

B6

線

五、發明說明 (1)

本發明係關於低堆積密度熱塑性聚合物，特別係關於具有低堆積密度之細粒徑水溶性合成或半合成締合增稠劑。

一般而言聚合物粒子之堆積密度降低俾方便加工、處理及流動。許多情況下，希望暫時懸浮聚合物粒子於液體介質俾方便處理及輸送。達成此目的之一種方式係降低聚合物粒子之堆積密度。此外，藉由降低堆積密度，可加速聚合物粒子於適當溶劑之溶解。低堆積密度聚合物粒子用於製造輕質產品及分離溶劑特別令人感興趣。

多種水溶性聚合物用於增稠及控制水基產業系統之流動性，如乳膠塗料及個人護理產品。包括天然及化學改質多醣類、蛋白質及合成水溶性聚合物。其例包括羥乙基纖維素(HEC)、疏水改質羥乙基纖維素(HM-HEC)、乙基羥乙基纖維素、疏水改質乙基羥乙基纖維素、甲基羥丙基纖維素、羧甲基纖維素、瓜爾膠及瓜爾膠衍生物、澱粉及澱粉衍生物、酪蛋白、聚丙烯酸酯類、聚丙烯醯胺類及聚環氧烷類。

過去十五年一類新穎疏水改質合成水溶性聚合物(HM-WSP)用於調配水基塗料及懸浮液獲得預定塗料性質如流動性、均平性、塗膜穩定性及光澤上贏得廣泛商業重視。此等HM-WSP係由水溶性及水不溶性成分組成。其被稱作「締合增稠劑」原因為其係藉分子間疏水締合及/或其疏水部分與存在於系統之其它疏水實體間之疏水締合反應增稠水性系統。多種類型合成締合增稠性(SAT)包括但非

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

限於疏水改質聚醚-聚胺基甲酸酯類(美國專利4,079,028、4,155,892、4,496,708、4,426,485、4,499,233、5,023,309及5,281,654)、疏水改質聚醚-聚胺基甲酸酯類帶有末端親水基(PCT國際專利WO 96/40820)、疏水改質聚醚-多元醇類(美國專利4,288,639、4,354,956、4,904,466)、環氧乙烷與長鏈環氧烷之共聚物(美國專利4,304,902)、疏水改質聚縮醛-聚醚類(美國專利5,574,127)、疏水改質鹼溶性乳液(美國專利4,514,552、4,421,902、4,423,199、4,429,097、4,663,385、4,008,202、4,384,096、5,342,883)。至於疏水改質鹼溶性乳液之其它參考文獻可參考E.J. Schaller及P.R. Perry「塗料添加劑手冊」編輯L.J. Calbo, Marcel Dekker公司紐約第2卷1992年第4章114頁及G.D. Shay於「聚合物於水性介質」編輯J.E. Glass先進化學系列223卷25章480頁1989年;美國化學會,華盛頓特區,疏水改質聚丙烯醯胺(美國專利4,425,469、4,432,881、4,463,151、4,463,152、4,722,962)及疏水改質胺基塑料-聚醚類(PCT國際專利WO 96/40625及WO 96/40185)。

為了增稠水性系統,水溶性聚合物常以乾粉形式使用。但使用乾粉聚合物關聯若干問題。包括輸送時揚塵、分散性不良(形成團塊)、溶解時間異常長,及處理性不良。特別,當固體水溶性聚合物直接加至高度填充系統如含有限量自由態水之乳膠塗料時完全溶解固體水溶性聚合物變成難以達成的任務。

為了消除此等問題,SAT製造商研究呈高固體可傾注/

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

可泵送水性懸乳液或溶液形式輸送此等聚合物。

一類包含疏水改質鹼溶性聚丙烯酸酯類及疏水改質聚丙烯醯胺類之SAT係由自由基乳液聚合法於水製造，形成聚合物保持穩定膠體分散液。但目前僅呈20-50%固體分散液出售。於施用點，此等分散液直接加至待被增稠的水性系統，聚合物係經由暴露於鹼而溶解於水。另外，可經由首先添加鹼溶解於水，所得聚合物溶液添加至待增稠的水性系統。

另一類主要SAT係基於聚環氧烷與其它適當官能反應物之共聚物。基於聚環氧烷之SAT係藉逐步生長共聚合法製造，廣用於多種產業應用。此等商業SAT之例包括疏水改質聚醚-聚胺基甲酸酯類(以商品名艾克索(Acrysol) RM-825及RM-1020由羅門哈斯公司出售及瑞歐雷(Rheolate) 244, 255及278由Rheox公司出售)及輸水改質聚醚-多元醇類(以商品名RHEOLATE 300由Rheox公司出售)。目前此等SAT係呈20-30%固體於水與水可溶混有機溶劑如二乙二醇一丁基醚(亦名丁基卡必醇(Butyl carbitol))或乙二醇或丙二醇之混合物之固體溶液出售。有機助溶劑用於抑制SAT溶液黏度，使其可呈高固體可傾注/可泵送溶液輸送。

雖然此等有機溶劑確實提供預期功能，但其最終釋放入大氣而促成環境污染。隨著晚近美國、西歐及世界其它部分之環保法規的改變，有逐漸升高的壓力必須配方不含揮發性有機化合物(VOC)之水基系統如膠乳塗料。由於前

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

胺基塑料-聚醚類(PCT國際專利WO 96/40625及WO 96/40185)。前述文獻併述於此以供參考。

概略而言聚合物之重均分子量上限為2,000,000，較佳500,000及最佳100,000。下限為約500，較佳15,000及最佳約20,000。

較佳用於本發明之疏水改質聚(縮醛-或縮酮-聚醚類)為其中疏水基包含含8至22個碳原子之烷基及烯基，及含6至29個碳原子之芳基、芳基烷基、芳基烯基、環脂族及多環基，更佳其中烷基及烯基含有12至18個碳原子，及芳基、芳基烷基、芳基烯基、環脂族及多環基含14至25個碳原子，及最佳其中烷基含16個碳原子。

本發明之聚合物具有粒徑可通過美國20號篩目篩，較佳通過美國40號篩目篩及最佳通過美國60號篩目篩。

此外替代前述疏水改質聚(縮醛-或縮酮-聚醚類)，美國專利4,155,892、4,496,708、4,426,485、4,499,233、5,023,309及5,281,654敘述之疏水改質聚醚-聚胺基甲酸酯類，及PCT國際專利案WO 96/40820所述之帶有端末親水基之疏水改質聚醚-聚胺基甲酸酯類，及美國專利4,288,639、4,354,956及4,904,466所述疏水改質聚醚-多元醇類，及美國專利4,514,552、4,421,902、4,423,199、4,429,097、4,663,385、4,008,202、4,384,096及5,342,883所述疏水改質聚丙烯酸酯類，及美國專利4,425,469、4,432,881、4,463,151、4,463,152及4,722,962所述疏水改質聚丙烯酸醯胺，及PCT國際專利案WO 96/40625及WO 96/40185所述疏水改質胺基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

塑料-聚醚類也可用於製造本發明之水性懸浮液。此等專利案之揭示內容併述於此以供參考。疏水改質聚胺基甲酸酯增稠劑為帶有疏水基團之低分子量聚醚-聚胺基甲酸酯。其係經由縮合相對低分子量聚乙二醇(分子量至多約10,000)與疏水二異氰酸酯，並以疏水醇類或胺類將所得共聚物加端基製造。其特點為含有三或更多個疏水基團，其中二者為末端而另一者位於內部。疏水基經由胺基甲酸酯鍵聯聯結至親水聚環氧乙烷段。

美國專利4,327,008揭示之另一類疏水改質聚胺基甲酸酯中，疏水基團具有分支結構。疏水基團係經由聚環氧乙烷與多官能材料，二異氰酸酯及水反應，及以疏水單官能含活性氫化合物或一異氰酸酯將所得產物加端基製造。

疏水改質聚丙烯酸酯為鹼溶性疏水改質聚丙烯酸酯。其係經由丙烯酸系單體混合物與小量疏水共聚單體共聚合製造。

本發明之細粒徑低堆積密度熱塑性聚合物可經由溶解聚合物及使聚合物迅速由溶液中不溶化製造。製造可以多種方式達成例如：a)於升高溫度溶解聚合物於不良溶劑，及冷卻溶液至聚合物不可溶之溫度(周圍溫度或低於周圍溫度)。不良溶劑為其中聚合物於周圍條件下大致不可溶之溶劑(亦即基於溶液重量，溶解之聚合物低於1%重量比)。不良溶劑之例包括醚類、酮類、酯類、烴溶劑及氯化烴溶劑等。其中由操作及成本觀點看來且由於易由聚合物去除故以醚類及沸點低於60°C之烴溶劑為佳；b)於升高溫度及/

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

或壓力溶解聚合物於不良溶劑(例如四氫呋喃)，及添加另一種具有不同極性之不良溶劑(例如烴溶劑如己烷)至溶液；c)溶解聚合物於溶劑及於低於大氣壓之壓力蒸發去除溶劑。被蒸發的溶劑可無須冷卻器藉冷凝溶劑蒸氣收集。此型溶劑之特徵為可溶解聚合物至基於溶液重量至少1%重量比聚合物之程度。溶劑範例包括：醚類、酮類、酯類、烴溶劑及氯化烴溶劑等。其中由操作及成本觀點看來且由於易由聚合物去除故以醚類及沸點低於60°C之烴溶劑為佳；d)於周圍溫度於高於大氣壓之壓力溶解聚合物於不良溶劑，及使溶液接觸低於大氣壓及/或升高溫度之環境，藉此可極為快速蒸發去除溶劑；e)於周圍溫度於高於大氣壓之壓力溶解聚合物於不良溶劑，及冷卻溶液至低於周圍溫度；f)溶解聚合物於溶劑及使溶液接觸低於大氣壓及/或升高溫度之環境，或以熱氣體(例如氮氣、氬氣、氫氣及空氣)滌氣，因而極為快速蒸發去除溶劑；g)溶解聚合物於溶劑及於高剪下迅速混合聚合物溶液與不良溶劑，及過濾去除形成的聚合物粒子。

較佳方法係於周圍溫度於高於大氣壓之壓力溶解聚合物於不良溶劑，及使溶液接觸低於大氣壓及/或升高溫度之環境藉此極為快速蒸發去除溶劑。

為了製造本發明之細粒狀低堆積密度聚合物之水性流體懸浮液，可使用具有溶解度至少10 wt%或以上之有機或無機水溶性鹽。此等鹽可為含碳鹽如脂族或芳族羧酸之鈉或鉀鹽。也可使用無機鹽如鈉或鉀碳酸鹽，氯化物或溴化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

物。較佳水溶性鹽為鈉及鉀甲酸鹽及最佳為甲酸钠。羧酸鹽可併用無機鹽。水性流體懸浮液及其製法為合併申請案之主題(Hercules檔案編號AQA 5144「疏水改質聚(縮醛-或縮酮-聚醚)，聚胺基甲酸酯及聚丙烯酸酯之流體化聚合物懸浮液」，發明人C.L. Burdick及A.C. Sau)，其揭示併述於此以供參考。

可製造SAT之20-25 wt%固體之水性流體懸浮液，例如經由添加SAT細粉至經過強力攪動之含黃膠之甲酸钠水溶液製造。較佳於分散SAT於鹽溶液之前或之後添加殺生物劑。所得聚合物水性懸浮液可泵送/可傾注，於攪動下添加至大為過量水時可迅速溶解。攪混於膠乳塗料時其可有效稠化塗料及提供良好流動性、均平性、薄膜穩定性及光澤。水性流體懸浮液於室溫儲存4週後仍穩定(無相分離、膠凝或沉澱)。

本發明之細粒狀低堆積密度聚合物之水性流體懸浮液可用於增稠水性系統，例如膠乳塗料、含膠合劑系統、礦物漿料、協力混料、水基黏著劑、墨水、鑽油井之鑽泥、石油回收之水性系統、化粧品、藥品、紙及紙板塗料及上膠系統，紡織品之上膠及光整系統，以及作為製造濕鋪非織織物之添加劑。其可單獨使用或合併至少一種其它增稠劑使用，該增稠劑選自包括羥乙基纖維素、疏水改質羥乙基纖維素、疏水改質乙基羥乙基纖維素、甲基羥丙基纖維素、乙基羥乙基纖維素、羧甲基纖維素、聚乙烯醇、聚胺基甲酸酯類、聚丙烯酸酯類、聚丙烯醯胺類、瓜爾膠、瓜

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

爾膠衍生物、黏土及鹼溶性聚丙烯酸酯類所組成之組群。

本發明之細粒狀低堆積密度聚合物可用於製造輕質塑膠製品，作為錠劑黏結劑及錠劑崩散劑，作為控制藥物釋放之佐劑，作為藉由選擇性吸附而分離溶劑之包裝材料及製造電流變性流體。

下列實例進一步示例說明本發明，其係有關多種SAT之水性分散液之製備。但不可視為圍限本發明，可未悖離本發明之精髓及範圍作出多種製程變化。除非另行指示，否則全部份數及百分比係以重量計。

聚合物溶液之溶液黏度測量 - 聚合物溶液之溶液黏度係使用布魯克斐(Brookfield)(BF)黏度計(型號DV-I)於30 rpm於周圍溫度測量。結果係以厘泊(cps)報告。

塗料性質之評估 - 增稠劑系統，水性分散液或溶液攪混於悠克(UCAR) 367基於乙烯系-丙烯酸系膠乳之內部扁平塗料配方(顏料容積濃度=60%)獲得初黏度95-100克雷白單位(KU)。乙烯系-丙烯酸系扁平配方細節示於表1。

塔莫爾(Tarmol) 731 A分散劑(聚合物羧酸之鈉鹽)得自羅門哈斯公司。

催頓(Triton) N-101界面活性劑(壬基苯氧聚乙氧乙醇非離子界面活性劑)得自永備公司。

AMP-95 (2-胺基-2-甲基-1-丙醇)得自英格士化學公司。

膠體640消泡劑(矽氧/石油分散液)得自隆寶蘭公司。

苔標(Ti-Pure) R-931二氧化鈦得自杜邦公司。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

賽汀通(Satintone) W燒結黏土得自英佳荷工業公司。

ECC#1白色碳酸鈣得自ECC國際公司。

悠克367乙烯系-丙烯酸系膠乳，得自永備公司。

苔莎農(Texanol)酯-醇聚結劑[2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇一(2-甲基丙酸酯)]得自伊士曼化學公司。

普西兒(Proxel) GXL殺生物劑(1,3-苯并異噻唑啉-3-酮)得自ICI美國公司。

表1

悠克367乙烯系-丙烯酸系內部扁平塗料配方

基本塗料顏料研磨物

成分	克/1000克
水	130.48
分散劑(塔莫爾731 A)	4.8
分散劑(三聚磷酸鉀)	1.04
催頓N-101界面活性劑	2.30
AMP-95	1.04
丙二醇	18.06
膠體640消泡劑	1.98
水，視量(視需要添加獲得有效分散)	96.97
二氧化鈦(苔標R-931)	156.58
賽汀通W燒結黏土	130.48
ECC#1白色碳酸鈣	208.77

分散至海格曼(Hegman) 4至5及以緩慢速率稀釋如下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

稀釋

成分	克/1000克
悠克367乙烯系-丙烯酸系膠乳	236.22
苔莎農聚結劑	8.25
膠體640消泡劑	1.98
殺生物劑(普西兒GXL)	1.04
總量	1,000.00克

前述基本塗料(230克)混合增稠劑溶液及適量水(增稠劑與水之總量=50克)調整塗料之史都莫(Stormer)黏度至 97 ± 2 KU。

已增稠塗料之配方常數

塗料容積濃度	60%
非揮發物容積	33%
非揮發物重量	52%
磅/加侖	11.63
史都莫黏度(初黏度)	95 KU
pH	8.0

各種塗料性質之意義及評分說明如後：a)史都莫黏度係於塗料製備後24小時測量，藉史都莫黏度計於200秒⁻¹剪率測量且以克雷白單位(KU)表示；b)增稠效率(TE)係以達到史都莫黏度95-100 KU於塗料需要之增稠劑之乾重量%測量；c)ICI黏度係藉ICI板於錐黏度計於12,000秒⁻¹測量且以泊表示；d)藉樂那塔(Lenata)方法均平(係以0-10之分數測量；0=最差及10=最佳)；e)防潑濺性，係以樂那塔方法，中範圍桿測量濕膜厚度(以密耳表示)，高於該厚度將塌陷；f)防潑濺性，係藉由軋出於黑色板測量(以0-10之分數比較；0=最差及10=最佳)。

實例1

C₁₆加端基聚(縮醛-聚醚)(C₁₆-PAPE)之製備如下：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

於亞伯帶式攪混機內加入聚乙二醇[PEG-8000，分子量8000 (1250克)]及氫氧化鈉(37克)。密封反應器後混合物於80℃加熱1小時。然後二溴甲烷(18.5克)加至PEG-8000/氫氧化鈉混合物，所得反應混合物於80℃加熱4小時形成PEG-8000/甲烯共聚物。

於80℃於PEG-8000/甲烯共聚物內加入1-溴十六烷(65克)所得反應混合物於120℃加熱2小時。隨後打開反應器及熔化之反應混合物倒入塑膠盤。冷卻至室溫時反應混合物固化。

粗反應混合物可溶於水(於30 rpm，2%溶液BF黏度為410 cps)。

C₁₆-PAPE樣本於咖啡研磨機研磨，研磨後材料通過美國20號篩過篩。過篩後材料之堆積密度(通過美國20號篩過篩)為0.54克/立方厘米。

實例2

實例1之C₁₆-PAPE(350克)於密閉不銹鋼加壓反應器內懸浮於四氫呋喃(750毫升)，所得懸浮液加熱至60℃及於60℃維持1小時。溶液冷卻至室溫及移送至塑膠盤。任溶劑於單斗蒸發去除獲得蓬鬆材料，其係以研砵及研杵研磨。研磨後之聚合物經美國20號篩過篩。

過篩後材料(通過美國20號篩)之堆積密度為0.4克/立方厘米。

實例3

凱梭(Keltrol) RD黃膠(得自Kelco公司)(0.6克)溶解於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

水(164.1克)。溶液內加入甲酸钠(75克)，所得混合物攪拌至甲酸钠溶解。然後於徹底攪拌之黃膠/甲酸钠溶液內緩慢加入根據實例2製備之C₁₆-PAPE細分粒子(通過美國20號篩)(60克)。所得懸浮液於添加17% 1,3-苯并異噻唑啉-3-酮溶液(0.3克)(以商品名普西兒GXL得自ICI美國公司)後攪拌2小時且任其放置隔夜。次日懸浮液再度攪拌而形成滑順可傾注懸浮液，其於室溫儲存2個月保持安定。

前述懸浮液之2%聚合物溶液(基於活性C₁₆-PAPE量)係藉加入適量水製造。此2%溶液之BF黏度於30 rpm測量為437 cps。

實例4

實例3之C₁₆-PAPE水性懸浮液及25%相同C₁₆-PAPE於1:4(重量比)丁基卡必醇/水混合物之固體溶液於乙烯系-丙烯酸系扁平塗料配方中評估。比較二系統之塗料性質。由後文資料可知，兩種增稠劑系統提供極為類似之塗料性能。但增稠塗料至相同史都莫黏度之活性C₁₆-PAPE用量濃度於C₁₆-PAPE係呈有鹽類共存之水性懸浮液輸送時大減。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

增稠劑系統	TE (WT%)	KU (I/O)	ICI (泊)	均平	塌陷	潑濺	遮蓋
C ₁₆ -PAPE 水性 懸浮液	0.52	97/102	1.7	9	11	9	0.965
C ₁₆ -PAPE溶液	0.83	94/100	2.0	9	8	9	0.964

I=初；O=隔夜儲存後

實例5

C₁₂-PAPE係根據實例1使用1-溴十二烷(70克)作為加端基劑製造。

30克C₁₂-PAPE及70克實例1製備之C₁₆-PAPE混合在一起。攪合物之細分粒子係根據實例2製造。由此種攪混聚合物系統根據實例3製造穩定水性懸浮液。懸浮液為均質、光滑且可傾注。

實例6

C₁₂/C₁₆ 混合以疏水基團為端基之PAPE(C₁₂/C₁₆-PAPE)係根據實例1使用1-溴十二烷(20克)及1-溴十六烷(50克)作為加端基劑製造。

C₁₂/C₁₆-PAPE之蓬鬆材料係根據實例2製造。蓬鬆材料通過美國20號篩之水性懸浮液係根據實例3使用下列成分製造。

黃膠 - 0.4克

水 - 99.4克

甲酸鈉 - 50克

C₁₂/C₁₆-PAPE - 50克

普西兒GXL - 0.2克

懸浮液為均質、可傾注及穩定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

實例 7

艾克索 RM-825(得自羅門哈斯公司)為 25% 疏水改質聚醚-聚胺基甲酸酯於 1:4 (w/w) 丁基卡必醇/水混合物之固體溶液。為了回收固體聚合物，聚合物溶液(500克)傾注於玻璃盤及任溶劑於罩斗內蒸發去除。十日後形成膠狀固體。此材料於己烷(1000毫升)調成漿料及以己烷(1000毫升)洗三次去除殘餘有機溶劑。如此分離之固體聚合物於室溫於真空烘箱乾燥隔夜。聚合物之蓬鬆固體係根據實例 2 製備。

疏水改質聚醚-聚胺基甲酸酯之蓬鬆固體以研砵及研杵研磨且經美國 20 號篩過篩。通過美國 20 號篩之粒子連同實例 8 所述其它聚合物用於製造水性懸浮液。

實例 8

實例 5 之 C_{12} -PAPE，實例 6 之 C_{12}/C_{16} -PAPE 及實例 7 之艾克索 RM-825 疏水改質聚醚-聚胺基甲酸酯增稠劑之蓬鬆材料之 9:21:30(重量基準)攪合物之水性懸浮液係根據實例 3 製備。水性懸浮液穩定。

實例 9

使用 C_{16} -PAPE 及實例 7 之艾克索 RM-825 疏水改質聚醚-聚胺基甲酸酯增稠劑之蓬鬆材料之 1:3(重量基準)攪合物重複實例 3。水性懸浮液穩定。

實例 10

C_{12}/C_{14} -PAPE 係根據實例 1 使用 1-溴十二烷(55克)及 1-溴十四烷(28克)作為加端基劑製造。分離之固體聚合物於咖啡研磨機內研磨，研磨後之聚合物通過美國 20 號篩過篩

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

過篩後材料之水性懸浮液係根據實例3使用下列材料製備。

黃膠 - 0.4克

水 - 99.4克

甲酸鈉 - 50克

C_{12}/C_{14} -PAPE(粒子通過美國20號篩過篩) - 50克

普西兒GXL - 0.2克

任其於室溫放置12小時，水性懸浮液膠凝，聚合物粒子相分離。

相反地，當 C_{12}/C_{14} -PAPE根據實例2轉成蓬鬆材料及根據實例3使用前述成分及 C_{12}/C_{14} -PAPE(通過美國20號篩)之蓬鬆材料製造水性懸浮液時形成穩定懸浮液。

實例11

實例10使用根據實例1製造之 C_{12}/C_{16} -PAPE使用1-溴十二烷(20克)及1-溴十六烷(50克)作為加端基劑重複進行。發現於咖啡研磨機研磨固體聚合物及通過美國20號篩過篩製成之 C_{12}/C_{16} -PAPE粉末無法形成穩定懸浮液。相反地，根據實例2製造之 C_{12}/C_{16} -PAPE之蓬鬆材料確實形成穩定懸浮液。

實例12

C_{16} -PAPE係根據實例1使用下列反應物製備。

聚乙二醇(分子量8000)-1250克(原狀)

氫氧化鈉 - 30克

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

二溴甲烷 - 15克

1-溴十六烷 - 75克

使用 C₁₆-PAPE 重複實例 9。發現經由於咖啡研磨機研磨固體聚合物及通過美國 20 號篩過篩之 C₁₆-PAPE 粉末無法形成穩定懸浮液。相反地，根據實例 2 之 C₁₆-PAPE 之蓬鬆材料確實形成穩定懸浮液。

實例 13

艾克索 RM-825 疏水改質聚醚-聚胺基甲酸酯之蓬鬆材料之水性懸浮液係根據實例 3 製造。此懸浮液任其放置隔夜，獲得包含懸浮聚合物粒子之頂層。但懸浮液混合後，聚合物粒子均勻分散於水相。

實例 14

為了製備瑞歐雷 205 及 208 聚胺基甲酸酯締合增稠劑(得自 Rheox 公司)及寇得斯(Coatex) BR 910 P 聚胺基甲酸酯締合增稠劑(得自 Coatex 法國公司)之低堆積密度細粒，溶解聚合物(350 克)於沸四氫呋喃(750 毫升)。聚合物溶解後傾倒聚合物溶液於塑膠盤。任溶劑於罩斗內側蒸發去除獲得蓬鬆固體。研磨蓬鬆固體聚合物及粉末通過美國 20 號篩過篩。

使用前述細聚合物粒子，經由添加 60 克粒狀聚合物至黃膠(0.6 克)，甲酸鈉(75 克)及普西兒 GXL (0.3 克)於水(164.1 克)之溶液如實例 3 所述製備穩定水性懸浮液。

實例 15

合併卡伯維斯(Carbowax) 8000 聚(伸乙基氧)二醇分子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

量8,000(得自永備化學與塑膠公司)(300克, 0.0357莫耳), 伊格普(Igepal) RC-620(得自隆寶蘭界面活性劑與特用化學品公司)(23.0克, 0.0338莫耳), 十二基酚乙氧酸酯混合物與1356克甲苯於2升反應容器, 容器配備有丁史塔克水阱。混合物於氮下回流藉共沸蒸餾去除水。移開丁史塔克阱及裝配蒸餾柱於燒瓶。加入寶得林(Powderlink) 1174 glycoluril(得自Cytec工業公司)(15.92克, 0.050莫耳)及升高溫度至100°C及加入那求(Nacure) 5076(得自King工業公司), (1.38克)十二基苯磺酸。施加真空降低容器內側壓力至約510毫米汞柱。於此壓力時甲苯係以緩慢穩定速率蒸發。恆常補充甲苯而維持恆定溶劑濃度。進行125分鐘, 此時黏度於葛那(Gardner)氣泡刻度為X。冷卻共聚物溶液至70°C, 添加甲基乙醇胺(0.53克)而淬熄酸。進一步冷卻疏水改質胺基塑料聚醚共聚物溶液至60°C, 然後倒於盤上風乾。將乾燥妥之聚合物切成小塊及以20%聚合物固體濃度溶解於4/1水-二乙二醇一丁醚混合物。

為了製備前述疏水改質胺基塑料聚醚之低堆積密度細粒, 將聚合物(350克)溶解於沸四氫呋喃(750毫升)。聚合物溶解後將聚合物溶液倒至塑膠盤。任溶劑於罩斗內蒸發獲得蓬鬆固體。研磨蓬鬆固體聚合物及粉末通過美國20號篩過篩。

使用前述聚合物細粒經由如實例3所述添加60克粒狀聚合物至黃膠(0.6克), 甲酸鈉(75克)及普西兒GXL (0.3克)於水(164.1克)之溶液製備穩定水性懸浮液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 具低堆積密度之微粒徑熱塑性聚合物)

具有低堆積密度之細粒狀熱塑性聚合物[例如疏水改質聚醚-聚胺基甲酸酯類，聚丙烯酸酯類，聚乙烯醇，聚醚-多元醇類，聚丙烯醯胺，胺基塑料-聚醚類及聚(縮醛-或縮酮-聚醚類)]，經由溶解聚合物及快速由溶液中不溶化聚合物之製法，及使用此種聚合物之水性懸浮液作為水液系統之增稠劑之用法。

英文發明摘要 (發明之名稱： FINE PARTICLE SIZE LOW BULK DENSITY THERMOPLASTIC POLYMERS)

Fine particulate thermoplastic polymers[e.g. hydrophobically modified polyether-polyurethanes, polyacrylates, polyvinyl alcohol, polyether-polyols, polyacrylamide, aminoplast-polyethers and poly(acetal- or ketal-polyethers)]having reduced bulk density, process of making same by dissolving the polymer and rapidly insolubilizing the polymer from the solution and process of using aqueous suspensions of such polymers as thickeners for aqueous system.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

91年10月29

申請日期	87.11.16
案 號	87117187
類 別	C08J 3/02, 3/12

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

580508

第 87117187 號 專利申請案		發 明 新 型		專 利 說 明 書		說 明 書 修 正 91 年 10 月 29		本 日
一、發明 名稱	中 文	具低堆積密度之微粒徑熱塑性聚合物						
	英 文	FINE PARTICLE SIZE LOW BULK DENSITY THERMOPLASTIC POLYMERS						
二、發明 創作人	姓 名	艾爾強 C. 薩烏 SAU, ARJUN CHANDRA						
	國 籍	印 度 INDIA						
	住、居所	美國德拉瓦州紐華克市·薊果農場蘭德瓦特道521號 521 Landwater Drive, Thistleberry Farms Newark, Delaware 19711, U.S.A.						
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·海克力斯股份有限公司 HERCULES INCORPORATED						
	國 籍	美 國 U.S.A.						
	住、居所 (事務所)	美國德拉瓦州威明頓·海克力斯區市場北街1313號 1313 N. MARKET STREET, HERCHLES PLAZA, WILMINGTON, DELAWARE 19894-0001, U.S.A.						
	代 表 人 姓 名	史帝芬 H. 瑪可偉茲 MARKOWITZ, STEVEN H.						

裝
訂
線

五、發明說明(4)

述基於聚環氧烷之SAT係溶解於水與有機助溶劑之混合物，故其非調配不含VOC之水基塗料之上選系統。因此SAT製造商積極尋找於不含VOC之水性系統輸送SAT之方式。

美國專利5,137,571及5,376,709敘述使用環糊精類抑制SAT之溶液黏度。曾經提議環糊精(其為6, 7或8 α -D-脫水葡萄糖單位組成的環狀寡糖)與SAT之疏水部分可逆複合，而偶爾造成疏水締合的破壞及伴隨黏度損失。

頒予Rheox公司之晚近專利案(美國專利5,425,806)敘述使用陰離子性或非離子性界面活性劑降低SAT之溶液黏度及降低增稠組合物之VOC。

雖然環糊精類及界面活性劑可抑制SAT之水溶液黏度，但其嚴重限制配方人調配塗料的能力。此種限制來自於不含VOC之水基塗料之成分(膠乳黏結劑、顏料、增量劑、界面活性劑及分散劑)可能與環糊精類及界面活性劑交互作用而導致塗料不穩定而無法達成目標塗料性質。例如存在有來自增稠劑溶液之額外界面活性劑或環糊精類對SAT之增黏能力造成負面影響，可能於塗料製造過程中引起額外起泡。某些膠乳薄膜性質如早期起泡抗性、結塊抗性、防水性及耐刮擦性也因攪混過量環糊精類或界面活性劑造成不良影響。此外環糊精類相當昂貴，基於其用於製造可泵送之SAT水溶液之推薦用量濃度而言不具成本效益。

因此需要開發SAT之替代不含VOC之水性輸送系統，其可於膠乳塗料提供良好流動性、均平、塗膜穩定及光澤。

五、發明說明 (5)

根據本發明提供細粒形式之熱塑性聚合物，具有比經由研磨所得相同粒徑之聚合物至少低約20%之堆積密度。聚合物為具有粒徑可通過20號美國篩篩目之水溶性合成或半合成締合增稠劑。聚合物係選自於下列所構成的群組：疏水改質聚醚-聚胺基甲酸酯類；帶有末端親水基之疏水改質聚醚-聚胺基甲酸酯類；疏水改質聚丙烯酸酯類；疏水改質聚乙烯醇及其共聚物；疏水改質聚醚-多元醇類；疏水改質聚丙烯醯胺；疏水改質胺基塑料-聚醚類；疏水改質羥乙基纖維素；疏水改質羥丙基纖維素；疏水改質羥丙基甲基纖維素；疏水改質乙基羥乙基纖維素；以及包含以疏水基封端之聚(縮醛-或縮酮-聚醚)主鏈的疏水改質聚(縮醛-或縮酮-聚醚類)，而該疏水基分別選自於下列所構成的群組：烷基、芳基、芳基烷基、烯基、芳基烯基、環脂族基、全氟烷基、甲醯矽烷基、多環基以及複合樹狀基，其中該烷基、烯基、全氟烷基及甲醯矽烷基疏水基含1至40個碳，而該芳基、芳基烷基、芳基烯基、環脂族基及多環疏水基含3至40個碳。

本發明提供經由溶解聚合物及快速由溶液中不溶化聚合物而製備具有較低堆積密度之細粒徑熱塑性聚合物之方法。

根據本發明進一步提供使用本發明之聚合物於低堆積密度粒狀聚合物之預定用途，例如用於水性流體懸浮液及增稠水性系統如膠乳塗料、上膠系統、黏著劑、化粧品、藥物及紙塗料等。

出乎意外地發現極細粒熱塑性聚合物，如具有堆積密

五、發明說明 (6)

度比經由研磨固體SAT所得具相同粒徑之SAT粒子更低的基於聚環氧烷之SAT，其製備可經由於升高溫度溶解於有機溶劑及任溶劑由SAT溶液蒸發去除製備。具較低堆積密度之SAT粒子適合於適量溶鹽存在下製造含20%重量比及以上之SAT之穩定水性分散液。以水稀釋時，聚合物水性分散液未結塊可迅速溶解。

也出乎意外地發現當此等SAT懸浮液於鹽溶液，及SAT懸浮液用於增稠膠乳塗料時，增稠膠乳塗料所需SAT量比當SAT係呈以1:4(重量基準)丁基卡必醇/水混合物之溶液輸送時顯著降低。

熱塑性聚合物可為水溶性合成或半合成締合增稠劑(SAT及SSAT)、聚(2-乙基-2-噁唑啉)、剛崔(GANTREZ)聚(乙烯基甲基醚-共聚合-馬來酐)(得自ISP技術公司)、波畝倫(PEMULEN)疏水改質聚丙烯酸酯(得自B.F. Goodrich公司)、庫索(KLUCEL)羥丙基纖維素(得自Hercules公司)[聚環氧乙烷、聚環氧丙烷、聚(環氧乙烷-共聚合-環氧丙烷)、聚(乙烯基吡咯啉酮)、聚(乙酸乙烯酯-共聚合-乙烯醇)]。適用於本發明之合成或半合成締合增稠劑係選自於下列所構成的群組：疏水改質聚醚-聚胺基甲酸酯類；帶有末端親水基之疏水改質聚醚-聚胺基甲酸酯類；疏水改質聚丙烯酸酯類；疏水改質聚乙醚醇及其共聚物；疏水改質聚醚-多元醇類；疏水改質聚丙醚胺；疏水改質胺基塑料-聚醚類；疏水改質羥乙基纖維素；疏水改質羥丙基纖維素；疏水改質羥丙基甲基纖維素；疏水改質乙基羥乙基纖維素；以及包含

五、發明說明（7）

以疏水基封端之聚(縮醛-或縮酮-聚醚)主鏈的疏水改質聚(縮醛-或縮酮-聚醚類)，而該疏水基分別選自於下列所構成的群組：烷基、芳基、芳基烷基、烯基、芳基烯基、環脂族基、全氟烷基、甲醯矽烷基、多環基以及複合樹狀基，其中該烷基、烯基、全氟烷基及甲醯矽烷基疏水基含1至40個碳，而該芳基、芳基烷基、芳基烯基、環脂族基及多環疏水基含3至40個碳。

製造此種疏水合成改質水溶液聚合物之組合物及方法揭示於美國專利4,079,028、4,155,892、4,496,708、4,426,485、4,499,233及5,023,309(疏水改質聚醚-聚胺基甲酸酯類)、4,288,639、4,354,956、4,904,466(疏水改質聚醚-多元醇類)、4,304,902(環氧乙烷與長鏈環氧烷之共聚物)、5,574,127(疏水改質聚縮醛-聚醚類)、PCT國際專利WO 96/40820(帶有末端親水基之疏水改質聚醚-聚胺基甲酸酯類)、疏水改質聚縮醛-聚醚類(美國專利5,574,127)、疏水改質鹼溶性乳液(美國專利4,514,552、4,421,902、4,423,199、4,429,097、4,663,385、4,008,202、4,384,096、5,342,883及其中引述之參考文獻)。至於疏水改質鹼溶性乳液之其它參考文獻可參考E.J. Schaller及P.R. Perry「塗料添加劑手冊」編輯L.J. Calbo, Marcel Dekker公司紐約第2卷1992年第4章114頁及G.D. Shay於「聚合物於水性介質」編輯J.E. Glass先進化學系列223卷25章480頁1989年；美國化學會，華盛頓特區，疏水改質聚丙烯醯胺(美國專利4,425,469、4,432,881、4,463,151、4,463,152及4,722,962)，疏水改質

六、申請專利範圍

第087117187號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日期：92年9月

1. 一種熱塑性的水溶性締合聚合物，其藉由溶解及不溶化以形成細粒狀的該聚合物而獲得，該聚合物具有比未經溶解及不溶化，只經研磨所得之相同粒徑聚合物至少低20%之堆積密度，其中該聚合物具有之粒徑可通過美國20號篩，具有一重均分子量所具下限值為500以及上限值為2,000,000，且係選自於下列所構成的群組：疏水改質聚醚-聚胺基甲酸酯類；帶有末端親水基之疏水改質聚醚-聚胺基甲酸酯類；疏水改質聚丙烯酸酯類；疏水改質聚乙烯醇及其共聚物；疏水改質聚醚-多元醇類；疏水改質聚丙烯醯胺；疏水改質胺基塑料-聚醚類；疏水改質羥乙基纖維素；疏水改質羥丙基纖維素；疏水改質羥丙基甲基纖維素；疏水改質乙基羥乙基纖維素；以及包含以疏水基封端之聚(縮醛-或縮酮-聚醚)主鏈的疏水改質聚(縮醛-或縮酮-聚醚類)，而該疏水基分別選自於下列所構成的群組：烷基、芳基、芳基烷基、烯基、芳基烯基、環脂族基、全氟烷基、甲醯矽烷基、多環基以及複合樹狀基，其中該烷基、烯基、全氟烷基及甲醯矽烷基疏水基含1至40個碳，而該芳基、芳基烷基、芳基烯基、環脂族基及多環疏水基含3至40個碳。
2. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該聚合物係為聚(縮醛-或縮酮-聚醚)，其中該烷基具有8至22個碳原子，而該芳基、芳基烷基、環脂族基與多環基具有6至29

六、申請專利範圍

個碳原子。

3. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其具有之粒徑可通過美國40號篩。
4. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該聚合物之重均分子量下限為15,000。
5. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該聚合物之重均分子量上限為500,000。
6. 如申請專利範圍第2項之聚合物，其具有之粒徑可通過美國40號篩，其中該聚合物之重均分子量下限為15,000，且該聚合物之重均分子量上限為500,000。
7. 如申請專利範圍第6項之聚合物，其中該烷基及烯基具有12至18個碳原子，而該芳基、芳基烷基、芳基烯基、環脂族基及多環基具有14至25個碳原子。
8. 如申請專利範圍第6項之聚合物，其具有之粒徑可通過美國60號篩。
9. 如申請專利範圍第6項之聚合物，其中該聚合物之重均分子量是為由20,000至100,000。
10. 如申請專利範圍第7項之聚合物，其具有之粒徑可通過美國60號篩，其中該聚合物之重均分子量是為由20,000至100,000。
11. 如申請專利範圍第7項之聚合物，其中該烷基具有16個碳原子。