



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201639628 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：105111099

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 08 日

(51)Int. Cl. : *B01J13/02 (2006.01)* *C09D5/02 (2006.01)*

(30)優先權：2015/05/07 美國 14/706,027

(71)申請人：全錄股份有限公司 (美國) XEROX CORPORATION (US)
美國(72)發明人：法魯賈 瓦萊利 M FARRUGIA, VALERIE M. (CA) ; 池 溫迪 CHI, WENDY
(CA) ; 加德納 桑德拉 J GARDNER, SANDRA J. (CA)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱

金屬離聚體聚合物

METALLO IONOMER POLYMERS

(57)摘要

本發明係描述離子聚合體複合樹脂以及核芯/外殼奈米粒子。該離子聚合體樹脂含有一金屬離子。該金屬係可處在核芯、外殼或該二者之中。

Ionomer composite resins and core/shell nanoparticles are described. The ionomer resin contains a metal ion. The metal can be in the core, shell or both.

發明摘要

※ 申請案號：105111099

※ 申請日：105.4.8

※IPC 分類：B01J 13/02 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

【發明名稱】

金屬離聚體聚合物

METALLO IONOMER POLYMERS

【中文】

本發明係描述離子聚合體複合樹脂以及核芯/外殼奈米粒子。該離子聚合體樹脂含有一金屬離子。該金屬係可處在核芯、外殼或該二者之中。

【英文】

Ionomer composite resins and core/shell nanoparticles are described. The ionomer resin contains a metal ion. The metal can be in the core, shell or both.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

金屬離聚體聚合物

METALLO IONOMER POLYMERS

【技術領域】

【0001】 本發明係有關聚合方法，包括（例如）在核-殼型有機/無機奈米粒子中使用金屬離子之苯乙烯/丙烯酸酯聚合體樹脂，例如，具有一包括該離聚體的外殼而可用於製造調色劑者。

【先前技術】

【0002】 由於抗微生物及傳導性的特性（導熱及導電），對於在聚合物基質中包埋奈米金屬的關注係日益增加。藉由結合來自無機（即，銀、金、銅等等）及有機（聚合物）系統的特性，可產生新的複合產品以在抗微生物的應用及導熱與導電應用等方面中找尋其延伸性使用。

【0003】 在醫療照護領域中已使用金屬來預防及治療感染。近年來，此技術已被應用到消費性產品以預防傳染病的傳播及殺滅有害的細菌，諸如金黃色葡萄球菌及沙門氏桿菌。在一般做法中，係可將貴金屬、金屬離子、金屬鹽或包含具抗微生物特性的金屬離子的化合物於表面上以賦予該表面抗微生物特性。如果（或者當）在該表面接種有害的微生物，在有效濃度下的抗微生物金屬離子或金屬複合物係可減緩或防止這些微生物的生長。

【0004】 在抗微生物塗料的環境中，已顯示出膠態銀係做為一使細菌、真菌及病毒的代謝酵素失效之催化劑運作。甚至在存有微量的銀的情況下可有效消滅許多種病原體。事實上，膠體銀可有效抵抗超過 650 種不同的病原體。不同於抗生素，目前尚未發現對銀有抗性的菌株。

【0005】 另一受關注的方面為在利用金屬的導熱及/或導電特性之產品中使用複合樹脂。此類產品包括油墨、調色劑、生物感測器材料、複合纖維、低溫超導材料、化妝用品以及電子元件。可使用諸如 3D 列印及噴墨沉積的方法調處功能性複合樹脂以形成所選擇的基板或裝置。

【0006】 習知用於製造聚合物/金屬奈米結構材料的方法係需要熔融混煉或擠製金屬奈米粒子與聚合物基質，且其經常導致聚集的金屬顆粒，如在文獻中所報導（亦稱為異位）。

【0007】 在聚合物基質中使用原位合成的金屬粒子之新方法正慢慢浮現，其涉及於合成聚合物期間在基質上溶解及還原金屬鹽或同時摻入。聚合物基質具有保持金屬奈米粒子分散以及維持整體的化學與機械穩定性之作用。專利案 WO 2013026961 描述了一種獲得離聚體（諸如抗微生物非晶離聚體組成物）的製程，其中，至少一胺基官能性聚合物係與銀鹵化物反應。金屬係於該聚合物形成後結合至該聚合物內，而非在形成聚合物期間。

【0008】 仍然存在有於合成期間將金屬離子結合至聚合物主鏈內的新方法及複合結合劑樹脂之需求。本文將描述離聚體複合樹脂及其核-殼型奈米粒子，其中若干金屬離子（甲

基) 丙烯酸酯單體係與苯乙烯/單體聚合以形成所述樹脂。

【發明內容】

【0009】 本發明係描述金屬離子複合離聚體樹脂，其在複合核-殼型奈米粒子中的使用，以及用於製備該離聚體樹脂、複合奈米粒子及包括其複合結合劑樹脂的製品之方法。在若干實施例中，該離聚體苯乙烯/丙烯酸酯樹脂包括至少一金屬離子。在若干實施例中，該複合奈米粒子包括一包括至少一苯乙烯/丙烯酸酯聚合物核芯樹脂且可選擇地包括一金屬之核芯，以及一包括一金屬離子之外殼；在若干實施例中，其為一苯乙烯/丙烯酸酯-金屬離子離聚體樹脂或奈米粒子。在若干實施例中，金屬離子及/或奈米粒子係通過一還原反應而被包含在內。

【0010】 在若干實施例中，其提供用於製備該複合奈米粒子的方法，其中該核芯樹脂係可由一乳狀液來聚合，該乳狀液包括至少一苯乙烯單體及至少一丙烯酸酯單體，且可選擇地包括鏈鎖轉移劑、可選擇地包括分支劑、可選擇地包括金屬離子且可選擇地包括起始劑，而其外殼係包括金屬離子，例如，在一核芯微粒的表面上聚合樹脂，其中該外殼樹脂包括一包括有至少一金屬離子、一可選擇的鏈轉移劑、一可選擇的分支劑及一可選擇的起始劑之苯乙烯/丙烯酸酯乳狀液。在若干實施例中，其係在一核芯微粒或一核-殼型微粒的表面上還原一金屬。

【0011】 在若干實施例中，其提供包括有該複合離聚體奈米粒子的製品。該製品包含生化感測器、光學偵測器、抗微

生物製劑、紡織品、燃料電池、功能性智慧塗料、太陽能電池、化妝品、電子元件、纖維或低溫超導材料。在若干實施例中，該複合奈米粒子為一結合劑樹脂，且該製品為水性油墨、乾油墨、調色劑微粒、抗微生物塗料、添加劑、油劑、顏料或 3D 列印用之複合物。該複合奈米粒子以及包括這些奈米粒子的製品可展現抗微生物特性、熱導與電傳特性及/或良好的熱穩定性。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

A) 前言

【0012】 本發明係提供一種包括有至少一金屬離子的苯乙烯/丙烯酸酯結合劑樹脂。在若干實施例中，該結合劑樹脂為丙烯酸酯/苯乙烯離聚體，其包括至少一金屬離子丙烯酸酯或丙烯酸甲酯單體且通過其聚合而合成。在若干實施例中，該結合劑樹脂為一包括有一苯乙烯/丙烯酸酯聚合體樹脂製成的核芯以及一包括苯乙烯/丙烯酸酯離聚體樹脂的外殼之複合奈米粒子。在若干實施例中，係以該核芯、以該外殼或以此二者來還原金屬。此等結合劑樹脂係具抗微生物活性，且包括導熱性及導電性或熱穩定性，並發現在一系列製品的製備及/或製造中的使用，諸如油墨（水性及乾性）、調色劑、感測器（生物及化學）、抗微生物塗料、顏料、電子元件、三維列印用的複合物、添加劑、油劑、太陽能電池、燃料電池等等。

【0013】 諸如包括有金屬或還原金屬之樹脂的外殼係可

(例如) 覆蓋核芯微粒的整個表面或其一部分。因此，外殼可包圍一微粒的整個外表面，藉以封裝一核芯微粒或(例如) 在一核芯的表面位置上建立以做為大小不同的獨立區塊、島狀區等等。

【0014】 在若干實施例中，該金屬離子複合單體為丙烯酸銀或甲基丙烯酸銀。銀係以其抗微生物特性而聞名，然而，對於具有任何抗微生物特性的銀而言，其一般必須是離子化的(Lok 等人, *J Biol Inorg Chem*, 12:527-534, 2007; Rai 等人, *Biotech Adv*, 27:76-83, 2009); 未經離子化的銀通常是惰性的(Guggenbichler 等人, *Infec* 27, 附刊 1:S16-23, 1999)。一般認為銀原子結合在酶中的硫醇基(-SH)使酶失活。銀係與細胞膜中涉及跨膜能量產生與離子輸送之含有硫醇基的化合物形成穩定的 S-Ag 鍵(Klueh 等人, *J Biomed Mater Res* 53:621-631, 2000)。銀也被認為其係可參與催化氧化反應而導致雙硫鍵(R-S-S-R)的形成。銀係催化細胞中的氧分子及硫醇基的氫原子之間的反應：水為產物而被釋放且二個硫醇基係通過一雙硫鍵而彼此共價結合(Davies 及 Etris, *Catal Today* 26:107-114, 1997)。此外，銀離子係可與細胞反應而破壞細胞膜電位的穩定並降低細胞內的三磷酸腺苷(ATP)數量，進而導致細胞死亡(Mukherjee 等人, *Theran* 2014; 4(3):316-335)。

【0015】 銀亦以其導電及導熱特性而聞名。銀的導電及導熱特性係為所有金屬中的最高者。

【0016】 在若干實施例中，丙烯酸銀及甲基丙烯酸銀單體係藉由以一銀離子源(諸如銀鹽)中和丙烯酸或甲基丙烯酸

而形成。在這種情況下，丙烯酸或甲基丙烯酸的水溶液係經製備，並添加一銀鹽水溶液（諸如硝酸銀）。一旦形成該複合單體，該等複合物係通過（諸如）沉澱而純化，並經乾燥或在製備在一乳狀液之中供進一步使用。可找到其他獲得丙烯酸銀單體的方法，此等試劑亦可購自（例如）Gelest 公司(PA)，例如甲基丙烯酸銀(CAS 登錄號 16631-02-0)及丙烯酸銀(CAS 登錄號 5651-26-3)。

【0017】 在若干實施例中，丙烯酸銀單體係經由聚合化而結合至苯乙烯/丙烯酸酯聚合物之中，即做為一共價結合至另一單體之單體，以形成該聚合物主鏈。在若干實施例中，本發明之複合離聚體係藉由在一反應器中的乳化聚合反應而製備，其中一由至少一丙烯酸銀單體製成的乳狀液、一苯乙烯/丙烯酸酯共聚單體、一可選擇的分支劑及一可選擇的鏈轉移劑係添加至一經加熱的界面活性劑水溶液。於達到平衡時，可添加一起始劑溶液至該經加熱的反應器，且進行聚合反應直至完成反應。包括該複合離聚體的乳膠之形成係可單獨進行，其中該離聚體可選擇地進行清洗/篩選/乾燥供進一步使用，或者將乳膠製備為一多步合成/聚合成之更大程度以樹脂為基礎的材料，諸如複合奈米粒子，或供產生製品（諸如油墨或調色劑）之用。

【0018】 利用（諸如）乳化聚合反應將銀單體結合至一離聚體內可改善乳膠複合物的穩定性，亦能夠讓銀離子從該複合物受控釋放。此外，由於銀離子基本上係結合並整合至聚合物主鏈之中而沿著聚合物主鏈執行銀離子的精確定位以供

感測器或抗微生物之應用，該聚合物主鏈可防止銀離子聚集。該離子聚合物基質提供大的銀離子作用表面區域，其可策略性地沿著該聚合物主鏈散布。例如，銀離子係可位於核-殼型奈米粒子的外殼上以更好地將金屬離子暴露於環境中。

【0019】 在若干實施例中，其係提供複合核/殼型奈米粒子，其中該核芯可包括一苯乙烯/丙烯酸酯樹脂且可選擇地包括一金屬，而其外殼包括至少一複合苯乙烯/丙烯酸酯-金屬離子聚合體樹脂，諸如上述之銀離聚體。核芯係可通過聚合反應而製備，諸如丙烯酸酯及苯乙烯單體的乳化聚合反應。外殼樹脂係可以上述方式而製備，且接著添加至一核芯微粒乳狀液以形成一封裝有該核芯樹脂微粒的外殼。在若干實施例中，外殼樹脂係在核芯微粒上合成，其中，適宜的外殼單體及起始劑係添加至該核芯微粒。在若干實施例中，金屬離子係在樹脂上或在核芯微粒上被還原以形成一覆蓋其之外殼。在若干實施例中，金屬係可在形成核芯期間被還原。在若干實施例中，金屬可在核芯上被還原。在若干實施例中，金屬可在外殼上被還原。

【0020】 在若干實施例中，其係提供用於製備複合奈米粒子的方法。該方法包括在一乳化聚合乳膠中形成核芯微粒，接著在核芯微粒的表面上聚合一外殼樹脂，其中該核芯可包括苯乙烯/丙烯酸酯樹脂，且該外殼可包括至少一複合苯乙烯/丙烯酸酯-金屬離子聚合體樹脂。在若干實施例中，由核芯單體製成的乳狀液（苯乙烯單體、丙烯酸酯單體、可選擇的鏈轉移劑及可選擇的分支劑）係添加至一經加熱的水性界面活

性劑溶液，接著添加一起始劑。核芯反應物係經聚合以形成核芯苯乙烯/丙烯酸酯微粒，且可選擇地包括一金屬。外殼樹脂係可通過添加外殼單體並接著添加一起始劑而在核芯微粒上聚合。在添加一部分覆蓋或封裝核芯微粒的外殼層之後，複合奈米可選擇地經清洗/篩選/乾燥供進一步使用，或者將乳膠製備為一多步合成/聚合成之更大程度以樹脂為基礎的材料，（諸如）供產生製品（諸如油墨或調色劑）之用。在若干實施例中，該核芯及外殼皆包括金屬離子樹脂。

【0021】 在若干實施例中，其提供包括下列一或二者之製品：1)包括至少一金屬離子丙烯酸酯單體之複合離聚體，及/或 2)複合核芯/外殼奈米粒子；其中該核芯包括可包括有金屬之苯乙烯/丙烯酸酯樹脂，而該外殼包括至少一複合苯乙烯/丙烯酸酯-金屬離子離具體。該製品係可選自一生化感測器、一光學偵測器、一抗微生物製劑、紡織品、燃料電池、功能性智慧塗料、太陽能電池、化妝品、電子元件、纖維、低溫超導材料等等。在若干實施例中，複合奈米粒子及/或複合苯乙烯/丙烯酸酯離聚體係做為油墨（水性或乾性）、調色劑、抗微生物塗料、添加劑、油劑、顏料、3 維列印用之複合物等等。

B) 定義

【0022】 如本文中所用，結合數量使用之修飾語「約」係包括所述數值且具有上下文指示之意義(例如，其包含與該特定數量之測量值相關聯之至少誤差程度)。在若干實施例中，關注的術語包括從所述數值小於約 10%的變化。當用於範圍的上下文時，修飾語「約」亦應視為揭示由該等兩個端點之

絕對值所界定之範圍。舉例言之，「自約 2 至約 4」的範圍也揭示「自 2 至 4」的範圍。

【0023】 如本文中所用「丙烯酸金屬」(諸如「丙烯酸銀」)係為包括有供使用在聚合物(諸如用於包括有銀之聚合物的丙烯酸銀、甲基丙烯酸銀單體)中的至少一金屬原子(諸如，銀原子)之丙烯酸酯單體的統稱。

【0024】 如本文中所用之術語「抗菌」係指一用於抑制或破壞細菌生長之組成物的特性。換言之，包括有抗菌特性的調色劑微粒(包含其為經列印或融合的影像時)係有效殺滅細菌，或抑制細菌的生長或增生。

【0025】 如本文中所用之術語「抗微生物」係指一試劑，或由該試劑所賦予的殺滅微生物體或微生物或抑制其生長的特性。抗菌劑或其特性係為抗微生物試劑。微生物體包含(例如)細菌、真菌、藻類、其他單細胞生物體、單細胞生物、線蟲、寄生蟲、其它多細胞生物體、其他病原體等等。換言之，包括抗微生物特性的調色劑微粒(包含其為經列印或融合的影像時)係有效殺滅微生物，或抑制微生物的生長及增生。

【0026】 如用於「銀奈米粒子」中之術語「奈米」係指小於約 1000 奈米之粒徑。於若干實施例中，銀奈米粒子係具有自約 0.5 奈米至約 1000 奈米、自約 1 奈米至約 500 奈米、自約 1 奈米至約 100 奈米及自約 1 奈米至約 20 奈米之粒徑。於藉由 TEM(穿透式電子顯微鏡)測定時，在本文中粒徑的定義為銀奈米粒子的平均直徑。

【0027】 在本文中係可通過二或多個用以構築聚合物之構成單體來識別或命名聚合物，儘管單體在聚合化之後會被改變且不再與原本的反應物相同。因此，（例如）聚酯通常係由多元酸單體或成分以及多元醇單體或成分所組成。因此，若使用偏苯三甲酸反應物來製造聚酯聚合物，所得的聚酯聚合物在本文中係識別為三縮酸苯聚酯。此外，聚合物係可由苯乙烯單體及丙烯酸酯單體所組成，且在這種情況下，一旦聚合化之後，係可基於所使用的單體來識別。因此，若該丙烯酸酯為丙烯酸丁酯，所得的聚合物可稱為苯乙烯聚合物、丙烯酸丁酯聚合物、苯乙烯/丙烯酸酯聚合物等等。

【0028】 所述「二維」或其語法形式（諸如 2-D）係指在不使用機械測量裝置的情形下涉及到基本上沒有可測量的或可識別的深度之結構或表面。一般而言，該表面係被識別為平坦的，並強調其高度及寬度，且不會有深度或厚度的錯覺。因此，（例如）調色劑係被施用在一表面上以形成影像或塗層，且通常該融合的調色劑層之厚度為自約 1 微米至約 10 微米。儘管如此，在本文中施用調色劑至一平坦表面上係被認為是二維的應用。該表面係可為（例如）一片體或一紙張。此定義並不表示是在分子層面的數學或科學定義，而是對於觀看者或觀察者眼睛不會有厚度的錯覺者。用於本文目的之較厚調色劑層（諸如可能被識別為在表面上提供浮凸文字者）係包含在此 2-D 定義之中。

【0029】 所述「三維」或其語法形式（諸如 3-D）係指涉及一由複數層所組成之結構或調色劑粒子沉積而聚集或集合

成一形態、一形狀、一構造、一物件等，例如，不需要被施用於表面或結構而可以是自發及/或具有厚度或深度。在本文中所用的列印係包含產生 3-D 結構。本文中所用之在一表面或結構上列印係包含通過沉積複數層調色劑而形成 3-D 結構。通常，第一層係列印於一載體、表面、基板或結構上。連續的若干調色劑層係設置於其上且已沉積（及可選擇地黏附或固化）的調色劑層或結構層在本文中係被視為一表面或一基板。

C) 複合乳膠

i) 複合樹脂乳膠的聚合化

【0030】 本文中之若干實施例係提供用於聚合苯乙烯及丙烯酸酯單體之方法，以形成一包括一複合苯乙烯/丙烯酸酯-金屬離子離聚體樹脂的乳膠。離聚體係為包括主要為中性的單體以及一部分包括可與金屬離子複合的酸性基團（即，此類單體係帶有電荷）之聚合物。

【0031】 在若干實施例中，該複合離聚體樹脂為非晶聚合物。在若干實施例中，該離聚體係具疏水性且帶有低程度鍵結的離子基團。此等離子反應對於該離聚體與包括該複合離聚體的製品（諸如油墨及調色劑）係產生物理性、機械性及流變特性上的變化。

【0032】 可利用任何有利於聚合苯乙烯/丙烯酸酯乳膠樹脂的丙烯酸金屬離子單體或甲基丙烯酸酯單體。在若干實施例中，丙烯酸或甲基丙烯酸單體可包含（但不限於）丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等，其中該丙烯酸金屬離子單體係與一苯

乙烯/丙烯酸酯單體、一可選擇的分支劑、一可選擇的鏈轉移劑及一可選擇的起始劑反應，以合成本發明之複合離聚體樹脂。

【0033】 銀金屬離子係以擁有抗微生物特性聞名，且可稱為一種抗微生物金屬離子。適宜的抗微生物金屬及金屬離子包含錳、砷、銻、鉍、鋇、鎘、鉻及鉈。例如銀、銅、鋅及金或其組合物等金屬離子係被視為可安全用於人體。因此，單單銀離子或其與銅或鋅或此二者的組合係具有高度的功效毒性比例，即，高功效低毒性。

【0034】 在若干實施例中，其提供用於製備丙烯酸銀單體之方法，其係利用一銀離子源（諸如銀鹽）進行丙烯酸或甲基丙烯酸的化學劑量中和。例如，將丙烯酸水溶液冷卻至室溫以下（例如，約 0°C ），接著逐滴添加銀鹽水溶液以形成銀複合單體。可通過在水及/或溶劑中進行沉澱及懸浮而純化銀複合單體。可對銀複合單體進行乾燥。

【0035】 在若干實施例中，銀離子源係選自硝酸銀、磺酸銀、氟化銀、四氟硼酸銀、氧化銀、醋酸銀或其它銀鹽。在若干實施例中，硝酸銀係做為用於合成甲基丙烯酸銀或丙烯酸銀單體的銀離子前驅物。如本文中所用的，（有機）銀鹽可指由一元或多元羧酸與錯合劑組成的鹽。

【0036】 其他的銀離子來源為選自乙醯丙酮酸銀、溴酸銀、溴化銀、碳酸銀、氯化銀、檸檬酸銀、碘酸銀、碘化銀、乳酸銀、亞硝酸銀、過氯酸銀、磷酸銀、硫酸銀、硫化銀及三氟醋酸銀的銀鹽。銀鹽顆粒最好是細的以在容易中均勻分

散，以助於反應動力。

【0037】 在若干實施例中，銀複合單體係以離聚體的重量計為自約 0.01%至約 10%、自約 0.5%至 5%而存在於離聚體中。在若干實施例中，以電感耦合電漿質譜儀(ICP-MS)測定之存在於離聚體中的總銀量為自約 2,000 至約 20,000 ppm、自約 4,000 至約 15,000 ppm、自約 6,000 至約 13,000 ppm。在若干實施例中，以 ICP-MS 測定之存在於離聚體中的總銀量以離聚體的重量計為自約 .02 %至約 2%、自約 .04 %至約 1.5%、自約 .06 %至約 1.3%。

【0038】 任何適宜用於製備苯乙烯/丙烯酸酯乳膠的單體係可做為共聚單體。適宜的單體包含（但不限於）苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丁二烯、異戊二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈及其組合等等。例示性共聚單體包含（但不限於）苯乙烯、丙烯酸烷酯（諸如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、正十二烷基丙烯酸酯、正辛基丙烯酸酯、丙烯酸 2-氯甲酯）； β -羧乙基丙烯酸酯(β -CEA)、丙烯酸苯酯、 α -甲基氯代丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯；丁二烯；異戊二烯；二丙烯酸酯、甲基丙烯腈；丙烯腈；乙烯基醚，諸如乙烯甲醚、乙烯異丁醚、乙烯乙醚等；乙烯基酯，諸如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯及丁酸乙烯酯；乙烯酮，諸如乙烯甲酮、乙烯己酮及甲異丙烯酮；亞乙烯基鹵化物，諸如偏氯乙烯及氯氟化亞乙烯；N-乙烯基吡啶；N-乙烯基吡咯烷酮；丙烯酸甲酯(MA)；丙烯酸；甲基丙烯酸；丙烯醯胺；甲基丙

烯醯胺；乙烯吡啶；乙烯基吡咯烷酮；乙烯基-N-甲基吡啶氯化物；乙烯萘；p-氯苯乙烯；氯乙烯；溴乙烯；氟乙烯；乙炔；丙烯；丁烯；異丁烯；其類似物，及其混合物。

【0039】 在若干實施例中，用於製造複合苯乙烯/丙烯酸酯離聚體樹脂微粒之共聚單體包含（但不限於）環己基丙烯酸甲酯、環丙基丙烯酸酯、環丁基丙烯酸酯、環戊基丙烯酸酯、環己基丙烯酸酯、環丙基丙烯酸甲酯、環丁基丙烯酸甲酯、環戊基丙烯酸甲酯、異茨基丙烯酸甲酯、異茨基丙烯酸酯、己基丙烯酸酯、乙基己基丙烯酸酯、丁基丙烯酸甲酯、己基丙烯酸甲酯、乙基己基丙烯酸甲酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、二甲胺基乙基丙烯酸甲酯、2-（二甲胺基）乙基丙烯酸甲酯、二乙胺基乙基丙烯酸甲酯、二甲胺基丁基丙烯酸甲酯、甲胺基乙基丙烯酸甲酯及其組合。

【0040】 共聚單體係可在存有或沒有銀複合單體的情況下聚合成下列之例示性苯乙烯/丙烯酸酯聚合物，諸如苯乙烯丙烯酸酯、苯乙烯丁二烯、苯乙烯丙烯酸甲酯，更具體而言，諸如聚（苯乙烯-丙烯酸烷酯）、聚（苯乙烯-1,3-二烯）、聚（苯乙烯-甲基丙烯酸烷酯）、聚（苯乙烯-丙烯酸烷酯-丙烯酸）、聚（苯乙烯-1,3-二烯-丙烯酸）、聚（苯乙烯-甲基丙烯酸烷酯-丙烯酸）、聚（甲基丙烯酸烷酯-丙烯酸烷酯）、聚（甲基丙烯酸烷酯-芳基丙烯酸酯）、聚（甲基丙烯酸芳基酯-丙烯酸烷酯）、聚（甲基丙烯酸烷酯-丙烯酸）、聚（苯乙烯-丙烯酸烷酯-丙烯酸）、聚（苯乙烯-1,3-二烯-丙烯酸）、聚（丙烯酸烷酯-丙烯酸）、聚（苯乙烯-丁二烯）、聚（甲基

苯乙烯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸乙酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸丙酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丁二烯)、聚(丙烯酸甲酯-丁二烯)、聚(丙烯酸乙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丁酯-丁二烯)、聚(苯乙烯-異戊二烯)、聚(甲基苯乙烯-異戊二烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-異戊二烯)、聚(甲基丙烯酸乙酯-異戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丙酯-異戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-異戊二烯)、聚(丙烯酸甲酯-異戊二烯)、聚(丙烯酸乙酯-異戊二烯)、聚(丙烯酸丙酯-異戊二烯)、聚(丙烯酸丁酯-異戊二烯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丙酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(苯乙烯-異戊二烯)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸丁酯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(丙烯腈-丙烯酸丁酯-丙烯酸)及其組合。聚合物係可為嵌段共聚物、無規共聚物或交替共聚物。

【0041】 當使用複數個共聚單體來製造複合離聚體樹脂(例如, 苯乙烯及丙烯酸烷酯)時, 其混合物可包括(例如)苯乙烯、丙烯酸正丁酯及 ADOD(二丙烯酸酯)。基於單體的總重量, 苯乙烯存在的數量係可自約 1%至約 99%、自約 50%

至約 95%、自約 70%至約 90%，儘管其可存在更多或更少的數量；丙烯酸酯存在的數量係可自約 1%至約 99%、自約 5%至約 50%、自約 10%至約 30%，儘管其可存在更多或更少的數量。基於單體的總重量，金屬離子丙烯酸酯單體存在的數量係可自約 0.01%至約 10%、自約 0.5%至約 5%、自約 0.75%至約 2.5%，儘管其可存在更多或更少的數量。在若干實施例中，基於單體的總重量，金屬丙烯酸酯單體在一經聚合的苯乙烯/丙烯酸酯離聚體中的數量係可自約 0.5%至約 2%。

【0042】 在若干實施例中，金屬丙烯酸酯（諸如丙烯酸銀或甲基丙烯酸銀單體）係可選擇地與一電荷控制劑共聚合，該電荷控制劑諸如為甲基丙烯酸、 β -CEA 或甲基胺乙基丙烯酸甲酯，其單體係可用以控制（例如）聚合物的 T_g 及疏水性。

【0043】 在聚合過程中，反應物係添加至一適宜反應器（諸如，混合容器）中。適量的起始材料（可選擇地溶解在溶劑中）係與一可選擇的起始劑與可選擇的界面活性劑結合以形成一乳狀液。聚合物係可在該乳狀液中形成，其接著可經回收且做為聚合物使用。

【0044】 在若干實施例中，用於形成複合苯乙烯/丙烯酸酯離聚體樹脂粒子之乳膠係可製備成含有界面活性劑或共界面活性劑的水相。可與樹脂一起使用以形成乳膠分散液的界面活性劑係可為離子型或非離子型界面活性劑，且其數量為固體的自約 0.01 至約 15 wt% 或固體的自約 0.1 至約 10 wt%。

【0045】 適宜的陰離子型界面活性劑之實例包含（但不限於）十二烷基磺酸鈉(SDS)、十二烷基苯磺酸鈉、十二烷基萘

磺酸鈉、二烷基苯烷基硫酸鹽及磺酸鹽、己二酸、NEOGEN R[®]及 NEOGEN SC[®]（可購自 Kao 公司）、Tayca Power（可購自 Tayca 公司）、DOWFAX[®]（可購自陶氏化學公司）、CALFAX[®] DB-45、支鏈十二基二苯基氧二磺酸鈉（可購自 Pilot 化學公司）等等，及其混合物。

【0046】 適宜的陽離子型界面活性劑之實例包含（但不限於）二烷基苯烷基氯化銨、月桂基三甲基氯化銨、烷基苯基甲基氯化銨、烷基苯基二甲基溴化銨、氯化苯二甲烴銨、溴化十六基吡啶鎰、C₁₂,C₁₅,C₁₇-三甲基溴化銨、季銨化聚氧乙基烷胺鹵化鹽、二甲苯三乙基氯化銨、MIRAPOL[®]及 ALKAQUAT[®]（可購自 Alkaril 化學公司）、SANIZOL[®]（氯化苯二甲烴銨、可購自 Kao Chemicals 公司）等，及其混合物。

【0047】 適宜的非離子型界面活性劑之實例包含（但不限於）聚乙烯醇、聚丙烯酸、纖維素甲醚、甲基纖維素、乙基纖維素、丙基纖維素、羥乙基纖維素、羧甲基纖維素、聚氧乙烯十六烷基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯辛基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧化乙烯山梨糖醇酐單月桂酸酯、聚氧乙烯硬脂醚、壬基酚聚氧乙烯醚、二烷基酚聚氧乙烯醚（可購自 sanofi 公司，如 ANTAROX 890[®], IGEPAL CA-210[®], IGEPAL CA-520[®], IGEPAL CA-720[®], IGEPAL CO-890[®], IGEPAL CO-720[®], IGEPAL CO-290[®], IGEPAL CA-210[®]及 ANTAROX 897[®]）等，及其混合物。

【0048】 在若干實施例中，可添加起始劑以形成乳膠。在若干實施例中，起始劑係選自己知的自由基聚合反應起始劑。

起始劑的實例包含水溶性起始劑（諸如過硫酸銨、過硫酸鈉及過硫酸鉀）、有機可溶性起始劑（包含有機過氧化物）、偶氮化合物（包含 Vazo 過氧化物，諸如 VAZO 64™、2-甲基 2-2'-偶氮二丙腈、VAZO 88™、2-2'-偶氮異丁醯胺脫水物）及其組合物。可以該等單體的自約 0.1 至約 8 wt% 或自約 0.2 至約 5 wt% 之數量添加起始劑。

【0049】 鏈轉移劑係可選擇性地用以控制乳膠的聚合程度，藉以控制乳膠製程及/或根據本發明的製品製備過程之乳膠產物的分子量與分子量分佈。可以理解到鏈轉移劑係可成為乳膠聚合物的一部分。

【0050】 鏈轉移劑可具有一碳-硫共價鍵。C-S 共價鍵在紅外線吸收光譜的 500 至 800 cm^{-1} 範圍波數區域內係具有一吸收波峰。當結合至乳膠及由乳膠製成的調色劑內時，該吸收波峰可能改變到（例如）400 至 4000 cm^{-1} 的波數區域。

【0051】 例示性鏈轉移劑包含（但不限於）n-C₃₋₁₅ 烷基硫醇；支鏈烷基硫醇；含芳香環的硫醇等等。此類鏈轉移劑的實例亦包含（但不限於）、十二烷基硫醇 (DDT)、丁硫醇、異辛基-3-巯基丙酸酯、2-甲基-5-t-丁基-硫酚、四氯化碳、四溴化碳等。術語「硫醇(mercaptan)」及「硫基(thiol)」係可互換使用以表示 C-SH 基團。

【0052】 以待聚合的單體之總重量計，鏈轉移劑可存在的數量為自約 0.1% 至約 7%、自約 0.5% 至約 6% 或自約 1.0% 至約 5%，儘管可存有更多或更少的數量。

【0053】 在若干實施例中，分支劑係可選擇地包含在一第

一/第二單體組合物之中以控制乳膠結構的分支。例示性分支劑包含（但不限於）癸二醇二丙烯酸酯(ADOD)、三羥甲基丙烷、四羥甲基甲烷、偏苯三甲酸、苯均四酸及其混合物。

【0054】 以待聚合的單體之總重量計，分支劑可存在的數量係為自約 0%至約 2%、自約 0.05%至約 1.0%或自約 0.1%至約 0.8%，儘管可存有更多或更少的數量。

【0055】 於形成乳狀液時，可利用熟知該項技藝者的知識範圍內的任何手段來結合起始材料、可選擇的界面活性劑、可選擇的溶劑及可選擇的起始劑。在若干實施例中，可混合反應混合物自約 1 分鐘至約 72 小時、自約 4 小時 5 至約 24 小時（儘管可使用該等範圍以外的時間），同時將溫度保持在自約 10°C 至約 100°C、自約 20°C 至約 90°C、自約 45°C 至約 75°C，儘管可使用該等範圍以外的溫度。

【0056】 熟知該項技藝者將意識到的反應條件、溫度、起始劑裝載等的最佳條件以產生不同分子量的樹脂，並使用相當的技術來聚合結構上相關的起始原料。

【0057】 一旦聚合物形成，可藉由熟知該項技藝者的知識範圍內的任何技術而從一乳狀液回收樹脂，該技術包含過濾、乾燥、離心、噴霧乾燥等，及其組合。

【0058】 在若干實施例中，其提供用於製備一包括複合苯乙烯/丙烯酸酯-金屬離聚體樹脂粒子的乳膠之方法，其中該等樹脂粒子係在一乳狀液聚合反應中合成。在若干實施例中，一界面活性劑溶液係經製備、加熱並以氮氣吹洗。一旦達到熱平衡，緩慢添加（諸如，逐滴添加）一包含金屬丙烯酸酯

單體、苯乙烯/丙烯酸酯共聚單體、可選擇的鏈轉移單體及可選擇的分支劑單體之乳狀液單體至該經加熱的界面活性劑溶液。可緩慢添加起始劑水溶液（諸如，鉍或過硫酸鉀）至該反應器。於添加所有的反應物後，該乳狀液係經攪拌並維持加熱約 6-24 小時。於聚合反應完成後，冷卻該乳狀液並過濾或（例如）以 25 μm 的篩網過篩而分離出樹脂粒子。

【0059】 於藉由（例如）本領域中已知的動態光散射儀測量時，本發明之複合苯乙烯/丙烯酸酯樹脂粒子可具有自約 50 nm 至約 200 nm、自約 75 nm 至約 150 nm 或自約 80 nm 至約 130 nm 的直徑。複合苯乙烯/丙烯酸酯樹脂粒子可具有自約 10,000 (10 k) 至約 500 k、自約 15 k 至約 250 k 或自約 20 k 至約 200 k 的分子量。較高分子量的複合樹脂粒子即指示出分子鏈纏結，而此係歸因於離子的相互作用可能促進聚合物分子鏈中的物理交聯。粒子大小（諸如，直徑）係可為時間（即，聚合反應的時間長度）的函數，然而，複合單體與苯乙烯/丙烯酸酯單體的比例以及分子鏈纏結的程度亦可影響複合苯乙烯/丙烯酸酯樹脂/金屬粒子的直徑大小。

【0060】 如本文中所用，所提及的「粒子大小」一般係指 D_{50} 質量中位直徑(MMD)或對數常態分布質量中位直徑。MMD 係被視為平均粒徑（以質量計）。

【0061】 本發明之銀離聚體的半導體電性特性係經分析，其中測量了 ζ 電位。如在本領域中所瞭解， ζ 電位為粒子之間的靜電或電荷互斥/吸引幅度的量度，且為已知會影響穩定性的基本參數。換言之， ζ 電位（亦稱為電動電位）係為離聚體

粒子分散的穩定度的間接量測或指標。例如，測量 ζ 電位可帶來分散、聚集或絮凝原因的詳細洞察，且可用以改善分散液、乳狀液及懸浮液的配方。 ζ 電位反映出分散介質與附著在分散粒子上的流體靜止層之間的電位差。

【0062】 ζ 電位的幅度係表示於分散液中相鄰的近似帶電粒子之間的靜電排斥程度。對於夠小的分子及粒子而言，高 ζ 電位係與穩定性有關，一般而言，係期望有至少約 -55、至少約 -65 或更低（大於絕對值）的數值。如表 1 中可見，實例 1 的銀複合離聚體係具有 -65.5 mV 的測得 ζ 電位，其表示該複合離聚體粒子分散液的穩定性。

【0063】 除了發現其在製品（諸如油墨、調色劑、生物感測器、抗微生物塗料等）的製備及/或製造中的用途，乳狀液聚合之複合樹脂乳膠可進一步用以製備樹脂奈米粒子，其中該核芯係包括至少一苯乙烯/丙烯酸酯聚合體樹脂，且其外殼包括至少一複合苯乙烯/丙烯酸酯-金屬離子聚合體樹脂。

ii) 奈米粒子複合樹脂

【0064】 本文中之若干實施例係提供合成複合奈米粒子之方法，其中諸如銀離子之金屬離子係固定在核-殼型樹脂粒子的外殼之中（可選擇地亦在核芯之中）。在外殼中設置金屬複合離聚體可提供應用銀離子的進用性，諸如抗微生物試劑或感測器。由複合奈米粒子製成的材料包含（但不限於）水性油墨、乾性油墨、調色劑、添加性複合物、用於三維列印印表機的複合物、顏料等等。

【0065】 核芯可包括任何有利於形成奈米粒子（諸如，結

合劑樹脂)的苯乙烯/丙烯酸酯聚合體樹脂。可藉由使用本領域中已知用於形成樹脂聚合物的習用方法(包含整體聚合反應、溶液聚合反應及乳化聚合反應),使用上述或本領域中已知的任何苯乙烯/丙烯酸酯單體及/或共聚單體來合成聚合物,且可選擇地包含金屬離子;此並非意欲限制合成聚合物的方法。

【0066】 在若干實施例中,其係提供核芯樹脂微粒,其中該聚合物係選自聚(苯乙烯-丙烯酸烷酯)、聚(苯乙烯-1,3-二烯)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-1,3-二烯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷酯-丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸烷酯-丙烯酸烷酯)、聚(甲基丙烯酸烷酯-芳基丙烯酸酯)、聚(甲基丙烯酸芳基酯-丙烯酸烷酯)、聚(甲基丙烯酸烷酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷酯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-1,3-二烯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(丙烯酸烷酯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(甲基苯乙烯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸乙酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸丙酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丁二烯)、聚(丙烯酸甲酯-丁二烯)、聚(丙烯酸乙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丁酯-丁二烯)、聚(苯乙烯-異戊二烯)、聚(甲基苯乙烯-異戊二烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-異戊二烯)、聚(甲基丙烯酸乙酯-異戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丙酯-異戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-異戊二烯)、聚(丙烯酸甲酯-異戊二烯)、聚(丙烯酸乙酯-異戊二烯)、聚(丙烯酸丙酯-

異戊二烯)、聚(丙烯酸丁酯-異戊二烯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丙酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(苯乙烯-異戊二烯)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸丁酯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(丙烯腈-丙烯酸丁酯-丙烯酸)及其組合。

【0067】 在若干實施例中，核芯係通過聚合反應而製備，其中該等單體係選自苯乙烯、丙烯酸烷酯(諸如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、正十二烷基丙烯酸酯、正辛基丙烯酸酯、丙烯酸 2-氯甲酯); β -CEA、丙烯酸苯酯、 α -甲基氯代丙烯酸酯、MMA、甲基丙烯酸乙酯及甲基丙烯酸丁酯; 丁二烯; 異戊二烯; 甲基丙烯腈; 丙烯腈; 乙烯基醚，諸如乙烯甲醚、乙烯異丁醚、乙烯乙醚等; 乙烯基酯，諸如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯及丁酸乙烯酯; 乙烯酮，諸如乙烯甲酮、乙烯己酮及甲異丙烯酮; 亞乙烯基鹵化物，諸如偏氯乙烯及氯氟化亞乙烯; N-乙烯基吡啶; N-乙烯基吡咯烷酮; MA; 丙烯酸; 甲基丙烯酸; 丙烯醯胺; 甲基丙烯醯胺; 乙烯吡啶; 乙烯基吡咯烷酮; 乙烯基-N-甲基吡啶氯化物; 乙烯萘; p-氯苯乙烯; 氯乙烯; 溴乙烯; 氟

乙烯；乙炔；丙烯；丁烯；異丁烯；其類似物，及其混合物。

【0068】 在若干實施例中，核芯微粒可選擇性地進一步包括苯乙烯/丙烯酸酯乳膠共聚體。苯乙烯/丙烯酸酯乳膠共聚體的說明性實例包含聚(苯乙烯-*n*-丙烯酸丁酯- β -CEA)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷酯)、聚(苯乙烯-1,3-二烯)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷酯)、聚(甲基丙烯酸烷酯-丙烯酸烷酯)、聚(甲基丙烯酸烷酯-芳基丙烯酸酯)、聚(甲基丙烯酸芳基酯-丙烯酸烷酯)、聚(甲基丙烯酸烷酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷酯-丙烯腈)、聚(苯乙烯-1,3-二烯-丙烯腈)、聚(丙烯酸烷酯-丙烯腈)、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(甲基苯乙烯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸乙酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸丙酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丁二烯)、聚(丙烯酸甲酯-丁二烯)、聚(丙烯酸乙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丁酯-丁二烯)、聚(苯乙烯-異戊二烯)、聚(甲基苯乙烯-異戊二烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-異戊二烯)、聚(甲基丙烯酸乙酯-異戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丙酯-異戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-異戊二烯)、聚(丙烯酸甲酯-異戊二烯)、聚(丙烯酸乙酯-異戊二烯)、聚(丙烯酸丙酯-異戊二烯)、聚(丙烯酸丁酯-異戊二烯)；聚(苯乙烯-丙烯酸丙酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯腈)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈)等等。

【0069】 在若干實施例中，丙烯酸甲酯係包含在一乳狀液之中。丙烯酸甲酯的實例為丙烯酸銀，諸如甲基丙烯酸銀。

【0070】 在若干實施例中，核芯苯乙烯/丙烯酸酯聚合體樹脂可選擇地進一步包括上述鏈轉移劑及/或分支劑中之任一

者，且包含其上述數量。核芯苯乙烯/丙烯酸酯聚合物包括苯乙烯單體、丙烯酸酯單體、可選擇的鏈轉移劑及可選擇的分支劑。

【0071】 在若干實施例中，其提供用於製備包括複合奈米粒子的乳膠之方法。核芯苯乙烯/丙烯酸酯樹脂粒子係可在一乳化聚合反應中合成。在若干替代實施例中，係形成一外殼樹脂並接著添加至該核芯粒子乳狀液以形成一封裝該等核芯粒子的結構層。

【0072】 在若干實施例中，可利用（諸如）陰離子型界面活性劑及水來製備界面活性劑溶液，且使其加熱並以氮氣吹洗。一旦達到熱平衡，緩慢添加（諸如，逐滴添加）一包含苯乙烯/丙烯酸酯共聚單體（例如，苯乙烯及丙烯酸丁酯）、可選擇的鏈轉移單體及可選擇的分支劑單體之核芯單體乳狀液（可選擇地包含界面活性劑）至該經加熱的水性界面活性劑溶液。可緩慢添加起始劑水溶液（諸如，鉍或過硫酸鉀）至該反應器以形成該核芯樹脂聚合物。

【0073】 於形成核芯乳膠之後，可製備一外殼單體乳狀液並添加至該核芯粒子乳狀液之中，其中可形成一包括複合苯乙烯/丙烯酸酯-金屬離子聚合體樹脂之外殼來覆蓋一部份或封裝，即，覆蓋該等核芯粒子的全部或整個表面。於形成外殼乳狀液時，可添加外殼單體（例如（甲基）丙烯酸銀及甲基丙烯酸甲酯）可選擇的鏈轉移劑單體及可選擇的支鏈分支劑單體至一可選擇地包括界面活性劑的水溶液之中。可添加外殼乳狀液至該含有可選擇地經加熱核芯粒子乳膠的反應器

之中，且其在核芯樹脂粒子表面形成「表面種子」。為完成外殼樹脂的聚合，可緩慢添加起始劑水溶液（諸如鉍或過硫酸鉀）至反應器中。加入所有反應物之後，該乳狀液係經攪拌並維持加熱一段延長時間（諸如，約 6-24 小時）。於聚合反應完成後，冷卻該乳狀液並過濾或（例如）以 25 μm 的篩網過濾樹脂粒子。

【0074】 在若干實施例中，外殼單體包括至少一上述金屬丙烯酸酯單體及一如上述之苯乙烯/丙烯酸酯單體。在若干實施例中，外殼包括一包括有金屬丙烯酸甲酯及/或金屬丙烯酸酯（諸如，丙烯酸銀或甲基丙烯酸銀）之聚合物。

【0075】 複合奈米粒子的尺寸係可為自約 10 至約 200 nm、自約 25 至約 150 nm 或自約 50 至約 100 nm。於利用（例如）動態光散射儀測量時，複合奈米粒子的尺寸係可小於複合樹脂粒子。這可能是因為在外殼樹脂原位上聚合，而不是形成外殼數之後再接著添加至核芯粒子中。於由分子量測量時，複合離聚體樹脂的聚合可造成離子聚合物支鏈的纏結，其中該等粒子具有比該等複合奈米粒子的直徑較大之直徑，可參見（例如）表 1 的數據。再者，複合樹脂的離子態金屬與羧基之間的交互作用係做為離子交聯鍵結，其可對複合離聚體及包括該等複合離聚體之奈米粒子的特性產生影響，諸如在化學溶劑中的溶解度（ T_g ）、分子量及水敏感度。

【0076】 在若干實施例中，本發明之金屬奈米粒子的導電性係經分析，其中測量了 ζ 電位。如上所述 ζ 電位的幅度係表示奈米粒子在分散時的穩定度。如在表 1 的數據中可見，實

例 2 的銀複合奈米粒子係具有 -82.4 mV 的測量 ζ 電位，其表示該複合奈米分散液的穩定度。

D) 複合樹脂組合物

【0077】 在若干實施例中，其提供包括複合奈米粒子及/或複合苯乙烯/丙烯酸酯離聚體樹脂之製品。複合奈米粒子包括一包括至少一苯乙烯/丙烯酸酯聚合體樹脂且可選擇地包括金屬之核芯，以及一包括至少一複合苯乙烯/丙烯酸酯金屬離子聚合體樹脂之外殼。複合苯乙烯/丙烯酸酯金屬離聚體樹脂包括至少一金屬離子丙烯酸酯單體及一苯乙烯/丙烯酸酯共聚單體。在若干實施例中，製品係包含生化感測器、光學偵測器、抗微生物試劑、紡織品、燃料電池、功能性智慧塗料、太陽能電池、化妝品、電子元件、纖維或低溫超導材料。

【0078】 在若干實施例中，複合奈米粒子及/或複合苯乙烯/丙烯酸酯離聚體樹脂係做為（水性及乾性）油墨、調色劑粒子、抗微生物塗料、添加劑、油劑、顏料及三維列印用之複合物中的結合劑樹脂。

【0079】 在若干實施例中，其提供包括本發明之複合苯乙烯/丙烯酸酯離聚體樹脂的調色劑粒子。在核-殼型的調色劑粒子中，離聚體樹脂係可存在於核芯中、於外殼中或該二者之中。在若干實施例中，其提供包括本發明之複合奈米粒子的調色劑粒子。在核-殼型的調色劑粒子中，複合奈米粒子係可存在於核芯中、於外殼中或該二者之中。製備調色劑粒子方法係熟為人知的，包含可產生包括核芯及外殼的調色劑粒子之乳化聚集，包含美國專利第 5,302,486、6,294,306、7,985,526

及 8,383,310 號中所述之方法，其每一者之全文係以引用方式併入本文中。

【0080】 因此，所關注的離聚體或所關注的核-殼型粒子係可與一可選擇的其他樹脂結合，諸如一不同的或非含有金屬離子的苯乙烯/丙烯酸酯樹脂、聚酯樹脂等、可選擇的界面活性劑、可選擇的蠟、可選擇的著色劑及任何其他染色劑試劑，以藉由（例如）乳化聚集而形成新生調色劑粒子。於生長至適當的尺寸後（諸如自約 2 μm 至約 8 μm ），可修整調色劑粒子（例如，將調色劑粒子表面拋光以形成光滑圓形粒子，供做為任何已知的成像材料與方法中的調色劑），其中調色劑係在基板上顯示成圖像且該圖像可轉移至一第二基板，而圖像係固定或融合於意欲攜載該圖像的基板上，如本領域中所知。所關注的調色劑係可使用在一用於通過 3-D 方法或裝置而形成一結構或裝置的方法之中。

【0081】 熱塑及熱固苯乙烯及丙烯酸酯聚合物包括一可用於通過各種材料及方法（諸如，選擇性熱燒結、選擇性雷射燒結、熔融沉積成型、自動注漿成型等）中之任一者的 3-D 列印之銀離子。可將樹脂形成至片體內供使用在層疊物件的製造。在若干實施例中，樹脂係配置成纖維。可在選擇性雷射熔融方法中使用粒狀樹脂。噴墨裝置係可供給樹脂。

【0082】 聚合物的實粒包含丙烯腈、丁二烯、苯乙烯、聚乙烯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯等等。在若干實施例中，聚合物係可與黏著劑混合一起以增進黏合度。在若干實施例中，黏著劑係與一層經固化或硬化的聚合物交錯以黏合薄片

或結構層。

【0083】 聚合物可經配置以含有暴露於一刺激物下的化合物，該化合物係分解並形成一或多個自由基，以促進所關注聚合物的單體的聚合，諸如，形成分支、網狀結構及共價鍵。例如，聚合物可包括光起始劑以誘發暴露在白光、LED、UV 光等之下時的固化。此類材料可使用在立體微影樹、數位光處理、連續液體界面生成等之中。

【0084】 蠟及其他固化材料係可結合至 3-D 組成物內或可供做為一用以沉積在一層所關注樹脂上或若干所關注樹脂層之間的獨立組成物。

【0085】 例如，一選擇性雷射燒結粉末（諸如聚丙烯酸酯或聚苯乙烯）係設置在一輸送活塞頂上的儲器之中。粒狀樹脂係由該儲器傳送至一第二空隙，該第二空隙包括一製作活塞，供攜載被傳送的薄層形式樹脂。接著該薄層係暴露於一經調整的光線或雷射之下，以溶化及融合樹脂粒子的該層選定位置。樹脂顆粒的第二結構層係由該儲器添加至該製作空隙，且雷射再次溶化及融合顆粒結構層的選定部分。加熱及融合的強度及程度係致使加熱及融合的位置從第二結構層至第一結構層的位置，藉以在垂直方向上形成不斷增長的堅實結構。在若干實施例中，於施用該第二結構層用的未融合粒狀樹脂之前係施用黏著劑至經融合的第一結構層。於完成後，未融合的樹脂粉末係經移除而留下呈一設計結構形式的融合顆粒。這樣的製造方法為一相加過程，連續鋪設該結構的連續層。

【0086】 本文中的組成物係可用以製造製品，諸如感測器、具有可變化電子特性的溶劑之材料、光學限制器及過濾器、以及光學資料儲存器。與常見的螢光染料相反，金屬的電漿特性可允許生物顯像，因為奈米粒子金屬不會遭受光致褪色，且可以用以在一較長的時間期間監測動態事件。本文中所揭示的複合物亦可做為催化劑。

【0087】 以下實例係供以說明本發明之若干實施例。該等實例係意欲僅做為說明性的，而非意欲限制本發明之範疇。此外，除非另有所指，份數及百分比係均以重量計。如本文中所用，「室溫(RT)」係指自約 20°C 至約 30°C 的溫度。

實例

實例 1：具 1%甲基丙烯酸銀之乳化聚合乳膠

【0088】 由產生自苯乙烯、丙烯酸正丁酯及甲基丙烯酸銀之乳化聚合的聚合物粒子所組成的乳膠乳狀液係經製備如下。

【0089】 0.69 g 的 Dowfax 2A1 界面活性劑溶液（陰離子型界面活性劑，Dow 公司）及 83.4 g 的去離子水(DIW)係藉由在一放置在電加熱套上且以氮氣吹洗的 500 毫升圓底燒瓶之中混合 10 分鐘來製備。該燒瓶係持續以氮氣吹洗，同時以 195 rpm 攪拌。該反應器係在一受控速率下加熱至 70°C。

【0090】 1.52 g 的過硫酸銨(APS)起始劑係單獨溶解在 13.3 g 的去離子水中。

【0091】 73.54 g 的苯乙烯、27.58 g 的丙烯酸丁酯、1.02 g 的甲基丙烯酸銀、1.78 g 的正十二烷基硫醇(DDT)及 0.36 g 克

的 1,10-癸二醇二丙烯酸酯(ADOD)係分別添加至一含有 3.91 g 的 Dowfax 2A1 之 44.68 g 去離子水預混料內，並混合以形成一乳狀液。接著，該乳狀液的 7.44% (7.63 g)係在 70°C 下緩慢滴入該含有水性界面活性劑相之反應器中以形成「種子」，同時以氮氣吹洗。該起始劑溶液係被緩慢加進該反應器中。接著開始單體乳狀液的送料並添加超過 140 分鐘。一旦全部的單體乳狀液被加進該反應燒瓶中，增加攪拌速率至 210 rpm，並保持溫度在 70°C 下過夜（約 20 小時）以完成反應。之後關掉加熱器，留下膠乳冷卻並同時攪拌。其產物係接著利用一 25 μm 的篩網過篩。

【0092】 粒徑係藉由 NANOTRAC U2275E 粒徑分析器進行測量，並檢測到其 D_{50} 為 83.2 nm，且其 D_{95} 為 127.6 nm。固體含量為 35.15%。

實例 2：於核芯中具 1%甲基丙烯酸銀之核-殼型粒子

【0093】 由在核芯中之產生自苯乙烯及丙烯酸正丁酯之乳化聚合的聚合物粒子以及在外殼中之產生自甲基丙烯酸銀及甲基丙烯酸甲酯之乳化聚合的聚合物粒子所組成的乳膠乳狀液係經製備如下。

【0094】 2.52 g 的月桂硫酸鈉界面活性劑溶液（陰離子型界面活性劑(SLS)，Sigma Aldrich 公司）及 81.2 g 的去離子水係藉由在一放置在電加熱套上且以氮氣吹洗的 500 毫升圓底燒瓶之中混合 10 分鐘來製備。該燒瓶係持續以氮氣吹洗，同時以 195 rpm 攪拌。該反應器係在一受控速率下加熱至 70°C。

【0095】 1.38 g 的過硫酸鉀(KPS)起始劑係單獨溶解在 13

g 的去離子水中。

【0096】 在另一容器中，41 g 的苯乙烯、51.25 g 的丙烯酸丁酯及 2.38 g 的 DDT 係添加至一含有 5.87 g 的 SLS 之 43.53 g 去離子水預混料內，並混合以形成一乳狀液。接著，8.36% (7.71 g) 的上述乳狀液係在 70° 下緩慢滴入該含有水性界面活性劑相之反應器中以形成「種子」，同時以氮氣吹洗。該起始劑溶液係被緩慢加進該反應器中。接著開始單體乳狀液的送料並添加超過 140 分鐘。一旦全部的單體乳狀液被加進該反應器中。接著進行該單體乳狀液的送料並進行約 2 小時。

【0097】 同時，該外殼單體係藉由結合 1 g 的甲基丙烯酸銀、9.23 g 的甲基丙烯酸甲酯及 0.42 g 的 DDT 與一含有 1 g 的 SLS 之 10 g 去離子水預混料而製備，以形成一乳狀液。接著，21.21% (2.17 g) 的上述乳狀液係在 70° 下緩慢滴入該含有核芯乳膠之反應器中以在核芯微粒上形成「表面種子」，同時以氮氣吹洗。接著一在 3.25 g 的去離子水中含有 0.345 g 的過硫酸鉀及 0.184 g 碳酸氫鈉之起始劑/碳酸氫鈉溶液被緩慢加進該反應器內（以吸管逐滴添加）。餘留的外殼單體乳狀液的送料係逐滴添加超過 30 分鐘。

【0098】 一旦全部的外殼單體乳狀液被加進該反應燒瓶中，增加攪拌速率至 210 rpm，並保持溫度在 70°C 下過夜（約 20 小時）以完成反應。之後關掉加熱器，留下膠乳冷卻並同時攪拌。其產物係接著利用一 25 μm 的篩網過篩。

【0099】 粒徑係藉由 NANOTRAC U2275E 粒徑分析器進行測量，並檢測到其 D_{50} 為 42.1 nm，且其 D_{95} 為 68.4 nm。固

體含量為 29.49%。

實例 3：合成對照聚苯乙烯-共-丙烯酸正丁酯乳膠

【0100】 由產生自苯乙烯、丙烯酸正丁酯及 β -CEA 之聚合的聚合物粒子所組成的乳膠乳狀液係經製備如下。

【0101】 6.9 g 的 Dowfax 2A1 界面活性劑溶液及 306.7 g 的去離子水係藉由在一放置在不銹鋼容置槽內混合 10 分鐘來製備。該容置槽係接著在轉移至反應器之前以氮氣吹洗 5 分鐘。該反應器係連續以氮氣吹洗，同時以 450 rpm 攪拌。該反應器係加熱至 80°C。

【0102】 7.1 g 的過硫酸銨係單獨溶解在 48.9 g 的去離子水中。

【0103】 264.9 g 的苯乙烯、88.3 g 的丙烯酸丁酯、10.6 g 的 β -CEA 及 1.6 g 的 DDT 係分別添加至一含有 0.6 g 的 Dowfax 2A1 之 164.32 g 去離子水預混料內，並混合以形成一乳狀液。接著，2% (10.6 g) 的上述乳狀液係在 80°C 下緩慢滴入該含有水性界面活性劑相之反應器中以形成「種子」，同時以氮氣吹洗。該起始劑溶液係被緩慢加進該反應器中。該單體乳狀液係以 2 g/min 的速率送料至該反應器內。一旦全部的單體乳狀液被加進該主反應器中，將溫度保持在 80°C 下再 3 小時以完成反應。接著施行完全冷卻且讓反應器溫度降至 25°C。其產物係被收集至一容置槽內並利用一 25 μ m 的篩網過篩。

【0104】 粒徑係藉由 NANOTRAC U2275E 粒徑分析器進行測量，並檢測到其 D_{50} 為 220 nm。

實例 4 數據

【0105】 下表提供了以甲基丙烯酸銀合成的兩種乳膠(實例 1 及 2)與實例 3 的對照乳膠進行比較時的分析數據。其中，GPC 為本領域中已知使用（例如）洋菜膠做為媒介而實施之凝膠滲透層析儀。TGA 為熱重量分析。

【0106】 可看到實例 1 的乳膠與對照乳膠相比時係具有較大的分子量。實例 1 的樹脂亦具有較小的粒徑。這可歸因分支劑的結合致使離子的相互作用可促進聚合物分子鏈中的物理交聯而產生分子鏈纏結。此外，結合劑樹脂中的銀對於樹脂特性並沒有任何不利影響。基於 ζ 電位分析，實例 1 及 2 的乳膠顯示出具高穩定性的奈米粒子，這可歸因於該結合劑樹脂與外殼複合物中的甲基丙烯酸銀的策略性設置。

表 1

結果	實例 1 乳膠	實例 2 乳膠	對照乳膠
DSC - 2nd 起始 T_g	51.84 °C	93.47 °C	56.57 °C
DSC - 2nd 中點 T_g	55.72 °C	96.80 °C	60.03 °C
DSC - 2nd 偏移	59.60 °C	100.14 °C	63.49 °C
GPC - M_w	189,304	20,378	54,608
GPC - M_n	22,571	6,817	23,230
聚合度分佈性	8.387	2.990	2.351
ICP-MS – Ag	33.8 ppm	204.2 ppm	0 ppm
TGA – 殘留	0.2146% wt. loss	3.645% wt. loss	n/a
粒徑 - D_{50}	83.2 nm	42.1 nm	220 nm
粒徑 - D_{95}	127.6 nm	68.4 nm	n/a
ζ 電位 (mV)	-64.5 mV	-82.4 mV	n/a
ζ 標準差(GSD)	12.5 mV	10.5 mV	n/a
導電率	0.115 mS/cm	0.0780 mS/cm	n/a

【0107】 與對照乳膠相比時，實例 1 的乳膠的掃描式電子顯微鏡圖確認了於甲基丙烯酸酯樹脂粒子的表面係有銀的存在，而銀係。顯露為亮點。如同在能量分散型 X 射線分析儀(EDS)上所觀察到的結果，實例 2 的乳膠的銀奈米晶體在 3 keV 處顯示出一吸光帶波峰，而此為金屬銀奈米晶體一般的吸收範圍 (Kohler 等人，Sens Actuators B Chem. 2001; 76(1-3):166-172)。

實例 5: 在結合劑樹脂或外殼具有銀的調色劑之製備

【0108】 於一 500 公升的玻璃反應器中添加相當於 15% 總固體量之實例 1 或 3 的樹脂。該反應器係安裝有一機械攪拌器，且裝備有一單斜葉葉輪。混合物係以 250 rpm 攪動，並經由一電加熱套加熱至 55°C。於 20 分鐘後，一旦溶液溫度達到 55°C，增加轉速至約 400 rpm，並以遞增方式添加一醋酸鋅溶液（含有 3 g 的二水合醋酸鋅之 60 g 去離子水）。於添加全部的醋酸鋅溶液之後，增加溫度 1 度至 56°C。以 COULTER COUNTER 所量測到的調色劑粒徑為 3 μm。再增加溫度 1 度至 57°C，並以 COULTER COUNTER 監測粒子的成長。於 45 分鐘之後，關閉加熱器，讓反應器內含物冷卻至室溫。最終的調色劑粒徑為 4 μm。調色劑係自該反應器排放，從母液中過濾出粒子，並以去離子水清洗 2 次。調色劑係分散在去離子水中並儲存。

實例 6: 在調色劑表面具有銀之調色劑的製備

【0109】 此反應係在一具三個瓶頸的 500 毫升圓底燒瓶中實施，如實例 5 中所述。一旦調色劑粒子的粒徑達到 4 μm，

將溫度降至 48°C，並以約 0.5 mL/min (RPM=300)的速率添加一溶有 0.5 g 的硝酸銀（樹脂重量的 4%）之 50 mL 去離子水至該反應器中。此溶液會變得有些粉紅色。在 2 小時之後，以約 0.4 mL/min (RPM = 300)的速率添加 30 mL 的 1%檸檬酸三鈉溶液（還原劑）至反應器內。接著，隔夜冷卻該溶液至室溫(RPM=180)，再接著通過 25 μ m 的篩網。該乳狀液的最終外觀為淡粉色的不透明溶液。當與取自於同一反應在添加銀之前的對照樣本相比時，能量分散型分析儀及掃描式電子顯微鏡(EDS-SEM)確認了該調色劑粒子的表面上係有銀的存在。

實例 7：濕沉降抗微生物調色劑以模擬調色劑的轉移與融合

【0110】 取自實例 5 或 6 的調色劑懸浮液係經製備在含有少量 Triton X-100 界面活性劑的水中。一相當於 9.62 mg 調色劑粒子的懸浮液數量係通過一具有 9.62 cm² 的外露表面積之玻璃微纖維膜。留存的粒子與該微纖維膜係於室溫下乾燥，接著以 MYLAR 薄膜包封並穿過一設定在 120°C 的層合物。

【0111】 將微纖維樣本放置在菌苔上。在 37°C 下培養三天的結果確認了含銀調色劑在融合的調色劑樣本周圍或該樣本上並未有細菌生長情形。大區域的抑制或暈圈即表示銀離子從調色劑被釋出，並在 3 天時間後擴散至洋菜膠之中。

【0112】 應瞭解，多種上述技術及其它的特徵與功能，或其替代方案，係可按需要而結合到許多其它不同的系統或應用中。此外，本領域技術人員隨後可能做出的多種目前無法預見或無法預期的替代方案、修飾、改變或改良，也同樣

意欲包含在下面的申請專利範圍之中。除非在一請求項中有具體說明，否則申請專利範圍的步驟或組分不應從說明書或任何其它請求項暗示或引入任何特定的順序、數量、位置、尺寸、形狀、角度、顏色或材料。

【0113】 所有引用文獻的全文係以引用的方式併入本文中。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種複合奈米粒子，包括：

一核芯，其包括一苯乙烯/丙烯酸酯聚合物核芯樹脂，
且可選擇地包括一金屬；以及
一外殼，其包括一金屬。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之複合奈米粒子，其中該苯乙烯/丙烯酸酯聚合物核芯樹脂係選自苯乙烯丙烯酸酯、苯乙烯丁二烯、苯乙烯丙烯酸甲酯及其組合。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之複合奈米粒子，其中該苯乙烯/丙烯酸酯聚合物核芯樹脂係選自聚（苯乙烯-丙烯酸烷酯）、聚（苯乙烯-1,3-二烯）、聚（苯乙烯 - 甲基丙烯酸烷酯）、聚（苯乙烯-丙烯酸烷酯-丙烯酸）、聚（苯乙烯-1,3-二烯-丙烯酸）、聚（苯乙烯 - 甲基丙烯酸烷酯-丙烯酸）、聚（甲基丙烯酸烷酯-丙烯酸烷酯）、聚（甲基丙烯酸烷酯-芳基丙烯酸酯）、聚（甲基丙烯酸芳基酯 - 丙烯酸烷酯）、聚（甲基丙烯酸烷酯-丙烯酸）、聚（苯乙烯-丙烯酸烷酯-丙烯腈-丙烯酸）、聚（苯乙烯-1,3-二烯-丙烯腈-丙烯酸）、聚（丙烯酸烷酯-丙烯腈-丙烯酸）、聚（苯乙烯-丁二烯）、聚（甲基苯乙烯-丁二烯）、聚（甲基丙烯酸甲酯-丁二烯）、聚（甲基丙烯酸乙酯-丁二烯）、聚（甲基丙烯酸丙酯-丁二烯）、聚（甲基丙烯酸丁酯-丁二

烯)、聚(丙烯酸甲酯-丁二烯)、聚(丙烯酸乙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丁酯-丁二烯)、聚(苯乙烯-異戊二烯)、聚(甲基苯乙烯-異戊二烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-異戊二烯)、聚(甲基丙烯酸乙酯-異戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丙酯-異戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-異戊二烯)、聚(丙烯酸甲酯-異戊二烯)、聚(丙烯酸乙酯-異戊二烯)、聚(丙烯酸丙酯-異戊二烯)、聚(丙烯酸丁酯-異戊二烯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丙酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(苯乙烯-異戊二烯)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸丁酯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(丙烯腈-丙烯酸丁酯-丙烯酸)及其組合。

- 4. 如申請專利範圍第 1 項所述之複合奈米粒子，其中該外殼係包括一樹脂。
- 5. 一種包括如申請專利範圍第 1 項所述之複合奈米粒子之乳膠。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之乳膠，其中該核芯樹脂係包括一金屬。
7. 如申請專利範圍第 5 項所述之乳膠，其中該苯乙烯/丙烯酸酯聚合物核芯樹脂係選自苯乙烯丙烯酸酯、苯乙烯丁二烯、苯乙烯丙烯酸甲酯及其組合。
8. 如申請專利範圍第 5 項所述之乳膠，其中該外殼係包括一苯乙烯/丙烯酸酯樹脂。
9. 一種包括如申請專利範圍第 5 項所述之乳膠之製品。
10. 如申請專利範圍第 9 項所述之製品，其包括一油墨或一調色劑。