

公告本

申請日期	Po. 1. P
案號	P0100452
類別	C09D 15/00 C08F 40/06

A4
C4

593590

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	不含界面活性劑之水性乳液
	英文	"SURFACTANT FREE AQUEOUS EMULSIONS"
二、發明 創作人	姓名	喬瑟夫 修畢察斯 JOSEF HUYBRECHTS
	國籍	比利時
	住、居所	比利時奧敦豪市可倫布羅路39號
三、申請人	姓名 (名稱)	美商杜邦股份有限公司 E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
	國籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號
	代表人 姓名	馬瑞安.迪.麥克奈海 MIRIAM D. MECONNAHEY

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝
訂
線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權

美國 2000年3月29日 09/538,104 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明之背景

本發明係關於水性共聚物組合物，特別關於自行安定化之水性共聚物乳液。水性共聚物組合物係由自水溶性或分散性大單體與水不溶性單體或摻合物之共聚物衍生之嵌段及/或接枝共聚物所安定化。

傳統乳液共聚合為一種方法，其中共聚物係使用安定化乳液中共聚物粒子之界面活性劑(即，可在水相中形成微胞之化合物)直接形成於水中。界面活性劑可為非離子(如烷基或烷基苯酚乙氧基化衍生物)；陰離子(如硫酸烷酯、磷酸或磺酸鹽)；陽離子(烷基胺之季銨鹽)。使用該等界面活性劑，其在乳液中以游離形式殘留成為水溶性種類，當乳液被用作塗佈組合物時，會造成問題，例如不良濕度及腐蝕性能。因此，若該共聚物乳液可被製備而不用單體、水感應性界面活性劑時，較為有利。

US 5,936,026 係關於不具界面活性劑之乳液及包含其之塗佈組合物。乳液係在水溶性或水分散性大單體存在下，藉單體摻合物與至少10%呈離子化形式皆具有酸或皆具有胺基之不飽和單體之乳液共聚合製備。基於大單體內總離子化酸或胺含量，需要至少2%，較佳為10-40%大單體以製備安定性乳液。該共聚物乳液仍具有高總位準之水感應性基團。大單體不會如同傳統界面活性劑般形成微胞，其為為何需要較高位準之大單體以充分地安定化總共聚物乳液。

US 5,362,826 揭示一種自具有終端不飽和端基之低聚合

五、發明說明(2)

物製備大單體之方法。低聚合物係藉鈷催化鏈轉移聚合製備，如 US 4,680,352 及 US 4,722,984 所述。在此等參考物內並無教示大單體可在乳液共聚合方法中用作界面活性劑。PCT/US95/00376 教示具有疏水性大單體臂及親水性支柱。此等共聚物於溶劑內製備，然後轉化於水內。並無教示或建議該共聚物適用於乳液塗料。

US 5,231,131 係關於水性載體內之顏料分散液，含有接枝共聚物，具有聚合支柱，比較於親水性側鏈，其本質為疏水性。側鏈係由具有 20-50% 用胺或無機鹼中和之聚合酸官能共聚用單體之親水性大單體所組成。並無教示在乳液共聚合中使用該接枝共聚物作為界面活性劑。

發明之概述

一種用於形成塗佈組合物之乳液，包含：

a) 水性載體；

b) 聚合物混合物，包含：

(1) 40-99.5 重量% 具有重量平均分子量為至少 3000 之共聚物；及

(2) 0.5-60 重量% 分散於水中之安定化共聚物，該安定化共聚物包含疏水性部份及親水性部份，其中該安定化聚合物係選自下列所組成之基團：

(i) 包含 5-95 重量% 具有至少 10 重量% 酸官能單體之親水性大單體及 5-90 重量% 至少一個在大單體存在下聚合之疏水性單體之聚合物；

(ii) 包含 5-95 重量% 疏水性大單體及 5-95 重量% 含有

五、發明說明(3)

至少10重量%在大單體存在下聚合之酸官能單體之親水性共聚物之聚合物。

安定化共聚物可包含具有疏水性支柱及親水性大單體臂，親水性支柱及疏水性大單體臂之接枝共聚物，或可包含具有疏水性或親水性大單體作為A嵌段及親水性或疏水性共聚物作為B嵌段之AB嵌段共聚物。

大單體較佳包含至少50重量%選自具有重量平均分子量為500至10000之甲基丙烯酸酯、甲基丙烯腈、甲基丙烯醯胺及衍生物及其混合物並藉鈷催化鏈轉移聚合製備之單體之聚合產物。

製造乳液及基於乳液之塗佈組合物之方法亦為本發明之一部份。

在一最佳具體例中，乳液之酸值為低於32。

發明之詳細說明

乳液共聚物為一種自直接於水中之乙烯系不飽和化合物形成共聚物之方法。在習知技藝中，小量界面活性劑用於該法中。"界面活性劑"意指可在水中形成微胞之有機化合物。此等界面活性劑為單體或低分子量衍生物，其為水感應性並可為非離子、陰離子或陽離子。使用在界面活性劑存在下製備之乳液共聚物於水生塗佈調配物中經常造成問題如不良濕度及耐蝕性，因為游離界面活性劑仍殘留於最後膜內。

在嚐試解決習知技藝中此等問題中，本發明人等發現由鈷催化鏈轉移聚合製備之某些結構聚合物(即，具有良好

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

界定結構之聚合物，如AB嵌段共聚物及接枝共聚物)作為安定化乳液之乳液共聚合法中之界面活性劑。然而，不像用於習知方法之界面活性劑，安定化聚合物石會在含乳液之塗料內呈現缺點，且確實可變成交聯網路之一部份，其形成塗料，端視呈現於安定化聚合物之官能基及所用交聯劑之類型而定。

在導至本發明之研究中，頃發現由Webster, US 4,508,880所教示之所謂基團轉移聚合("GTP")法製備之在任一嵌段中具有至少10%含量之AB嵌段共聚物在安定化乳液方面並非有效。明確而言，本發明人等發現在任一嵌段中具有酸含量為至少10%之GTP AB嵌段共聚物無法安定化具有高固體含量(即，大於25%固體)之乳液，除非使用相當量之GTP聚合物。安定化高固體乳液所需之增量GTP聚合物因而提高總乳液之酸值至大於32。

使用鈷II或III鈷合物之鏈轉移劑，如US專利4,680,352及4,694,054所示，容許低分子量(甲基)丙烯酸酯基礎之大單體與終端乙烯系不飽和基之合成。習知技藝所瞭解及本文所用之術語"大單體"意指在一端具有 $-C-(COOR)=CH_2$ 終止之聚合物。自該鏈轉移劑製備之低分子量低聚合物本身作為鏈轉移劑供甲基丙烯酸酯單體用，透過加成一碎片法，容許半嵌段共聚物之合成，如US專利5,371,151所示。大單體上之終端不飽和端基亦可與乙烯及丙烯酸酯類單體共聚以形成接枝共聚物。

嵌段或接枝共聚物可透過大單體與疏水性共聚用單體之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

共聚合自親水性大單體，或藉疏水性大單體與親水性單體摻合物之共聚合自疏水性大單體合成。"親水性"意指單體、大單體或共聚物為水溶性或水分散性。"疏水性"意指單體、大單體或共聚物並非為水溶性或水分散性。該親水性大單體可在鈷鏈轉移劑存在下自甲基丙烯酸酯單體製備。例如，在鈷鏈轉移劑存在下聚合之甲基丙烯酸單體可被用以形成陰離子親水性大單體，其可用鹼中和並轉化於水溶液中。同樣，非離子親水性大單體可自羥基官能甲基丙烯酸酯如在鈷鏈轉移劑存在下聚合之甲基丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基丙酯及甲基丙烯酸4-羥基丁酯之聚氧化乙烯製備。當然，陽離子大單體可藉胺基官能甲基丙烯酸酯單體如甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯及甲基丙烯酸第三丁基胺基乙酯與鈷鏈轉移劑之共聚合，接著用酸中和或用例如烷基氯化物、硫酸二烷酯或碳酸二烷酯季銨化製備。

親水性大單體通常在溶劑或溶劑摻合物內製備，但其亦可在水或水/溶劑混合物內製備，其先決條件為所形成之大單體可溶於介質中。疏水性大單體通常在溶劑摻合物內製備，其中其為可溶性。可用以形成大單體，甚至接枝或嵌段共聚物之典型溶劑為醇類，例如，甲醇、乙醇、異丙醇、正丁醇、第三丁醇、異丁醇、2-丁醇、2-乙基己醇等；酮類，例如，丙酮、甲基乙酮、異丁基甲酮、二丙酮醇等；酯類，例如，醋酸乙酯、醋酸丁酯、醋酸丙酯、醋酸異丙酯、醋酸戊酯、醋酸己酯、醋酸2-乙基己酯等；二

五、發明說明(6)

醇類，例如，乙二醇、丙二醇等；醚類，例如，乙二醇單丁醚、二乙二醇單丁醚等；芳香溶劑，例如，甲苯、二甲苯、Solvesso® 100 (Exxon Chemicals 公司)、Solvesso® 150 (Exxon Chemicals 公司)、Solvesso® 200 (Exxon Chemicals 公司)等。

爲了確保大單體僅具一個終端乙烯系不飽和基以形成接枝或嵌段共聚物，大單體係藉使用含有鈷II或III之催化鏈轉移劑聚合，如US專利4,680,352及4,722,984所述。最佳者爲五氟基鈷酸鹽(ii)、二水雙(硼二氟甲基-乙二肼酸基)鈷酸鹽(ii)及二水雙(硼二氟苯基乙二肼酸基)鈷酸鹽(ii)。通常此等轉移劑被使用之濃度爲約5至5000份/百萬("ppm")，端視所用之單體而定。單體在鈷鏈轉移劑存在下之聚合係用引發劑作爲過氧化物及偶氮衍生物完成。最佳者爲偶氮引發劑如2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)，4,4'-偶氮雙(4-氟基戊酸)及2-(第三丁基偶氮)-2-氟基丙烷。過氧化物引發劑包括過氧酯，如第三丁基過氧化特戊酸酯，第三丁基過氧化醋酸酯；過氧化物，如過氧化鈷烯、過氧化二-第三丁基、過氧化二第三戊基；過氧化碳酸酯，如二(正丙基)過氧化二碳酸酯及過氧化鹽，如過氧化銨。該聚合引發劑可被熱光化學或藉由還原氧化反應活化。

聚合方法可在溶劑之沸點或沸點以下，在周圍或較高壓力下以分批、半分批、連續或進給方法實施。親水性或疏水性大單體之合成所用之單體摻合物必須包含甲基丙烯酸酯、甲基丙烯腈或甲基丙烯醯胺單體或其衍生物之至少

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

50%。

疏水性甲基丙烯酸酯單體之例為甲基丙烯酸甲酯、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2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂酸酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸三甲基環己酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸第三丁基環己酯及甲基丙烯酸苜酯。親水性甲基丙烯酸酯單體之例包括羥基官能單體，如甲基丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基丙酯、甲基丙烯酸4-羥基丁酯及其乙氧基化或丙氧基化衍生物；酸官能單體，如甲基丙烯酸、甲基丙烯酸2-硫基乙酯；胺基官能單體，如甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯、甲基丙烯酸第三丁基胺基乙酯、甲基丙烯酸嗎福啉基乙酯及其季銨鹽。其他官能甲基丙烯酸酯單體包括甲基丙烯酸乙醯基乙醯氧基乙酯、甲基丙烯酸糠酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸烯丙酯、正-(2-甲基丙烯氧乙基)乙烯脲、甲基丙烯酸2-氰基乙酯及甲基丙烯酸三甲氧甲矽烷基丙酯。

甲基丙烯腈及甲基丙烯醯胺類單體之例包括烷基或環烷基甲基丙烯醯胺、正羥甲基甲基丙烯醯胺、甲氧甲基甲基丙烯醯胺、正丁氧甲基甲基丙烯醯胺、異丁氧甲基甲基丙烯醯胺、第三丁基胺基丙基甲基丙烯醯胺及二甲基胺基丙基甲基丙烯醯胺。

大單體組合物之殘餘物可自其他可聚合之乙烯系不飽和單體如鏈烯、乙烯、乙烯芳香化合物、丙烯酸酯、丙烯

(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)

腈、丙烯醯胺及其衍生物製備。鏈烯及乙烯衍生物之例包括十二烯、苯乙烯、第三丁基苯乙烯、甲基苯乙烯、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、乙烯醇及乙烯矽烷之柯赫反應得到的酸酯 (versatic acid)。疏水性丙烯酸酯之例為丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酸酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸三甲基環己酯、丙烯酸異冰片酯、丙烯酸第三丁基環己酯、丙烯酸苜酯、丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 2-羥基丙酯、丙烯酸 4-羥基丁酯及其乙氧基化或丙氧基化衍生物；酸官能單體，如丙烯酸、依康酸；胺基官能單體，如丙烯酸二甲基胺基乙酯、丙烯酸二乙基胺基乙酯、丙烯酸第三丁基胺基乙酯、丙烯酸嗎福啉基乙酯及其季銨鹽。其他官能丙烯酸酯單體，如丙烯酸糠酯、丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸烯丙酯及丙烯酸三甲氧甲矽烷基丙酯、丙烯腈及丙烯醯胺及衍生物，如烷基或環烷基丙烯醯胺、正羥甲基丙烯醯胺、甲氧甲基丙烯醯胺、正丁氧甲基丙烯醯胺、異丁氧甲基丙烯醯胺、第三丁基胺基丙基丙烯醯胺及二甲基胺基丙基丙烯醯胺，及/或其他不飽和衍生物可被共聚合，例如，亦可使用順丁烯二酸酯、反丁烯二酸酯、順丁烯二酸酐及酸、反丁烯二酸等。

大單體可在共聚合前或後藉大單體之官能基與其他反學物之反應被化學改質。大單體上之酸官能基，例如，可與單環氧衍生物如氧化丁烯、氧化環己烯、Cardura® E10

(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)

(C10 柯赫反應得到的酸縮水甘油酯，獲自 Shell 公司) 反應。羥基官能基，例如，可與環內酯如 ϵ -己內酯反應。環氧官能基可用酸或胺基官能衍生物改質。

然後大單體進一步與疏水性或親水性單體共聚合，以形成結構(即，嵌段或接枝)安定化共聚物。當大部份甲基丙烯酸酯基礎之單體藉由加成一碎片法用於此步驟時，低分子量單體會形成嵌段安定化共聚物。丙烯酸酯及其他乙烯單體透過熱不飽和基會形成接枝共聚物。

結構安定化共聚物之一部份(即，接枝共聚物之支柱或臂或嵌段共聚物之 A 或 B 嵌段)必須為親水性，其為水溶性或水分散性。因此，至少 10 重量% 大單體或共聚合之共聚用單體必須為酸官能性。甲基丙烯酸較佳，但其他酸官能性單體，如丙烯酸、依康酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、甲基丙烯酸 2-硫基乙酯、丙烯胺基丙烷磺酸亦可有利地使用。嵌段或接枝共聚物中酸官能度通常用鹼中和以使之為水溶性或分散性。鹼之例為鹼金屬(鉀、鈉、鋰)氫氧化物或氨或胺。較佳者為胺類，例如，三乙胺、二甲基胺基乙醇、2-胺基-2-甲基-1-丙醇、2-(二甲基胺基)-2-甲基-1-丙醇、二乙醇胺及二異丙醇胺。

自大單體形成接枝或嵌段共聚物之方法可比較於大單體被用作共聚用單體之典型形成大單體之方法。嵌段或接枝共聚物之酸基之中和較佳在共聚物之形成後在轉化於水中前完成。在轉化步驟後，在接枝或嵌段共聚物之合成時所用之溶劑可被蒸餾出。

五、發明說明 (10)

然後，安定化共聚物分散液取代界面活性劑被用於形成共聚物乳液。乳液中所用之安定化共聚物之量可為0.5-60重量%，更佳為2-15重量%之間，所有範圍包含於其內。乳液共聚合步驟所用之典型單體為嵌段共聚物合成所用之單體。較佳使用水溶性熱引發劑，如過硫酸銨、過硫酸鉀、或4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)。亦可使用還原氧化引發劑，例如，氫過氧化第三丁基、氫過氧化枯烯，以抗壞血酸，甲醛次硫酸鈉作為還原劑。

由嵌段或接枝共聚物安定化之不含界面活性劑之乳液可被用於水生塗佈組合物內，如汽車底漆、二道底漆、顏料頂塗及透明塗料。用於水生塗料如金屬氧化物之任何種類顏料，如二氧化鈦、著色氧化鐵、氧化鋅、滑石、陶土、硫酸鋇、矽酸鋁等，及各種有機顏料，如喹吖啶酮、酞花青、二萘嵌苯、艾達蔥酮(idanthrone)、卡唑及薄片顏料如鉛及珠母般薄片可使用。組合物亦可被用於其他水生應用如油墨、黏著劑、水泥及UV可固化調配物。

塗佈組合物較佳為基於(甲基)丙烯酸酯-乙烯芳香化物共聚物。共聚物可為高分子量，僅用於熱塑性調配物，或可為較低分子量，呈現欲交聯之官能基。可交聯調配物之例為羥基官能性共聚物，與醚化蜜胺、苯并胍胺或脲甲醛加合物交聯。此等交聯劑中之醚化通常用單醇類如甲醇、異丁醇或正丁醇完成。交聯作用亦可用嵌段或未嵌段聚異氰酸酯完成。聚異氰酸酯之例為脲加合物、縮二脲及六亞甲二異氰酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯、甲苯二異氰酸

(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)

酯及異佛爾酮二異氰酸酯之環三聚物。嵌段基之例為甲基乙基酮肟、己內醯胺、醇類、丙二酸類及二甲基吡啶。交聯作用可在室溫至較高溫最高 240 °C 下實施。通常，固化溫度對用未嵌段聚異氰酸酯固化之組合物為周圍溫度至 80 °C，而 80 °C 至 180 °C 被用於甲醛加合物或嵌段聚異氰酸酯。若該等交聯劑並非水溶性或分散性，接枝共聚物乳液可作為乳化劑。交聯劑亦可被親水性地改質，使之為水溶性或分散性。親水改質之交聯劑為聚異氰酸酯與聚乙二醇之加合物。

可將其他視需要成份加入塗料調配物內，如抗氧化劑、流動改良劑、UV 安定劑、流變控制劑及 / 或其他膜形成黏合劑可被加入總調配物內，如自環氧、苯酚、脲、聚酯、聚醯胺、聚脲、聚丙烯酸或其混合物衍生之黏合劑。

實例

下列實例例示本發明。所有份及百分比皆依重量計。分子量係使用聚苯乙烯作為標準及四氫呋喃作為載體溶劑，藉凝膠滲透層析術測定。

實例 1：大單體

大單體係藉混合下列組份進入設有溫度計、攪拌器、滴液漏斗、回流冷凝器及保持氮遮蔽物在反應物上之構件之 2 升燒瓶內製備：

五、發明說明 (12)

	Part 1	
異丙醇		200
	Part 2	
甲基丙烯酸		400
異丙酮		106
	Part 3	
丁酮		209.6
二水雙(硼二氟聯苯基-乙二肼酸基)鈷(ii)(共(dpg-bf2))		0.4
2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(Vazo® 52,杜邦公司)		4
	Part 4	
異丙醇		5
丁酮		5
	Part 5	
Vazo® 52		0.5
丁酮		49.5
	Part 6	
丁酮		10
	Part 7	
丁酮		10

Part 1 在反應器內加熱至其回流溫度($\pm 82^{\circ}\text{C}$)，接著用滴液漏斗同時加入 Part 2 及 3 歷 4 小時。其次，加入 Part 4 以清洗滴液漏斗，反應器之內含物被保持在回流下 15 分鐘。其

(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)

次加入 Part 5 歷 30 分鐘，接著 Part 6，以清洗漏斗，之後反應器內含物保持在回流下 1 小時。最後加入 Part 7。

大單體具有下列特性：

固體含量(在 105 °C 下乾燥 1 小時)	36.2%
加氏黏度	Z2
數目平均分子量(MN)	1700
重量平均分子量(MW)	3000

實例 2-5：嵌段低聚合物

根據實例 1 之程序，下列嵌段低聚合物係藉開始用 Part 1，加入 Part 2 歷 4 小時，接著用 Part 3 之清洗步驟製備。在 30 分鐘之回流保持期間後，加入 Part 4 作為一次注射，接著用 Part 5 之清洗步驟及在回流下保持期間歷 1 小時。最後加入 Part 6。

(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)

實例	2	3	4	5
Part 1				
實例1	1000	500	1000	500
異丙醇	200	166.6	200	166.6
Part 2				
甲基丙烯酸甲酯			600	520
甲基丙烯酸正丁酯	600	520		
甲基丙烯酸2-羥基乙酯		280		280
2,2'-偶氮雙(2,-甲基丙腈)(Vazo® 64 獲自杜邦公司)	6	8	6	8
丁酮	94	92	94	92
Part 3				
丁酮	20	20	20	20
Part 4				
Vazo® 64	10	10	10	10
丁酮	90	90	90	90
Part 5				
丁酮	10	10	10	10
Part 6				
丁酮	60	460	60	460
特性：				
%固體	49.6	51	47.4	51
加氏黏度	Z1 /2	X	Z4+1/2	Z5
MN	4000	6800	4000	6900
MW	8000	11900	7500	12300

(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)

實例 6-9：用實例 2-5 之嵌段低聚合物安定化之共聚物乳液。

用實例 2-5 之嵌段低聚合物安定化之共聚物乳液係藉混合下列組份於設有溫度計、攪拌器、滴液漏斗、回流冷凝器及保持氮遮蔽在反應物上之構件之 2 升燒瓶內裝置：

實例	6	7	8	9
Part 1				
二甲基胺基乙醇	6	6	12	12
甲基丙烯酸甲酯低聚合物(70%溶液於丁酮中)	35.7	35.7	35.7	35.7
實例2之低聚合物	30			
實例4之低聚合物		30		
實例3之低聚合物			120	
實例5之低聚合物				120
去離子水	274	274	268	268
Part 2				
苯乙烯	125	125	125	125
丙烯酸2-乙基己酯	75	75	70	70
甲基丙烯酸2-乙基己酯	125	125	100	100
甲基丙烯酸2-羥基己酯	120	120	105	105
甲基丙烯酸第三丁基胺基乙酯	15	15	15	15
甲基醚醋酸丙二醇酯	3	3	3	3

(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)

實例	6	7	8	9
Part 3				
4,4'-偶氮雙(4-氰基丙)酸	8.9	8.9	8.9	8.9
二甲基胺基乙醇	6.6	6.6	6.6	6.6
去離子水	170	170	170	170
Part 4				
去離子水	3	3	3	3
甲基醚醋酸丙二醇酯	2	2	2	2
Part 5				
4,4'-偶氮雙(4-氰基戊)酸	0.9	0.9	0.9	0.9
二甲基胺基乙醇	0.6	0.6	0.6	0.6
去離子水	10	10	10	10
Part 6				
去離子水	5	5	5	5
Part 7				
去離子水	10	10	10	10

將 Part 1 之內含物放入反應器內並加熱，直到 92°C 為止，同時將揮發物(丁酮-異丙醇)蒸餾出。Part 2 及 3 在 92°C 下同時加入反應器內歷 4 小時，接著用 Part 4，以清洗加成漏斗以及 15 分鐘之保持期間。其次加入 Part 5 歷 30 分鐘，接著 Part 6 以清洗以及 1 小時之保持期間。最後添加 Part 7。

五、發明說明 (17)

特性：

實例	6	7	8	9
%固體	50.8	51.6	50.4	50.6
布魯克菲爾德黏度(厘泊)	9500	1740	53000	12000
pH	8.6	8.5	8.7	8.6
MN	7500	22600	15300	22000
MW	36200	45000	58400	59000

實例 10：大單體

根據實例 1 之程序製造下面組合物。

Part 1		
異丙醇		200
Part 2		
甲基丙烯酸		400
異丙醇		156
Part 3		
丁酮		239.5
二水雙(硼二氟聯苯基-乙二膦酸基)鈷(ii)(co(dpg-bf ₂))		0.5
Vazo® 52		4
Part 4		
異丙醇		5
丁酮		5
Part 5		
Vazo® 52		0.3

(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)

丁酮		19.7
	Part 6	
丁酮		10
	Part 7	
丁酮		10
特性：		
% 固體	34.8%	
加氏黏度	T	
MN	1750	
MW	2410	

實例 11-13：嵌段低聚合物

根據實例 2-5 之程序使用下列成份。

實例	11	12	13
Part 1			
實例 10	525	1050	525
異丙醇	75	141.6	75
Part 2			
甲基丙烯酸正丁酯	200	300	500
甲基丙烯酸 2-羥基乙酯	580	280	280
甲基丙烯酸第三丁基胺基乙酯	20	20	20
Vazo® 64	6	8	6
丁酮	192	132	192
Part 3			

五、發明說明 (19)

實例	11	12	13
丁酮	20	20	20
Part 4			
Vazo® 64	10	10	10
丁酮	90	90	90
Part 5			
丁酮	10	10	10
Part 6			
丁酮	20	20	20
特性：			
%固體	51.2	52.3	51.8
加氏黏度	Z5-1/4	Z6-1/4	Z+1/2
MN	5100	3600	5300
MW	7600	5200	8500

實例 14-16：用實例 11-13 之嵌段低聚合物安定化之共聚物乳液。

根據實例 6-9 之程序製造下列組合物。

實例	14	15	16
Part 1			
二甲基胺基乙醇	6	6	6
甲基丙烯酸甲酯低聚合物(70%溶液於丁酮內)	35.7	35.7	35.7
實例11之低聚合物	300		
實例12之低聚合物		300	

五、發明說明(20)

實例	14	15	16
實例13之低聚合物			300
去離子水	274	274	274
Part 2			
苯乙烯	125	125	125
丙烯酸2-乙基己酯	75	75	75
甲基丙烯酸2-乙基己酯	125	125	125
甲基丙烯酸2-羥基丙酯	120	120	120
甲基丙烯酸第三丁基胺基乙酯	15	15	15
甲基醚醋酸丙二醇酯	3	3	3
Part 3			
4,4'-偶氮雙(4-氰基戊)酸	8.9	8.9	8.9
二甲基胺基乙醇	6.6	6.6	6.6
去離子水	170	170	170
Part 4			
去離子水	3	3	3
甲基醚醋酸丙二醇	2	2	2
Part 5			
4,4'-偶氮雙(4-氰基戊)酸	0.9	0.9	0.9
二甲基胺基乙醇	0.6	0.6	0.6
去離子水	10	10	10
Part 6			
去離子水	5	5	5
Part 7			

(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)

實例	14	15	16
去離子水	10	10	10
特性：			
%固體	49.3	50	49.1
布魯克菲爾德黏度(厘泊)	1960	3950	6700
pH	8.4	8.3	8.6
MN	20500	21500	23000
MW	107700	105200	110800

實例 17：用實例 2 之嵌段低聚合物安定化之醯胺官能性共
聚物乳液。

根據實例 6-9 之程序製造下面組合物：

Part 1		
去離子水		331.2
2-胺基-2-甲基-1-丙醇90%於水中		13.8
實例2之低聚合物		60
Part 2		
苯乙烯		100
甲基丙烯酸甲酯		42
丙烯酸2-乙基己酯		200
丙烯酸2-羥基乙酯		12
異丙醇		3
Part 3		
4,4'-偶氮雙(4-氰基戊)酸		1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

2-胺基-2-甲基-1-丙醇90%於水中	0.8
甲基丙烯醯胺	16
去離子水	168.2
Part 4	
異丙醇	2
去離子水	5
Part 5	
4,4'-偶氮雙(4-氰基戊)酸	19.1
2-胺基-2-甲基-1-丙醇90%於水中	5
去離子水	5
Part 6	
去離子水	5
Part 7	
去離子水	5

試驗結果：

固體	38.4
黏度	110 cps
pH	6.4
分子量	未知(聚合物不溶於THF內)

五、發明說明 (23)

實例 18 : 用實例 2 之嵌段低聚合物安定化之乙醯乙醯氧官能性共聚物乳液。

根據實例 6-9 之程序製造下面組合物：

Part 1	
去離子水	280.9
二甲基胺基乙醇	6
實例 2 之低聚合物	27.3
Part 2	
甲基丙烯酸乙醯乙醯氧乙酯	110
甲基丙烯酸甲酯	185
甲基丙烯酸 2-乙基己酯	150
甲基丙烯酸 2-羥基丙酯	40
甲基醚醋酸丙二醇	3
Part 3	
4,4'-偶氮雙(4-氰基戊)酸	8.9
二甲基胺基乙醇	6.6
去離子水	170
Part 4	
甲基醚醋酸丙二醇	2
去離子水	3
Part 5	
4,4'-偶氮雙(4-氰基戊)酸	0.9
2-胺基-2-甲基-1-丙醇 90% 於水中	0.6
去離子水	10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

	Part 6	
去離子水		5
	Part 7	
去離子水		10
試驗結果：		
固體	48.1	
黏度	175 cps	
pH	7.4	
MN	82000	
MW	800000	

實例 19：根據實例 17 之水生底塗。

下列成份被混合：

去離子水	60.14
Balab 3056a (Witco)	0.1
實例 17 之溶液	32.16
Dynol 604 (Air Products)	0.15
正戊醇	4
5% 氨於去離子水中	1.05
acrysol ase 60 (Rohm and Haas)	2.4

在此第一步驟，pH 為 8.36 及黏度為 368 cps。在攪拌下，加入此第一步驟之 45.12 份：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

Aquapaste 3141-c33 (Silberline)	27.62
Aquapaste e2585 (Silberline)	26.2
二氧化鈦膏 MT-500-HD (Tayca)	0.46
石炭黑膏 Raven 1170 (Columbian Chemicals)	0.36
透明紅之膏 b rt333d (Ciba Chemicals)	0.24

黏度用去離子水調整至 2800 cps，15 微米此水生銀金屬底塗被噴灑在先被砂磨之標準 2 成份二道底漆上。標準 2 成份透明塗料被塗敷在設在底塗上之 50 微米膜，總系統在 60°C 下烘焙 30 分鐘。

黏著性、濕度及晶片之耐性極佳，外觀及金屬薄片控制亦佳。

比較例 1：根據 US 專利 5,936,026 及實例 5 之組合物之大單體。

根據 US 5,936,026 使用製備實例 1 之甲基丙烯酸大單體所用之鈷鏈轉移劑，自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯及甲基丙烯酸 (52/28/20 重量) 製備大單體。該大單體為無規共聚物，而實例 5 為嵌段共聚物，具有甲基丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 (A-嵌段) // 甲基丙烯酸 (B-嵌段) 之比率為 52/28/20。

比較例 2：具有根據比較例 1 之實例 9 組合物之共聚物乳液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (26)

根據實例 9 之程序，但在 Part 1 中，實例 5 之嵌段低聚合物係由比較例 1 之無規大單體取代。在加入 Part 2 及 Part 3 之步驟時，乳液相會分離且不安定。

比較例 3：具有低於 10 重量% 酸之水溶性大單體。

根據實例 1 之程序以製備具有甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 / 甲基丙烯酸之單體重量比為 94/6 之大單體。

Part 1	
丁酮	9.5
甲基丙烯酸 2-羥基乙酯	13.16
甲基丙烯酸	0.84
co(dpg-bf2)	0.007
Part 2	
丁酮	18.965
甲基丙烯酸 2-羥基乙酯	52.64
甲基丙烯酸	3.36
co(dpg-bf2)	0.028
Vazo® 52	0.5
Part 3	
丁酮	1

Part 1 在回流下加熱，加入 Part 2 歷 4 小時，接著用 Part 3 之清洗步驟。反應器內含物在回流下保持 1 小時。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

特性：

% 固體	65.6
加氏黏度	I+1/4
MN	980
MW	1450

比較例 4：來自實例 3 大單體之嵌段低聚合物。

根據實例 11-13 之程序，製備嵌段低聚合物如下：

Part 1		
比較例 3 之大單體		914.3
Part 2		
甲基丙烯酸正丁酯		340
甲基丙烯酸第三丁基胺基乙酯		20
Vazo® 64		2
丁酮		28
Part 3		
丁酮		9
Part 4		
Vazo® 64		1
丁酮		9
Part 5		
丁酮		5
Part 6		
丁酮		5

五、發明說明 (28)

特性：

% 固體	81.5
加氏黏度	>Z6
MN	1530
MW	3600

比較例 5：由實例 4 嵌段共聚物安定化之共聚物乳液。

根據實例 14 之程序，但在 Part 1，實例 11 之嵌段共聚物係由比較例 4 之嵌段共聚物取代。在饋入 Part 2 及 3 後 3 小時，乳液相分離成二層。此比較例顯示在嵌段低聚合物之親水部份中需要超過 6% 酸基以便能安定化共聚物乳液。

比較例 6：根據 US 5 085 698 之基團轉移聚合之嵌段低聚合物

將 177.5 g 甲基丙烯酸正丁酯 (BMA) 加入 34.5 g 二甲基烯酮 2-三甲基矽氧乙基三甲基甲矽烷基乙縮醛與 0.3 ml 醋酸四丁銨於 375 g 四氫呋喃中之 0.1 莫耳溶液之攪拌溶液內。在放熱後 45 分鐘，加入 88.8 g 甲基丙烯酸正丁酯與 199.4 g 甲基丙烯酸三甲基甲矽烷酯之混合物。3 小時後，所得嵌段共聚物係用 420 g 甲醇回流 2 小時，以水解甲基丙烯酸三甲基甲矽烷酯至甲基丙烯酸 (MAA)，之後，將溶劑汽提掉。所得 AB 嵌段共聚物 BMA//BMA/MAA=47.5//23.7/28.8 重量具有 MN=3960 及 MW=4920 及酸值為 175.9。

五、發明說明(29)

比較例7：由實例6之嵌段共聚物安定化之共聚物乳液

根據實例6-9之程序製造下面組合物：

Part 1

去離子水	50
偏硫化鈉	0.25
比較例6之共聚物(25%溶液於用二甲基胺基乙醇中和之去離子水中)	3.13

Part 2

甲基丙烯酸正丁酯	160
丙烯酸正丁酯	20
甲基丙烯酸2-羥基丙酯	20
過硫酸銨	1.5
比較例6之低聚合物(25%溶液於用二甲基胺基乙醇中和之去離子水中)	15.21
磷酸鈉	2.5
去離子水	131.25

Part 3

過氧化第三丁基氫	0.61
去離子水	5

Part 4

甲醛次硫酸鈉	0.61
去離子水	5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (30)

Part 2 被加入先導致 80 °C 之 Part 1 歷 3 小時。然後加入 Part 3，反應器內含物保持 10 分鐘，接著加入 Part 4 歷 30 分鐘及在 80 °C 下保持期間為 60 分鐘。所得乳膠為不安定性。

(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：不含界面活性劑之水性乳液)

揭示乳液，其包含(a)水性載體及(b)(1) 40-99.5重量%具有重量平均分子量為至少3000之共聚物；與(2) 0.5-60重量%分散於水中之安定化共聚物之聚合物混合物，其中安定化共聚物包含具有疏水性部份與親水性部份之結構聚合物，其中該結構聚合物係選自(i)包含5-95重量%具有至少10%酸官能單體之親水性大單體與5-95重量%至少一個在大單體存在下聚合之疏水性單體之聚合物；及(ii)包含5-95重量%疏水性大單體與5-95重量%包含至少10%在大單體存在下聚合之酸官能單體之親水性共聚物之聚合物所組成之基團。

英文發明摘要 (發明之名稱："SURFACTANT FREE AQUEOUS EMULSIONS")

Emulsions are disclosed which contain (a) an aqueous carrier and (b) a polymer mixture of (1) 40-99.5 % by weight of a copolymer with a weight average molecular weight of at least 3000; and (2) 0.5-60 % by weight of a stabilizing copolymer dispersed in water, wherein the stabilizing copolymer comprises a structured polymer having a hydrophobic portion and a hydrophilic portion, wherein said structured polymer is selected from the group consisting of (i) polymers comprising 5-95% by weight of a hydrophilic macromonomer having at least 10% of an acid functional monomer and 5-95% by weight of at least one hydrophobic monomer polymerized in the presence of the macromonomer; and (ii) polymers comprising 5-95% by weight of a hydrophobic macromonomer and 5-95% by weight of hydrophilic copolymer comprising at least 10% of an acid functional monomer polymerized in the presence of the macromonomer.

六、申請專利範圍

1. 一種用於形成塗佈組合物之乳液，包含：
 - a) 水性載體；
 - b) 聚合物混合物，包含：
 - (1) 40-99.5 重量% 具有重量平均分子量為至少 3000 之共聚物；及
 - (2) 0.5-60 重量% 分散於水中之安定化共聚物，該安定化共聚物包含疏水性部份及親水性部份，其中該安定化聚合物係選自下列所組成之基團：
 - (i) 包含 5-95 重量% 具有至少 10 重量% 酸官能單體之親水性大單體及 5-90 重量% 至少一個在大單體存在下聚合之疏水性單體之聚合物；
 - (ii) 包含 5-95 重量% 疏水性大單體及 5-95 重量% 含有至少 10 重量% 在大單體存在下聚合之酸官能單體之親水性共聚物之聚合物。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之乳液，其中大單體包含至少 50 重量% 選自甲基丙烯酸酯、甲基丙烯腈、甲基丙烯醯胺及其衍生物及混合物所組成具有重量平均分子量為 500 至 10000 之基團並由鈷催化鏈轉移聚合製備之單體。
3. 根據申請專利範圍第 2 項之乳液，其中安定化共聚物包含具有親水性大單體作為 A 嵌段及疏水性共聚物作為 B 嵌段之 AB 嵌段共聚物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

六、申請專利範圍

4. 根據申請專利範圍第2項之乳液，其中安定化聚合物包含具有疏水性支柱及至少一個接附至支柱終端之疏水性大單體之接枝共聚物。
5. 根據申請專利範圍第2項之乳液，其中安定化共聚物包含2-15重量%聚合物混合物。
6. 根據申請專利範圍第1項之乳液，具有低於32之酸值。
7. 一種包含水性乳液之水生塗佈組合物，該乳液包含：
 - a) 水性載體；
 - b) 聚合物混合物，包含：
 - (1) 40-99.5重量%具有重量平均分子量為至少3000之共聚物；及
 - (2) 0.5-60重量%分散於水中之安定化共聚物，該安定化共聚物包含疏水性部份及親水性部份，其中該安定化聚合物係選自下列所組成之基團：
 - (i) 包含5-95重量%具有至少10重量%酸官能單體之親水性大單體及5-90重量%至少一個在大單體存在下聚合之疏水性單體之聚合物；
 - (ii) 包含5-95重量%疏水性大單體及5-95重量%含有至少10重量%在大單體存在下聚合之酸官能單體之親水性共聚物之聚合物。
8. 根據申請專利範圍第7項之塗佈組合物，其中大單體包含至少50重量%選自甲基丙烯酸酯、甲基丙烯腈、甲基丙烯醯胺及其衍生物及混合物所組成具有重量平

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

六、申請專利範圍

均分子量為 500 至 10000 之基團並由鈷催化鏈轉移聚合製備之單體。

9. 根據申請專利範圍第 8 項之塗佈組合物，其中安定化共聚物包含具有親水性大單體作為 A 嵌段及疏水性共聚物作為 B 嵌段之 AB 嵌段共聚物。
10. 根據申請專利範圍第 8 項之塗佈組合物，其中安定化聚合物包含具有疏水性支柱及至少一個接附至支柱終端之疏水性大單體之接枝共聚物。
11. 根據申請專利範圍第 8 項之塗佈組合物，其中安定化共聚物包含 2-15 重量%乳液。
12. 根據申請專利範圍第 7 項之塗佈組合物，其中該組合物進一步包含至少一種選自交聯劑、顏料、抗氧化劑、流動改良劑、UV 安定劑、流變控制劑及膜形成黏合劑所組成之基團之添加劑。
13. 根據申請專利範圍第 7 項之塗佈組合物，其中乳液之酸值為低於 32。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線