公告本

申請日期：90、5、22	案號：90106815
類別：C08J 3/00, C08L 33/00	

（以上各欄由本局填註）

發明專利說明書 574272

一、發明名稱	中文	可交聯聚合物組成物
	英文	Crosslinkable polymer composition
二、發明人	姓名（中文）	1. 克勞斯・柯勒哈梅博士 2. 阿布都瑪益德・哈謝謀查德博士
	姓名（英文）	1. Dr. Klaus Kohlhammer 2. Dr. Abdulmajid Hashemzadeh
	國籍	1. 德國 2. 德國
	住、居所	1. 德國馬克勒市賽德勒-艾諾德爾路七號 2. 德國布爾格奇爾欣市希勒茲路二六號
三、申請人	姓名（名稱）（中文）	1. 德商・瓦克聚合物體系公司
	姓名（名稱）（英文）	1. Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG
	國籍	1. 德國
	住、居所（事務所）	1. 德國布格豪森市約漢斯－海氏路廿四號
	代表人姓名（中文）	1. 1. 周齊謀・徐勒茲博士　2. 沃夫剛・葛萊倫諾博士
	代表人姓名（英文）	1. 1. Dr. Joachim Schulze　2. Dr. Wolfgang Grellner

本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
德國 DE	2000/03/23	100 14 399.7	有

有關微生物已寄存於	寄存日期	寄存號碼
無		

五、發明說明（1）

本發明與一種可交聯聚合物組成物、其製備方法及其用途有關。

用通常製造非織物（非織造織布）之習知方法（例如氣流成網、濕法成網或紡紗成網法）製造之紡織品面料需用黏合劑將纖維固結，以提高對機械負載之抵抗力。而且已機械加固之紡織品面料（例如織物、非織物或針刺纖維網墊）一定要用黏合劑。他如再生棉纖維墊〔用氣動（氣流式動力學）法製造者〕之加固、針刺天然纖維墊之加固、複合用高性能織物預先成型用黏合劑、防彈用高抗斷（裂）性織物之疊層（貼合）、預先黏合纖維網墊之纖維增強硬塑料或紡織品面料（例如過濾材料中之活性碳或屋脊上之阻燃石墨）內粉狀物質之黏合。

該等黏合劑通常係以合成巨分子化合物為主要成分，而且在既有技術中使用時可呈固體形狀（例如：粉末、顆粒或纖維），或呈液體形狀（例如：水性聚合物分散液或溶液）。紡織品面料強度之增加係由於黏附於纖維上之聚合物與纖維黏合，纖維料藉以強化。

專利WO-A 90/14457公開一種方法，其中係將梳理過玻璃纖維與熱可塑性粉末（例如：聚丙烯、聚酯或聚醯胺）加以混合，隨後在高溫及壓力下將該纖維料加固。專利AU-B 36659/89中同樣亦曾述及一種藉助於熱可塑性粉末以加固玻璃纖維材料之方法。曾建議使用聚酯或聚乙烯。其缺點是：一旦接觸水或溶劑，如此黏合之纖維材料結構，其堅固性即降低。

五、發明說明（2）

因為在高溫下常會超過黏合劑之玻璃轉移溫度或熔點，為了在高溫下使纖維材料不變形，黏合劑需要實施持久性化學交聯。歐洲專利 EP-A 80144（美國專利US-A 4451315）中曾公開若干方法：利用自行交聯聚合物分散液，以加固由聚酯、聚醯胺或棉纖維所組成之纖維材料。所製得者係高強度之纖維網；缺點是烘乾所用之水性黏合劑極其昂貴，再者，纖維基質內分佈黏合劑亦非易事。

美國專利US-A 4612224中曾述及以酚-甲醛樹脂為主要成分之粉狀可交聯共聚物之加固。該黏合劑系統之缺點是：如此加固之纖維材料，在織造及使用過程中會釋放出大量甲醛。

專利WO-A 94/20661（美國專利US-A 5668216）中曾述及若干自行交聯、可再分散之分散粉末作為纖維黏合劑，該等分散粉末之主要成分為：含有N-羥甲基丙烯醯胺之乙烯基酯共聚物或（甲基）丙烯酸酯共聚物。該黏合劑系統之缺點是：其熔體之黏度較高，凝固時需添加大量水分到纖維基質內。

德國專利DE-A 2701490（美國專利US-A 4129545）中曾述及若干熱固型共聚物，該等共聚物之主要成分為丙烯酸酯及/或乙烯基酯，而且另外含有單一官能或多官能羥基羧酸之（甲基）丙烯酸酯及N-烷氧基甲基（甲基）丙烯醯胺作為交聯成分而用作粉末油漆（防護塗層）。

歐洲專利EP-A 721004中曾揭示若干可交聯、水中可分散之粉末，該等粉末中含有：具有至少一個官能基之成

五、發明說明（3）

膜聚合物及該等粉末分散於水中時可相互形成化學鍵之活性成分。該黏合劑在水中分散時，該聚合物混合物則特別適用作塗料。在該專利申請案中未曾提及用於非織物內之纖維黏合功能。

歐洲專利EP 894888（美國專利US-A 5,977,244）中曾揭示若干可實施化學交聯之聚合物粉末，其中包括一乾粉狀熱可塑性塑膠共聚物製品，該共聚物製品一方面之主要成分為玻璃轉移溫度高於室溫之水性共聚物分散液，及另一方面之主要成分為熔點低於150℃之固體活性交聯劑成分。該黏合劑組成物之缺點是：其中所用化學交聯劑無通用靈活性，必須與待交聯之聚合物相容方可。再者，在該等自行交聯系統內，僅於該等交聯劑物質適當擴散進入該聚合物基質之後化學交聯反應始克實施。

美國專利US-A 5869568中曾述及若干由兩相聚合物微粒組成之室溫交聯水性聚合物分散液，該等兩相聚合物微粒具有一個環氧官能共聚物之核及一個羧官能共聚物之殼，且在該等相之間含有低分子量環氧官能環氧化合物。該等系統以核-殼結構為主，該結構需要相當複雜聚合方法始可達成。

本發明之目的係提供若干黏合劑，尤其用於加固或貼合纖維材料者，該等黏合劑可以粉狀使用，其加工時之熔體黏度較既有技術者為低及實質上不釋放有害物質，而且加工後該纖維結構即具有高強度及抗熱性。

本發明之內容為一種水性聚合物分散液或聚合物粉末

五、發明說明（4）

形態之可交聯聚合物組成物，該組成物包含：

A） 一種玻璃轉移溫度Tg或熔點≧30℃之共聚物，該共聚物係衍生自一種或更多種共聚單體，該等共聚單體係選自一個族群，該族群包括：具有1至18個碳原子分枝型或非分枝型烷基羧酸之乙烯基酯、具有1至15個碳原子之分枝型或非分枝型醇類之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，二烯類，烯類、乙烯基芳香烴及乙烯基鹵化物，及0.1至50%重量比（以共聚單體之總重量為基準）之一種或更多種乙烯型、不飽和、含羧基之共聚單體，及

B） 一種衍生自一種或更多種共聚單體之共聚物，該等共聚單體係選自一個族群，該族群包括：具有1至18個碳原子分枝型或非分枝型烷基羧酸之乙烯基酯、具有1至15個碳原子之分枝型或非分枝型醇類之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，二烯類，烯類、乙烯基芳香烴及乙烯基鹵化物，及0.1至50%重量比（以共聚單體之總重量為基準）之一種或更多種乙烯型、不飽和、具有可進入與該共聚物A）之羧基共價鍵之官能基之共聚單體。

適用之乙烯基酯包含具有1至18個碳原子之分枝型或非分枝型羧酸之乙烯基酯。適合之乙烯基酯是：乙酸乙烯基酯、丙酸乙烯基酯、丁酸乙烯基酯、2-乙基己酸乙烯基酯、月桂酸乙烯基酯、乙酸1-甲基乙烯基酯、三甲基乙酸乙烯基酯及具有9至11個碳原子之α-分枝型一羧酸之乙烯基酯，例如：VeoVa9^{R}或VeoVa10^{R}（貝殼公司出品之商名）。其中以乙酸乙烯基酯最為適合。

五、發明說明（5）

選自由丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯所組族群之適用單體包含具有1至15個碳原子之分枝型或非分枝型醇類之酯。合意之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯是：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、丙烯酸第三級丁基酯、甲基丙烯酸第三級丁基酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸去甲萜基酯。特別適合者為丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正-丁酯、丙烯酸2-乙基己酯及丙烯酸去甲萜基酯。

適用之二烯類包含1,3-丁二烯及異戊二烯。可共聚合之烯類實例是：乙烯及丙烯。適宜之乙烯基芳香烴包含苯乙烯及乙烯基甲苯。氯乙烯係常用之乙烯基鹵化物。

用作共聚物A）之適宜羧基官能共聚單體包含乙烯型，不飽和、一羧酸及二羧酸，其中以丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、分解烏頭酸、反丁烯二酸及順丁烯二酸。該羧基官能亦可藉將順丁烯二酐共聚合在該共聚合物A）內而引入。含羧基共聚單體單元在共聚物A）內所佔之比例以1至30%重量比為佳，但以3至25%重量比較佳，尤以5至20%重量比最佳（總是以共聚單體之總重量為基準）。

共聚物B）所用具有交聯、官能基之適宜共聚單體包含若干共聚單體，該等共聚單體具有一環氧化物、有機基、鹵素、羧基、氮丙啶、羰二亞胺、噁唑啉、醇、胺、氨基矽烷、氨基甲醛、異氰酸酯、N-2-羥基烷基醯胺半份單位，其中以具有環氧化物、羥基及異氰酸酯基之乙烯型不飽

和共聚單體較為適合。

特別適合者為環氧化物官能共聚單體，例如：丙烯酸縮水甘油基酯、甲基丙烯酸縮水甘油基酯、烯丙基縮水甘油基醚、乙烯基縮水甘油基醚、氧化乙烯基環己烯、氧化寧烯、氧化月桂油烯、氧化丁香醇以及芳烴環上各經縮水甘油基取代之苯乙烯、乙烯基甲苯及苯甲酸乙烯基酯。其中最適合者係丙烯酸縮水甘油基酯、甲基丙烯酸縮水甘油基酯、烯丙基縮水甘油基醚、乙烯基縮水甘油基醚。

另外特別適合者是羥基烷基官能共聚單體，例如：羥基烷基之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，如：丙烯酸及甲基丙烯酸之羥基甲基酯、羥基乙基酯及羥基丁基酯。異氰酸酯官能共聚單體之實例是：甲基丙烯酸2-異氰酸基丙基酯及異氰酸異丙烯基二甲基苄基酯(TMI)。在共聚物B)內含有交聯基之共聚單體單元所佔比例以1至30%重量比為佳，但以3至25%重量比較佳，尤以5至20%重量比最佳(總是以共聚單體之總重量為基準)。

以下所列舉之聚合物組成物亦適合用作共聚物A)及B)，該等共聚物更依照所述比例包含所述含有官能基之共聚單體。含有羧基之共聚單體單元之百分率重量比及份數總共加起來總是100%重量比。

乙酸-乙烯聚合物；

乙烯基酯-乙烯共聚物，例如：乙酸乙烯基酯-乙烯共聚物；

乙烯基酯-乙烯-氯乙烯共聚物，其中乙烯基酯最好含乙酸

五、發明說明（7）

－乙烯基酯及/或丙酸乙烯基酯及/或一種或更多種可共聚合之乙烯基酯，例如：月桂酸－乙烯基酯、三甲基－乙酸乙烯基酯、一α－分枝型羧酸之乙烯基酯，尤其維耳塞提酸乙烯基酯(VeoVa9®、VeoVa10®)；

乙酸乙烯共聚物與一種或更多種可共聚合之乙烯基酯(例如：月桂酸乙烯基酯、三甲基乙酸乙烯基酯、2－乙基己酸乙烯基酯、α－分枝型羧酸之乙烯基酯，尤其維耳塞提酸乙烯基酯(VeoVa9®、VeoVa10®)所形成之共聚物，其中亦可能含有乙烯；

乙烯基酯－丙烯酸酯共聚物，尤其與乙酸乙烯基酯、及丙烯酸丁基酯及/或丙烯酸2－乙基己基酯所形成者，其中亦可能含有乙烯；

乙烯基酯－丙烯酸酯共聚物，尤其與乙酸乙烯基酯及/或月桂酸－乙烯基酯及/或維耳塞提酸乙烯基酯及丙烯酸酯所形成者，特別是丙烯酸丁基酯或丙烯酸2－乙基己基酯，其中亦可能含有乙烯；

特別適合的是(甲基)丙烯酸及苯乙烯聚合物：

附有丙烯酸正－丁基酯及/或丙烯酸2－乙基己基酯；

甲基丙烯酸甲基酯與丙烯酸丁基酯及/或丙烯酸－2－乙基己基酯，及/或1,3－丁二烯；

苯乙烯－1,3－丁二烯共聚物及苯乙烯－(甲基)丙烯酸酯共聚物，例如：苯乙烯－丙烯酸丁基酯、苯乙烯－甲基丙烯酸甲基酯－丙烯酸丁基酯或苯乙烯－丙烯酸－2－乙基己基酯，其中所用丙烯酸丁基酯可能是丙烯酸正－、異－、第三級－丁

五、發明說明（8）

基酯。

最好上述共聚物內共聚單體係以適當之比例實施共聚合作用俾共聚物A）及共聚物B）之熔點或玻璃轉移溫度≧45℃。

兩種共聚物A）與B）之混合比例為1:99至99:1，共聚物A）與B）有一適當之比例俾聚合物A）之官能共聚單體單元與共聚物B）之莫耳比為5:1至1:5為佳。尤以共聚物A）與共聚物B）之混合比為2:1至1:2更佳（以官能共聚單體單元之莫耳比為基準）。該聚合物組成物所用之共聚物A）及B）係經適當選擇，俾彼此相容，亦即呈分子級之混溶。所以通常聚合物組成物之共聚物A）與B）實施聚合，除由官能共聚單體之外，主要係由同類共聚單體單元。所以最適合之組成物係具有羧基-官能苯乙烯-丙烯酸丁基酯及/或苯乙烯-甲基丙烯酸甲基酯-丙烯酸丁基酯共聚物作為共聚物A）及具有含有甲基丙烯酸-縮水甘油基酯之苯乙烯-丙烯酸丁基酯及/或苯乙烯-甲基丙烯酸甲基酯-丙烯酸丁基酯共聚物作為共聚物B）者。

共聚物A）及共聚物B）之製備可藉助於習知自由基引發之聚合方法，例如：藉助於溶液聚合作用或水性乳化聚合作用。但以共聚物A）及共聚物B）均以乳化聚合法製備較佳。最佳之程序是：共聚物A）及B）二者之一係用乳化聚合法製得，之後將該等共聚單體加以聚合使其分別與其他共聚單體聚合以形成核-殼微粒，必要時並將製得之分散液加以烘乾。

五、發明說明（9）

為製備該聚合物組成物，最好將所製作為共聚物A）及B）之乳化-聚合水性分散液加以相互混合，隨後並烘乾之。在另一具體實施例中，首先將共聚物A）及B）之分散液或溶液加以烘乾再以特定之混合比例將粉末狀之共聚物A）及B）加以混合。烘乾該等分散液或溶液時可採用任何常用之烘乾方法：噴乾、轉筒烘乾、凍乾、輪帶烘乾、凝聚繼之以流體床烘乾等。其中以噴乾法及轉筒烘乾法較佳。

該聚合物組成物在使用時可能呈乾粉狀、水性分散液或溶解在溶劑內。在使用時該聚合物組成物以呈粉末狀為佳，尤以呈水中可再分散之粉末狀者更佳。

該聚合物組成物適用於由纖維材料或由包括礦質材料、塑膠材料或天然材料（如：木片、軟木微粒、玻璃微粒或玻璃粉末，尤其回收之容器玻璃或空心玻璃珠）或包括該等材料組合體之特別材料製得之成型件用之黏合劑。視最終用途而定，該等成型件係在室溫下或高溫下，必要時在高壓下製造。

加固該等成型件之溫度通常是20℃至220℃。高溫範圍以90至220℃為佳。若成型件係在高壓下製造，所用壓力以1至200巴為佳。該聚合物組成物之使用量通常為3至50%重量比（以待黏合之材料為基準）。黏合劑之使用量視待黏合之基質而定，若係聚酯纖維或棉纖維，則為4至30%重量比，若係天然纖維，例如：大麻、亞麻、劍麻、黃麻等用在汽車內部裝潢者，以20至40%重量比為佳。若係玻璃及礦質纖維及其他礦質材料，如：玻璃珠，則以4至30%

五、發明說明（10）

為佳。

其用途以作為纖維材料之黏合劑為佳。適用之纖維材料係天然或合成原料。其實例為：以纖維形成聚合物為主要成分之人造纖維，如：黏膠纖維，聚酯纖維，如：聚酯短纖維、聚醯胺、聚丙烯、聚乙烯纖維。亦可能使用礦質纖維，例如：玻璃纖維、陶瓷纖維、碳纖維。天然纖維之材料之實例為：木材、纖維素、羊毛、棉花、黃麻、亞麻、大麻、椰殼、苧麻及劍麻纖維。該等纖維在使用時亦可為織物、紗、線或非織物，例如：非織物或針織物。該等非織物亦可能預先經機械加固，例如：針縫。

纖維墊、織物及非織物內之纖維加強塑膠最好用預黏劑；纖維加強塑膠最好用織物及非織物預先成型用之黏合劑，其中黏合劑之使用量以3至10%重量比為佳，尤以4至6%更佳；結合其他粉狀有機或無機物質用作乾黏合劑；及用作將纖維墊貼合在膨脹中或已膨脹成珠狀發泡塑膠材料之黏合劑。此處黏合劑之使用量以20至100公克/平分公尺為佳，尤以30至70公克/平分公尺更佳。

將與本發明之聚合物組成物混合之纖維（亦可連同有機或無機填料）用非織物技術常用方法與纖維粉末混合物（可能在纖維粉末混合物經梳理及墊紗之後）黏合，該等用途之一種可能程序是：藉提昇溫度（可能利用高壓及/或過熱蒸汽）加以黏合。

該纖維黏合工作之實施亦可藉噴灑本發明之聚合物組成物進入織物、非織物或經事先沉積之纖維床，亦可能在

五、發明說明（11）

該纖維粉末混合物經梳理及墊紗之後，藉提昇溫度（可能另外利用高壓及/或過熱蒸汽）將黏合粉末加以熔化及固化。

在將兩種或更多種織物或非織物貼合在一起時，該聚合物組成物亦可用作待貼合在一起之兩種基質間之黏合劑。為達成此目的，將該聚合物組成物導至諸薄層之間，藉提昇溫度（亦可能另外利用高壓及/或過熱蒸汽）將薄層加以層合。

在一適合具體實施例中，藉將粉狀聚合物組成物噴灑在紡織品面料上黏合成型件〔並可在高溫下用黏合劑（藉初始熔結）將成型件固定在紡織品面料上〕。之後藉高壓及高溫將經如此處理過之紡織品面料黏在成型件（例如：泡體成型件）上。必要時，該成型件可施以熱後處理將殘餘氣體排除，以產生最終尺寸安定性及最終尺寸。

另一種方式是，將聚合物組成物塗敷在一事先已發泡之成型件，而且必要時在高溫下（初始熔結）將成型件固定。經如此處理過之成型件，在高壓及高溫下，黏上紡織品面料（在對應之成型件工具內或在發泡之成型件工具外面黏上）。必要時，該成型件可將殘餘氣體排除，以產生最終尺寸安定性及最終尺寸。

粉末狀聚合物組成物特別適合之用途係模具內結皮。該方法之第一種方式是：將該粉末塗敷在紡織品面料上或熔結在紡織品面料上。將如此處理過之紡織品面料置入適當之成型工具內並添加發泡之聚合物微粒。該等微粒在該

五、發明說明（12）

成型工具內膨脹，該泡體則對附有黏合劑之紡織品面料發泡。隨後將黏合之成型件取出。

該方法之第二種方式是：將紡織品面料置入一適當成型工具內，並將該聚合物粉末塗敷在置於該成型工具內之紡織品面料上，亦可熔結在面料上。將發泡之聚合物微粒加入並使其膨脹。隨後將該黏合之成型件取出，必要時施以熱後處理將殘餘氣體排除，以產生最終尺寸安定性及最終尺寸。

該方法之第三種方式是：首先藉黏合法或藉助於塗被法用一對應熱塑型聚合物熔體，將一熱塑型聚合物（例如：聚乙烯、聚丙烯、聚酯）塗被在紡織品面料上，隨後將粉狀聚合物製品塗敷在紡織品面料之未經塗被面上，亦可熔結在其上面。將經如此預處理之紡織品面料置入該成型工具內，將該發泡之聚合物微粒加入並使其膨脹，該泡體則對紡織品面料發泡。依照類似該方法之頭兩種方式將該成型件取出，必要時，則施以熱後處理。

值得注意的是，即使在聚合物熔體內含有可交聯化合物，本發明聚合物組成物之熔體黏度令人驚奇地低。與既有技術之黏合劑相較，本發明所提供之黏合劑（特別適用於紡織界），固化非常快速，抗熱性能較高，在高於樹脂玻璃轉移溫度下，其熔體黏度極低。

該粉狀聚合物組成物亦適用於黏合纖維材料中之粉狀基質。為達成此目的，在乾燥情況下，將聚合物粉末與有機或無機粉狀物質混合，再將該混合物噴灑在紡織品面料

五、發明說明（13）

或纖維被內部，藉提昇溫度，必要時，另外利用高壓及/或過熱蒸汽，使黏合粉末固化，獲致有機或無機粉末與該等纖維間之黏合效果。

茲以下列諸實驗例將本發明加以說明：

實驗例1：

羧基官能苯乙烯-丙烯酸丁基酯-甲基丙烯酸-丙烯醯胺共聚物之製備

於一容量3公升之反應器內，在氮氣環境中及不停攪拌之情況下，將838.8公克去離子水及6.7公克硫酸月桂基鈉加熱至80℃。在80℃溫度下，將引發劑溶液(6.7公克過氧二硫酸鉀及218.4公克水)導入該反應器內，自分離之容器將下列組成物計量加入該反應器，歷時4小時：

含有67.3公克甲基丙烯酸、403.7公克丙烯酸丁基酯、861.3公克苯乙烯及6.7公克十二硫醇之單體進料1。

含有67.3公克水、44.9公克、30%濃度丙烯醯胺水溶液之單體進料2。

含有217.6公克水及6.7公克過氧二硫酸鉀之引發劑進料。

隨後在80℃溫度下使該批反應物實施後聚合作用，歷時2小時，並以氨水將氫標值調節至8。

實驗例2：

羧基官能苯乙烯-丙烯酸丁基酯-甲基丙烯酸-N-羥基甲基丙烯醯胺共聚物之製備

於一容量3公升之反應器內，在氮氣環境中及不停攪拌之情況下，將855公克去離子水及6.7公克硫酸月桂基鈉

五、發明說明（14）

加熱至80℃。在80℃溫度下，將引發劑溶液(6.7公克過氧二硫酸鉀及217.4公克水)導入該反應器內，自分離之容器將下列組成物計量加入該反應器，歷時4小時：

含有67.2公克甲基丙烯酸、403.4公克乙酸丁基酯、860.5公克苯乙烯及6.7公克十二硫醇之單體進料1。

含有67.3公克水、28.0公克48%濃度之N-羥基甲基丙烯醯胺水溶液之單體進料2。

含有217.4公克水及6.6公克過氧二硫酸鉀之引發劑進料。

隨後在80℃溫度下使該批反應物實施後聚合作用，歷時2小時，並以氨水將氫標值調節至8。

實驗例3：

環氧化物官能苯乙烯-丙烯酸丁基酯-甲基丙烯酸縮水甘油基酯共聚物之製備

於一容量3公升之反應器內，在氮氣環境中及不停攪拌之情況下，將667.1公克去離子水、2.5公克碳酸氫鈉及10公克硫酸月桂基鈉、3.0公克過氧二硫酸鉀、74.7公克苯乙烯及49.8公克丙烯酸丁基酯加熱至75℃。於開始自分離容器將單體混合物、乳化劑溶液及引發劑溶液計量加入反應器之前，在75℃溫度下使該初始進料實施聚合作用約15分鐘。將單體混合物及乳化劑溶液計量加入(歷時4小時)及引發劑溶液計量加入(歷時5小時)。

該單體進料係由49.8公克甲基丙烯酸縮水甘油基酯、248.9公克丙烯酸丁基酯、572.5公克苯乙烯及5.0公克十二硫醇所組成。

五、發明說明（15）

該乳化劑進料係由262.4公克水及10.0公克硫酸月桂基鈉所組成。

該引發劑材料係由99.6公克水及3.0公克過氧二硫酸鉀所組成。

於單體混合物經計量加入之後，將聚合作用溫度昇至80℃。引發劑經計量加入完畢之後，在80℃溫度下，使該批反應物實施後聚合作用約1小時。在實施聚合作用之過程中氫標值維持在6.5至7.0。冷卻後，用氨水溶液將氫標值調節至7.5。所得分散液之固體含量為50%，其黏度為2420毫帕斯卡・秒。

實驗例4：

環氧化物官能苯乙烯-丙烯酸丁基酯-甲基丙烯酸縮水甘油基酯共聚物之製備

將實驗例3之程序重複一遍，但不同的是，單體混合物中之甲基丙烯酸縮水甘油基酯之量減至24.9公克及苯乙烯之量增至597.4公克。

冷卻之後用氨水溶液將氫標值調節至7.5。所得分散液之固體含量為50%，其黏度為2300毫帕斯卡・秒。

實驗例5：

可交聯聚合物組成物之製備

依照1：1重量比（固體：固體）將實驗例1及3之聚合物分散液加以相互混合並予以噴乾。所得者係一自由流動、粒徑約25微米（體積平均）之粉末。差示掃瞄量熱法分析顯示玻璃轉移溫度為49℃及放熱差示掃瞄量熱法波峰位於

五、發明說明（16）

185℃。溫度高於150℃時，該粉末形成一澄清聚合物熔體。如同放熱差示掃瞄量熱法波峰，該聚合物之化學可交聯性係藉測定膠凝時間（亦即粉末熔融形成一澄清液體與該熔體膠凝形成一固體團塊之時間）所量測者。在210℃溫度下，其膠凝時間為20秒。

實驗例6：

可交聯聚合物組成物之製備

依照1：1重量比（固體：固體）將實驗例1及4之聚合物分散液加以相互混合並予以噴乾。所得者係一自由流動、粒徑約20微米（體積平均）之粉末。差示掃瞄量熱法分析顯示玻璃轉移溫度為48℃及放熱差示掃瞄量熱法波峰位於182℃。溫度高於150℃時，該粉末形成一澄清聚合物熔體。在210℃溫度下，其膠凝時間為40秒。

比較例7：

將實驗例2之分散液噴乾，並將98份重量比之該粉末與2份重量比之粉狀環氧化物交聯劑（Epicote）加以混合。

測試用纖維成形體之製備：

濕壓成型體：

為製造濕壓（成型體）板，將115公克再生棉與13.2公克本發明實驗例5及6及比較例7之黏合劑粉末加以混合並將其攤鋪在24x24公分之面上。再以噴塗法用40公克水將該纖維粉末混合物加以潤濕，隨後立即在180℃溫度下將其壓縮5分鐘以製成2公厘厚之剛硬壓板或10公厘厚之柔韌板，每塊板之基本重量約為2200公克/平方公尺及密度分

五、發明說明（17）

別約為1115公斤/立方公尺或223公斤/立方公尺。

乾壓成型體：

為製造模壓板，將115公克再生棉與13.2公克本發明實驗例5及6及比較例7之黏合劑粉末加以混合並將其攤鋪在24x24公分之面上。隨後立即在180℃溫度下將其壓縮5分鐘以製成2公厘厚之剛硬壓板或10公厘厚之柔韌板，每塊板之基本（面積）重量約為2200公克/平方公尺及密度（容積重量）分別約為1115公斤/立方公尺或223公斤/立方公尺。

測試方法：

極限抗拉強度HZK：

於一類似於德國工業標準DIN 53857之茲維克抗拉測試器上，在室溫下舉行測試之前，將壓縮纖維成型體衝壓成10公厘x100公厘之試樣。

吸水性：

將該等試樣（尺寸：50公厘x20公厘）浸沒入水中1小時或24小時，由於水分膨脹所增加之重量係以重量測定法測定之。

抗熱性：

由試樣切割成240公厘x20公厘之條帶。將該等條帶水平固定在一平面底材上，俾該等條帶將該底材之邊緣遮蓋100公厘。在剛硬型體（板厚：2公厘）上連一40公克之重量，柔韌成型體（板厚：10公厘）則僅承受其本身重量之重力。抗熱性係於一小時後在T=120℃之情況下量測偏移距離d

五、發明說明（18）

而測定之。

測試結果經彙整如表1及2：

表1：

剛硬成型體(基本重量：2200公克/平方公尺，密度：1115公斤/立方公尺)

實驗例	濕壓製成型體			乾壓製成型體		
	極限抗拉強度	抗熱性	吸水性 1小時/24小時	極限抗拉強度	抗熱性	吸水性 1小時/24小時
	(牛頓)	(公厘)	(重量百分比)	(牛頓)	(公厘)	(重量百分比)
實驗例5	938	15	36/41	728	15	75/88
實驗例6	919	17	40/45	701	18	87/101
比較例7	948	21	48/57	560	22	139/161

表2：

柔韌成型體(基本重量：2200公克/平方公尺，密度：223公斤/立方公尺)

實驗例	濕壓製成型體			乾壓製成型體		
	極限抗拉強度	抗熱性	吸水性 1小時/24小時	極限抗拉強度	抗熱性	吸水性 1小時/24小時
	(牛頓)	(公厘)	(重量百分比)	(牛頓)	(公厘)	(重量百分比)
實驗例5	36.0	12.0	295/325	19.3	21	502/544
實驗例6	32.8	15.0	289/311	18.8	24	568/608
比較例7	11.9	14	589/662	7.9	39	987/994

五、發明說明（19）

實驗例8：

由膨脹珠狀泡體及玻璃纖維網製造黏合品

以靜電噴塗法（塗敷重量：約30公克/平方公尺）將實驗例5之聚合物粉末均勻地塗敷在一玻璃纖維墊（基本重量約30公克/平方公尺）上並在180℃溫度下加以熔結90秒鐘。之後在溫度120℃及壓力約1.2巴之情況下將如此處理過之玻璃網黏合在由可發性聚苯乙烯/聚環氧丙烷製得之發泡成型件上。為測試其黏合強度，在90℃溫度下將該經黏合之成型件儲存1小時。隨後用手嘗試將經黏合之玻璃網剝落。

結果：不可能將玻璃網自泡體表面移開。相反地，可將玻璃纖維自玻璃纖維網拉開，或將泡體微粒自成型件表面移開，而玻璃纖維網與成型件之黏合卻毫無脫離現象。

實驗例9：

以靜電噴塗法（塗敷重量：約50公克/平方公尺）將實驗例6之聚合物粉末均勻地塗敷在一玻璃纖維墊（基本重量約30公克/平方公尺）上並在170℃溫度下加以熔結2分鐘。之後將經如此處理過之玻璃纖維網置入一適當之成型工具內，再將待膨脹之聚苯/聚環氧丙烷珠球加入。利用過熱蒸汽使聚苯/聚環氧丙烷珠球朝向玻璃纖維網發泡。在80℃溫度下，將如此製得之成型件分離並排放氣體數小時。在氣候變換後，黏合之泡體零件總共交替三次，每次在90℃及-20℃溫度下儲存許多小時。隨後嘗試用手將黏合之玻璃纖維網剝落。

五、發明說明（20）

結果：不可能將玻璃纖維網自發泡塑料表面移開。相反地，可將玻璃纖維自玻璃纖維網拉開，或將發泡微粒自成型件表面移開，而玻璃纖維網/成型件之黏合則毫無脫離現象。

比較例10：

以靜電噴塗法（塗敷重量：約30公克/平方公尺）將一聚乙烯粉末均勻地塗敷在一玻璃纖維墊（基本重量約30公克/平方公尺）上並在180℃溫度下加以熔結90秒鐘。之後在溫度120℃及壓力約1.2巴之情況下將如此處理過之玻璃纖維網黏合在由可發性聚苯乙烯/聚環氧丙烷製得之發泡成型件上。為測試該黏合強度，在90℃溫度下將該黏合之成型件儲存1小時。隨後用手嘗試將黏合之玻璃纖維網剝落。

結果：玻璃纖維網容易地自發泡之成型件剝離。所以無法達成預期之黏合強度。

實驗例11：

用一靜電粉末噴槍將實驗例5之聚合物粉末塗敷在12層芳族聚醯胺纖維織物（斜紋結構）上，面積為30公分x30公分，塗敷量約為30公克/平方公尺。在170℃溫度下將經如此處理過之織物加以處理，歷時2分鐘，將該粉末熔結在該等纖維上。之後將該12層上下相互堆疊，並在溫度180℃及壓力1巴之情況下將其壓合在一起。所製得者係一厚約6公厘之剛硬芳族聚醯胺纖維板。

比較例12：

五、發明說明（21）

將30公分x30公分大小之12層芳族聚醯胺纖維織物（斜紋結構）浸漬於一酚-甲醛樹脂溶液內，浸漬量約為30公克/平方公尺。之後將該等經如此浸漬過之織物上下相互堆疊，並在溫度180℃及壓力1巴之情況下將其壓合在一起。所製得者係一厚約6公厘之剛硬芳族聚醯胺纖維板。

比較例13：

將一苯乙烯-丙烯酸丁基酯共聚物[含有5%丙烯酸及5%環氧化物交聯劑(Epicote)]之50%水性分散液塗被在30公分x30公分大小之12層芳族聚醯胺纖維織物（斜紋結構）上，塗敷量約為30公克/平方公尺。之後將該等經如此浸漬過之織物上下相互堆疊，並在溫度180℃及壓力1巴之情況下將其壓合在一起。所製得者係一厚約6公厘之剛硬芳族聚醯胺纖維板。

防彈試驗：

防彈試驗之實施係於相距10公尺處朝向壓合之纖維層射擊軟尖子彈。本發明實驗例11之纖維層可抗拒任何子彈使其無法貫穿，但所有子彈可以貫穿比較例12及13中之纖維層。

玻璃纖維墊之製備：

將玻璃纖維無捻粗紗隨機地展鋪在一支撐板上，並均勻地噴上實驗例5之粉末。粉末塗敷量為5%重量比（以纖維重量為基準）。為實施加固工作，將載有纖維粉末混合物之支撐板熱至210℃，歷時3分鐘，使粉末熔化並浸透該等纖維，於交會處將其黏合在一起。如此製得之纖維墊不會

五、發明說明（22）

變色。

以樹脂轉送模製(RTM)法加工：

將一碳纖維非織物展開並加以底子，並以靜電噴塗法將實驗例5之粉末塗在上面，塗敷量為5%重量比(以纖維之重量為基準)。隨後使該碳纖維墊通過一溫度150℃之烘箱歷時20秒，加以預行加固。之後於一壓縮器內將該預行加固過之纖維墊製成半球形。

該經預行黏合及預行成型之織物之尺寸保持安定而且可容易地轉送至一相應之成型噴射器內而不變形。

四、中文發明摘要　（發明之名稱：可交聯聚合物組成物）

本發明之內容係水性聚合物分散液或聚合物粉末之可交聯聚合物組成物，其中包含

A）　一種玻璃轉移溫度T_g或熔點≧30℃之共聚物，其中含有：若干衍生自一種或更多種共聚單體，該等共聚單體係選自一個族群，該族群包括：具有1至18個碳原子分枝型或非分枝型烷基羧酸之乙烯基酯、具有1至15個碳原子之分枝型或非分枝型醇類之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，二烯類，烯類、乙烯基芳香烴及乙烯基鹵化物，及0.1至50%重量比（以共聚單體之總重量為基準）之一種或更多種乙烯型、不飽和、含羧基之共聚單體，及

B）　一種共聚物，其中含有：若干衍生自一種或更多種共聚單體，該等共聚單體係選自一個族群，該族群包括：具

英文發明摘要　（發明之名稱：Crosslinkable polymer composition）

Disclosed is a crosslinkable polymer composition in the form of its aqueous polymer dispersion or polymer powder, including

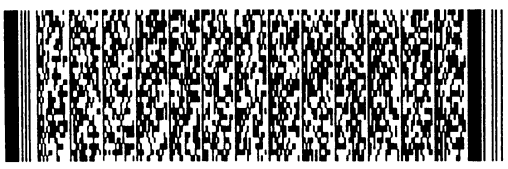
A) a copolymer having a glass transition temperature Tg or a melting temperature of ≥ 30°C and containing units derived from one or more comonomers selected from the group consisting of vinyl esters of branched or unbranched alkylcarboxylic acids of 1 to 18 carbon atoms, acrylic esters or methacrylic esters of branched or unbranched alcohols of 1 to 15 carbon atoms, dienes, olefins, vinyl aromatics and vinyl halides and from 0.1 to 50% by weight, based on the total weight of the

四、中文發明摘要　（發明之名稱：可交聯聚合物組成物）

有1至18個碳原子分枝型或非分枝型烷基羧酸之乙烯基酯、具有1至15個碳原子之分枝型或非分枝型醇類之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，二烯類，烯類、乙烯基芳香烴及乙烯基鹵化物，及0.1至50%重量比(以共聚單體之總重量為基準)之一種或更多種乙烯型、不飽和、具有可進入與該共聚物A)之羧基共價鍵之官能基之共聚單體。

英文發明摘要　(發明之名稱：Crosslinkable polymer composition)

comonomers, of one or more ethylenically unsaturated carboxyl-containing comonomers, and
B) a copolymer containing units derived from one or more comonomers selected from the group consisting of vinyl esters of branched or unbranched alkylcarboxylic acids of 1 to 18 carbon atoms, acrylic esters or methacrylic esters of branched or unbranched alcohols of 1 to 15 carbon atoms, dienes, olefins, vinyl aromatics and vinyl halides and from 0.1 to 50% by weight, based on the total weight of the comonomers, of one or more ethylenically unsaturated comonomers having functional groups capable of entering a covalent bond with the carboxyl groups of said copolymer A).



六、申請專利範圍

順丁烯二酸及順丁烯二酐。

4. 如申請專利範圍第1、2或3項之可交聯聚合物組成物，其中該共聚物A）含有1至30%重量比含有羧基之共聚單體單元。

5. 如申請專利範圍第1項之可交聯聚合物組成物，其中該共聚物B）內具有交聯、官能基之共聚單體包含一種或更多種選自一個族群之共聚單體，該等共聚單體具有一環氧化物、有機、鹵素、羧基、氮丙啶、羰二亞胺、噁唑啉、醇、胺、氨基矽烷、氨基甲醛、異氰酸酯、N-2-羥基烷基醯胺半份單位實施共聚合作用。

6. 如申請專利範圍第5項之可交聯聚合物組成物，其中一種或更多種乙烯型、不飽和、具有環氧化物、羥基及異氰酸酯基之共聚單體實施共聚合作用。

7. 如申請專利範圍第6項之可交聯聚合物組成物，其中一種或更多種共聚單體係選自一個族群，該族群包括：丙烯酸縮甘油基酯、甲基丙烯酸縮水甘油基酯、烯丙基縮水甘油基醚、丙烯酸羥基乙基酯、丙烯酸羥基丙基酯、丙烯酸羥基丁基酯、甲基丙烯酸羥基乙基酯、甲基丙烯酸羥基丙基酯、甲基丙烯酸羥基丁基酯、甲基丙烯酸2-甲基-2-異氰酸基丙基酯及異氰酸異丙烯基二甲基苄基酯(TMI)，該等共聚單體實施共聚合作用。

8. 如申請專利範圍第1、2或3項之可交聯聚合物組成物，其中該共聚物B）含有1至30%重量比(以共聚單體之總重量為基準）之共聚單體單元係衍生自含有交聯基之共聚單

六、申請專利範圍

體單元。

9. 如申請專利範圍第1、2或3項之可交聯聚合物組成物，其中該兩種共聚物A）及B）之混合比例為1：99至99：1。

10. 如申請專利範圍第1、2或3項之可交聯聚合物組成物，其中該共聚物A）及B）佔有適當比例，俾共聚物A）之官能共聚單體單元對共聚物B）之莫耳比為5：1至1：5。

11. 如申請專利範圍第1、2或3項之可交聯聚合物組成物，其中該等共聚物A）及B）佔有適當比例，俾共聚物A）之官能共聚單體單元對共聚物B）之莫耳比為2：1至1：2。

12. 如申請專利範圍第1、2或3項之可交聯聚合物組成物，其中該共聚物A）係一羧基官能苯乙烯-丙烯酸-正-丁基酯及/或苯乙烯-甲基丙烯酸甲基酯-丙烯酸-正-丁基酯共聚物及該共聚物B）係一含有甲基丙烯酸-縮水甘油基酯之苯乙烯-丙烯酸-正-丁基酯及/或苯乙烯-甲基丙烯酸甲基酯-丙烯酸-正-丁基酯共聚物。

13. 一種製備如申請專利範圍第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10或11項可交聯聚合物組成物之方法，其中包括：藉溶液聚合作用或水性乳化液聚合作用以製備該共聚物A）及共聚物B）。

14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該共聚物A）及該共聚物B）係藉乳化液聚合作用製得及必要時可製成分散液並加以烘乾。

15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中所製該共聚物A）及B）所需該等乳化液-聚合成之水性分散液係經相互混合

六、申請專利範圍

並隨後加以烘乾。

16. 如申請專利範圍第14項之方法，其中所製該共聚物A）及B）所需該等乳化液聚合成之水性分散液係首先分別加以烘乾，而且該等共聚物A）及B）係以粉末形式依照特定混合比例加以混合。

17. 如申請專利範圍第1或2項之可交聯聚合物組成物，其中該聚合物組成物係作為由纖維材料、或由包括礦質材料之微粒狀材料、塑膠材料或天然材料或其組合體製備成型件時用之黏合劑。

18. 如申請專利範圍第1或2項之可交聯聚合物組成物，其中該聚合物組成物之使用量為3至50%重量比（以待黏合材料之重量為基準）。

19. 如申請專利範圍第1或2項之可交聯聚合物組成物，其中所用之該聚合物組成物係呈乾粉狀、水性分散液狀或溶於有機溶劑之溶液狀。

20. 如申請專利範圍第1或2項之可交聯聚合物組成物，其中所用之該聚合物組成物係呈水中可再分散之粉末狀。

21. 如申請專利範圍第1或2項之可交聯聚合物組成物，其中該聚合物組成物係用作預行黏合纖維墊、織物及非織物之纖維加強塑膠之預行黏合劑。

22. 如申請專利範圍第1或2項之可交聯聚合物組成物，其中該聚合物組成物係用作纖維強化塑膠織物及非織物預成型之黏合劑。

23. 如申請專利範圍第1或2項之可交聯聚合物組成物，其

六、申請專利範圍

中該聚合物組成物係結合其他粉狀有機或無機物質用作乾黏合劑。

24. 如申請專利範圍第1或2項之可交聯聚合物組成物，其中該聚合物組成物係用作將纖維墊貼(層)合在膨脹中或業已膨脹珠狀泡體上之黏合劑。

25. 如申請專利範圍第1或2項之可交聯聚合物組成物，其中該聚合物組成物係用作將兩件或更多件織物或非織物黏合或貼合在一起時兩件待黏合在一起之基材間之黏合劑。

26. 如申請專利範圍第1或2項之可交聯聚合物組成物，其中該聚合物組成物係呈粉末狀用以黏合纖維材料內之粉狀基材。

27. 如申請專利範圍第1或2項之可交聯聚合物組成物，其中該聚合物組成物係用於膨脹珠狀泡體之模內結皮。

92.10.13 修正補充
年 月 日

六、申請專利範圍

1. 一種呈水性聚合物分散液或聚合物粉末狀之可交聯聚合物組成物，其中包含

A) 一種玻璃轉移溫度T_g或熔點≧30℃之共聚物，該共聚物衍生自一種或更多種共聚單體，該等共聚單體係選自一個族群，該族群包括：具有1至18個碳原子分枝型或非分枝型烷基羧酸之乙烯基酯、具有1至15個碳原子之分枝型或非分枝型醇類之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，二烯類，烯類、乙烯基芳香烴及乙烯基鹵化物，及0.1至50%重量比(以共聚單體之總重量為基準)之一種或更多種乙烯型、不飽和、含羧基之共聚單體，及

B) 一種衍生自一種或更多種共聚單體之共聚物，該等共聚單體係選自一個族群，該族群包括：具有1至18個碳原子分枝型或非分枝型烷基羧酸之乙烯基酯、具有1至15個碳原子之分枝型或非分枝型醇類之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，二烯類，烯類、乙烯基芳香烴及乙烯基鹵化物，及0.1至50%重量比(以共聚單體之總重量為基準)之一種或更多種乙烯型、不飽和、具有可進入與該共聚物A)之羧-基呈共價鍵之官能基之共聚單體。

2. 如申請專利範圍第1項之可交聯聚合物組成物，其中該等含有羧基、經共聚合成為該共聚物A)之共聚單體是：乙烯型不飽和一羧酸及二羧酸或順丁烯二酐。

3. 如申請專利範圍第2項之可交聯聚合物組成物，其中一種或更多種共聚單體係選自一個族群，該族群包括：丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、分解烏頭酸、反丁烯二酸、