ii)10-0.1 pphwm 之至少一種官能性單體；

(iii)40-1 pphwm 之至少一種乙烯系不飽和羧酸酯者。

12.如申請專利範圍第 11 項之油漆配方，其中該共聚物組成份包括至少又一共聚用單體，選自包括下列組群：

(i)35-5 pphwm 之至少一種 α -烯烴；

(ii)8-0.5 pphwm 之至少一種官能性單體；

(iii)30-5 pphwm 之至少一種乙烯系不飽和羧酸酯者。

13.如申請專利範圍第 12 項之油漆配方，其中該共聚物組成份包括至少又一共聚用單體，選自包括下列組群：

(i)25-10 pphwm 之至少一種 α -烯烴；

(ii)8-2 pphwm 之至少一種官能性單體；

(iii)20-5 pphwm 之至少一種乙烯系不飽和羧酸酯者。

14.一種纖維質製品，包含纖維質基材，和施加之共聚物組成份，包括：

(a)5-95 pphwm 乙酸乙烯酯；

(b)95-5 pphwm 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯，其中相對應

3,5,5-三甲基己酸之 3,5,5-三甲基己酸異構物含量至少 88%重量者。

15.如申請專利範圍第 14 項之纖維質製品，其中該共聚物組成份，包括：

(a)10-90 pphwm 乙酸乙烯酯；

(b)90-10 pphwm 3,5,5-三甲基己酸乙烯酯者。

16.如申請專利範圍第 14 項之纖維質製品，其中相對應 3,5,5-三甲基己酸之 3,5,5-三甲基己酸異構物含量至少 97%重量者。

17.如申請專利範圍第 15 項之纖維質製品，其中相對應 3,5,5-三甲基己酸之 3,5,5-三甲基己酸異構物含量至少 97%重量者。

18.如申請專利範圍第 14 項之纖維質製品，其中該共聚物組成份包括至少又一共聚用單體，選自包括下列組群：

(i)40-1 pphwm 之至少一種 α -烯烴；

(ii)10-0.1 pphwm 之至少一種官能性單體；

(iii)40-1 pphwm 之至少一種乙烯系不飽和羧酸酯者。

19.如申請專利範圍第 18 項之纖維質製品，其中該共聚物組成份包括至少又一共聚用單體，選自包括下列組群：

(i)35-5 pphwm 之至少一種 α -烯烴；

(ii)8-0.5 pphwm 之至少一種官能性單體；

(iii)30-5 pphwm 之至少一種乙烯系不飽和羧酸酯者。

20.如申請專利範圍第 19 項之纖維質製品，其中該共聚物組成份包括至少又一共聚用單體，選自包括下列組群：

(i)25-10 pphwm 之至少一種 α -烯烴；

(ii)8-2 pphwm 之至少一種官能性單體；

(iii)20-5 pphwm 之至少一種乙烯系不飽和羧酸酯者。

21.一種再分散性粉劑，係由申請專利範圍第 1、2、3 或 4 項之共聚物組成份之分散液乾燥而得者。

22.一種瓷磚接著劑配方，包括申請專利範圍第 21 項之再

分散性粉劑者。

23.一種建築基材之底漿，包括申請專利範圍第 1、2、3 或 4 項共聚物組成份之溶液者。