公告本 222291

申請日期	82.4.21
案號	82102675
類別	

A4
C4

（以上各欄由本局填註）

發明 專利說明書

一、發明名稱	中文	乳膠膠囊之合成方法
	英文	SYNTHESIS OF LATEX CAPSULES
二、發明人	姓名	(1)羅勃・米契爾・布萊根席柏 (2)隆納德・威廉・諾瓦克 (3)馬丁・佛吉爾 (4)克萊倫斯・傑・尼哈特 (5)亞歷山大・柯瓦斯基
	籍貫（國籍）	美國
	住、居所	(1)美國賓州哈利斯城聖克萊巷 914 號 (2)美國賓州查爾豐市北大街21.號 (3)美國賓州珍金城松樹路 550 號 (4)美國賓州哈利斯城老桑尼城派克 1830 號 (5)美國賓州普里毛斯密庭巴特勒派克 2519 號
三、申請人	姓名（名稱）	羅門哈斯公司
	籍貫（國籍）	美國
	住、居所（事務所）	美國賓州費城
	代表人姓名	威廉丹波

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)

五、發明說明（1）

本發明關於心殼型高分子粒子，它在核心帶有許多微空隙，且有一個或更多個通道使微空隙連接至粒子外部者。這些粒子係由形成高分子酸或鹼之核心，於能使鹼或酸滲透之外殼聚合物內，將核心予以包覆，再將核心中和，使核心膨脹且使外殼依控制方式“爆炸”而予製成者。此一控制爆炸會於外殼中形成通道。

這些粒子可作爲目標化合物之控制釋出裝置，使壓克力膜具有補強性質，在塗料組成物中作爲遮光劑，以及用於補充或取代在這些塗料組成物中所使用之部份或全部的顏料物質或補充劑者。

Kowalski et. al 於美國專利第 4,427,836（'836）號中揭示由序列乳化聚合（sequential emulsion polymerzation）製成之水不溶性顆粒雜聚物（heteropolymer）之水性分散液的製造及用途。'836 號專利中所揭示之粒子，有一高分子酸之核心，它在能以揮發性鹼，如氨或有機胺，滲透之外殼聚合物內予以包覆之。外殼並不會被永久性的非揮發性鹼（如氫氧化鈉）所滲透。當粒子曝露於揮發性鹼時，鹼會滲透外殼，且至少將高分子酸核心予以部份中和，由於水合作用而使核心膨脹。一旦將水性分散液乾燥，並使揮發性鹼及水揮發，即會形成含有微空隙之放大膨脹之粒子。由於在乾燥期間形成微空隙，'836 號專利提供之水性分散液可供水基塗料組成物作爲遮光劑。

Kowalski et al 於相關的美國專利第 4,469,825（'825）號中揭示一種心殼型聚合物粒子，其中之核心係由

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲 4 規格（210 × 297 公釐）

五、發明說明（2）

高分子鹼組成，且於酸（如醋酸）能滲透之外殼聚合物內予以包覆。高分子鹼核心係以酸予以中和且予膨脹之。與'836號專利相似的是，'825號專利提供之經過酸膨脹、且含有高分子鹼之心殼型粒子的水性分散液，可用於製造水基塗料組成物，其中之微空隙係於乾燥後在經過膨脹之粒子核心形成者。

Blankenship et al 於美國專利第4,594,363（'363）號亦揭示使塗覆膜不透明化之心殼型聚合物粒子的製造方法。'363號專利揭示之粒子，係以至少一種帶有酸功能性之烯屬不飽和單體之核心單體系統經過乳化聚合製成核心，再於核心存在下使外殼單體系統產生乳化聚合，令核心以硬質外殼予以包膠（encapsulating）而製成。外殼系統之選擇，係使外殼能被固定或永久性鹼予以滲透，使核心於提升溫度的狀況下產生膨脹。當膨脹粒子之分散液乾燥後，微空隙會造成不透明性。

Kowalski et al 於美國專利第4,468,498（'498）號揭示一種與'836號專利類似之方法，用於製造心殼型聚合物之水性分散液。'498號專利所揭示之粒子，其核心帶有足夠的酸基，可使核心在藉揮發性鹼中和時產生膨脹，且有一能被揮發性鹼滲透之外殼。這些雜聚物分散液可用於水性塗料組成物。

Chip et al 於美國專利第4,920,160（'160）號中揭示之心殼型高分子粒子，它有一個由帶有酸功能性之單體所形成之核心，以及不帶有酸基之外殼。其外殼可被非揮

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210 × 297 公釐）

五、發明說明（3）

發性鹼（如氫氧化鈉）所滲透。非揮發性鹼滲透至核心，將它中和，造成核心之膨脹。膨脹係於提升溫度及在有機溶劑未存在下達成之。這些膨脹粒子，一旦在油漆或其他組成物內乾燥時，在空隙中會有空氣存在，且作爲遮光劑。

Redlich et al 之美國專利第 4,677,003 號係關於序列聚合法，用於製造心殼型粒子之水不溶性分散液，而其中之核心係含有溶劑摻合物者。核心乳化液係由含有親水性溶劑、疏水性溶劑、單體（包含羧酸單體）、陰離子表面活性劑、水不溶性乳化安定劑、及水不溶性熱聚合啓發劑之混合物，於高剪切條件下，於水中予以乳化而製成。核心乳化液係於加熱下使最初單體產生聚合，而形成核心粒子。對製造之聚合物而言，混合物中並無溶劑。隨後，將選自氨與有機胺之一種鹼予以加入，使聚合後之羧酸產生中和，而形成心殼型粒子。或者，再加入更多單體，使它在心殼型粒子表面產生聚合。這些粒子可於塗料組成物中作爲遮光劑，亦可用於使有機目標物質產生微色膠（microencapsulation）。

前述提及的所有專利，均揭示在中心處帶有許多微空隙之心殼型粒子。然而，並無任一專利揭示微空隙係以通道自核心經由外殼通至粒子外部之一種心殼型粒子。前述專利所揭示之所有粒子，其主要的特徵是核心完全爲外殼所包圍。譬如，如美國專利第 4,468,498 號第 9 欄第 46.～49.行所述者，經過適當色膠之粒子，有一可被鹼膨脹之核心，它在與鹼金屬鹼化物相接觸時，並不會被鹼滴定中和

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲 4 規格（210 × 297 公釐）

五、發明說明（4）

。此卽意指核心完全被包圍。

通常，倘若粒子係於塗料組成物中作爲遮光劑，則由粒心經過外殼的這些通道並非所欲者，因這些通道會使塗料結合劑滲透至核心，將微空隙充填，而破壞其遮光力（opacifying power）。

在本發明方法中，心殼型粒子可由上述數種方法製成，然而，核心一旦藉譬如揮發性鹼、非揮發性鹼、或酸予以膨脹，則核心會膨脹到使核心產生的壓力造成“爆炸”的程度。此項爆炸，或壓力之釋出，會導致至少形成一個通道，它由核心經過外殼而通達粒子之外部。這些粒子稱爲乳膠膠囊（latex capsule）或“LCAP”。

此一穿過LCAP外殼之通道會使兩相之間的水溶性或水懸浮物質達到平衡。此通道有助於使粒子外部與內部凹槽（interior cavity）之間的物質達到快速平衡。除了以這些乳膠膠囊作爲目標化合物之控制釋出裝置外，這些膠囊亦能使壓克力膜具有獨特的補強性質。

奇妙的是，乳膠膠囊在某些塗料組成物中作爲遮光劑的效果優於未有穿過外殼之通道的一些類似的粒子，特別是對顏料用量非常大而結合劑用量少的塗料更屬如此。

前述討論到的專利，已揭示適用於製造心殼型粒子之幾種合成方法。這些揭示之方法可用於製造心殼型粒子，它可經改良而製成本發明之LCAP。這些專利卽美國專利第4,920,160號、第4,594,363號、第4,469,825號、第4,468,498號、以及第4,427,836號，在此均列入參考。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210 × 297公釐）

五、發明說明（5）

本發明中使用之心殼型聚合物，宜依多級、序列、乳化聚合法，如美國專利第4,427,836號所述者，予以製成。雖然核心可於序列聚合之單級或單一步驟中製成，且外殼可爲在核心製造步驟之後的單一序列級或步驟中之產品，但核心成份之製造可能涉及一序列的許多步驟，隨後在製造外殼時，同樣地亦可能涉及一連串的序列步驟。

因此，在本發明方法之乳化聚合中，其第一級係將含有不溶於水性乳化聚合介質之小的、經過分散之聚合物粒子的種子聚合物（seed polymer）予以分離。此種聚合物可含有或不含有任何酸性成份，但會使形成晶核之粒子在其表面形成酸單體之核心聚合物，而且可形成或不形成非離子性共單體。

如同一般的水性乳化聚合物，在此可使用水溶性自由基啓發劑，如過氧化氫、第三丁基化過氧（t-butyl peroxide）、或鹼金屬（鈉、鉀、或鋰）過硫酸鹽或過硫酸銨，或使用這些啓發劑與諸如亞硫酸鹽（更具體地說，鹼金屬偏亞硫酸鹽、亞硫酸氫鹽、或連二亞硫酸鹽，或甲醛次硫酸鈉）等還原劑之混合物，以形成氧化還原系統。啓發劑的用量可佔單體注入量之0.01至大約2重量%之間，而在氧化還原系統中，可使用相稱用量（0.01至大約2%）之還原劑。

水性乳化聚合之溫度宜介於大約10℃至100℃之間。在適當的反應條件下，亦可使用更高的溫度。在過硫酸鹽系統中，溫度宜介於60℃至90℃之間。而在氧化還原系統

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210×297公釐）

五、發明說明（6）

中，溫度可介於30.℃至70.℃之間，而以30.℃至60.℃之間爲宜，更理想的範圍則介於40.℃至60.℃之間。

任何適當的非離子或陰離子乳化劑均可單獨或混合使用。例舉之非離子型乳化劑包括第三辛基苯氧基乙基聚㈨－乙氧基乙醇及壬基苯氧基乙基聚㈩－乙氧基乙醇。例舉之陰離子型乳化劑包括月桂基硫酸鈉（sodium lauryl sulfate）、十二烷苯磺酸鈉、及第三辛基苯氧基乙氧基聚㈨－乙氧基乙基硫酸酯。乳化劑之用量比例，在使用過硫酸鹽啓發劑時，它可以爲0，亦可達到佔第一級聚合中之單體注入重量之大約0.3重量%之間。

倘若使用鏈轉移劑，在某一級所形成之聚合物，其分子量可介於100,000或更低，以迄數百萬之間。含有酸的核心聚合物，無論係由單級製程或涉及數級之製程所製成者，其在未膨脹狀況下之平均粒徑介於大約0.02至大約1.0微米之間，以0.1至0.5微米之間爲宜，更理想的範圍則介於0.2至0.5微米之間。倘若核心係由種子聚合物形成，種子聚合物之平均粒徑會介於0.02至0.2微米之間。

核心成份係爲帶有式－HC＝C＜所示基團之一種或更多種單烯屬不飽和單體經過水性乳化聚合所得到之生成物，其中，至少有大約5莫耳%或更多的該單體係含有羧酸基或酐基者。例舉之適用的單烯屬不飽和單體包括苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯、醋酸乙烯、氯乙烯、氯亞乙烯（vinylidene chloridd）、丙烯腈、丙烯醯胺、甲基丙烯醯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210×297公釐）

五、發明說明（7）

胺、以及丙烯酸或甲基丙烯酸之各種（C_1-C_{20}）烷基或（C_3-C_{20}）烯基酯，譬如，甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸異辛酯（2-ethylhexyl acrylate）、甲基丙烯酸異辛酯、丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸棕櫚酯、甲基丙烯酸棕櫚酯、丙烯酸硬脂酯、及甲基丙烯酸硬脂酯等。例舉之適用的含有羧酸基或酐基之單體，包括：丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、烏頭酸、馬來酸、馬來酐、富馬酸、巴豆酸、丙烯氧基丙酸、甲基丙烯氧基丙酸、丙烯氧基醋酸、甲基丙烯酸酐、甲基丙烯氧基醋酸、酸式馬來酸一甲酯（monomethyl acid maleate），酸式衣康酸一甲酯（monomethyl acid itaconate）、及富馬酸一甲酯等。

雖然核心成份可由若干單體—其中至少5莫耳%之該單體係含有羧酸基或酐基者—製成，但較理想的是至少10.莫耳%之該核心單體係含有羧酸基或酐基，更理想的則是至少大約30.莫耳%之該核心單體係含有羧酸基或酐基者。理想的含有羧酸基或酐基之核心單體，係爲丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯氧基丙酸、甲基丙烯氧基丙酸、丙烯氧基醋酸、甲基丙烯氧基醋酸、酸式馬來酸一甲酯、酸式衣康酸一甲酯、巴豆酸、烏頭酸、馬來酸、馬來酐、富馬酸、及富馬酸一甲酯。最理想的含有酸之核心單體係爲甲基丙烯酸。

在形成酸核心後，即進行後一級或數級之乳化聚合，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210 × 297 公釐）

五、發明說明（8）

俾於酸核心聚合物粒子上形成外殼聚合物。這可於形成核心之同一個反應槽內進行，或者，亦可將含有分散核心粒子之反應介質轉移至另一反應容器。除非欲得到多樣式產品（polymodal product），通常並不需要在其中加入乳化劑，但在某些用於形成外殼之單體／乳化劑系統中，若加入佔外殼單體重量之大約0.05至大約0.5重量%之乳化劑，則可使反應介質內形成膠質或凝結物的趨勢予以減少或防止，而不會使外殼聚合物在先前形成之核心粒子表面的沈積（deposition）受到不利影響。

在酸核心粒子表面形成外殼聚合物所使用之單體，可爲前述在製造核心時所提及之任一種單烯屬不飽和共單體。所使用之單體及其在形成之任何共聚物內之相對比例，應使其形成之外殼能被有機或無機鹼滲透。雖然具有疏水性，但極端非極性或低極性的單體（譬如，苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、氯乙烯、及氯亞乙烯）均可單獨使用，或與極性較高的單體（如醋酸乙烯）混合使用。用於製造外殼之單體混合物，其中宜含有低於大約10.莫耳%，更理想的是低於大約5莫耳%之帶有羧酸基或酐基的單體。然而，酸在外殼聚合物內之當量不應超過其在核心聚合物內之當量的三分之一。酸性單體的含量具有下述兩種功能之一，或兼具兩者：此即，最終序列聚合物分散液之安定化，以及確保外殼對鹼膨脹劑之滲透性。外殼的玻璃化溫度係介於大約－40.℃至大約100℃之間。

形成外殼成份之聚合物，其用量通常係使心殼型聚合

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210×297公釐）

五、發明說明（9）

物之全部粒徑，在未膨脹狀況，在採取任何中和操作而將pH提升至大約6或更高之前，會介於大約0.07至大約4.5微米之間，而以大約0.1至大約3.5微米之間爲宜，更理想的情形則是介於大約0.2至大約2.0微米之間。較理想的是選擇聚合物之用量，藉以形成薄膜，它一旦經過中和即產生爆炸，且一旦膨脹即形成LCAP。在未膨脹且未中和狀態下，核心聚合物對外殼聚合物之重量比係介於大約1：1至大約1：20.之間，而以介於大約1：1至大約1：10.之間爲宜。

一旦形成心殼型聚合物粒子，可將粒子置入有機或無機鹼內，彼等會滲透外殼並將核心中和，而使粒子膨脹。此項以鹼進行的中和，會使心殼型聚合物粒子自周圍介質中吸收水份，並膨脹至使心殼型粒子爆炸而形成LCAP之程度。在此膨脹步驟中，本案發明人曾發現若使粒子在水性介質內之濃度控制於大約15.至35.重量%之範圍內，最有利於LCAP之形成。

任何的有機或無機鹼均可用以中和並使心殼型聚合物粒子膨脹，以形成LCAP。這些鹼包括，譬如，氨、胺、氫氧化鈉、氫氧化鉀、及氫氧化鋰等。其中，最理想的鹼係爲氨。

倘若核心或外殼之玻璃化溫度（Tg）係高於標準周遭溫度，可能需要將心殼型聚合物加熱至其Tg以上之溫度，或加入溶劑使聚合物粒子軟化，以產生膨脹。與膨脹劑相接觸的時間，係介於大約0.5至24.小時之間，視核心之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210 × 297 公釐）

五、發明說明（10.）

酸含量而定。酸含量愈高，膨脹度愈大，因而所需時間愈少。倘若酸含量太低，可將溫度提高以助於膨脹。膨脹度亦取決於外殼之硬度而定。

本發明之LCAP粒子係以前述方法製成，唯其形成條件必須能使粒子在膨脹後即形成通道。譬如，可改變的幾個參數係爲外殼厚度、外殼之“柔軟性”（softness）、核心之酸含量（acid level）、外殼對膨脹劑之滲透性、曝露時間、以及粒子與膨脹劑之接觸溫度。

本發明之LCAP可用於將含有水份之組成物予以包膠，而此組成物中係含有生物活性或化學活性之物質，如殺蟲劑、殺黴菌劑、及耐燃劑者。然後，含有經過包膠之生物活性或化學活性物質的這些LCAP，可用以對經過包膠之物質控制其釋出。

形成LCAP之方法亦可用於自心殼型粒子之核心釋出特定的化合物。譬如，心殼型粒子可作爲增稠劑，而在LCAP形成之前，將增稠劑組成物包膠在心殼型粒子內。然後，當LCAP形成時，增稠劑組成物會被釋出。

而且，LCAP可用於使壓克力膜具有補強性質，在塗料組成物中作爲遮光劑，且可用以補充或取代塗料組成物中之部份或全部的顏料物質或補充劑。當用於對薄膜予以補強或作爲遮光劑時，LCAP的用量宜介於大約5至40.%乾重之間。

LCAP之其他用途爲，譬如，用於紙塗覆（paper coatings）以及在分離方法中使用，藉以將特殊粒徑的

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210 × 297 公釐）

五、發明說明（11.）

分子捕集於特定粒徑之LCAP內。在紙塗覆方面，LCAP可用於印刷級的面層（topcoat），其用量介於大約1至30.%乾重之間。當用於熱絕緣電傳用紙之底層（basecoat）時，LCAP之用量則介於大約20.至90.乾重之間。

以下特定實施例係用於例示本發明之特定實體，不應被解釋爲對本發明範圍之限制。除非另有註明，否則在以下實施例中，所有的百分比均指重量百分比。

實施例1

心殼型聚合物係依美國專利第4,427,836號所述之序列乳化聚合製成。核心聚合物之組成爲5%丙烯酸丁酯、65.%甲基丙烯酸甲酯、及30.%甲基丙烯酸。外殼聚合物之組成爲40.%丙烯酸乙酯、58.5%甲基丙烯酸甲酯、及1.5%甲基丙烯酸。核心聚合物對外殼聚合物之比例爲1：7。外殼聚合物之玻璃化溫度爲55.℃。心殼型聚合物之最終分散液，其總固體量爲48.4%。

樣品以0.5N KOH滴定之。未測得有核心甲基丙烯酸存在。因此，可推論核心已被外殼予以充分包膠。

欲測定在心殼型粒子破裂時被逐出而形成LCAP之核心酸（core acid）的數量以及伴隨之吸水量（water uptake），取一部份分散液予以稀釋至含有10.%固體，並以1.5當量之28.%氨水予以中和。在樣品被週期性地取出之際，將混合物加熱至40.、60.、及95.℃，再予冷却至室溫。每份各約30.克之加熱後的樣品，於Sorval型式的桌上離心機（table top centrifuge）內，以8000 RPM的速度

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210×297公釐）

五、發明說明（12.）

離心處理 1.5 小時，再自水性漿液（serum）中將 LCAP 予以分離。

將上層液倒出，秤取重量，並以 Radiometer 自動滴定器利用 0.5N HCl 滴定之。

核心酸（ pKa 約 6.5 ）之計算方式如下：

$$\frac{\text{滴定量（毫升）} \times \text{0.5N 酸}}{\text{（理論毫當量／克核心酸）（克數，聚合物）}} \times 100$$

＝核心酸逐出%

吸水量係依下述計算測定之：

$$\frac{\text{（（樣品克數－上層液克數）－固體克數）－0.4（固體克數）}}{\text{固體克數}}$$

＝吸水量

數值 0.4 係爲對栓柱（ plug ）之間隙水份（ interstitial water ）的近似校正值。此可由對類似組成及粒徑之聚合物個別測定之。表 1 綜述測定數據。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲 4 規格（210 × 297 公釐）

五、發明說明（13.）

表 1

時間及溫度對於經過包膠之高酸核心[1]進行氨中和之影響

時間[2]（小時）	溫度 ℃	上層液，克	毫當量酸／上層液，克	上層液之核心酸%	吸水量 水之克數／聚合物克數
＋0.5	40	23.68	0.0000	0.0	0.97
＋1.0	40	22.20	0.0000	0.0	1.47
＋2.0	40	21.15	0.0000	0.0	1.82
＋4.0	40	20.80	0.0029	4.6	1.93
＋17.0	40	19.68	0.0070	10.7	2.3
＋1.0	60	18.35	0.0136	19.1	2.75
＋2.0	60	20.02	0.0250	38.2	2.19
＋17.0	60	20.20	0.0400	61.2	2.13
＋17.0	95	20.63	0.0460	72.0	1.99

1. 實施例 1 之粒子—核心（1 份）5 BA/65 MMA/30 MAA 及外殼（7 份）40. EA/58.5 MMA/1.5 MAA。所有樣品均以 1.5 當量的氨對核心酸予以中和，使總固體量達到 10. %。
2. 所有待滴定樣品均自同一槽取出。時間係指各樣品取出的遞增時間。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲 4 規格（210 × 297 公釐）

五、發明說明（14.）

表1的據數顯示心殼型聚合物在達到某種膨脹度（＞1.9克水／克聚合物）之後，會開始爆炸，並將核心酸釋放至外部的水相；膨脹愈多，爆炸愈大。於大約20.％的核心酸釋放至水相後，膨脹即出現某種程度的降低，這可能是由於在核心被逐出之後，延伸的外殼產生某種鬆弛（relaxation）所致。

實施例2

參照實施例1之方法製造LCAP，唯其具有較硬的外殼（25.％丙烯酸乙酯，73.5％甲基丙烯酸甲酯，及1.5％甲基丙烯酸）；取一部份利用過量的氨，於80.℃以上之溫度予以膨脹，直到大多數的核心酸均被逐出進入漿液爲止。評估此LCAP供聚合物薄膜作爲補強劑之情形。

使用0、5及10.％心殼型聚合物（未膨脹，無通道者）及5、10.％LCAP（聚合物組成爲98.2 BA/1.8 MAA者）製成薄膜。由各種組成物形成30.密爾（mil）之薄膜，並予乾燥2週。這些薄膜的物理性質予以測定，結果示於表2及圖1。

圖1之圖例顯示實施例2製成之薄膜的彈性模數－頻率（elastic modulus vs. frequency）圖。含有LCAP之薄膜d與e較對照薄膜a、b、及c爲強，且具有較小的伸長率，因而補強效果較佳。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210 X 297公釐）

五、發明說明（15.）

表 2

薄膜應力－應變參數：平均值

XHEAD＝20. IN/MIN, GAP＝0.5 IN

樣品 *	斷裂強度（PSI）	伸長率，% ×10.$^{-2}$	屈折應力（PSI）
a（比較）	27.5	4.4	9.0
b（比較）	29.2	4.0	10.0
c（比較）	28.1	3.6	10.9
d	30.6	3.4	14.0
e	34.4	2.7	24.7

*a－（98.2 BA/1.8 MAA）＋無 LCAP

b－（98.2 BA/1.8 MAA）＋5 %心殼型聚合物（未膨脹，無通道）

c－（98.2 BA/1.8 MAA）＋10. %心殼型聚合物（未膨脹，無通道）

d－（98.2 BA/1.8 MAA）＋5 % LCAP

e－（98.2 BA/1.8 MAA）＋10. % LCAP

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

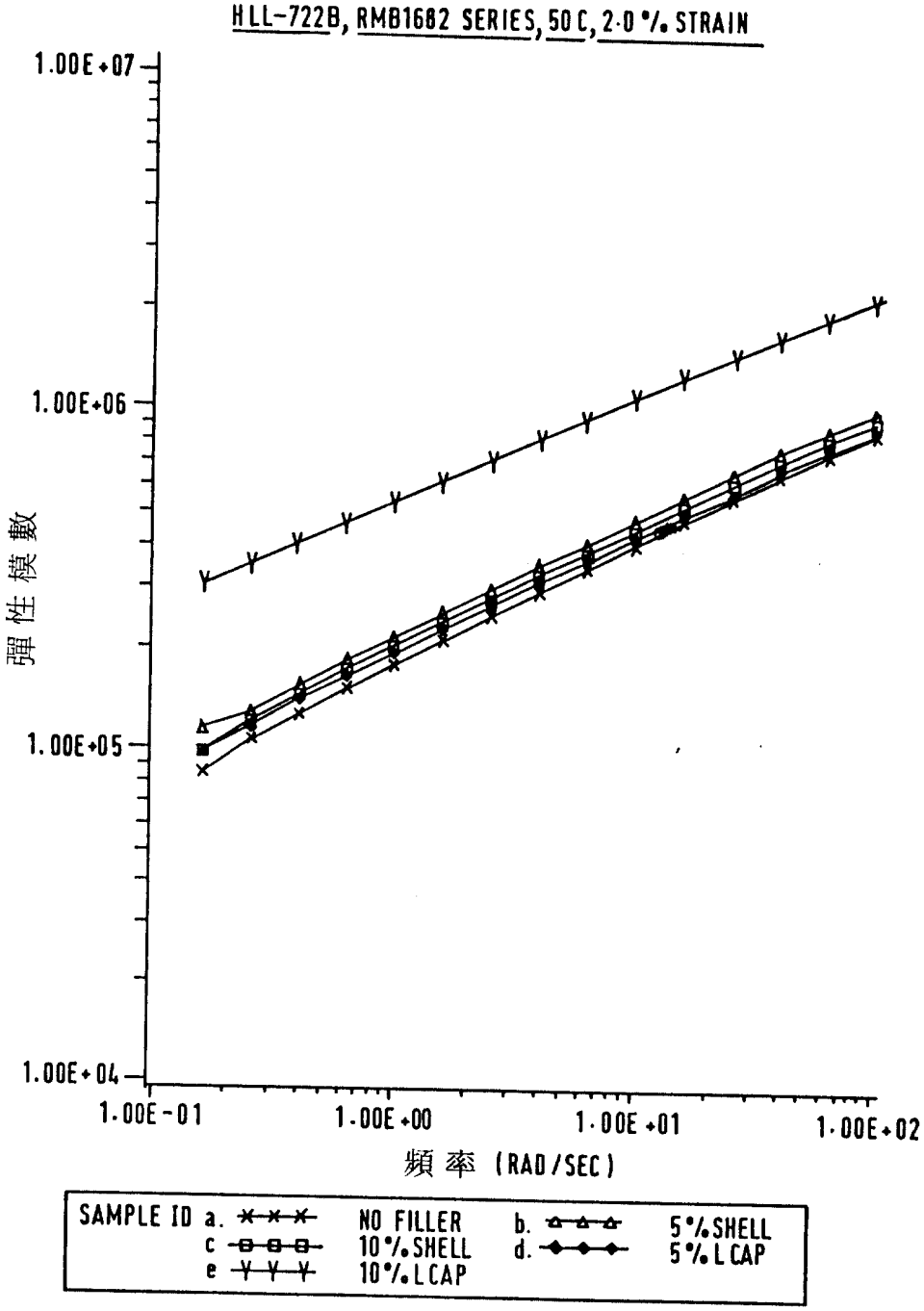
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210 × 297 公釐）

81.10.20,000

五發明說明（ 16. ）

彈性模數－頻率圖



五、發明說明（17.）

實施例 3

壓克力種子乳膠之製造

在裝有槳式攪拌器、溫度計、氮氣入口、及迴流冷凝器之 5－公升燒瓶內，加入 2000 克的脫離子水。在氮氣中將水攪拌地加熱至85.℃，且將 0.4 克之 Alipal EP-110（硫酸化之烷基酚乙氧基化物的銨鹽，9 莫耳之氧化乙烯，30.％固體）加入燒瓶內。然後在其中加入 164 克的單體乳化液。單體乳化液係由 770 克之脫離子水、5.2 克之 Alipal EP-110、780 克之甲基丙烯酸甲酯、及 10.4 克之甲基丙烯酸製成。然後，在其中加入由 5.5 克過硫酸鈉溶於40.克脫離子水所形成之溶液。將反應混合物之溫度提高。在先前配製之單體乳化液內，再加入20.克之 Alipal EP-110 及 510 克之甲基丙烯酸。在過硫酸鈉溶液加入燒瓶之15.分鐘後，將其餘的單體乳化液開始以15.克／分鐘的速率逐漸加入。將溫度提升至85.℃，而在單體加入期間均維持於此一溫度。

單體添加完畢之15.分鐘後，將反應混合物冷却至25.℃。然後，生成物以 100 網目之網篩予以過濾。生成物之 pH 爲 2.5，總固體量爲 30.0 ％，而平均粒徑爲 218 nm（Coulter Nano-Sizor）。

實施例 4－比較

心殼型粒子之製造

在裝有槳式攪拌器、氮氣入口、迴流冷凝器、及溫度計之 5－公升燒瓶內，加入 2350 克之脫離子水。在氮氣中

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲 4 規格（210 × 297 公釐）
82.3. 40,000

五、發明說明（18.）

將水加熱至80.℃，然後加入由1.7克過硫酸鈉溶於40.克脫離子水所形成之溶液，然後將167克之實施例3之壓克力種子聚合物分散液加入燒瓶內。隨之，由50.克之脫離子水、2.0克之Alipal EP-110、200克之醋酸乙烯、188克之甲基丙烯酸甲酯、8.0克之1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯（1,3-butylene glycol dimethacrylate）、及4.0克之甲基丙烯酸所形成之單體乳化液，於75.分鐘的時間，將它逐漸加入燒瓶內。令溫度提升至80.℃，於單體乳化液添加期間均維持此一溫度。在加入單體乳化液的同時，亦將1.3克過硫酸鈉溶於60.克脫離子水所形成的溶液，以0.5克/分鐘的速率，逐漸加入燒瓶內。單體添加完畢之10.分鐘後，將45.克之28.%氨水加入燒瓶內。

由37.5克脫離子水、1.7克Alipal EP-110、及300克苯乙烯配成之第二種單體乳化液，於47.分鐘的時間內，予以逐漸加入。令溫度提升至85.℃，且在單體添加期間維持此一溫度。在單體添加完畢後，將1.3克過硫酸鈉溶於60.克脫離子水所形成之溶液加入燒瓶內。反應混合物之溫度於85.℃維持30.分鐘，然後予以冷却至25.℃。

生成物利用100網目之網篩予以過濾。生成物之pH爲9.7，總固體量20.6%，平均粒徑爲0.66微米（Coulter Nano-Sizer），可滴定酸（tifratable acid）爲理論值之27.5%（詳請參照後段之聚合物特性，A部份），乾膨脹值（dry bulking value）爲0.2296加侖/磅（詳請參照聚合物特性，B部份）。在以光學顯微鏡觀

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210×297公釐）
82.3. 40,000

五、發明說明（19.）

測時（詳請參照聚合物特性，C部份），幾乎每一個粒子均可看到在中心位置有單一深色點，它代表經過包膠之氣泡，而以透射電子顯微鏡（TEM）觀測時，聚合物粒子可看到有一些淡色的中心以及深色及完整的外殼。

實施例5

在裝有槳式攪拌器、氮氣入口、迴流冷凝器、及溫度計之5-公升燒瓶內，加入2350克之脫離子水。在氮氣中將水加熱至80.℃，並加入由1.7克過硫酸鈉溶於40.克脫離子水所形成之溶液，隨之，將267克之實施例3之壓克力種子聚合物分散液加入燒瓶內。由50.克之脫離子水、2.0克之Alipal EP-110、200克之醋酸乙烯、196克之甲基丙烯酸甲酯、及4.0克之甲基丙烯酸所配成之單體乳化液，於75.分鐘之時間逐漸加入。將溫度提升至80.℃，於添加單體乳化液期間均維持於此一溫度。在添加單體乳化液的同時，由1.3克之過硫酸鈉溶於60.克之脫離子水所形成之溶液，亦以0.5克/分鐘之速率予以逐漸加入燒瓶內。單體添加完畢之10.分鐘後，在燒瓶內加入45.克之28.%氨水。

由50.克之脫離子水、2.0克之Alipal EP-110、及400克之苯乙烯配成之第二種單體乳化液，於52.分鐘的時間內，將它逐漸加入燒瓶內。令溫度提升至85.℃，在其餘的單體添加期間均維持於此一溫度。在單體添加完畢後，將1.3克之過硫酸鈉溶於60.克之脫離子水所形成之溶液加入燒瓶內。反應混合物之溫度於85.℃維持30.分鐘，然後予以冷却至25.℃。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210×297公釐）
82.3. 40,000

五、發明說明（20.）

生成物以100網目之網篩予以過濾。生成物之pH爲9.8，總固體量爲22.4％，平均粒徑爲0.65微米（光學顯微鏡），可滴定酸總量爲86.8％（詳請參照聚合物特性，A部份），而乾膨脹值爲0.2465加侖/磅（詳請參照聚合物特性，B部份）。當以光學顯微鏡觀測（詳請參照聚合物特性，C部份）時，少數粒子有深色中心；此係由於浸泡油會穿過外殼之通道迅速填充微空隙所致。當以透射電子顯微鏡（TEM）觀測時，聚合物粒子可看到一些淡色中心，此係由於微空隙在外殼上帶有通道所致，由外殼的淡色區域可證實之。

實施例6

實施例4及5之心殼型聚合物，利用含有低含量之顏料的塗料予以比較之：15.份（固體）之心殼型聚合物與85.份（固體）之薄膜形成乳膠，其組成爲65.％丙烯酸丁酯、34.％甲基丙烯酸甲酯、及1％甲基丙烯酸（重量）。將摻合物藉7密爾Dow Applicator塗在黑色乙烯圖（vinyl chart）（The Lenta Co., Form P-121-10N），且使薄膜在冰箱內於1℃予以乾燥。乾薄膜（1.7密爾厚度）藉光學顯微鏡觀測，且依Minton及Jacobson（Off. Digest, 1963年9月，第871～911頁）之方法測定Kubelka-Munk分散係數(S)，作爲乾燥薄膜之微空隙含量與不透明性之定量測定方式。

含有實施例5之心殼型粒子之薄膜，相當清澈，且由顯微鏡亦看不到微空隙，因結合劑穿過通道充滿核心所致

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210×297公釐）
82.3. 40,000

五、發明說明（21.）

；S/mil 爲 0.00 。而含有比較實施例 4 之粒子的薄膜，則略呈白色，其微空隙很容易由 900X 顯微鏡觀測到，直徑約爲 500 nm ；S/mil 爲 0.10 。因此，未有通道穿過外殼的這些比較粒子（實施例 4 ），在結合劑含量高的這些薄膜內係屬較佳的遮光劑。在以下實施例 7 中，相同的兩種心殼型粒子，於顏料含量高（ 62.5 體積％）之薄膜內予以比較，而遮光性能係爲相反：有通道之粒子（實施例 5 ）奇妙地却爲較佳之遮光劑。

聚合物特性（ Polymer Characterization ）

A 可滴定酸之測定

在 20. 克之實施例 4 或 5 之聚合物分散液內，加入 40. 克之脫離子水。其次，加入 10. 克之 Amberlite（R）IR-120 Plus（H）－ 20. ＋ 40. 離子交換樹脂，且予充分混合 20. 分鐘。然後，混合物以薄棉布（ cheese cloth ）過濾，以去除離子交換樹脂，並測定總固體量。20. 克之經過處理的分散液，利用 0.5N NaOH 予以滴定，使最終的 pH 達到 11.5。測定每克聚合物之可滴定酸（ pH 5 至 pH 9.5 ）的毫當量數。其次，毫當量數除以理論總羧酸量，以毫當量 / 克聚合物表之，再乘以 100 。結果爲以佔總酸量百分比表示之可滴定羧酸。

B 乾膨脹值（ dry bulking value ）之測定

取一部份實施例 4 及 5 之聚合物分散液，稀釋至 18. ％總固體量。同樣地，依實施例 4 及 5 之同一方法配製聚合物分散液，唯加入 28. ％氨水處理之。以 40. 克的每一種經過

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲 4 規格（210 X 297 公釐）
82.3. 40,000

五、發明說明（22）

稀釋之分散液，加入兩個不同的50.毫升離心管內。這些樣品於15,000 RPM予以離心50.分鐘（Sorvall Superspeed Centrifuge，裝有SS-34轉子）。將樣品傾出，且對澄清的上層液秤重。再分別測定實施例4及5之未稀釋聚合物分散液的密度。乾膨脹值係以方程式1測定之。

方程式1

$$BV_{dry} = [1 - (1 - x)(d_{latex})][(d_{latex})(X)(40 - z)]^{-1}(0.1202)(40 - y)$$

式中：

x＝未稀釋聚合物分散液之固體

y＝中和後之乳膠的上層液重量，克

z＝未中和乳膠之上層液重量，克

dlatex ＝未稀釋之聚合物分散液的密度，克／毫升

（0.1202＝由毫升／克換算爲加侖／磅）

C光學顯微鏡測定法

實施例4及5之聚合物分散液樣品，予以乾燥至粉末狀。將乾燥粉末浸入烴油（$n_D = 1.51$），且以光學顯微鏡觀測之。倘若聚合物分散液係由含有單一微空隙、完整外殼之粒子所組成，可發現帶有深色中心之許多粒子（實施例4）。倘若聚合物分散液係由許多有通道穿過外殼之微空隙的粒子所組成，則會發現很少有深色中心之粒子；有通道穿過外殼之粒子，在目視中會有模糊不清的現象（實施例5）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210 X 297公釐）

82.3. 40,000

五、發明說明（23）

實施例 7

配製兩種油漆，兩者的顏料體積濃度（pigment volume concentration）均爲 9 % Ti-Pure R-900（TiO_2）、18.5 % Optiwhite P（粘土）、10. % Veramite（碳酸鈣）、及25.%之實施例 4 及 5 之聚合物；兩種情形下之油漆體積固體（paint volume solid）均爲33.%之將 Ti-Pure R-900（99.3 份重量）、Optiwhite P（12.4 份）、及 Veramite（74.6 份）藉 Cowles Model 1-VJ Dissolver，於高速下分散於 112.5 份的水、23.2 份的乙二醇、4.8 份的30.% Tamol 850 分散劑、2 份的 Colloid 643 去沫劑、及 2 份的 AMP-95 輔補分散劑內。於較低速度下，將 Colotrend B 燈黑分散液加入，使最終乾燥油漆之 Y-反射率（Y- reflectance）達到大約50.%。

在一半的前述淺色研磨物內，加入 109.2 份的 UCAR 367 乳膠結合劑（醋酸乙烯 / 丙烯酸丁酯共聚物，55.%固體）、86.6 份之得自實施例 4 之中空心殼分散液、3.2 份之 Texanol 聚結劑、1 份之 Colloid 643、0.5 份之 Nuocept 95 防腐劑、7.5 份之32.% Acrysol TT-935 增稠劑、1 份之28.%氨水、及 96.1 份之水。使用另一半淺色研磨物，依同法配製第二種油漆，唯在其中使用 72.5 份之實施例 5 之聚合物分散液，且將水的用量增加爲 107.5 份。以實施例 4 及 5 測定之乾膨脹值，用於計算達到25.%體積濃度所需之心殼分散液用量。兩種油漆均令其經過 3 天的平衡（equilibrate），然後以 7 密爾棒條將它塗在

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲 4 規格（210 × 297 公釐）
82.3. 40,000

五、發明說明（24.）

乙烯圖（vinyl chart）上，於75.°F及50.%相對濕度下，予以乾燥7天。乾燥薄膜約爲1.2密爾厚，且完全不透明。反射率讀數係由Colorgard儀器（Gardner儀器公司）讀取，實施例4及5之油漆其平均值分別爲0.458及0.474。由Kubelka-Munk理論，S/K＝2R/(1－R)，其中，R代表厚（不透明）膜之反射率，而S及K分別爲油漆之分散及吸附係數。由於兩種油漆在與燈黑同一濃度下呈現淺色，K可假設爲一常數，而R會隨S直接改變。由以上方程式，本發明之實施例5分散液製成的油漆，其S會較習知之實施例4分散液製成的油漆，提高10.%；較高的S值代表在薄的油漆膜中，實施例5油漆在同一厚度下，會較實施例4油漆更不透明。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210×297公釐）

82.3. 40,000

222291

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：乳膠膠囊之合成方法）

本發明關於心殼（core and shell）型高分子粒子，它在核心帶有許多微空隙（microvoid），且有一個或更多個通道使微空隙連接至粒子外部者。這些粒子，或LCAP，係由形成高分子酸之核心（core），於能使鹼滲透之外殼聚合物內，將核心予以包覆，再將核心中和，使核心膨脹且使外殼依控制方式“爆炸”（explode）而予製成者。此一控制爆炸會於外殼中形成通道（channel）。

這些粒子可作爲目標化合物之控制釋出裝置（control release devices），使壓克力膜具有補強性質，在塗料組成物中作爲遮光劑（opacifying agent），以及用於補充或取代在這些塗料組成物中所使用之部份或全部的顏料物質或補充劑（extender）者。

英文發明摘要（發明之名稱：SYNTHESIS OF LATEX CAPSULES）

The present invention is concerned with core and shell polymeric particles having microvoids in the core and one or more channels connecting the microvoids to the exterior of the particle. These particles, or LCAPs are produced by forming a core of polymeric acid, encasing the core in a shell polymer permeable to base, and then neutralizing the core such that the core swells, causing the shell to "explode" in a controlled fashion. This controlled explosion causes channels to form in the shell.

These particles can be used as control release devices for target compounds, to impart reinforcing properties to acrylic films, as an opacifying agent in coating compositions, and as a supplement or replacement of part or all of the pigmentary material or extenders that would otherwise be used in such coating compositions.

附註：本案已向 美 國（地區）申請專利、申請日期：1992/4/10 案號：866,924

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210 × 297公釐）

82年10月8日 修正補充

222281 本

A8
B8
C8
D8

第 82102365 號專利申請案

修正申請專利範圍

1. 一種製造芯-殼聚合物粒子之方法，包含：

(a) 於含有自由基啓發劑之水性介質內進行芯單體之乳化聚合；

此芯單體含有一種或多種單烯屬不飽和單體及至少5莫耳%之羧酸或酸酐單體，而所製得之分散芯粒子，其平均直徑介於0.05至1微米之間；

(b) 在(a)製成之分散芯粒子之存在下，使含有至少一種不具有可離子化基之單烯屬不飽和單體之殼單體進行聚合，俾於芯粒子上形成殼聚合物；其中，在殼單體混合物內存在之任一種單烯屬不飽和羧酸的量係不超過殼單體之10莫耳%；所得之芯-殼粒子之平均粒徑係介於0.07至4.5微米之間；而形成芯之單體與形成殼之單體，其相對用量係使在形成之分散粒子中，芯重量對總聚合物重量的比例介於1:2至1:100之間；

其特徵乃在：

(c) 利用氨或胺將上步驟製得之粒子中和，使芯膨脹而形成芯具有微空隙且至少有一通道連接該微空隙與粒子外部之粒子。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中至少30莫耳%之該芯單體係帶有羧酸基者。

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中帶有羧酸基或酸酐基之該芯單體係選自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯氧基丙酸、甲基丙烯氧基丙酸、丙烯氧基醋酸、甲基丙烯氧基醋酸、酸式馬來酸一甲酯、酸式衣康酸一甲酯、巴豆酸、烏頭酸、馬來酸、馬來酐、富馬酸、富馬酸一甲酯、以及甲基丙烯酸酐者。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中帶有羧酸基之該芯單體係甲基丙烯酸。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中5莫耳%以下之該殼單體係帶有羧酸基者。

6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該芯成份對該殼成份之重量比，係介於1:4至1:15之間者。

7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中至少85%之製成粒子，係於芯含有微空隙，且至少有一通道自微空隙通往粒子外部者。

8. 一種具有中空芯、四周由殼所包圍、且至少有一通道自中空芯通往粒子外部之一種芯-殼粒子，其中該粒子係依下述步驟製成：

(a) 在含有自由基啓發劑之水性介質內進行芯單體

（請先閱讀背面之注意事項再行繪製）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)

之乳化聚合，此芯單體含有一種或多種單烯屬不飽和單體及至少5 莫耳%之羧酸或酸酐單體，而形成平均直徑介於0.05 至1 微米之分散芯粒子；

(b) 在(a)製成之分散芯粒子之存在下，使含有至少一種不具有可離子化基之單烯屬不飽和單體之殼單體進行聚合，俾於芯粒子上形成殼聚合物；其中，在殼單體混合物內存在之任一種單烯屬不飽和羧酸的量係不超過殼單體之10 莫耳%；而形成芯之單體與形成殼之單體，其相對用量係使在形成之分散粒子中，芯重量對總聚合物重量的比例介於1:2 至1:100 之間；及

(c) 利用氨或胺將上步驟製得之粒子中和，使芯膨脹而形成芯具有微空隙且至少有一通道連接該微空隙與粒子外部之粒子。

9. 如申請專利範圍第8 項之粒子，其中至少10 莫耳%之該芯單體係帶有羧酸基者。

10. 如申請專利範圍第8 項之粒子，其中至少30 莫耳%之該芯單體係帶有羧酸基者。

11. 如申請專利範圍第8 項之粒子，其中帶有羧酸或酸酐基之該芯單體係選自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯氧基丙酸、甲基丙烯氧基丙酸、丙烯氧基醋酸、甲基丙烯氧基醋酸、酸式馬來酸一甲酯、酸式衣康酸一甲酯、巴豆酸

（請先閱讀背面之注意事項再行繪製）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)

、烏頭酸、馬來酸、馬來酐、富馬酸、富馬酸一甲酯、及甲基丙烯酸酐者。

12. 如申請專利範圍第8項之粒子，其中帶有羧酸基之該芯單體係甲基丙烯酸者。

13. 如申請專利範圍第8項之粒子，其中5莫耳%以下之該殼單體係為帶有羧酸基者。

14. 如申請專利範圍第8項之粒子，其中該芯成份對該殼成份之重量比係介於1:4至1:10之間者。

15. 如申請專利範圍第8項之粒子，其中該水相對該聚合物粒子之重量比係10:1或更低者。

16. 如申請專利範圍第8項之粒子，其中該粒子有一通道，由中空芯通至粒子外部者。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)

（請先閱讀背面之注意事項再行繪製）

裝 訂 線