

發明專利說明書 200305580

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：91137845 ※IPC分類：C07Y22

※申請日期：91/12/30

壹、發明名稱

(中文) 製備乳化聚合物之方法及由其形成之聚合物

(英文) PROCESS FOR PREPARING EMULSION POLYMERS AND POLYMERS
FORMED THEREFROM

貳、發明人 (共 2 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 羅伯 密契爾 布蘭肯西普

(英文) ROBERT MITCHELL BLANKENSHIP

住居所地址：(中文) 美國賓州哈里斯維爾市聖克萊兒街914號

(英文) 914 ST. CLAIRE LANE, HARLEYSVILLE, PA 19438,
U.S.A.

國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

參、申請人 (共 1 人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 美商羅門哈斯公司

(英文) ROHM AND HAAS COMPANY

住居所或營業所地址：(中文) 美國賓州費勒德費亞市獨立大道西區100號

(英文) 100 INDEPENDENCE MALL WEST,
PHILADELPHIA, PA 19106-2399, U.S.A.

國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

代表人：(中文) 馬克 S. 亞德勒

(英文) MARC S. ADLER

發明人 2

姓名：(中文) 詹姆士 凱斯 巴德曼

(英文) JAMES KEITH BARDMAN

住居所地址：(中文) 美國賓州格林市渥納特街116號

(英文) 116 WALNUT STREET, GREEN LANE, PA 18054,
U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☒ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 美國；2002年01月07日；60/345,228

2. _____

3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 美國；2002年01月07日；60/345,228

2. _____

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

(1)

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

本發明係關於一種製備乳化聚合物之方法及由其形成之聚合物。尤其，本發明係關於製備多段乳化聚合物用之水性乳化聚合方法，因此形成之聚合物乾燥後至少含有一孔洞。

孔洞或中空乳化聚合物係用於許多工業競爭上。此等聚合物通常用於漆料、塗料、油墨、防曬油及造紙上。中空乳化聚合物通常係藉由使蕊/殼乳化聚合物，使之在乳化聚合物顆粒之內部形成一或多個孔洞之方式膨潤製備。依其一該製程，蕊/殼乳化聚合物之蕊係由硬質鹼膨潤。孔洞在其他方面賦予以中空乳化聚合物製備之塗料及薄膜不透明性。

美國專利第4,594,363號揭示一種製備含孔洞之蕊/殼聚合物顆粒之方法，包含之步驟為在高溫下，以固定或永久鹼使所得蕊/殼聚合物顆粒膨潤，產生顆粒之分散液，且乾燥後含有微孔洞。

美國專利第5,229,209號揭示一種製造蕊/殼聚合物顆粒之方法，包含之步驟為以非揮發性鹼使顆粒膨潤，產生一或多個囊泡。

本發明提供一種製備有空洞之乳化聚合物之方法。先前製備多段顆粒之方法可在顆粒中形成至少一空洞，當乾燥時，通常會發現蕊聚合物以硬質鹼之中和程度較高，與增加乳化聚合物中平均空洞體積相關之顆粒乾燥鬆密度下降，但多段乳化聚合物之凝膠含量較高。其為本發明第一

及第二目的之改善方法之特點，且藉由本發明獲得改善之測量，乾燥鬆密度及較低凝膠含量間之交換可有利的改變，亦即可在相等之凝膠含量下獲得較低之乾燥密度，或在較低凝膠含量下獲得相等之乾燥密度，或在較低之凝膠含量下獲得較低之乾燥密度，組成及其他製程條件均相等。

本發明之第一目的係提供一種製備乳化聚合物顆粒之方法，包括：a)形成包括蕊段聚合物及殼段聚合物之多段乳化聚合物，其中蕊段聚合物以蕊段聚合物之重量為準，包括(聚合單元)5至100 wt%之親水性單烯屬不飽和單體，及以蕊段聚合物之重量為準0至95 wt%之至少一種非離子性單烯屬不飽和單體，且其中之殼段聚合物包括(聚合單元)至少50 wt%之非離子性單烯屬不飽和單體；及b)使多段乳化聚合物與0.75至1.5莫耳硬質鹼(每莫耳蕊聚合物酸)及0.05至0.5莫耳軟質鹼(每莫耳蕊聚合物酸)接觸。

本發明第二目的係提供一種製備乳化聚合物顆粒之方法，包括：a)形成包括蕊段聚合物及殼段聚合物之多段乳化聚合物，其中蕊段聚合物以蕊段聚合物之重量為準，包括(聚合單元)5至100 wt%之親水性單烯屬不飽和單體，及以蕊段聚合物之重量為準0至95 wt%之至少一種非離子性單烯屬不飽和單體，且其中之殼段聚合物包括(聚合單元)至少50 wt%之非離子性單烯屬不飽和單體；b)添加有效量之一種或多種聚合抑制劑或還原劑，以實質的終止任何聚合作用；c)提供其量以多段乳化聚合物之重量為準至少為

0.5 wt%之單體；d)添加 0.75至 1.5 莫耳之硬質鹼(每莫耳之蕊聚合物酸)，及 0.05至 0.5 莫耳之軟質鹼(每莫耳之蕊聚合物酸)；及 e)使至少 50 wt%之單體量還原。

本發明之第三種目的係提供一種以申請專利範圍第 1 或 2 項之方法形成之蕊/殼聚合物顆粒，該顆粒於乾燥時至少含有一空洞。

本發明多段聚合物之階段包含蕊段聚合物("蕊")及殼段聚合物("殼")。蕊及殼本身可包括超過一段。其亦可為一或多段中間段。較好，多段聚合物包括蕊、中間層及殼。

本發明多段聚合物之蕊為以蕊之重量為準包括(聚合單元) 5 至 100 wt%之至少一種親水性單烯屬不飽和單體，及以蕊段聚合物為準 0 至 95 wt%之至少一種非離子性單烯屬不飽和單體。

以蕊聚合物之總重為準，至少含 5 wt%之至少一種親水性單烯屬不飽和單體之蕊通常會造成適當程度之膨潤。其情況可能因為某些共單體或其結合之疏水性配合特殊親水性單體之親水性/疏水性均衡，使共聚物可適當的以低於 5 wt%(以蕊聚合物之總重為準)之親水性單烯屬不飽和單體製備。較好，蕊包括(聚合單元)其量以蕊之總重為準為 5 wt%至 100 wt%，更好為 20 wt%至 60 wt%，且最好為 30 wt%至 50 wt%之親水性單烯屬不飽和單體。親水性蕊聚合物可依單段或連續聚合物之步驟製備，或可藉由許多連續之步驟製備。

本發明之多段乳化聚合物預期之蕊聚合物中之至少一

親水性單烯屬不飽和單體係單獨聚合，或與至少一種非離子性單烯屬不飽和單體聚合。該製程亦期望，且包含於“親水性單烯屬不飽和單體”一詞中，使用含至少一羧酸基之非聚合化合物，其於疏水性殼聚合物聚合之前、過程中或之後吸附於蕊聚合物中，取代親水性蕊聚合物中之親水性單烯屬不飽和單體，如美國專利第4,880,842號中之敘述。另外，本發明預期且包含於“親水性單烯屬不飽和單體”一詞中，使用內潛親水性蕊聚合物，其不含親水性單烯屬不飽和單體，但可在水解時膨潤成親水性蕊聚合物，如美國專利第5,041,464、5,157,084及5,216,044中所述。

製備蕊聚合物所用之適當親水性單烯屬不飽和單體包含含酸官能度之單烯屬不飽和單體，例如至少含一羧酸基之單體，包含丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯氧基丙酸、(甲基)丙烯氧基丙酸、衣康酸、丙烯酸羧酸、馬來酸或酸酐、富馬酸；丁烯酸、馬來酸單甲酯、富馬酸單甲酯、及衣康酸單甲酯；亦期望者為使用含封端不飽和酸之寡聚物，例如美國專利第5,710,227及6,046,278號及EP 1010706中之教示，且包含梳狀/接枝、嵌段、及混合之嵌段寡聚物。“(甲基)”一詞後面接另一名詞如丙烯酸酯、丙烯腈或丙烯醯胺之應用(如全部揭示中之應用)係分別指丙烯酸酯、丙烯腈或丙烯醯胺及甲基丙烯酸酯、甲基丙烯腈及甲基丙烯醯胺二者)。較佳者為丙烯酸及甲基丙烯酸。

含至少一羧酸基之適用非聚合化合物包含C₆₋₁₂脂系或芳系單羧酸及二羧酸，如苯甲酸、間-甲苯酸、對-氯苯甲

酸、鄰-乙烯氧基苯甲酸、壬二酸、癸二酸、辛酸、環己烷羧酸、月桂酸及苯二酸單丁酯等。

用於製備親水性蕊聚合物之適當非離子性單烯屬不飽和單體包含苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、第三丁基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯、乙酸乙烯酯、氯化乙烯、氯化亞乙烯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸之(C_{1-20})烷基或(C_{3-20})烯基酯，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸油酯、(甲基)丙烯酸棕櫚酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、等。

蕊(以單段製程或包含多段之製程製備)之平均粒徑為50 nm至1.0微米，較好為100 nm至300 nm(未經膨潤條件之直徑)。若由播晶聚合物形成蕊，則播晶聚合物之平均粒徑較好為30 nm至200 nm。

蕊亦可視情況含低於20 wt%，較好0.1至3 wt%(以蕊之總重為準)之多烯屬不飽和單體，其中所用之量較好約與所用親水性單烯屬不飽和單體之量成直接正比；換言之，當親水性單體之量相對增加時，增加多烯屬不飽和單體之量為可接受。相反的，以蕊聚合物之總重為準，蕊聚合物可含0.1至60 wt%之丁二烯。

適用之多烯屬不飽和單體包含至少含二個可加成聚合之亞乙烯基之共單體，且為含2-6個酯基之多氫醇之 α, β

烯屬不飽和單羧酸酯。該共單體包含烷二醇二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯，例如乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯及三乙二醇二甲基丙烯酸酯；1,3-丙三醇二甲基丙烯酸酯、1,1,1-三羥甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、1,1,1-三羥甲基乙烷二丙烯酸酯；季戊四醇三甲基丙烯酸酯；1,2,6-己烷三丙烯酸酯；山梨糖醇五甲基丙烯酸酯、仲甲基雙丙烯醯胺、仲甲基雙甲基丙烯醯胺、二乙烯基苯、甲基丙烯酸乙烯酯、巴豆酸乙烯酯、丙烯酸乙烯酯、以烯基乙炔、三乙烯基苯、三烯丙基脲氰酸酯、二乙烯基乙炔、二乙烯基乙烷、二乙烯基硫醚、二乙烯基醚、二乙烯基砜、二烯丙基氰醯胺、乙二醇二乙烯基醚、苯二酸二烯丙酯、二乙烯基二甲基矽烷、丙三醇三乙烯基醚、己二酸二乙烯酯；二環戊烯基(甲基)丙烯酸酯；二環戊烯基氧基(甲基)丙烯酸酯；二醇單二環戊烯基醚之不飽和酯；具有封端烯屬不飽和之不飽和單及二羧酸之烯丙酯，包含(甲基)丙烯酸烯丙酯、馬來酸二烯丙酯、富馬酸二烯丙酯、衣康酸二烯丙酯等。

本發明之多段聚合物較好含中間物段。中間物段聚合物(若存在)部分或全部包封住蕊，且本身被殼部分或全部包封。中間物段係藉由在蕊存在下進行乳化聚合製備。

中間物段以蕊之重量為準，較好含(聚合單元)0.3至20，更好0.5至10 wt%之至少一種親水性單烯屬不飽和單體。中間物段以中間物段之重量為準，較好含(聚合單元)80至

99.7 wt%，更好 90 至 99.5 wt% 之至少一種非離子性單烯屬不飽和單體。用於製造蕊之親水性單烯屬不飽和單體及非離子性單烯屬不飽和單體亦可用於製備中間物層。

本發明多段聚合物之殼以殼之總重為準，為使至少 50 wt%，較好 80 wt% 至 100 wt%，更好 90 wt% 至 100 wt% 之至少一種非離子性單烯屬不飽和單體乳化聚合之產物。適用於蕊之非離子性單烯屬不飽和單體亦適用於殼。較佳者為苯乙烯。

以殼之重量為準，殼亦可含(聚合單元)低於 50 wt%，較好為 0 wt% 至 20 wt%，更好 0 wt% 至 10 wt% 之一種或多種用於製造疏水性聚合物殼之含酸官能基單烯屬不飽和單體，包含丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯氧基丙酸、(甲基)丙烯氧基丙酸、衣康酸、丙烯酸羧酸、馬來酸、馬來酸酐、富馬酸、巴豆酸、馬來酸單甲酯、富馬酸單甲酯、衣康酸單甲酯等。較佳者為丙烯酸及甲基丙烯酸。

殼中所用單體及其相對比例應使其可滲入可使蕊膨潤之硬質或軟質鹼性膨潤劑中。製造殼之單體混合物以殼聚合物之總重為準，較好含 0 wt% 至約 10 wt% 之酸官能基單烯屬不飽和單體。較好，殼聚合物之酸官能基單烯屬不飽和單體比例不超過其於蕊聚合物中三分之一之比例。

殼聚合物中存在之酸官能基單烯屬不飽和單體可提供許多功能：

- (1) 使最終之多段乳化聚合物安定；
- (2) 確保殼對膨潤劑之滲透性；及

(3) 使殼與多段乳化聚合物之前形成之段相容。

至於本文中所用之"連續乳化聚合"或"連續乳化製造"一詞係指在水性介質中，於預先形成之乳化聚合物之分散聚合物顆粒存在下，藉由乳化聚合製程，使先前形成之乳化聚合物尺寸因其上沉積一種或多種加於含有預形成之乳化聚合物之分散顆粒之介質中之連續單體電荷增加製備之聚合物(包含均聚物及共聚物)。

與本發明有關之連續乳化聚合中，"播晶"聚合物一詞係指可為初期形成之分散液之水性乳化聚合物分散液，亦即乳化聚合之單段產物，或可為除連續聚合之最終段以外之在任何後續段終點製備之乳化聚合物分散液。因此，本文中期望以一或多段連續段乳化聚合物包封之親水性蕊聚合物本身即可視同下一段之播晶聚合物。

本發明之方法預期為蕊、中間物段、殼或其任何結合均可依單段或連續聚合之步驟製備，或可藉由許多聚合之連續步驟製備。本發明方法中之乳化聚合第一段可製備含不溶於水性乳化聚合介質中之小分散聚合物顆粒之播晶聚合物。該播晶聚合物可含或可不含任一種親水性單體成分，但所提供之微小尺寸顆粒形成其上具有或不具有非離子性共單體之親水性蕊聚合物之核。

水性乳化聚合中使用水溶性游離基起始劑。使用之水溶性游離基起始劑包含過氧化氫；第三丁基過氧化物；鹼金屬過硫酸鹽如過硫酸鈉、鉀及鋰、過硫酸銨；及該起始劑與還原劑之混合物。還原劑包含：亞硫酸鹽如鹼金屬偏亞

硫酸氫鹽、亞硫酸氫鹽及焦亞硫酸鹽；甲醛磺酸鈉及還原劑如抗化血酸及異抗壞血酸。起始劑之量以單體之總量為準較好為 0.01 至 3 wt%，且氧化還原系統中，還原劑之量以單體總量為準較好為 0.01 至 3 wt%。溫度可在約 10°C 至 100°C 之間。若為過硫酸鹽系統，則溫度較好為 60°C 至 90°C 之間。氧化還原系統中，溫度較好為 30°C 至 70°C。多段聚合之各段中之起始劑種類及量可相同或不同。

可單用或併用一種或多種非離子性或陰離子性乳化劑或介面活性劑。適用之非離子性乳化劑之實例包含第三辛基苯氧基乙基聚(39)乙氧基乙醇、十二烷基聚(10)乙氧基乙醇、壬基苯氧基乙基聚(40)乙氧基乙醇、聚乙二醇 2000 單油酸酯、乙氧化蓖麻油、氟化烷酯及烷氧化物、聚氧伸乙基(20)山梨糖醇單月桂酸酯、蔗糖單可可酸酯、二(2-丁基)苯氧基聚(20)乙氧基乙醇、羥基乙基纖維素聚丁基丙烯酸酯接枝共聚物、聚(環氧乙烷)聚(丙烯酸丁酯)嵌段共聚物、環氧丙烷及環氧乙烷之嵌段共聚物、以 30 莫耳環氧乙烷乙氧化之 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、N-聚氧伸乙基(20)月桂醯胺、N-月桂基-N-聚氧伸乙基(3)胺及聚(10)乙二醇十二烷基硫醚。適用之陰離子性乳化劑之實例包含月桂基硫酸鈉、十二烷基苯磺酸鈉、硬脂酸鉀、二辛基硫丁二酸鈉、十二烷基二苯基氧化物二磺酸鈉、壬基苯氧基乙基聚(1)乙氧基乙基硫酸銨鹽、苯乙烯磺酸鈉、十二烷基烯丙基硫丁二酸鈉、亞麻子油脂肪酸、乙氧化壬基酚之磷酸酯之鈉或銨鹽、辛氧基醇-3-磺酸鈉、可可基肌胺酸鹽

鈉、羥基丙基磺酸鈉 1 烷氧酯 2、 α 烯烴 (C_{14-16}) 磺酸鈉、羥基烷醇之硫酸鹽、N-(1,2-二羧基乙基)-N-十八烷基硫琥珀鹽胺酸四鈉、N-十八烷基硫琥珀鹽胺酸二鈉、烷基鹽胺基聚乙氧基硫丁二酸二鈉、硫丁二酸之乙氧化壬基酚半酯二鈉及第三辛基苯氧基聚(39)乙氧基乙基硫酸鈉鹽。一種或多種界面活性劑之用量以多段聚合物之重量為準為 0 至 3%。該一種或多種界面活性劑可在加入任一種單體注入物之前添加、添加單體注入物之過程中添加或其結合。形成殼之某些單體/乳化劑系統中，反應中產生膠體或凝絮物之傾向可藉由添加(以殼聚合物之總重為準)約 0.05 wt% 至約 2.0 wt% 之乳化劑降低或避免，而不損及在先前形成之蕊顆粒上形成之聚合物之沉積。

乳化劑之量以蕊聚合物之總重為準)可為零(其中使用過硫酸鹽起始劑之情況)至 3 wt%。藉由進行乳化聚合同時維持低量之乳化劑，後續形成聚合物之段可使最近形成之聚合物沉積在由先前之步驟或階段獲得之現存分散之聚合物顆粒上。一般而言，乳化劑之量應維持在相當於供特殊單體系統用之臨界微胞濃度以下，但雖然該限制為較佳，且產生單一型產物，然而經發現部分系統中乳化劑之臨界微胞濃度可稍許超過而不會形成無法接受或過多數量之分散微胞或顆粒。其係針對控制聚合各階段過程中微胞數量之目的，因此後續形成之聚合物在各段中之分散會在前一階段中形成分散微胞或顆粒時發生，其可維持低的乳化劑濃度。

若使用鏈轉移劑，則既定階段中形成之聚合物之黏度平均分子量可能為100,000或更低至數百萬分子量。當使用以單體之重量為準0.1 wt%至20 wt%之前述多烯屬不飽和單體製造蕊時，不管是否發生交聯均會使分子量增加。當以供蕊用之膨潤劑處理多段聚合物時，使用多烯屬不飽和單體會降低蕊聚合物溶解之傾向。若需要產生分子量在範圍底限之蕊時，如500,000以下或低至約20,000，則通常避免使用多烯屬不飽和單體，且使用鏈轉移劑取代，如0.05%至2%或更多，實例為烷基硫醇，如丁基硫醇。

蕊段中間物段(若存在)之重量比一般為1:0.5至1:10，較好為1:1至1:7。蕊對殼之重量比一般為1:5至1:20，較好為1:8至1:15。沉積以形成殼聚合物之聚合物量一般為使之可獲得之多段聚合物顆粒之整體尺寸在未膨潤(亦即，在任何中和使pH上升至約6或更高之前)下，為70 nm至4.5微米，較好為100 nm至3.5微米，更好為200 nm至2.0微米之量，其中之殼聚合物係依單段或依多段形成。為使最終產物之乾燥密度為最小，較好僅沉積完全包封蕊所需之殼聚合物量。當親水性蕊聚合物被完全包封時，不需在一般分析條件及室溫下以鹼金屬鹼滴定約1小時。包封之程度可藉由在殼聚合之過程中取出樣品，且以氫氧化鈉滴定測定。

蕊/殼聚合物係與硬質鹼及軟質鹼接觸。所含之適用膨潤劑為在多段乳化聚合物及單體存在下，可滲透殼且使蕊膨潤者。本文中之"硬質鹼"意指不揮發之永久或固定鹼，如金屬氫氧化物如氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、氫氧

化鋁、氫氧化鋁。較佳者為氫氧化鈉及氫氧化鉀。本文中之"軟質鹼"意指 $pK_b < 7$ (25°C 水中)之鹼，包含氨水、氫氧化銨、及胺如甲基胺 ($pK_b=3.4$)、二甲基胺 ($pK_b=3.2$)、三甲基胺 ($pK_b=4.2$)、乙胺 ($pK_b=3.4$)、二乙胺 ($pK_b=4.5$)、三乙胺 ($pK_b=3.3$)、乙醇胺 ($pK_b=4.5$)、三乙醇胺 ($pK_b=6.2$)、丙胺 ($pK_b=3.4$)、丁基胺 ($pK_b=3.2$)、己基胺 ($pK_b=3.4$)、苄基胺 ($pK_b=4.7$)、二丁基胺 ($pK_b=2.75$)、辛基胺 ($pK_b=3.35$)、1,2丙烷二胺 ($pK_b=4.2$)、1,4丁烷二胺 ($pK_b=3.2$)、六伸甲基二胺 ($pK_b=2.1$)、嗎啉 ($pK_b=5.7$)、吡咯啉 ($pK_b=2.7$)、哌啉 ($pK_b=2.9$)、及弱酸之鹽，例如碳酸鈉、碳酸鉀、亞硫酸氫鈉、亞磷酸鈉、及碳酸銨。較佳者為碳酸鈉。硬質鹼對蕊聚合物酸之比(莫耳基準)為 0.75 至 1.5。蕊質鹼對蕊聚合物酸之比(莫耳基準)為 0.05 至 0.5，更好為 0.1 至 0.3。可添加溶劑例如乙醇、己醇、辛醇、Texanol[®] 溶劑及美國專利第 4,594,363 號中所述者以協助固定或永久鹼之滲透。硬質鹼及軟質鹼可依各種順序、各種計劃之順序，以二分離之流動或混合在一起同時與多段乳化聚合物預混合。較好添加一種或多種膨潤劑於多段乳化聚合物之同時，多段乳化聚合物係在高溫下，較好在殼聚合溫度之 10°C 間之溫度。

當蕊遭遇膨潤劑，使殼滲透，至少部分中和蕊之親水性官能度，較好使 pH 至少約 6 至至少約 10，且因此因親水性蕊聚合物水合而造成膨潤之鹼膨潤劑時，多段乳化聚合物之蕊聚合物膨潤。蕊之膨潤或膨脹可包含將蕊之外圍部分合併成殼內部四周之孔隙，且使殼及全部之顆粒整體部分

放大或突起。

依親水性蕊聚合物之另一具體例，當水性聚合物分散液以硬質鹼及軟質鹼中和時，可膨潤至使完全包封之殼破裂之程度，獲得具有至少一使其顆粒之表面與顆粒內部（亦即蕊或空洞）間相通之空隙之顆粒，如美國專利第5,527,613號之教示。依另一不同具體例，依據美國專利第5,409,776號教示形成之顆粒可包含實質但不完全由殼聚合物包封之親水性蕊聚合物。該情況下，可使聚合物膨潤，獲得具有至少一使顆粒之表面與顆粒之內部（亦即蕊或空洞）間相通之孔隙。另一具體例為期望其中之多重蕊係以經乾燥後獲得含多空洞顆粒之多段聚合物顆粒提供。另一期望為一種多段聚合物，該聚合物中之蕊聚合物對於本發明含酸官能度之蕊聚合物為前驅物，接著在形成殼聚合物之前、之中或之後藉由如美國專利第5,041,464、5,157,084及5,216,044之教示般使蕊聚合物水解，且蕊聚合物係在水解之中或之後與硬質鹼或軟質鹼分開或混合接觸，轉化成本發明含酸官能度之蕊聚合物。

多段乳化聚合物係藉由上述連續乳化聚合製備，包含使形成殼之單體帶電荷。使形成殼之單體帶電荷時或接近時，反應器之內容物包含多段聚合物、水及未反應之單體。在乳化聚合之條件下，亦含有相當可觀之游離基量或游離基流，其可使聚合製程維持進行。即使位添加額外之單體或起始劑，系統中之游離基含量仍相當可觀。當沒有明顯之游離基含量時，換言之，當游離基流極小或接近零

時，則不會發生實質量之聚合。依本發明第二目的，係在其中沒有實質單體聚合之條件下提供多段乳化聚合物、單體及硬質與軟質鹼之水性乳液，因此可提升多段乳化聚合物之膨潤程度。

有許多方法可使單體不發生實質聚合，包含添加一種或多種聚合抑制劑、添加一種或多種還原劑、等待足夠之時間，直到不再有明顯量之因其封端造成之游離基、使反應器之內容物冷卻以限制游離基之反應性，及其結合，如美國專利第 6,020,435 及 6,252,004 中之教示。較佳之方法包含添加一種或多種聚合抑制劑，例如 N,N-二乙基羥基胺、N-亞硝基二苯基胺、2,4-二硝基苯基聯胺、對-伸苯基二胺、硫代二苯胺、別羅勒烯、亞磷酸三乙酯、4-亞硝基酚、2-硝基酚、對-胺基酚、4-羥基-TEMPO (亦已知如 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基游離基)、氫醌、對-甲氧基氫醌、第三丁基對-氫醌、2,5-二第三丁基對-氫醌、1,4-脞二醇、4-第三丁基兒茶酚、硫酸銅、硝酸銅、甲酚及酚。當使用時，係足量添加聚合起始劑或還原劑，以實質的終止任何聚合作用，且一般以聚合物固成分為準為 25 至 5,000 份/百萬 ("ppm")，較好為 50 至 3,500 ppm。較好，聚合抑制劑或還原劑係在多段聚合物之溫度為殼聚合之溫度或以下時同時添加，且最好比殼聚合之溫度低 0 至 20°C。

在單體實質上尚未發生聚合之時或之後之單體可為 (i) 一種或多種用於製備多段聚合物任一段之單體，(ii) 一種或多種除用於製備多段聚合物任一段之單體外之單體，或

(iii)其結合。較好，此時存在之單體為一種或多種用於製備殼之單體。該單體可為製備多段乳化聚合物之單體，其可分開添加，或其結合。較好，單體為非離子性單體。非離子性單體較好係因為酸官能基單體會受膨潤劑中和，且此等經中和之單體不容易藉由聚合移除。較好實質上尚未發生單體聚合之時或之後之單體量為聚合過程中固定單體量之1至20倍。

針對本發明上述第一目的及選用之溶劑，亦可使用上述定性及定量之硬質及軟質鹼。當嘗試使膨潤之程度為最大時，較好在實質上未發生單體聚合之後添加一種或多種膨潤劑。在多段聚合物為高溫，較好溫度為殼聚合溫度之10℃內之同時於多段乳化聚合物中添加硬質及/或軟質鹼亦較佳。膨潤在高溫條件下，於單體存在且實質尚未發生聚合下通常極有效。在此等條件下，膨潤通常在30分鐘內，較好在20分鐘內，最好在10分鐘內添加一種或多種膨潤劑完成。

當本發明第二目的之經膨潤多段乳化聚合物乾燥時，自經膨潤之多段乳化聚合物之中心區移除水及/或膨潤劑，蕊會收縮且產生空洞，其程度依殼恢復其先前尺寸之抗性而定。殼本身恢復其先前尺寸之抗性對於使膨潤之多段乳化聚合物之乾燥鬆密度最小化相當重要。蕊膨脹導致殼亦膨脹，當殼之尺寸恢復至其先前尺寸時，乾燥鬆密度會增加。因此，較好使殼尺寸恢復之程度為最小，因而使膨潤多段乳化聚合物之乾燥鬆密度最大。

此可藉由降低單體量達成。相信單體之存在對於使多段

聚合物較容易膨潤有幫助，不管是否藉由使殼可塑，協助經過殼之傳輸或其結合。然而，單體存在對於嘗試使膨潤最大且使膨潤之多段乳化聚合物之乾燥鬆密度最小化不利。據此，在單體及膨潤劑二者存在下使多段乳化聚合物膨潤後，較好使單體之量下降至低於10,000 ppm，較好低於5,000 ppm (以聚合物固成分為準)。此可藉由任一種適當之方法達成。較好，單體量係藉由使單體聚合降低。此可藉由任一種適當之方法達成，如添加一種或多種如上述之起始劑。較好在添加一種或多種膨潤劑之20分鐘內，更好在10分鐘內開始降低單體量。

當膨潤之多段乳化聚合物至少部分乾燥，產生空洞之聚合物顆粒時，此等空洞之聚合物顆粒可產生有利之性質，如對於其所添加之紙用塗料調配物賦予光澤、明亮及不透明性。以本發明之方法製造之空洞乳膠顆粒可用於塗料組合物，如水性漆料。而且，以本發明之方法製造之空洞聚合物顆粒可賦予其所添加之水性塗料組合物，如漆料之不透明性。

下列之簡寫係用於全部實例中。

MAA	= 甲基丙烯酸
BMA	= 甲基丙烯酸丁酯
MMA	= 甲基丙烯酸甲酯
STY	= 苯乙烯
SDS	= 十二烷基苯磺酸鈉
DI水	= 去離子水

試驗方法

本文中所用之"乾燥鬆密度"或"乾燥密度"係依據下列程序測定。50毫升("ml")離心管中添加6.3克之聚合物固體。將去離子水加於離心管中，使離心管中全部為35克("g")之物質，相當於18 wt%之聚合物固體。將管置於每分鐘18,000轉之離心轉盤中120分鐘。傾析出上層液且稱重。接著以下列方程式決定乾密度：

$$\text{乾密度} = \% \text{聚合物} \times d$$

$$\% \text{聚合物} = 1 - \% \text{H}_2\text{O}$$

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{V \text{H}_2\text{O}}{V \text{H}_2\text{O} + VP} = \frac{(VT - S \text{H}_2\text{O}) \times FR - VP}{(VT - S \text{H}_2\text{O}) \times FR}$$

$$V \text{H}_2\text{O} = (VT - S \text{H}_2\text{O}) \times FR - VP$$

$$VP + V \text{H}_2\text{O} = (VT - S \text{H}_2\text{O}) \times FR$$

$$FR = \frac{VP + V \text{H}_2\text{O}}{V P + V \text{H}_2\text{O} + I \text{H}_2\text{O}} = \frac{VP + V \text{H}_2\text{O}}{\text{硬質包}}$$

$$\text{硬質包} = VT - S \text{H}_2\text{O} = \frac{VP + V \text{H}_2\text{O}}{FR}$$

其中：

$$WT = \text{管中總重} = 35.0 \text{ 克}$$

$$V \text{H}_2\text{O} = \text{顆粒內部之水}$$

$$I \text{H}_2\text{O} = \text{固有之水體積}$$

$$d = \text{聚合物密度} = \text{測量之 } 1.084 \text{ 克/cc}$$

$$V P = \text{聚合物體積} (6.3 \text{ 克} / 1.084 \text{ 克/cc} = 5.81 \text{ cc})$$

$$VT = \text{管中總體基} = 35 \text{ 克} - 6.3 \text{ 克固體} = 28.7 \text{ 克或cc水} + 5.81 \text{ cc}$$

聚合物 = 34.51 cc

$S H_2O$ = 上層液之體積 = 上層液之重量

% H_2O = 顆粒內之 % 水

% 聚合物 = 顆粒中之 % 聚合物

FR = 充填常數，其係相當於硬質包中體積固成分之部分。以聚合物製品之顆粒尺寸為準係使用下列充填常數值：

<u>粒徑範圍 (nm)</u>	<u>FR</u>
<275	0.611
275 - 500	0.624
501 - 750	0.638
751 - 1300	0.645

針對本文所列之粒徑，當 >500 nm 時，使用之 Fr = 0.638。

所用之充填常數值係以針對未膨潤聚合物顆粒之密度測定(如上述)為準，使 $V H_2O$ 為零。充填常數 FR 之定義為：

$$FR = \frac{VP + V H_2O}{VP + V H_2O + I H_2O} = \frac{VP + V H_2O}{\text{硬質包}} = \frac{VP}{\text{硬質包}}$$

VP = 聚合物體積 (6.3 g / 1.084 g/cc = 5.81 cc)

$I H_2O$ = 空隙之水體積 = (WT - $S H_2O$ - 6.3 g) / 1.0 g/cc

WT = 管中之總重 = 35.0 克

$S H_2O$ = 上層液之重量

蕊 a 之製備：於 5 升、四頸圓底瓶上裝置葉片攪拌器、溫度計、氮氣輸入管及回流冷凝器。將 DI 水 (1720 克) 添加於瓶中且於氮氣下加熱至 86°C。藉由使 720 克 DI 水、5.2 克 Disponil Fes-993 (30%)、10.0 克 MAA 及 780.0 克 MMA 混合製備

單體乳液 (ME)。自該 ME 移除 164 克水，且使流出。所得 ME 中 添加 54.6 克 Disponil Fes-993 (30%)、380 克 MAA 及 130 克 MMA。瓶中之水為 86°C 時，將 160 克 DI 水及 0.40 克 Disponil Fes-993 (30%) 之混合物添加於瓶中，接著添加自起始 ME 移除之 ME，接著添加含 5.5 克過硫酸鈉之 40 克 DI 水。使瓶中之內容物攪拌 15 分鐘。接著將剩餘之 ME 於 85°C 二小時內飼入瓶中。單體飼入完全後，使分散液維持在 85°C 15 分鐘，冷卻至 25°C，且過濾移除任何凝塊。經過濾之分散液之 pH 為 3.0，固成分 31.0% 且平均粒徑為 185 nm。

比較例 A. (以 1.0 莫耳 NaOH/莫耳 蕊酸中和之蕊)：於 5 升、四頸圓底瓶上裝置葉片攪拌器、溫度計、氮氣輸入管及回流冷凝器。將 DI 水 (1000 克) 添加於瓶中且於氮氣下加熱至 88°C。於加熱之瓶中水中添加 4.0 克溶於 40 克 DI 水中之過硫酸鈉。接著立即添加 237.3 克之蕊 a。在 80°C 之溫度下，以 4.0 克/分鐘之速率將藉由使 60 克 DI 水、5.0 克 SDS (23%)、15.0 克 BMA、132.0 克 MMA 及 3.0 克 MAA 混合製備之單體乳液 (ME I) 添加於瓶中。ME I 添加完全後，藉由使 180 克 DI 水、10.0 克 SDS (23%)、596.3 克 STY 及 3.75 克 MAA 混合製備第二種單體乳液 (ME II)。接著以 10 克/分鐘之速率將第二種單體乳液 (ME II) 飼入瓶中，且以 1.8 克/分鐘之速率將溶於 75 克 DI 水中之 1.0 克過硫酸鈉混合物共飼入反應器中。15 分鐘後，將 ME II 之飼入速率增加為 20 克/分鐘。使反應混合物之溫度上升至 92°C。ME II 及共飼入物飼入完全後，將 8 克 4-羥基 TEMPO 及 8 克 DI 水之混合物加於瓶中，且使該批冷卻至 85°C。當

反應混合物達到 85°C 時，以 25 克/分鐘之速率，將使 30 克 DI 水、2.0 克 SDS(23%) 及 150 克 STY 混合製備之第三種單體乳液 (ME III) 添加於反應器中。當 ME III 飼入完全後，將 585 克熱 DI 水添加於瓶中，接著於 10 分鐘內添加含 20.9 克 50% 氫氧化鈉之 415 克水溶液。使反應混合物於 85°C 下靜置 10 分鐘。靜置 10 分鐘後，將 1.0 克溶於 60 克 DI 水之過硫酸鈉混合物添加於瓶中。使反應混合物於 85°C 下靜置 15 分鐘，接著冷卻至室溫且過濾，移除任何形成之凝塊。最終乳膠之固成分為 26.0%，pH 為 7.3，且粒徑 > 500 nm。過濾後獲得 < 0.1 克之凝塊。聚合物之乾密度經測量為 0.603 克/cc。

比較例 B. (以 1.05 莫耳 NaOH/莫耳 蕊酸中和之蕊)：於 5 升、四頸圓底瓶上裝置葉片攪拌器、溫度計、氮氣輸入管及回流冷凝器。將 DI 水 (1000 克) 添加於瓶中且於氮氣下加熱至 88°C。於加熱之瓶中水中添加 4.0 克溶於 40 克 DI 水中之過硫酸鈉。接著立即添加 237.3 克之蕊 a。在 80°C 之溫度下，以 4.0 克/分鐘之速率將使 60 克 DI 水、5.0 克 SDS(23%)、15.0 克 BMA、132.0 克 MMA 及 3.0 克 MAA 混合製備之單體乳液 (ME I) 添加於瓶中。ME I 添加完全後，使 180 克 DI 水、10.0 克 SDS(23%)、596.3 克 STY 及 3.75 克 MAA 混合製備第二種單體乳液 (ME II)。接著以 10 克/分鐘之速率將第二種單體乳液 (ME II) 飼入瓶中，且以 1.8 克/分鐘之速率將溶於 75 克 DI 水中之 1.0 克過硫酸鈉混合物共飼入反應器中。15 分鐘後，將 ME II 之飼入速率增加為 20 克/分鐘。使反應混合物之溫度上升至 92°C。ME II 及共飼入物飼入完全後，將 8 克 4-羥基 TEMPO

及8克DI水之混合物加於瓶中，且使該批冷卻至85℃。當反應混合物達到85℃時，以25克/分鐘之速率，將使30克DI水、2.0克SDS(23%)及150克STY混合製備之第三種單體乳液(ME III)添加於反應器中。當ME III飼入完全後，將585克熱DI水添加於瓶中，接著於10分鐘內添加含21.9克50%氫氧化鈉之415克水溶液。使反應混合物於85℃下靜置10分鐘。靜置10分鐘後，將1.0克溶於60克DI水之過硫酸鈉混合物添加於瓶中。使反應混合物於85℃下靜置15分鐘，接著冷卻至室溫且過濾，移除任何形成之凝塊。最終乳膠之固成分為26.2%，pH為7.3，且粒徑>500 nm。過濾後獲得<0.3克之凝塊。聚合物之乾密度經測量為0.5913克/cc。

比較例C.(以1.1莫耳NaOH/莫耳蕊酸中和之蕊)：於5升、四頸圓底瓶上裝置葉片攪拌器、溫度計、氮氣輸入管及回流冷凝器。將DI水(1000克)添加於瓶中且於氮氣下加熱至88℃。於加熱之瓶中水中添加4.0克溶於40克DI水中之過硫酸鈉。接著立即添加237.3克之蕊a。在80℃之溫度下，以4.0克/分鐘之速率將使60克DI水、5.0克SDS(23%)、15.0克BMA、132.0克MMA及3.0克MAA混合製備之單體乳液(ME I)添加於瓶中。ME I添加完全後，使180克DI水、10.0克SDS(23%)、596.3克STY及3.75克MAA混合製備第二種單體乳液(ME II)。接著以10克/分鐘之速率將第二種單體乳液(ME II)飼入瓶中，且以1.8克/分鐘之速率將溶於75克DI水中之1.0克過硫酸鈉混合物共飼入反應器中。15分鐘後，將ME II之飼入速率增加為20克/分鐘。使反應混合物之溫度上升

至 92°C。ME II 及共飼入物飼入完全後，將 8 克 4-羥基 TEMPO 及 8 克 DI 水之混合物加於瓶中，且使該批冷卻至 85°C。當反應混合物達到 85°C 時，以 25 克/分鐘之速率，將使 30 克 DI 水、2.0 克 SDS(23%) 及 150 克 STY 混合製備之第三種單體乳液 (ME III) 添加於反應器中。當 ME III 飼入完全後，將 585 克熱 DI 水添加於瓶中，接著於 10 分鐘內添加含 23.0 克 50% 氫氧化鈉之 415 克水溶液。使反應混合物於 85°C 下靜置 10 分鐘。靜置 10 分鐘後，將 1.0 克溶於 60 克 DI 水之過硫酸鈉混合物添加於瓶中。使反應混合物於 85°C 下靜置 15 分鐘，接著冷卻至室溫且過濾，移除任何形成之凝塊。最終乳膠之固成分為 26.1%，pH 為 7.5，且粒徑 > 500 nm。過濾後獲得 0.9 克之凝塊。聚合物之乾密度經測量為 0.5806 克/cc。

比較例 D. (以 1.25 莫耳 NaOH/莫耳 蕊酸中和之蕊)：於 5 升、四頸圓底瓶上裝置葉片攪拌器、溫度計、氮氣輸入管及回流冷凝器。將 DI 水 (1000 克) 添加於瓶中且於氮氣下加熱至 88°C。於加熱之瓶中水中添加 4.0 克溶於 40 克 DI 水中之過硫酸鈉。接著立即添加 237.3 克之蕊 a。在 80°C 之溫度下，以 4.0 克/分鐘之速率將使 60 克 DI 水、5.0 克 SDS(23%)、15.0 克 BMA、132.0 克 MMA 及 3.0 克 MAA 混合製備之單體乳液 (ME I) 添加於瓶中。ME I 添加完全後，使 180 克 DI 水、10.0 克 SDS(23%)、596.25 克 STY 及 3.75 克 MAA 混合製備第二種單體乳液 (ME II)。接著以 10 克/分鐘之速率將第二種單體乳液 (ME II) 飼入瓶中，且以 1.8 克/分鐘之速率將溶於 75 克 DI 水中之 1.0 克過硫酸鈉混合物共飼入反應器中。15 分鐘後，將

ME II之飼入速率增加為20克/分鐘。使反應混合物之溫度上升至92℃。ME II及共飼入物飼入完全後，將8克4-羥基TEMPO及8克DI水之混合物加於瓶中，且使該批冷卻至85℃。當反應混合物達到85℃時，以25克/分鐘之速率，將使30克DI水、2.0克SDS(23%)及150克STY混合製備之第三種單體乳液(ME III)添加於反應器中。當ME III飼入完全後，將585克熱DI水添加於瓶中，接著於10分鐘內添加含26.2克50%氫氧化鈉之415克水溶液。使反應混合物於85℃下靜置10分鐘。靜置10分鐘後，將1.0克溶於60克DI水之過硫酸鈉混合物添加於瓶中。使反應混合物於85℃下靜置15分鐘，接著冷卻至室溫且過濾，移除任何形成之凝塊。最終乳膠之固成分為25.9%，pH為9.0，且粒徑>500 nm。過濾後獲得7.0克之凝塊。聚合物之乾密度經測量為0.5707克/cc。

比較例 E. (以 1.50 莫耳 NaOH/莫耳 蕊酸中和之蕊)：於 5 升、四頸圓底瓶上裝置葉片攪拌器、溫度計、氮氣輸入管及回流冷凝器。將 DI 水(1000 克)添加於瓶中且於氮氣下加熱至 88℃。於加熱之瓶中水中添加 4.0 克溶於 40 克 DI 水中之過硫酸鈉。接著立即添加 237.3 克之蕊 a。在 80℃ 之溫度下，以 4.0 克/分鐘之速率將使 60 克 DI 水、5.0 克 SDS(23%)、15.0 克 BMA、132.0 克 MMA 及 3.0 克 MAA 混合製備之單體乳液(ME I)添加於瓶中。ME I 添加完全後，使 180 克 DI 水、10.0 克 SDS(23%)、596.5 克 STY 及 3.75 克 MAA 混合製備第二種單體乳液(ME II)。接著以 10 克/分鐘之速率將第二種單體乳液(ME II)飼入瓶中，且以 1.8 克/分鐘之速率將溶於 75 克 DI 水中之

1.0克過硫酸鈉混合物共飼入反應器中。15分鐘後，將ME II之飼入速率增加為20克/分鐘。使反應混合物之溫度上升至92℃。ME II及共飼入物飼入完全後，將8克4-羥基TEMPO及8克DI水之混合物加於瓶中，且使該批冷卻至85℃。當反應混合物達到85℃時，以25克/分鐘之速率，將使30克DI水、2.0克SDS(23%)及150克STY混合製備之第三種單體乳液(ME III)添加於反應器中。當ME III飼入完全後，將585克熱DI水添加於瓶中，接著於10分鐘內添加含31.3克50%氫氧化鈉之415克水溶液。使反應混合物於85℃下靜置10分鐘。靜置10分鐘後，將1.0克溶於60克DI水之過硫酸鈉混合物添加於瓶中。使反應混合物於85℃下靜置15分鐘，接著冷卻至室溫且過濾，移除任何形成之凝塊。最終乳膠之固成分為25.8%，pH為12.4，且粒徑>500 nm。過濾後獲得83克之凝塊。

聚合物之乾密度經測量為0.5698克/cc。

比較例A-E中製備多段乳化聚合物中形成之濕潤凝膠(凝塊)之數據以及乾燥鬆密度列於表A-E中。

表A-E. 比較例A-E之參數

<u>實例e</u>	<u>蕊酸上鹼之莫耳數</u>		<u>濕潤</u>	<u>乾密度</u>
	<u>Na₂CO₃</u>	<u>NaOH</u>	<u>凝膠(g)</u>	<u>g/cc</u>
比較例A	0	1	微量	0.603
比較例B	0	1.05	0.3	0.5913
比較例C	0	1.1	0.9	0.5806
比較例D	0	1.25	7	0.5707
比較例E	0	1.5	83	0.5698

多段顆粒製備中可在乾燥後於顆粒中形成至少一空洞，如比較例 A-E 中所示，蕊聚合物以硬質鹼中和之程度愈高，則與乳化聚合物顆粒中增加之平均空洞體積有關之聚合物乾燥鬆密度愈低，但多段乳化聚合物之濕潤凝膠含量愈高。

實例 1. (以 0.25 莫耳 Na_2CO_3 及 1.0 莫耳 NaOH /莫耳蕊酸中和之蕊)：於 5 升、四頸圓底瓶上裝置葉片攪拌器、溫度計、氮氣輸入管及回流冷凝器。將 DI 水 (1000 克) 添加於瓶中且於氮氣下加熱至 88°C 。於加熱之瓶中水中添加 4.0 克溶於 40 克 DI 水中之過硫酸鈉。接著立即添加 237.3 克之蕊 a。在 80°C 之溫度下，以 4.0 克/分鐘之速率將使 60 克 DI 水、5.0 克 SDS (23%)、15.0 克 BMA、132.0 克 MMA 及 3.0 克 MAA 混合製備之單體乳液 (ME I) 添加於瓶中。ME I 添加完全後，使 180 克 DI 水、10.0 克 SDS (23%)、596.3 克 STY 及 3.75 克 MAA 混合製備第二種單體乳液 (ME II)。接著以 10 克/分鐘之速率將第二種單體乳液 (ME II) 飼入瓶中，且以 1.8 克/分鐘之速率將溶於 75 克 DI 水中之 1.0 克過硫酸鈉混合物共飼入反應器中。15 分鐘後，將 ME II 之飼入速率增加為 20 克/分鐘。使反應混合物之溫度上升至 92°C 。ME II 及共飼入物飼入完全後，將 8 克 4-羥基 TEMPO 及 8 克 DI 水之混合物加於瓶中，且使該批冷卻至 85°C 。當反應混合物達到 85°C 時，以 25 克/分鐘之速率，將使 30 克 DI 水、2.0 克 SDS (23%) 及 150 克 STY 混合製備之第三種單體乳液 (ME III) 添加於反應器中。當 ME III 飼入完全後，將 400 克 DI 水加於瓶中，接著於 5 分鐘內添加含 6.9

克碳酸鈉之185克水溶液。接著於10分鐘內將含20.9克50%氫氧化鈉及415克水之溶液添加於瓶中。使反應混合物於85°C下靜置10分鐘。靜置10分鐘後，將1.0克溶於60克DI水之過硫酸鈉混合物添加於瓶中。使反應混合物於85°C下靜置15分鐘，接著冷卻至室溫且過濾，移除任何形成之凝塊。最終乳膠之固成分為25.8%，pH為8.8，且粒徑>500 nm。過濾後獲得0.6克之凝塊。聚合物之乾密度經測量為0.5747克/cc。

實例2. (以0.25莫耳 Na_2CO_3 及1.05莫耳 NaOH /莫耳蕊酸中和之蕊): 於5升、四頸圓底瓶上裝置葉片攪拌器、溫度計、氮氣輸入管及回流冷凝器。將DI水(1000克)添加於瓶中且於氮氣下加熱至88°C。於加熱之瓶中水中添加4.0克溶於40克DI水中之過硫酸鈉。接著立即添加237.3克之蕊a。在80°C之溫度下，以4.0克/分鐘之速率將使60克DI水、5.0克SDS(23%)、15.0克BMA、132.0克MMA及3.0克MAA混合製備之單體乳液(ME I)添加於瓶中。ME I添加完全後，使180克DI水、10.0克SDS(23%)、596.3克STY及3.75克MAA混合製備第二種單體乳液(ME II)。接著以10克/分鐘之速率將第二種單體乳液(ME II)飼入瓶中，且以1.8克/分鐘之速率將溶於75克DI水中之1.0克過硫酸鈉混合物共飼入反應器中。15分鐘後，將ME II之飼入速率增加為20克/分鐘。使反應混合物之溫度上升至92°C。ME II及共飼入物飼入完全後，將8克4-羥基TEMPO及8克DI水之混合物加於瓶中，且使該批冷卻至85°C。當反應混合物達到85°C時，以25克/分鐘之速

率，將使 30 克 DI 水、2.0 克 SDS(23%) 及 150 克 STY 混合製備之第三種單體乳液 (ME III) 添加於反應器中。當 ME III 飼入完全後，將 400 克 DI 水加於瓶中，接著於 5 分鐘內添加含 6.9 克碳酸鈉之 185 克水溶液。接著於 10 分鐘內將含 21.9 克 50% 氫氧化鈉之及 415 克水之溶液添加於瓶中。使反應混合物於 85°C 下靜置 10 分鐘。靜置 10 分鐘後，將 1.0 克溶於 60 克 DI 水之過硫酸鈉混合物添加於瓶中。使反應混合物於 85°C 下靜置 15 分鐘，接著冷卻至室溫且過濾，移除任何形成之凝塊。最終乳膠之固成分為 26.0%，pH 為 9.2，且粒徑 > 500 nm。過濾後獲得 0.9 克之凝塊。聚合物之乾密度經測量為 0.5631 克/cc。

實例 3. (以 0.25 莫耳 Na_2CO_3 及 1.10 莫耳 NaOH /莫耳 蕊酸中和之蕊)：於 5 升、四頸圓底瓶上裝置葉片攪拌器、溫度計、氮氣輸入管及回流冷凝器。將 DI 水 (1000 克) 添加於瓶中且於氮氣下加熱至 88°C。於加熱之瓶中水中添加 4.0 克溶於 40 克 DI 水中之過硫酸鈉。接著立即添加 237.3 克之蕊 a。在 80°C 之溫度下，以 4.0 克/分鐘之速率將使 60 克 DI 水、5.0 克 SDS(23%)、15.0 克 BMA、132.0 克 MMA 及 3.0 克 MAA 混合製備之單體乳液 (ME I) 添加於瓶中。ME I 添加完全後，使 180 克 DI 水、10.0 克 SDS(23%)、596.3 克 STY 及 3.75 克 MAA 混合製備第二種單體乳液 (ME II)。接著以 10 克/分鐘之速率將第二種單體乳液 (ME II) 飼入瓶中，且以 1.8 克/分鐘之速率將溶於 75 克 DI 水中之 1.0 克過硫酸鈉混合物共飼入反應器中。15 分鐘後，將 ME II 之飼入速率增加為 20 克/分鐘。使反應混

合物之溫度上升至 92°C 。ME II及共飼入物飼入完全後，將8克4-羥基TEMPO及8克DI水之混合物加於瓶中，且使該批冷卻至 85°C 。當反應混合物達到 85°C 時，以25克/分鐘之速率，將使30克DI水、2.0克SDS(23%)及150克STY混合製備之第三種單體乳液(ME III)添加於反應器中。當ME III飼入完全後，將400克DI水加於瓶中，接著於5分鐘內添加含6.9克碳酸鈉之185克水溶液。接著於10分鐘內將含23.0克50%氫氧化鈉及415克水之溶液添加於瓶中。使反應混合物於 85°C 下靜置10分鐘。靜置10分鐘後，將1.0克溶於60克DI水之過硫酸鈉混合物添加於瓶中。使反應混合物於 85°C 下靜置15分鐘，接著冷卻至室溫且過濾，移除任何形成之凝塊。最終乳膠之固成分為26.3%，pH為9.9，且粒徑 $>500\text{ nm}$ 。過濾後獲得0.4克之凝塊。聚合物之乾密度經測量為0.5743克/cc。

實例4。(以0.125莫耳 Na_2CO_3 及1.0莫耳 NaOH /莫耳蕊酸中和之蕊)：於5升、四頸圓底瓶上裝置葉片攪拌器、溫度計、氮氣輸入管及回流冷凝器。將DI水(1000克)添加於瓶中且於氮氣下加熱至 88°C 。於加熱之瓶中水中添加4.0克溶於40克DI水中之過硫酸鈉。接著立即添加237.3克之蕊a。在 80°C 之溫度下，以4.0克/分鐘之速率將使60克DI水、5.0克SDS(23%)、15.0克BMA、132.0克MMA及3.0克MAA混合製備之單體乳液(ME I)添加於瓶中。ME I添加完全後，使180克DI水、10.0克SDS(23%)、596.3克STY及3.75克MAA混合製備第二種單體乳液(ME II)。接著以10克/分鐘之速率將第二種

單體乳液 (ME II) 飼入瓶中，且以 1.8 克 / 分鐘之速率將溶於 75 克 DI 水中之 1.0 克過硫酸鈉混合物共飼入反應器中。15 分鐘後，將 ME II 之飼入速率增加為 20 克 / 分鐘。使反應混合物之溫度上升至 92°C。ME II 及共飼入物飼入完全後，將 8 克 4-羥基 TEMPO 及 8 克 DI 水之混合物加於瓶中，且使該批冷卻至 85°C。當反應混合物達到 85°C 時，以 25 克 / 分鐘之速率，將使 30 克 DI 水、2.0 克 SDS(23%) 及 150 克 STY 混合製備之第三種單體乳液 (ME III) 添加於反應器中。當 ME III 飼入完全後，將 400 克 DI 水加於瓶中，接著於 5 分鐘內添加含 3.5 克碳酸鈉之 185 克水溶液。接著於 10 分鐘內將含 20.9 克 50% 氫氧化鈉及 415 克水之溶液添加於瓶中。使反應混合物於 85°C 下靜置 10 分鐘。靜置 10 分鐘後，將 1.0 克溶於 60 克 DI 水之過硫酸鈉混合物添加於瓶中。使反應混合物於 85°C 下靜置 15 分鐘，接著冷卻至室溫且過濾，移除任何形成之凝塊。最終乳膠之固成分為 25.8%，pH 為 8.3，且粒徑 > 500 nm。過濾後獲得 0.3 克之凝塊。聚合物之乾密度經測量為 0.5816 克 / cc。

實例 5. (以 0.375 莫耳 Na_2CO_3 及 1.0 莫耳 NaOH / 莫耳 蕊酸中和之蕊)：於 5 升、四頸圓底瓶上裝置葉片攪拌器、溫度計、氮氣輸入管及回流冷凝器。將 DI 水 (1000 克) 添加於瓶中且於氮氣下加熱至 88°C。於加熱之瓶中水中添加 4.0 克溶於 40 克 DI 水中之過硫酸鈉。接著立即添加 237.3 克之蕊 a。在 80°C 之溫度下，以 4.0 克 / 分鐘之速率將使 60 克 DI 水、5.0 克 SDS(23%)、15.0 克 BMA、132.0 克 MMA 及 3.0 克 MAA 混合製備

之單體乳液 (ME I) 添加於瓶中。ME I 添加完全後，使 180 克 DI 水、10.0 克 SDS(23%)、596.3 克 STY 及 3.75 克 MAA 混合製備第二種單體乳液 (ME II)。接著以 10 克/分鐘之速率將第二種單體乳液 (ME II) 飼入瓶中，且以 1.8 克/分鐘之速率將溶於 75 克 DI 水中之 1.0 克過硫酸鈉混合物共飼入反應器中。15 分鐘後，將 ME II 之飼入速率增加為 20 克/分鐘。使反應混合物之溫度上升至 92°C。ME II 及共飼入物飼入完全後，將 8 克 4-羥基 TEMPO 及 8 克 DI 水之混合物加於瓶中，且使該批冷卻至 85°C。當反應混合物達到 85°C 時，以 25 克/分鐘之速率，將使 30 克 DI 水、2.0 克 SDS(23%) 及 150 克 STY 混合製備之第三種單體乳液 (ME III) 添加於反應器中。當 ME III 飼入完全後，將 400 克 DI 水加於瓶中，接著於 5 分鐘內添加含 10.4 克碳酸鈉之 185 克水溶液。接著於 10 分鐘內將含 20.9 克 50% 氫氧化鈉及 415 克水之溶液添加於瓶中。使反應混合物於 85°C 下靜置 10 分鐘。靜置 10 分鐘後，將 1.0 克溶於 60 克 DI 水之過硫酸鈉混合物添加於瓶中。使反應混合物於 85°C 下靜置 15 分鐘，接著冷卻至室溫且過濾，移除任何形成之凝塊。最終乳膠之固成分為 26.5%，pH 為 9.8，且粒徑 > 500 nm。過濾後獲得 5.6 克之凝塊。聚合物之乾密度經測量為 0.6026 克/cc。

實例 1-4 中製備多段乳化聚合物形成之濕潤凝膠 (凝塊) 之數據及乾燥鬆密度列於表 1-4 中。

表 1-5. 實例 1-5 及 比較例 D-E 之 參數

<u>實例 e</u>	<u>蕊酸上鹼之莫耳數</u>		<u>濕潤</u>	<u>乾密度</u>
	<u>Na₂CO₃</u>	<u>NaOH</u>	<u>凝膠(g)</u>	<u>g/cc</u>
1	0.25	1	0.6	0.5741
2	0.25	1.05	0.9	0.5631
3	0.25	1.1	0.4	0.5743
4	0.125	1	0.27	0.5816
5	0.375	1	5.6	0.6026
比較例 D	0	1.25	7	0.5707
比較例 E	0	1.5	83	0.5698

可在乾燥後於顆粒中形成至少一空洞，如本發明之實例 1-5 製備者之多段顆粒製備中，以硬質鹼及軟質鹼中和蕊聚合物可獲得與增加乳化聚合物顆粒中之平均空洞體積之聚合物乾燥鬆密度及形成期望之低濕潤凝膠。本發明之實例 1 提供在相同總組成物及全部鹼量下，可以與比較例 D 相比之乾燥鬆密度，且伴隨實質改善且形成期望低之濕潤凝膠。

比較例 F. (以 0.25 莫耳 Na₂CO₃/莫耳蕊酸中和之蕊)：於 5 升、四頸圓底瓶上裝置葉片攪拌器、溫度計、氮氣輸入管及回流冷凝器。將 DI 水 (1000 克) 添加於瓶中且於氮氣下加熱至 88°C。於加熱之瓶中水中添加 4.0 克溶於 40 克 DI 水中之過硫酸鈉。接著立即添加 237.3 克之蕊 a。在 80°C 之溫度下，以 4.0 克/分鐘之速率將使 60 克 DI 水、5.0 克 SDS (23%)、15.0 克 BMA、132.0 克 MMA 及 3.0 克 MAA 混合製備之單體乳液 (ME I)

添加於瓶中。ME I添加完全後，使180克DI水、10.0克SDS(23%)、596.3克STY及3.75克MAA混合製備第二種單體乳液(ME II)。接著以10克/分鐘之速率將第二種單體乳液(ME II)飼入瓶中，且以1.8克/分鐘之速率將溶於75克DI水中之1.0克過硫酸鈉混合物共飼入反應器中。15分鐘後，將ME II之飼入速率增加為20克/分鐘。使反應混合物之溫度上升至92℃。ME II及共飼入物飼入完全後，將8克4-羥基TEMPO及8克DI水之混合物加於瓶中，且使該批冷卻至85℃。當反應混合物達到85℃時，以25克/分鐘之速率，將使30克DI水、2.0克SDS(23%)及150克STY混合製備之第三種單體乳液(ME III)添加於反應器中。當ME III飼入完全後，將815克熱DI水添加於瓶中，接著於5分鐘內添加含6.9克碳酸鈉之185克水溶液。使反應混合物於85℃下靜置10分鐘。靜置10分鐘後，將1.0克溶於60克DI水之過硫酸鈉混合物添加於瓶中。使反應混合物於85℃下靜置15分鐘，接著冷卻至室溫且過濾，移除任何形成之凝塊。最終乳膠之固成分為25.9%，pH為8.2，且粒徑>500 nm。過濾後獲得<0.1克之凝塊。聚合物之乾密度經測量為1.0538克/cc。

比較例 G. (以0.50莫耳Na₂CO₃/莫耳蕊酸中和之蕊)：於5升、四頸圓底瓶上裝置葉片攪拌器、溫度計、氮氣輸入管及回流冷凝器。將DI水(1000克)添加於瓶中且於氮氣下加熱至88℃。於加熱之瓶中水中添加4.0克溶於40克DI水中之過硫酸鈉。接著立即添加237.3克之蕊a。在80℃之溫度下，以4.0克/分鐘之速率將使60克DI水、5.0克SDS(23%)、15.0

克 BMA、132.0 克 MMA 及 3.0 克 MAA 混合製備之單體乳液 (ME I) 添加於瓶中。ME I 添加完全後，使 180 克 DI 水、10.0 克 SDS(23%)、596.3 克 STY 及 3.75 克 MAA 混合製備第二種單體乳液 (ME II)。接著以 10 克/分鐘之速率將第二種單體乳液 (ME II) 飼入瓶中，且以 1.8 克/分鐘之速率將溶於 75 克 DI 水中之 1.0 克過硫酸鈉混合物共飼入反應器中。15 分鐘後，將 ME II 之飼入速率增加為 20 克/分鐘。使反應混合物之溫度上升至 92°C。ME II 及共飼入物飼入完全後，將 8 克 4-羥基 TEMPO 及 8 克 DI 水之混合物加於瓶中，且使該批冷卻至 85°C。當反應混合物達到 85°C 時，以 25 克/分鐘之速率，將使 30 克 DI 水、2.0 克 SDS(23%) 及 150 克 STY 混合製備之第三種單體乳液 (ME III) 添加於反應器中。當 ME III 飼入完全後，將 815 克熱 DI 水添加於瓶中，接著於 5 分鐘內添加含 13.8 克碳酸鈉之 185 克水溶液。使反應混合物於 85°C 下靜置 10 分鐘。靜置 10 分鐘後，將 1.0 克溶於 60 克 DI 水之過硫酸鈉混合物添加於瓶中。使反應混合物於 85°C 下靜置 15 分鐘，接著冷卻至室溫且過濾，移除任何形成之凝塊。最終乳膠之固成分為 26.1%，pH 為 8.5，且粒徑 >500 nm。過濾後獲得 24.4 克之凝塊。聚合物之乾密度經測量為 0.909 克/cc。

比較例 F-G 中製備多段乳化聚合物中形成之濕潤凝膠 (凝塊) 之數據以及乾燥鬆密度列於表 F-G 中。

表 F-G. 比較例 F-G之參數

<u>實例 e</u>	<u>蕊酸上鹼之莫耳數</u>		<u>濕潤</u>	<u>乾密度</u>
	<u>Na₂CO₃</u>	<u>NaOH</u>	<u>凝膠(g)</u>	<u>g/cc</u>
比較例 F	0.25	0	<0.1	1.0538
比較例 G	0.5	0	24.4	0.909

可在乾燥後於顆粒中形成至少一空洞，如比較例 F-G 中製備者之多段顆粒製備中，僅以軟質鹼中和蕊聚合物會獲得乳化聚合物顆粒中少許或沒有空洞體積之極高乾燥鬆密度，且形成比較例 G 無法接受之高濕潤凝膠。

實例 6. (以 1.0 莫耳 NaOH 及 0.25 莫耳 Na₂CO₃/莫耳蕊酸中和之蕊)：於 5 升、四頸圓底瓶上裝置葉片攪拌器、溫度計、氮氣輸入管及回流冷凝器。將 DI 水 (1000 克) 添加於瓶中且於氮氣下加熱至 88°C。於加熱之瓶中水中添加 4.0 克溶於 40 克 DI 水中之過硫酸鈉。接著立即添加 237.3 克之蕊 a。在 80°C 之溫度下，以 4.0 克/分鐘之速率將使 60 克 DI 水、5.0 克 SDS (23%)、15.0 克 BMA、132.0 克 MMA 及 3.0 克 MAA 混合製備之單體乳液 (ME I) 添加於瓶中。ME I 添加完全後，使 180 克 DI 水、10.0 克 SDS (23%)、596.3 克 STY 及 3.75 克 MAA 混合製備第二種單體乳液 (ME II)。接著以 10 克/分鐘之速率將第二種單體乳液 (ME II) 飼入瓶中，且以 1.8 克/分鐘之速率將溶於 75 克 DI 水中之 1.0 克過硫酸鈉混合物共飼入反應器中。15 分鐘後，將 ME II 之飼入速率增加為 20 克/分鐘。使反應混合物之溫度上升至 92°C。ME II 及共飼入物飼入完全後，將 8 克 4-羥基 TEMPO 及 8 克 DI 水之混合物加於瓶中，且使該批

冷卻至 85°C。當反應混合物達到 85°C 時，以 25 克/分鐘之速率，將使 30 克 DI 水、2.0 克 SDS(23%) 及 150 克 STY 混合製備之第三種單體乳液 (ME III) 添加於反應器中。當 ME III 飼入完全後，將 400 克 DI 水加於瓶中，接著於 10 分鐘內添加含 20.9 克 50% 氫氧化鈉及 415 克水之溶液。接著於 5 分鐘內將含 6.9 克碳酸鈉之 185 克水溶液添加於瓶中。使反應混合物於 85°C 下靜置 10 分鐘。靜置 10 分鐘後，將 1.0 克溶於 60 克 DI 水之過硫酸鈉混合物添加於瓶中。使反應混合物於 85°C 下靜置 15 分鐘，接著冷卻至室溫且過濾，移除任何形成之凝塊。最終乳膠之固成分為 25.9%，pH 為 8.9，且粒徑 > 500 nm。過濾後獲得 0.2 克之凝塊。聚合物之乾密度經測量為 0.5620 克/cc。

實例 7. (以混合在一起之 1.0 莫耳 NaOH 及 0.25 莫耳 Na₂CO₃/莫耳 蕊酸中和之蕊)：於 5 升、四頸圓底瓶上裝置葉片攪拌器、溫度計、氮氣輸入管及回流冷凝器。將 DI 水 (1000 克) 添加於瓶中且於氮氣下加熱至 88°C。於加熱之瓶中水中添加 4.0 克溶於 40 克 DI 水中之過硫酸鈉。接著立即添加 237.3 克之蕊 a。在 80°C 之溫度下，以 4.0 克/分鐘之速率將使 60 克 DI 水、5.0 克 SDS(23%)、15.0 克 BMA、132.0 克 MMA 及 3.0 克 MAA 混合製備之單體乳液 (ME I) 添加於瓶中。ME I 添加完全後，使 180 克 DI 水、10.0 克 SDS(23%)、596.3 克 STY 及 3.75 克 MAA 混合製備第二種單體乳液 (ME II)。接著以 10 克/分鐘之速率將第二種單體乳液 (ME II) 飼入瓶中，且以 1.8 克/分鐘之速率將溶於 75 克 DI 水中之 1.0 克過硫酸鈉混合物共飼入反應

器中。15分鐘後，將ME II之飼入速率增加為20克/分鐘。使反應混合物之溫度上升至92℃。ME II及共飼入物飼入完全後，將8克4-羥基TEMPO及8克DI水之混合物加於瓶中，且使該批冷卻至85℃。當反應混合物達到85℃時，以25克/分鐘之速率，將使30克DI水、2.0克SDS(23%)及150克STY混合製備之第三種單體乳液(ME III)添加於反應器中。當ME III飼入完全後，將400克DI水加於瓶中，接著於15分鐘內添加含20.9克50%氫氧化鈉之600克水溶液及6.9克碳酸鈉之混合鹼溶液。使反應混合物於85℃下靜置10分鐘。靜置10分鐘後，將1.0克溶於60克DI水之過硫酸鈉混合物添加於瓶中。使反應混合物於85℃下靜置15分鐘，接著冷卻至室溫且過濾，移除任何形成之凝塊。最終乳膠之固成分為25.6%，pH為9.1，且粒徑>500 nm。過濾後獲得0.25克之凝塊。聚合物之乾密度經測量為0.5626克/cc。

實例6-7中製備多段乳化聚合物形成之濕潤凝膠(凝塊)之數據與乾燥鬆密度列於表1中。

表6-7. 實例6-7之參數

實例e	<u>碳酸上鹼之莫耳數</u>		<u>濕潤</u>	<u>乾密度</u>
	<u>Na₂CO₃</u>	<u>NaOH</u>	<u>凝膠(g)</u>	<u>g/cc</u>
6	0.25	1	0.2	0.562
7	0.25	1	0.25	0.5626

可在乾燥後於顆粒中形成至少一空洞，如本發明之實例6-7製備者之多段顆粒製備中，僅以硬質鹼及軟質鹼中和蕊聚合物可獲得顯示乳化聚合物顆粒中高空洞體積之聚

合物有用之乾燥鬆密度，以及形成期望之低濕潤凝膠，與先添加 NaOH (實例 6) 或再添加前將硬質鹼及軟質鹼混合在一起 (實例 7) 無關。

實例 8. (以 0.25 莫耳 Na_2CO_3 及 1.0 莫耳 NaOH/莫耳 蕊酸中和之蕊)：於 5 升、四頸圓底瓶上裝置葉片攪拌器、溫度計、氮氣輸入管及回流冷凝器。將 DI 水 (1000 克) 添加於瓶中且於氮氣下加熱至 88°C 。於加熱之瓶中水中添加 4.0 克溶於 40 克 DI 水中之過硫酸鈉。接著立即添加 237.3 克之蕊 a。在 80°C 之溫度下，以 4.0 克/分鐘之速率將使 60 克 DI 水、5.0 克 SDS (23%)、15.0 克 BMA、132.0 克 MMA 及 3.0 克 MAA 混合製備之單體乳液 (ME I) 添加於瓶中。ME I 添加完全後，使 180 克 DI 水、10.0 克 SDS (23%)、591.0 克 STY 及 9.0 克 MAA 混合製備第二種單體乳液 (ME II)。接著以 10 克/分鐘之速率將第二種單體乳液 (ME II) 飼入瓶中，且以 1.8 克/分鐘之速率將溶於 75 克 DI 水中之 1.0 克過硫酸鈉混合物共飼入反應器中。15 分鐘後，將 ME II 之飼入速率增加為 20 克/分鐘。使反應混合物之溫度上升至 92°C 。ME II 及共飼入物飼入完全後，將 8 克 4-羥基 TEMPO 及 8 克 DI 水之混合物加於瓶中，且使該批冷卻至 85°C 。當反應混合物達到 85°C 時，以 25 克/分鐘之速率，將使 30 克 DI 水、2.0 克 SDS (23%) 及 150 克 STY 混合製備之第三種單體乳液 (ME III) 添加於反應器中。當 ME III 飼入完全後，於 5 分鐘內將含 6.9 克碳酸鈉之 185 克水溶液添加於瓶中。接著於 10 分鐘內將含 20.9 克 50% 氫氧化鈉及 415 克水之溶液添加於瓶中。使反應混合物於 85°C 下靜置 10 分鐘。靜

置 10 分鐘後，將 1.0 克溶於 60 克 DI 水之過硫酸鈉混合物添加於瓶中。使反應混合物於 85°C 下靜置 15 分鐘，接著冷卻至室溫且過濾，移除任何形成之凝塊。最終乳膠之固成分為 29.7%，pH 為 8.5，且粒徑為 372 nm。過濾後獲得 0.12 克之凝塊。聚合物之乾密度經測量為 0.6156 克/cc。

實例 9. (以 0.375 莫耳 Na_2CO_3 及 1.0 莫耳 NaOH /莫耳 蕊酸中和之蕊)：於 5 升、四頸圓底瓶上裝置葉片攪拌器、溫度計、氮氣輸入管及回流冷凝器。將 DI 水 (1000 克) 添加於瓶中且於氮氣下加熱至 88°C。於加熱之瓶中水中添加 4.0 克溶於 40 克 DI 水中之過硫酸鈉。接著立即添加 237.3 克之蕊 a。在 80°C 之溫度下，以 4.0 克/分鐘之速率將使 60 克 DI 水、5.0 克 SDS (23%)、15.0 克 BMA、132.0 克 MMA 及 3.0 克 MAA 混合製備之單體乳液 (ME I) 添加於瓶中。ME I 添加完全後，使 180 克 DI 水、10.0 克 SDS (23%)、591.0 克 STY 及 9.0 克 MAA 混合製備第二種單體乳液 (ME II)。接著以 10 克/分鐘之速率將第二種單體乳液 (ME II) 飼入瓶中，且以 1.8 克/分鐘之速率將溶於 75 克 DI 水中之 1.0 克過硫酸鈉混合物共飼入反應器中。15 分鐘後，將 ME II 之飼入速率增加為 20 克/分鐘。使反應混合物之溫度上升至 92°C。ME II 及共飼入物飼入完全後，將 8 克 4-羥基 TEMPO 及 8 克 DI 水之混合物加於瓶中，且使該批冷卻至 85°C。當反應混合物達到 85°C 時，以 25 克/分鐘之速率，將使 30 克 DI 水、2.0 克 SDS (23%) 及 150 克 STY 混合製備之第三種單體乳液 (ME III) 添加於反應器中。當 ME III 飼入完全後，於 5 分鐘內將含 10.4 克碳酸鈉之 335 克水溶液添加於瓶

中。接著於10分鐘內將含20.9克50%氫氧化鈉及415克水之溶液添加於瓶中。使反應混合物於85°C下靜置10分鐘。靜置10分鐘後，將1.0克溶於60克DI水之過硫酸鈉混合物添加於瓶中。使反應混合物於85°C下靜置15分鐘，接著冷卻至室溫且過濾，移除任何形成之凝塊。最終乳膠之固成分為27.9%，pH為9.2，且粒徑為590 nm。過濾後獲得0.40克之凝塊。聚合物之乾密度經測量為0.5906克/cc。

實例 10. (以 0.50 莫耳 Na_2CO_3 及 1.0 莫耳 NaOH /莫耳 蕊酸中和之蕊): 於 5 升、四頸圓底瓶上裝置葉片攪拌器、溫度計、氮氣輸入管及回流冷凝器。將 DI 水 (1000 克) 添加於瓶中且於氮氣下加熱至 88°C。於加熱之瓶中水中添加 4.0 克溶於 40 克 DI 水中之過硫酸鈉。接著立即添加 237.3 克之蕊 a。在 80°C 之溫度下，以 4.0 克/分鐘之速率將使 60 克 DI 水、5.0 克 SDS (23%)、15.0 克 BMA、132.0 克 MMA 及 3.0 克 MAA 混合製備之單體乳液 (ME I) 添加於瓶中。ME I 添加完全後，使 180 克 DI 水、10.0 克 SDS (23%)、591.0 克 STY 及 9.0 克 MAA 混合製備第二種單體乳液 (ME II)。接著以 10 克/分鐘之速率將第二種單體乳液 (ME II) 飼入瓶中，且以 1.8 克/分鐘之速率將溶於 75 克 DI 水中之 1.0 克過硫酸鈉混合物共飼入反應器中。15 分鐘後，將 ME II 之飼入速率增加為 20 克/分鐘。使反應混合物之溫度上升至 92°C。ME II 及共飼入物飼入完全後，將 8 克 4-羥基 TEMPO 及 8 克 DI 水之混合物加於瓶中，且使該批冷卻至 85°C。當反應混合物達到 85°C 時，以 25 克/分鐘之速率，將使 30 克 DI 水、2.0 克 SDS (23%) 及 150 克 STY 混合製備之第三

種單體乳液 (ME III) 添加於反應器中。當 ME III 飼入完全後，於 5 分鐘內將含 13.8 克碳酸鈉之 335 克水溶液添加於瓶中。接著於 10 分鐘內將含 20.9 克 50% 氫氧化鈉及 415 克水之溶液添加於瓶中。使反應混合物於 85°C 下靜置 10 分鐘。靜置 10 分鐘後，將 1.0 克溶於 60 克 DI 水之過硫酸鈉混合物添加於瓶中。使反應混合物於 85°C 下靜置 15 分鐘，接著冷卻至室溫且過濾，移除任何形成之凝塊。最終乳膠之固成分為 28.0%，pH 為 9.7，且粒徑為 625 nm。過濾後獲得 2.3 克之凝塊。聚合物之乾密度經測量為 0.5787 克/cc。

比較例 H. (以 1.25 莫耳 NaOH/莫耳 蕊酸中和之蕊)：於 5 升、四頸圓底瓶上裝置葉片攪拌器、溫度計、氮氣輸入管及回流冷凝器。將 DI 水 (1000 克) 添加於瓶中且於氮氣下加熱至 88°C。於加熱之瓶中水中添加 4.0 克溶於 40 克 DI 水中之過硫酸鈉。接著立即添加 237.3 克之蕊 a。在 80°C 之溫度下，以 4.0 克/分鐘之速率將使 60 克 DI 水、5.0 克 SDS (23%)、15.0 克 BMA、132.0 克 MMA 及 3.0 克 MAA 混合製備之單體乳液 (ME I) 添加於瓶中。ME I 添加完全後，使 180 克 DI 水、10.0 克 SDS (23%)、591.0 克 STY 及 9.0 克 MAA 混合製備第二種單體乳液 (ME II)。接著以 10 克/分鐘之速率將第二種單體乳液 (ME II) 飼入瓶中，且以 1.8 克/分鐘之速率將溶於 75 克 DI 水中之 1.0 克過硫酸鈉混合物共飼入反應器中。15 分鐘後，將 ME II 之飼入速率增加為 20 克/分鐘。使反應混合物之溫度上升至 92°C。ME II 及共飼入物飼入完全後，將 8 克 4-羥基 TEMPO 及 8 克 DI 水之混合物加於瓶中，且使該批冷卻至 85°C。當反應混合物達到 85°C 時，以 25 克/分鐘之速率，將使 30 克 DI

水、2.0克 SDS(23%)及 150克 STY混合製備之第三種單體乳液 (ME III)添加於反應器中。當 ME III飼入完全後，將 185克熱 DI水添加於瓶中，接著於 10分鐘內添加含 26.2克 50%氫氧化鈉之 415克水溶液。使反應混合物於 85℃ 下靜置 10分鐘。靜置 10分鐘後，將 1.0克溶於 60克 DI水之過硫酸鈉混合物添加於瓶中。使反應混合物於 85℃ 下靜置 15分鐘，接著冷卻至室溫且過濾，移除任何形成之凝塊。最終乳膠之固成分為 31.2%，pH為 8.3，且粒徑 424 nm。過濾後獲得 5.5克之凝塊。聚合物之乾密度經測量為 0.6038克/cc。

實例 8-10及比較例 H中製備多段乳化聚合物形成之濕潤凝膠(凝塊)之數巨集乾燥鬆密度列於表 8-10中。

表 8-10. 實例 8-10及比較例 H之參數

<u>實例 e</u>	<u>蕊酸上鹼之莫耳數</u>		<u>濕潤</u>	<u>乾密度</u>
	<u>Na₂CO₃</u>	<u>NaOH</u>	<u>凝膠(g)</u>	<u>g/cc</u>
8	0.25	1	0.12	0.6156
9	0.375	1.0	0.40	0.5906
10	0.50	1.0	2.3	0.5787
比較例 H	0	1.25	5.5	0.6038

本發明之實例 8-10提供一種在相同之整體組成物下可獲得可與比較例 H相較或者優於比較例 H之乾燥鬆密度，且可實質改善及形成期望之低濕潤凝膠。

肆、中文發明摘要

本發明係提供一種製備多段乳化聚合物之方法。該方法可製備具有低乾燥鬆密度之多段乳化聚合物。此等聚合物可用於塗料組合物如漆料及紙張之塗料。

伍、英文發明摘要

A process for preparing multi-stage emulsion polymers is provided. The process is capable of producing multi-stage emulsion polymers having low dry-bulk density. These polymers are useful in coating compositions such as paints and paper coatings.

拾、申請專利範圍

1. 一種製備乳化聚合物顆粒之方法，包括：
 - a) 形成包括蕊段聚合物及殼段聚合物之多段乳化聚合物，其中蕊段聚合物以蕊段聚合物之重量為準，包括(聚合單元)5至100 wt%之親水性單烯屬不飽和單體，及以蕊段聚合物之重量為準0至95 wt%之至少一種非離子性單烯屬不飽和單體，且其中之殼段聚合物包括(聚合單元)至少50 wt%之非離子性單烯屬不飽和單體；及
 - b) 使多段乳化聚合物與0.75至1.5莫耳硬質鹼(每莫耳蕊聚合物酸)及0.05至0.5莫耳軟質鹼(每莫耳蕊聚合物酸)接觸。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中之多段乳化聚合物係與0.75至1.5莫耳硬質鹼(每莫耳蕊聚合物酸)及0.1至0.3莫耳軟質鹼(每莫耳蕊聚合物酸)接觸。
3. 一種製備乳化聚合物顆粒之方法，包括：
 - a) 形成包括蕊段聚合物及殼段聚合物之多段乳化聚合物，其中蕊段聚合物以蕊段聚合物之重量為準，包括(聚合單元)5至100 wt%之親水性單烯屬不飽和單體，及以蕊段聚合物之重量為準0至95 wt%之至少一種非離子性單烯屬不飽和單體，且其中之殼段聚合物包括(聚合單元)至少50 wt%之非離子性單烯屬不飽和單體；
 - b) 添加有效量之一種或多種聚合抑制劑或還原劑，

以實質的終止任何聚合作用；

- c) 提供其量以多段乳化聚合物之重量為準至少為 0.5 wt%之單體；
 - d) 添加 0.75至 1.5莫耳之硬質鹼(每莫耳之蕊聚合物酸)，及 0.05至 0.5莫耳之軟質鹼(每莫耳之蕊聚合物酸)；及
 - e) 使至少 50 wt%之單體量還原。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中步驟 d)包括添加 0.75至 1.5莫耳之硬質鹼(每莫耳之蕊聚合物酸)，及 0.1至 0.3莫耳之軟質鹼(每莫耳之蕊聚合物酸)。
5. 一種以申請專利範圍第1或2或3或4項之法形成之蕊/殼聚合物顆粒，該顆粒於乾燥後至少形成一空洞。

陸、(一)、本案指定代表圖為：第_____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：