

9915111

申請日期	January 25, 1999
案 號	88101074
類 別	CORT 95, B-1T 1/2

A4
C4

418227

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	發泡性微球及其製法
	英 文	BLOWING MICROSPHERE AND METHOD OF ITS MANUFACTURE
二、發明 創作人	姓 名	1. 江 尻 哲 男 2. 淺 井 源 三 3. 佐 竹 義 克
	國 籍	1-3 皆屬日本
	住、居所	1. 福島縣いわき市錦町前原16-1 2. 福島縣いわき市山田町西山59-4 3. 福島縣いわき市中岡町1丁目1-15
三、申請人	姓 名 (名稱)	吳羽化學工業股份有限公司 (吳羽化學工業株式會社)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都中央區日本橋堀留町壹丁目九番拾壹號
	代 表 人 姓 名	天 野 宏

裝

訂

線

418227

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

日 本 國 (地 區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☒有 ☐無主張優先權
① 1998年1月26日特願平10-27801號
② 1998年12月28日特願平10-373407號

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

技術領域

本發明係有關一種在聚合物之外殼內封入有發泡劑之發泡性微球，更詳之，係有關粒徑分佈極狹窄的發泡性微球。而且，本發明另有關藉由懸濁聚合法來製告粒徑分佈極為狹窄的發泡性微球之方法。另外，本發明係有關防止聚合時生成聚合物粒子聚或罐垢附著於聚合罐壁，粒子形狀為圓球狀、發泡激烈、均勻發泡物之發泡性微球的製法。本發明之發泡性微球可利用於以塗料或油墨範圍為首的廣泛範圍之技術分群。

背景技術

近年來，發泡性微球企圖以發泡油墨用途為首，以輕量化為目的之塗料或塑膠之填充劑等各領域之用途予以展開。發泡性微球通常藉由熱塑性樹脂使揮發性液體發泡劑（物理性發泡劑或揮發性膨脹劑）予以微膠化者。自古以來，該發泡性微球係在水系分散介質中使至少含有發泡劑與聚合性單體之聚合性混合物予以懸濁聚合的方法製得。進行聚合反應時，藉由生成的聚合物形成外殼，在其外殼內包入發泡劑，製得含該物之發泡性微球。

懸濁聚合法係一般在含有分散安定劑之水系分散介質中添加聚合性混合物，並予以攪拌混合，使聚合性混合物之微細液滴造粒，再升溫而進行懸濁聚合。聚合性混合物因在水系分散介質中形成油相，藉由攪拌混合可造粒成微小的液滴。藉由懸濁聚合形成與該微細液滴大約相同粒徑的發泡性微球。以往，在聚合性混合物之造粒

五、發明說明(2)

工程中使用一般的攪拌翼或分批式高速回轉高切變型分散機，以進行攪拌混合。在懸濁聚合法中適當地選擇分散安定劑或聚合助劑等時，可製得粒子形狀為圓球狀之發泡性微球。然而，即使採用如上述之攪拌混合方法，藉由挑選懸濁聚合條件可製得具有可滿足某種程度之特性的發泡性微球。

然而，為擴大發泡性微球之用途範圍且要求在各用途範圍之高性能化時，對發泡性微球而言之要求水準亦提高。發泡性微球之性能係使發泡強烈，且可形成均勻形狀之大的發泡物係為重要。此處，發泡激烈係指大約與發泡性微球之各粒子的發泡開始溫度相同，在發泡溫度條件下一起開始發泡之意。發泡性微球係要求粒子形狀為圓球狀，且粒徑分佈極為狹窄。藉由習法所得的發泡性微球，其粒徑分佈不是很明顯，且以平均粒徑為基準含多量的微小粒子與粗大粒子。如此的發泡性微球之粒徑分佈廣時，各粒子之發泡條件稍微不同，即不會導致發泡激烈。而且，粒徑分佈廣時，無法製得均勻大的發泡物。該傾向尤為發泡性微球之平均粒徑大時特別顯著。另外，為使發泡性微球之粒徑分佈狹窄而進行分級時，其操作煩雜且降低其處理性。

有關上述之問題點以具體例說明。例如，使用粒徑分佈廣的發泡性微球做為高性能塗料之輕量化劑與機能性賦予劑時，且粒大粒子之存在而產生經加工的表面粗糙問題。粗大粒子易使發泡劑去除，故無法使發泡倍率變

五、發明說明(3)

大。微小粒子因發泡劑含量少，致使發泡倍率無法提高。該問題尤其是在以產生發泡性微球為特徵之極薄的塗膜用途時，為致命的缺點。

發泡性微球在未發泡狀態下，不僅可配合油墨與塗料、塑膠等使用，且視其用途而定可在發泡狀態下予以使用。換言之，發泡性微球之發泡物（中空塑球）因非常輕量（如為使汽車等被塗覆物予以輕量化），故可做為塗料之填充劑使用。該發泡物通常為其體積密度為 $0.02 \sim 0.03 \text{ g/cm}^3$ ，平均粒徑為 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 之極輕的微粉末，故自容器取出該物，配合於塗料等之基材時，容易飛散於空氣中。而且，該發泡物與基材攪拌混合時，會集中於基材之上部而無法均勻地混合。

此處，於日本特開平7-196813號公報中提案，使未發泡之發泡性微球與可塑劑在該發泡性微球之發泡開始溫度以下混合，且在所得的混合物中與在該發泡性微球之發泡開始溫度以上加熱的其他可塑劑接觸，使發泡性微球發泡後，予以冷卻防止過份發泡以製造非飛散性發泡微球（非飛散性中空塑球）的方法。該方法有下述之優點①使未發泡之發泡性微球分散於可塑劑中，可以泵定量供應之流動性狀態，②使發泡性微球發泡，且同時可得均勻的非飛散性發泡微球，③與單純藉由可塑劑予以濕潤化的方法相比，可使可塑劑之使用量極少。採用該方法時，發泡性微球要求如下述之特性：

(1) 由於使用可塑劑做為濕潤劑、耐溶劑性良好，

五、發明說明(4)

(2) 可以少量的可塑劑量以泵定量供應，僅可能使發泡性微球分散於可塑劑中時之黏度降低，

(3) 在程序上及製品之品質上，引起發泡激烈，

(4) 於發泡程序時無法得到凝聚物。

因此，企求兼具此等(1)~(4)之特性的發泡性微球。而且，由於習知的發泡性微球之粒徑分佈廣，無法充份滿足此等要求特性。

另外，藉由懸濁聚合法來製造發泡性微球的方法，容易於聚合時引起生成聚合物粒子凝聚與對聚合罐壁之罐垢附著等問題。因此，自古以來藉由添加聚合助劑與分散安定劑，來製造發泡性微球之各種方法。然而，習知的製法有各種的問題，無法充份予以滿足。

例如，於日本特公昭42-26524號公報中記載在聚合物之軟化點以下之溫度具有於其中包有氣體狀揮發性液體發泡劑之單細胞狀熱塑性樹脂狀聚合物粒子（即發泡性微球）。該公報中揭示在單體中添加低沸點脂肪族碳氫化合物等之發泡劑，且在該單體混合物中混合油溶性觸媒，然後再在含有分散劑之水系分散介質中攪拌，添加單體混合物進行懸濁聚合，製得在由熱塑性樹脂所成的外殼中包入發泡劑之球狀粒子的方法。而且，於日本特開昭62-286534號公報中使用由80重量%以上鎳系單聚物、20重量%非鎳系單聚物，及交聯劑之成份所得的聚合物，使揮發性膨脹劑微膠化來製造熱膨脹性微膠（即發泡性微球）的方法。於此等之習知製法中，在含有做

五、發明說明(5)

為分散安定劑(懸濁劑)之膠質二氧化矽、補助安定劑之二乙醇胺一己二酸縮合生成物、聚合助劑之重酪酸鉀的水系分散介質中，使含有發泡劑、聚合性單體及聚合起始劑之聚合性混合物懸濁聚合，來製造發泡性微球。

於此等之習法中，做為聚合助劑所使用的重酪酸鉀有毒性的問題。然而，使用重酪酸時，由於殘留的鉻離子會使發泡性微球變黃，且使該發泡性微球在未發泡或發泡狀態所含有的各種製品之色調受到損害。尤其是著色製品中含有該黃色的發泡性微球時，容易使色調改變。

於懸濁聚合時沒有使用重酪酸鉀，易有生成的聚合物粒子凝聚的傾向，或生成聚合物附著於聚合罐壁成罐垢的問題。聚合物粒子凝聚時，懸濁聚合反應系之黏度增大，且對聚合反應之進行或發泡性微球之粒子形狀有不良的影響。聚合物罐垢覆蓋於聚合罐壁時，會降低聚合罐之除熱能力，且會降低發泡性微球之收率。聚合物粒子之凝聚物或附著於聚合物罐垢之剝離物混在發泡性微球中時，例如使用該發泡性微球做為高性能塗料等之輕量化劑或機能性賦予劑，因此等之凝聚物或罐垢之剝離物為粗大粒子，會產生經加工的表面粗糙的問題。此等之粗大粒子或不是圓球狀之粒子，與圓球狀之粒子相比，在低溫下易發泡，且易除去發泡劑而致使發泡倍率無法變大的問題。該問題尤其是在以發泡性微球之特徵為極薄的塗膜用途上係為致命的缺點。而且，於氣體噴霧用途時，容易產生癌症或塗覆不均勻。

五、發明說明(6)

於日本特開平4-292643號公報(特許2584376號公報)中揭示,在聚合時具有水性介質之pH值中不溶於該水性介質之氫氧化鎂等粉末安定劑為沈澱防止劑(分散安定劑),製造發泡性熱塑性微球的方法。於該公報中藉由該方法降低聚合後水性介質之pH值,可溶解除去粉末安定劑,故可得具清淨的聚合物表面之發泡性微球。然而,即使藉由該方法仍無法解決聚合物粒子凝聚的問題。發明之揭示

本發明之目的係提供一種粒子形狀為圓球狀且粒徑分佈極狹窄、發泡激烈、可得均勻之發泡物之發泡性微球。

另外,本發明之目的係提供製造該粒徑分佈狹窄的發泡性微球之方法。

本發明之另一目的係提供製造防止於聚合時生成聚合物粒子凝聚或附著於聚合罐之罐垢,粒子形狀為圓球狀、可得發泡激烈、均勻的發泡物之發泡性微球的方法。

本發明人等為克服上述習知技術之問題點,進而再三深入研究的結果,發現在水性分散介質中懸濁聚合至少含有發泡劑及聚合性單體之聚合性混合物,製造生成聚合物之外殼內封入有發泡劑之發泡性微球的方法中,使水系分散介質及聚合性混合物供應給連續式高速回轉高切變型攪拌分散機,在該攪拌分散機中使兩者連續攪拌、分散後,使所得的分散液注入聚合槽內,並在該聚合槽內進行懸濁聚合,可製得平均粒徑 $3\sim 100\mu\text{m}$,且粒徑分佈之變動係數為1.50%以下,粒徑分佈極窄之發泡

五、發明說明(7)

性微球。該發泡性微球為新穎物，由於粗大粒子與微小粒子之含量少，故發泡激烈，為均勻的發泡物。

而且，本發明人等再三研究的結果，發現在水系分散介質中懸濁聚合至少含有發泡劑及聚合性單體之聚合性混合物，製造在生成聚合物之外殼中封入有發泡劑之發泡性微球的方法中，在至少一種選自亞硝酸鹼金屬鹽、氯化錫、氯化亞錫、水溶性抗壞血酸類，及硼酸所成羣之化合物存在下，進行聚合性混合物之懸濁聚合，於聚合時不會引起聚合粒子凝聚，聚合物不會附著於聚合罐壁，藉由聚合可有效地除去發熱，且安定的製造發泡性微球。藉由該製法所得的發泡性微球因非球狀粒子與凝聚粒子很少，故為發泡激烈，均勻的發泡物。

本發明基於此等之見解，遽而完成。

本發明係提供一種發泡性微球，其特徵為在聚合物之外殼內有發泡劑之發泡性微球，平均粒徑為 $3\sim 100\mu m$ 且粒徑分佈之變動係數為1.50%以下。

另外，本發明係提供一種發泡性微球之製法，其係在水系分散介質中懸濁聚合至少含有發泡劑及聚合性單體之聚合性混合物，製造在生成聚合物之外殼內封入有發泡劑之發泡性微球的方法中，其特徵為使水系分散介質及聚合性混合物供應給連續式高速回轉高切變型攪拌分散機，在該攪拌分散機中使兩者連續攪拌、分散後，將所得的分散液注入聚合槽內，且在該聚合槽中進行懸濁聚合。

五、發明說明(8)

在將水系分散介質及聚合性混合物供應給連續式高速回轉高切變型攪拌分散機之工程中，使水系分散介質及聚合性混合物個別流動，以一定的比率連續地供應給連續式高速回轉高切變型攪拌分散機較佳。另一方法係將水系分散介質及聚合性混合物注入分散槽內，且在該分散槽內使兩者攪拌，一次分散後，將所得的一次分散液供應給連續式高速回轉高切變型攪拌分散機的方法。

另外，本發明係提供一種發泡性微球之製法，其係在水系分散介質中使至少含有發泡劑及聚合性單體之聚合性混合物懸濁聚合，製造在生成聚合物之外殼中封入有發泡劑之發泡性微球的方法中，其特徵為在至少一種選自亞硝酸鹼金屬鹽、氯化錫、氯化亞錫、水溶性抗壞血酸類，及硼酸所成群之化合物存在下，進行聚合性混合物之懸濁聚合。

圖式簡單說明

第1圖係為使用連續式高速回轉高切變型攪拌分散機之本發明製法例的說明圖。

第2圖係為使用連續式高速回轉高切變型攪拌分散機之本發明製法之另一例的說明圖。

第3圖係為使用分批式高速回轉高切變型分散機之習法例的說明圖。

為實施發明之最佳形態發泡性微球

本發明之發泡性微球，其平均粒徑為 $3\sim 100\mu m$ ，且

五、發明說明(9)

粒徑分佈之變動係數為1.50%以下。本發明之發泡性微球的平均粒徑及其發泡物之平均粒徑皆可在廣泛範圍內變動，且視其用途而定可適當地設計。本發明發泡性微球之平均粒徑，在未發泡狀態下以5~50 μm 較佳。本發明發泡性微球之粒徑分佈的變動係數尤其在要求高度斗峭窄之發泡舉動與塗膜表面之平滑性時，以1.30%以下較佳，更佳者為1.10%以下。粒徑分佈之變動係數的下限值為0.01%，大部份為0.03%。

本發明所指的變動係數係以下述式(1)及式(2)為基準所算出之值。

$$C_v = \left[\sqrt{\frac{1}{100} \sum_{j=1}^n q_j \left(\frac{\log x_j + \log x_{j+1}}{2} \right)^2} - \mu \right] / \mu \times 100 \quad (1)$$

$$\mu = \frac{1}{100} \sum_{j=1}^n q_j \left(\frac{\log x_j + \log x_{j+1}}{2} \right) \quad (2)$$

(其中， μ = 平均值、 X = 粒子直徑、 q_j = 頻率分佈)

本發明發泡性微球之發泡劑含量通常為5~30重量%、較佳者為10~25重量%。發泡劑為低沸點有機溶劑，因加熱分解，產生氣體之化合物等，於此等之中以低沸點有機溶劑較佳。本發明構成發泡性微球之聚合物外殼可使用丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈、氯化次乙基、氯化乙烯、苯乙烯等各種的聚合性單體而形成。於此等之中，以惟就使阻氣性、耐溶劑性、耐熱性、發泡性等高度平衡而言，藉由氯化次乙基共聚物、及(甲基)丙烯腈共聚物

五、發明說明 (10)

形成外殼較佳。控制本發明所使用的聚合性單體之組合或組成比時，藉由選擇發泡劑之種類可得呈現各種發泡舉動之發泡性微球。

本發明之粒徑分佈狹窄的發泡性微球可均勻地發泡。例如，以附有熱台的顯微鏡來觀察升溫下發泡性微球之發泡狀態時，以本發明之製法所得的發泡性微球係在狹窄的發泡溫度範圍內為如玉米花之一氣發泡且均勻的發泡物。對此而言，藉由習法，在水系分散介質中使聚合性混合物以一般的攪拌翼或分批式高速回轉高切變型分散機予以攪拌、分散後，懸濁聚合所得的發泡性微球，與本發明之發泡性微球相比，粒徑分佈較廣，部份的粒子在較所定的發泡開始溫度高 10°C 以上，視情形所需低 30°C 以上即開始發泡。

另外，懸濁聚合所得的習知發泡性微球，在以熱天秤 (TGA) 測定升溫時減少的重量時，即使在發泡開始溫度以下時即可觀察到因發泡劑揮發而重量大幅地減少的情形。該重量減少係因引起發泡劑，發泡劑自發泡性微球散逸之故。藉此無法得到所定的發泡倍率，且嚴重時全部不發泡。該粒徑分佈廣，發泡不均勻的發泡性微球使用上述特開平 7-196813 號公報中記載的方法時，在該發泡性微球與可塑劑之混合物混合時，漿料黏度上升且於預熱時會產生部份氣泡。發泡性微球發泡時，體積倍率膨脹約 60~100 倍，故即使部份發泡，與可塑劑之混合物仍失去流動性而無法輸送至泵。

五、發明說明 (11)

發泡性微球之製法 (I)

本發明之第一製法係在水系分散介質中使至少含有發泡劑及聚合性單體之聚合性混合物懸濁聚合，製造在生成聚合物之外殼內封入有發泡劑之發泡性微球的方法中，將水系分散介質及聚合性混合物供應給連續式高速回轉高切變型攪拌分散機，且在該攪拌分散機中使兩者連續攪拌、分散後，將所得的分散液注入聚合槽內，且在該聚合槽內進行懸濁聚合，以製造發泡性微球。

以往，例如第3圖所示將水系分散介質1及聚合性混合物2投入分批式高速回轉高切變型分散機16中，藉由攪拌分散以使聚合性混合物之微小液滴造粒，再使分散液使用泵17經由管18，注入聚合槽11且在該聚合槽中進行懸濁聚合。藉由該習法，其粒徑分佈之變動係數超過1.50%，且大多數製得2.00%以上之發泡性微球。

對此而此，本發明之製法例如第1圖所示，在將水系分散介質及聚合性混合物供應給連續式高速回轉高切變型攪拌分散機之工程中，使水系分散介質1及聚合性混合物2個別流入，以一定的比率連續地供應給連續式高速回轉高切變型攪拌分散機。更具體而言，使水系分散介質1保持於貯槽3中，聚合性混合物2保持於貯槽4中。使水系分散介質1使用泵5經由管6，使聚合性混合物2使用泵7經由管8個別流入，供應給連續式高速回轉高切變型攪拌分散機9。水系分散介質1與聚合性混合物2之供應比率通常為1:1~6:1，較佳者為2:1~

五、發明說明(12)

4:1。在該攪拌分散機9中使兩者連續攪拌、分散後，將所得的分散液經由管10，注入聚合槽11中，且在該聚合槽11中進行懸濁聚合。

本發明製法之另一形態如第2圖所示，係在將水系分散介質及聚合性混合物供應給連續式高速回轉高切變型攪拌分散機之工程中，將水系分散介質1及聚合性混合物2注入分散槽12中，且在該分散槽12中使兩者攪拌，一次分散。該分散槽12內通常具備有一般的攪拌翼。水系分散介質1與聚合性混合物2之比率通常為1:1~6:1，較佳者為2:1~4:1。藉由分散槽內攪拌所得的一次分散液係使用泵13經由管14，供應給連續式高速回轉高切變型攪拌分散機9。在攪拌分散機9中另使一次分散液攪拌、分散後，使所得的分散液經由管15，注入聚合槽11，且在該聚合槽11內進行懸濁聚合。

於本發明之製法中，視發泡性微球所企求的粒徑而定，來設定連續式高速回轉高切變型攪拌分散機之回轉數，水系分散介質與聚合性混合物之混合比率等條件。連續式高速回轉高切變型攪拌分散機之回轉數，通常為1,400~14,000rpm，較佳者為2,000~5,000rpm。使水系分散介質及聚合性混合物藉由連續式高速回轉高切變型攪拌分散機予以連續地施予高切變力、高速攪拌，可推定為聚合性混合物之液滴大小均勻，其粒徑分佈狹窄。結果，可得粒徑分佈之變動係數為1.50%以下，較佳者為1.30%以下，更佳者為1.10%以下，粒徑分佈極為

五、發明說明 (13)

狹窄的發泡性微球。本發明之發泡性微球可解決如上述之缺點，發揮優異特性。

於本發明之製法中，對發泡劑、聚合性單體、其他的助劑等沒有特別的限制，可使用習知者。換言之，本發明之製法可適用於製造所有型發泡性微球。

(1) 發泡劑

本發明所使用的發泡劑通常為在形成外殼的聚合物的軟化點以下之溫度下為氣體狀物質。該發泡劑以低沸點有機溶劑為宜，例如有乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、正丁烷、異丁烷、戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、新戊烷、正己烷、庚烷、石油醚等之低分子量碳氫化合物；

CCl_3F 、 CCl_2F 、 CClF_3 、 $\text{CClF}_2-\text{CCl}_2\text{F}$ 等之氯化氟碳；四甲基矽氧烷、三甲基矽氧烷、三甲基丙基矽氧烷、三甲基-正-丙氧矽氧烷等之四甲基矽氧烷；等。此等可各單獨使用，亦可以2種以上組合使用。於此等之中以異丁烷、正丁烷、正己烷、異己烷、正己烯、石油醚，及此等之2種以上混合物較佳。另外可視其所需藉亦可使用因加熱分解成氣體狀化合物。

(2) 聚合性單體

聚合性單體例如有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、二環戊基丙烯酸酯等之丙烯酸酯；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、異冰片基甲基丙烯酸酯等之甲基丙烯酸酯；丙烯腈、甲基丙烯腈、氯化次乙基、氯化乙烯、苯乙烯、醋酸乙烯、 α -甲基苯

五、發明說明 (14)

乙烯、氯化丁烯、新丁烯、丁二烯等。此等之聚合性單體各可單獨使用，或2種以上組合使用。

發泡性微球係以形成外殼之聚合物為具熱塑性且具阻氣性者較佳。就此等之觀點而言，以氯化次乙基基共聚物及(甲基)丙烯腈共聚物做為形成外殼之聚合物較佳。

氯化次乙基共聚物例如有使用30~95重量%氯化次乙基做為聚合性單體，以及5~70重量%可與該物共聚合的單體，所得的共聚物。可與氯化次乙基共聚合的單體例如有丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、苯乙烯、醋酸乙烯等。換言之，聚合性單體以使用含有30~95重量%(a)氯化次乙基及5~70重量%(b)至少一種選自丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯及醋酸乙烯所成群的單體之單體混合物製成的發泡性微球較佳。若氯化次乙基之共聚合比例小於30重量%時，阻氣性會降低；而若大於95重量%時，發泡溫度範圍過低係不為企求。

氯化次乙基共聚物係為使用含有40~80重量%(a)氯化次乙基、19~50重量%(b1)至少一種選自丙烯腈及甲基丙烯腈所成群的單體，以及1~20重量%(b2)至少一種選自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯所成群的單體之單體混合物所製得的共聚物，容易設計其實用的發泡溫度，且易達成高發泡倍率係為所企求。

若企求耐溶劑性與高溫下之發泡性時，以藉由以(甲基)丙烯腈為主成份之共聚物形成外殼較佳。具體而言

五、發明說明(15)

，聚合性單體以使用含有51~95重量%(c)至少一種選自丙烯腈及甲基丙烯腈所成群的單體，以及5~49重量%(d)至少一種選自氯化次乙基、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、及醋酸乙烯所成群的單體之單體混合物所製得的發泡性微球較佳。更佳者係上述單體混合物為含有51~95重量%(c)至少一種選自丙烯腈及甲基丙烯腈所成群的單體，1~40重量%(d1)氯化次乙基，以及1~48重量%(d2)至少一種選自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯所成群的單體。若(甲基)丙烯腈之共聚合比例小於51重量%時，會降低耐溶劑性與耐熱性，而若大於95重量%時，會降低熱膨脹性係不為企求。

不含氯化次乙基之共聚物係以使用70~95重量%(e)至少一種選自丙烯腈及甲基丙烯腈所成群的單體，以及5~30重量%(f)至少一種選自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯所成群的單體之單體混合物所得的(甲基)丙烯腈共聚物較佳。更佳者係上述之單體混合物為含有55~75重量%(e1)丙烯腈、20~40重量%(e2)甲基丙烯腈，以及1~10重量%(f)至少一種選自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯所成群的單體者。藉由該(甲基)丙烯腈共聚物，亦可得具優異的阻氣性、耐溶劑性、耐熱性、發泡性等之發泡性微球。

(3) 交聯性單體

如上述之聚合性單體，為改良發泡特性及耐熱性時可併用交聯性單體。交聯性單體通常使用具有2以上之碳

五、發明說明 (16)

-碳雙鍵的化合物。更具體而言，交聯性單體例如有二
 乙烯苯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三
 乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、甲基丙烯酸烯
 丙酯、異氰酸三烯丙酯、三丙烯甲縮醛、三(甲基)丙烯
 酸三羥甲基丙烷、二甲基丙烯酸1,3-丁醇、季戊四醇三
 (甲基)丙烯酸酯等。交聯性單體之使用比例通常為聚合
 性單體之0.1~1重量%、較佳者為0.2~0.8重量%。

(4) 聚合起始劑

對於聚合起始劑沒有特別的制限，可使用在該領域中
 一般所使用者，惟以對聚合性單體具可溶性之油溶生聚
 合起始劑較佳。

聚合起始劑例如有過氧化二烷基、過氧化二醯基、過
 氧化酯、過氧化二羧酸酯、及偶氮化合物。更具體而言
 ，例如有甲基乙基過氧化物、二-第三-丁基過氧化物、
 二枯烯基過氧化物等之過氧化二烷基；異丁基過氧化物
 、苯醯基過氧化物、2,4-二氯苯醯基過氧化物、3,5,5-
 三甲基己醯基過氧化物等之過氧化二醯基；第3-丁基過
 氧化三甲基乙酸酯、第3-己基過氧化三甲基乙酸酯、第
 3-丁基過氧化新癸酸酯、第3-己基過氧化新癸酸酯、1-
 環己基-1-甲基乙基過氧化新癸酸酯、1,1,3,3-四甲基
 丁基過氧化新癸酸酯、枯烯基過氧化新癸酸酯、(α , α -
 雙-新癸醯過氧化)二異丙基苯等之過氧化酯；雙(4-第
 3-丁基環己基)過氧化二羧酸酯、二-正-丙基-過氧化二
 羧酸酯、二-異丙基過氧化二羧酸酯、二(2-乙基乙基過

五、發明說明(17)

氧化)二羧酸酯、二-甲氧基丁基過氧化二羧酸酯、二(3-甲基-3-甲氧基丁基過氧化)二羧酸酯等之過氧化二羧酸酯；2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、1,1'-偶氮雙(1-環己烷腈)等之偶氮化合物；等。

聚合起始劑通常含於單體混合物中，惟必須抑制早期聚合時，部份或全部含於水系分散介質中，於造粒工程中或造粒工程後移行至聚合性混合物之液滴中。聚合起始劑以水系分散介質為基準通常使用0.0001~3重量%之比例。

(5) 水系分散介質

懸濁聚合通常在含有分散安定劑(懸濁劑)之水系分散介質中進行。分散安定劑例如有二氧化矽、矽酸鈣、氫氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鐵、硫酸鋇、硫酸鈣、硫酸鈉、草酸鈣、碳酸鈣、碳酸鋇、碳酸鎂等。其他的補助安定劑例如有二乙醇胺與脂肪族二羧酸之縮合生成物、尿素與甲醛之縮合生成物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基氧化物、聚乙烯醯亞胺、四甲基銨氫氧化物、明膠、甲基纖維素、聚乙二醇、二辛基磷基琥珀酸酯、山梨糖醇酯、各種乳化劑等。分散安定劑對100重量份聚合性單體而言通常為0.1~20重量份之比例。

含有分散安定劑之水系分散介質係通常在脫離子水中配合分散安定劑或補助安定劑予以調製。聚合時水相之pH值視所使用的分散安定劑或補助安定劑之種類而定適

五、發明說明(18)

當地選擇。例如，使用膠質二氧化矽等之二氧化矽做為分散安定劑時，在酸性環境中進行聚合。使水系分散介質呈酸性時，視其所需加入酸，使系中之pH值調整約為3~4。使用氫氧化鎂或磷酸鈣時，在鹼性環境中聚合。

較佳的組合例，係為膠質二氧化矽與縮合生成物之組合。縮合生成物以二乙醇胺與脂肪族二羧酸之縮合生成物較佳，更佳者為二乙醇胺與己二酸之縮合物或二乙醇胺與衣康酸之縮合生成物。縮合物視其酸價規定。較佳者酸價為60~95。更佳者酸價為65~90之縮合物。另外，添加氯化鈉、硫酸鈉等之無機鹽時，易得具較為均勻的粒子形狀之發泡性微球。無機鹽以使用食鹽為宜。

膠質二氧化矽之使用量視其粒子直徑而變，惟通常對100重量份聚合性單體而言使用1~20重量份、較佳者為2~10重量份。縮合生成物對100重量份聚合性單體而言通常使用0.05~2重量份。無機鹽對100重量份聚合性單體而言使用0~100重量份。

其他較佳的組合如膠質二氧化矽與水溶性含氮之化合物的組合。水溶性含氮之化合物，例如聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基亞胺、聚氧化乙烯基胺、聚二甲基胺基乙基甲基丙烯酸酯或聚二甲基胺基乙基丙烯酸酯之聚二烷基胺基烷基(甲基)丙烯酸酯、聚二甲基胺基丙基丙烯酸酯或聚二甲基胺基丙基甲基烯丙基胺之聚二烷基胺基烷基(甲基)丙烯酸酯、聚丙基胺、聚陽離子性丙基胺、聚胺碼、聚烯丙基胺。於此等之中以使用

五、發明說明 (19)

膠質二氧化矽與聚乙烯基吡咯烷酮之組合為宜。其他較佳的組合例如有氫氧化鎂及／或磷酸鈣與乳化劑之組合。

分散安定劑係可使用藉由在水溶性多價金屬化合物（如氫化鎂）與氫氧化鹼金屬鹽（如氫氧化鈉）之水相中的反應所得的難水溶性金屬氫氧化物（如氫氧化鎂）之膠質。而且，磷酸鈣可使用磷酸鈉與氯化鈣之水相中的反應生成物。乳化劑可使用陰離子界面活性劑如二烷基磺基琥珀酸鹽或聚環氧丙烷烷基（芳基）醚之磷酸酯等。

在水系分散介質中可存在有至少一種選自亞硝酸鹼金屬鹽、氯化錫、氯化亞錫、水溶性抗壞血酸類、及硼酸所成群者之化合物做為聚合助劑。在此等化合物存在下進行懸濁聚合時，於聚合時不會引起聚合粒子間凝聚，聚合物不會附著於聚合罐壁，因聚合而可有效地除去發熱作用且製得安定的發泡性微球。此等之化合物對100重量份聚合性單體而言通常為0.001~1重量份、較佳者為0.01~0.1重量份。此等之聚合助劑係在下述之「發泡性微球的製法Ⅱ」中有詳細說明。

(6) 懸濁聚合

在水系分散介質中添加各成份之順序可任意添加，惟通常添加水與分散安定劑，視其所需添加安定助劑或聚合助劑以調製分散安定劑之水系分散介質。

本發明通常預先混合聚合性單體、聚合起始劑及發泡劑，以調製聚合性混合物。使聚合性混合物（油性混合物）與水系分散介質分散成所定的粒徑之具體方法，如

五、發明說明(20)

上所述有①使水系分散介質及聚合性混合物個別流入，以一定的比例連續地供應給連續式高速回轉高切變型攪拌分散機，且在該攪拌分散機中使兩者連續攪拌、分散的方法，以及②將水系分散介質及聚合性混合物注入分散槽中，且在該分散槽內使兩者攪拌、一次分散後，將所得的一次分散液供應給連續式高速回轉高切變型攪拌分散機，且在該攪拌分散機中使兩者再連續攪拌、分散的方法。①之方法因變化水系分散介質與聚合性混合物之比例時，粒子直徑亦隨之變化，故②之方法較佳。

懸濁聚合通常使反應槽內脫氣、或以惰性氣體取代，在40~80℃之溫度下升溫進行。於懸濁聚合後，水相係藉由如過濾、離心分離、沈澱予以除去。視其所需，發泡性微球係不在使發泡劑氣化之較低溫下乾燥。

發泡性微球之製法(II)

本發明之第2製法的特徵，係在水系分散介質中使至少含有發泡劑及聚合性單體之聚合性混合物懸濁聚合，以製造在生成聚合物之外殼中包入有發泡劑之發泡性微球的方法中，使聚合性混合物之懸濁聚合在特定化合物存在下進行。具體而言係在水系分散介質中，在有至少一種選自亞硝酸鹼金屬鹽、氯化錫、氯化亞錫、水溶性抗壞血酸類及硼酸所成群的化合物存在下進行聚合性混合物之懸濁聚合。

此等化合物之作用機構，在現階段雖不是必須明瞭，惟藉由使此等化合物存在於懸濁聚合反應系中，可達①

五、發明說明 (21)

於聚合時可抑制生成聚合物粒子凝聚、②可抑制聚合物罐垢附著於聚合罐壁、③可抑制變形粒子之生成比例，且可製得圓球狀之粒子形狀的發泡性微球之效果。藉由抑制聚合物粒子凝聚可防止聚合時漿料黏度上升，且藉由抑制聚合物罐垢附著可有效地除去因聚合而產生的發熱，故可安定地進行聚合反應，結果製得圓球狀且發泡激烈的發泡性微球。

藉由本發明之製法所得的發泡性微球，發泡均勻。例如，以附有熱台之顯微鏡觀察升溫下發泡性微球之發泡狀態時，本發明之製法所得的發泡性微球，在狹窄的發泡溫度範圍，可如玉米花般一氣發泡，且成均勻的發泡物。對此而言，在沒有上述特定化合物存在下懸濁聚合所得的發泡性微球，與藉由本發明製法所得的發泡性微球相比，部份在 10°C 以上，視情形所定 30°C 以上之低溫度下開始發泡。而且，在沒有上述特定化合物存在下懸濁聚合所得的發泡性微球，以熱天秤(TGA)測定升溫時減少的重量時，可觀察到即使發泡開始溫度以下仍因發泡劑揮散而重量大幅地減少。該減少的重量係於發泡劑，發泡劑自發泡性微球逸散之故。因此，無法得到所定的發泡倍率，嚴重時完全不發泡。該發泡不均勻的發泡性微球使用上述之日本特開平7-196813號公報記載的方法時，在預熱該發泡性微球與可塑劑時，會發生部份發泡的情形。發泡性微球發泡時，膨脹體積倍率約為60~100倍，故即使很少部份發泡，與可塑劑之混合物失去

五、發明說明(22)

流動性而無法送至泵。

(1) 聚合助劑

本發明之製法中，藉由在水系分散介質中，有至少一種選自亞硝酸鹼金屬鹽、氯化錫、氯化亞錫、水溶性抗壞血酸類，及硼酸所成群的化合物存在下，進行聚合性混合物之懸濁聚合，可解決上述之缺點，且安定地製得具有優異特性的發泡性微球。

於亞硝酸鹼金屬鹽中就容易得手而言以亞硝酸鈉與亞硝酸鉀較佳。抗壞血酸類例如有抗壞血酸之金屬鹽、抗壞血酸之酯類，惟於本發明中以使用水溶性者為宜。此處，水溶性抗壞血酸類係指對23℃水而言溶解性為 $1\text{g}/100\text{cm}^3$ 以上，以抗壞血酸與鹼金屬鹽較佳。於此等之中就得手之容易性或價格，作用效果而言以抗壞血酸(維他命C)、抗壞血酸鈉及抗壞血酸鉀更佳。此等之化合物對100重量份聚合性單體而言通常為0.001~1重量份、較佳者為0.01~0.1重量份。

(2) 懸濁聚合

於本發明之製法中對發泡劑、聚合性單體、其他助劑等而言沒有特別的限制，可使用習知者。換言之，本發明之製法可使用於所有型式的發泡性微球之製法。

於本發明之製法中，上述之「發泡性微球之製法(I)」中所使用的發泡劑、聚合性單體、交聯性單體、聚合起始劑、分散安定劑、其他助劑等皆可使用。而且，聚合性單體之組合亦可採用上述「發泡性微球之製法(I)」

五、發明說明 (23)

中所採用的組成。

於水系分散介質中添加各成份之順序可任意添加，惟通常於聚合罐中添加水與分散安定劑，視其所需添加安定助劑，以調製含有分散安定劑之水系分散介質。本發明於水系分散介質中加入至少一種選自亞硝酸鹼金屬鹽、氯化錫、氧化亞錫、水溶性抗壞血酸類及硼酸所成群聚的化合物。聚合性單體及發泡劑分別加入水系分散介質中，在水系分散介質中一體化而形成聚合性混合物（油性混合物），惟通常於預先混合兩者後，再添加於水系分散介質中。聚合起始劑可預先添加於聚合性單體中，惟必須避免早期聚合時，例如將聚合性單體與發泡劑之混合物添加於水系分散介質中，並予以攪拌，加入聚合起始劑，在水系分散介質中一體化。而且，在別的容器中使聚合性混合物（油性混合物）與水系分散介質混合，於攪拌混合後，置於聚合罐中。

含有發泡劑、聚合性單體、及聚合起始劑等之聚合性混合物，因在水系分散介質中形成油相，藉由攪拌混合，可造粒成所企求之大小的微小液滴。於攪拌混合時，視發泡性微球所企求的粒徑而定，進行設定攪拌機之種類或回轉數等之條件。此時，亦可考慮聚合罐之大小與形狀，有無檔板等而選擇條件。本發明之第二製法，對於攪拌機沒有特別的限定，以使用具高切變力之均化器等為宜。當然，亦可使用適用於本發明之第1製法之連續式高速回轉高切變型攪拌分散機。

五、發明說明(24)

聚合係通常脫氣或以惰性氣體取代，在40~80℃之溫度進行。於聚合後水相係藉由如過濾、離心分離、沈澱予以去除。視其所需，發泡性微球在不使發泡劑氣化的較低溫度下乾燥。

未發泡的發泡性微球之粒徑及發泡後之粒徑可在廣泛範圍內變化，基於最終製品所企求的性質予以設計。藉由本發明所得的發泡性微球之平均粒徑，在未發泡狀態下通常為3~100 μm ，較佳者為5~50 μm 。發泡劑之含量通常為5~30重量%，較佳者為10~25重量%。藉由所使用的聚合性單體之組合或量比之控制與發泡劑之選擇，可製造呈現各種發泡舉動之發泡性微球。

用途

藉由本發明所得的發泡性微球係在發泡(膨脹)或未發泡的狀態使用於各種領域。發泡性微球例如利用其膨脹性，可使用於汽車等之塗料的填充劑、壁紙、發泡油墨(襯衫等附有浮雕模樣)之發泡劑、防縮劑等。而且，發泡性微球利用因發泡而體積增加，使用於塑膠、塗料、各種資材等之輕量化或多孔質化，各種機能性賦予(如平滑性、斷熱性、座墊性、遮音性等)之目的。尤其是本發明之發泡性微球可使用於要求表面性或平滑性之塗料、壁紙、油墨範圍。

實施例

於下述中舉例實施例及比較例更具體地說明本發明。

<測定方法>

五、發明說明 (25)

(1) 發泡倍率：將 0.7g 發泡性微球置於齒輪式烤箱中，在所定溫度下加熱 2 分鐘予以發泡。將所得的發泡物置於量筒中測定體積，且以未發泡時之體積來計算發泡倍率。

(2) 粒徑分佈：使用島津製作所製之粒徑分佈測定器 SALD-3000J 測定。

(3) ΔT ：於 1.5L 聚合罐聚合時聚合罐內之聚合漿料溫度與浸漬聚合罐之溫水浴（溫度量 60L）之溫度的溫度差。

使用連續式高速回轉高切變型攪拌分散機之製法

[實施例 1]

在附有攪拌機之聚合罐 (1.5L) 中加入 16.5g 膠質二氧化矽 (固成份 40 重量 % 之二氧化矽分散液 41.3g)、1.65g 二乙醇胺-己二酸縮合生成物 (酸價 = 78mgKOH/g) (3.3g 50 % 溶液)、169.8g 食鹽、0.11g 亞硝酸鈉、及水合計為 557g，調製成水系分散介質。水系分散介質之 pH 值為 3.2，添加鹽酸予以調整。

另外，調製由 147.4g 丙烯腈、68.2g 甲基丙烯腈、4.4g 甲基丙烯酸甲酯、0.66g 甲基丙烯酸三羥甲基丙烷、26.2g 正-己烷、及 15g 石油醚所成的聚合性混合物 (單體成份之重量 % = 丙烯腈 / 甲基丙烯腈 / 甲基丙烯酸甲酯 = 67/31/2)。

於攪拌混合聚合性混合物與水系分散介質時，如第 1 圖所示使水系分散介質與聚合性混合物分別保持於不同槽中，以一定比例使此等連續地通過連續式高速回轉高

五、發明說明(26)

切變型攪拌分散機(回轉數=2.500rpm)。然後，使含有聚合性混合物之微小液滴的水系分散介質加入附有攪拌機之聚合罐(1.5L)中，使用溫水浴，在60℃下反應20小時。將所得的反應生成物過濾時反覆予以水洗、乾燥，可得平均粒徑為27 μ m、變動係數為0.30%之發泡性微球。

該發泡性微球之發泡溫度為170℃之發泡倍率為58倍。而且，以附有熱台之顯微鏡，5℃/分之速度升溫下觀察其發泡情形，在140℃以下之溫度幾乎完全沒有發泡。然而，可判斷發泡激烈。

使上述調製的聚合性混合物與水系分散介質以如第3圖所示之分批式高速回轉高切變型分散機攪拌混合，造粒成聚合性混合物之微小液滴。將該含有聚合性混合物之微小液滴之水系分散介質加入附有攪拌機之聚合罐(1.5L)，使用溫水浴，在60℃下反應20小時。重覆過濾與水洗所得的反應生成物，乾燥後可得平均粒徑為26 μ m，變動係數為1.75%之發泡性微球。該發泡性微球之發泡溫度為170℃下發泡倍率為50倍。以附有熱台之顯微鏡，且在10℃/分之速度升溫下觀察該發泡性微球之發泡情形，在140℃以下之溫度下幾乎完全沒有發泡。然而若升溫速度改為5℃/分時，較為詳細地觀察發泡情形，可知在140℃以下之溫度下有一定程度數目的發泡。而且，藉由使用連續式高速回轉高切變型攪拌分散機，可得粒徑分佈較為狹窄的發泡性微球。

[實施例2]

五、發明說明(27)

於攪拌混合聚合性混合物與水系分散介質時，藉由攪拌使水系分散介質與發泡劑及含有聚合性單體之聚合性混合物一次分散後，通過連續式高速回轉高切變型攪拌分散機(回轉數=2,500rpm)，再予以懸濁聚合外，其餘的與實施例1相同，調製發泡性微球。重覆過濾與水洗所得的反應生成物，且予以乾燥，可得平均粒徑為 $26\mu\text{m}$ ，變動係數為0.37%之發泡性微球。

該發泡性微球之發泡溫度為 170°C 的發泡倍率為54倍。而且，以附有熱台之顯微鏡， $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 之速度升溫下觀察其發泡情形，在 140°C 以下之溫度幾乎完全沒有發泡。然而，可判斷發泡激烈。

[比較例1]

在附有攪拌機之聚合罐(1.5L)中加入770g脫離子水及11g固成份為40重量%之膠質二氧化矽並予以溶解。再加入鹽酸調製成pH值為3.5之水系分散介質。

另外，調製由123.2g氯化次乙基、85.8g丙烯腈、11g甲基丙烯酸甲酯、0.33g三甲基丙烯酸三羥甲基丙烷、1.1g2,2'-偶氮雙-2,4-二甲基戊腈、以及35.2g丁烷所成的聚合性混合物(單體成份之重量%=氯化次乙基/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯=59/39/5)。然後，以如第3圖所示之分批式高速回轉高切變型分散機使該聚合性混合物與上述所調製的水系分散介質攪拌混合，造粒成聚合性混合物之微小液滴後，置於聚合罐中，在 50°C 下反應22小時。重覆過濾與水洗所得的反應生成物，予以乾燥後，

五、發明說明 (28)

可得平均粒徑為 $13 \mu m$ ，變動係數為 3.64% 之發泡性微球。

[實施例 3]

於攪拌混合聚合性混合物與水系分散介質時，不使用分批式高速回轉高切變型分散機，將水系分散介質與聚合性混合物分別保持於不同槽中，且使此等以一定比例連續地通過連續式高速回轉高切變型攪拌分散機（回轉數 = 2,500rpm）後，進行懸濁聚合外，其餘的與比較例 1 相同地調製發泡性微球。

重覆地過濾與水洗所得的反應生成物，並予以乾燥，可得平均粒徑為 $14 \mu m$ ，變動係數為 0.43% 之發泡性微球。

[比較例 2]

在附有攪拌機之聚合罐 (1.5L) 中加入 770g 脫離子水，及 11g 固成份為 40 重量% 膠質二氧化矽。再加入鹽酸調製成 pH 值為 3.5 之水系分散介質。

另外，調製由 123.2g 氯化次乙基、85.8g 丙烯腈、11g 甲基丙烯酸甲酯、0.33g 三甲基丙烯酸三羥甲基丙烷、1.1g 2,2'-偶氮雙-2,4-二甲基戊腈、以及 35.2g 異戊烷所成的聚合性混合物（單體成份之重量% = 丙烯腈 / 甲基丙烯酸甲酯 / 丙烯酸甲酯 = 56 / 39 / 5）。然後，以分批式高速回轉高切變型分散機使該聚合性混合物與上述所調製的水系分散介質攪拌混合，造粒成聚合性混合物之微小液滴後，置於聚合罐中，在 50℃ 下反應 22 小時。重覆過濾與水洗所得的反應生成物，予以乾燥後，可得平均粒徑為 $23 \mu m$ ，變動係數為 3.17% 之發泡性微球。

五、發明說明(29)

[實施例4]

於攪拌混合聚合性混合物與水系分散介質時，不使用分批式高速回轉高切變型分散機，如第1圖所示將水系分散介質與聚合性混合物分別保持於不同槽中，且使此等以一定比例連續地通過連續式高速回轉高切變型攪拌分散機（回轉數=2,500rpm）後，進行懸濁聚合外，其餘的與比較例2相同地調製發泡性微球。

重覆地過濾與水洗所得的反應生成物，並予以乾燥，可得平均粒徑為 $16\mu\text{m}$ ，變動係數為1.00%之發泡性微球。
使用聚合助劑之製法

[比較例3]

在附有攪拌機之聚合罐(1.5L)中，加入16.5g膠質二氧化矽（固成份為40重量%之二氧化矽分散液41.3g）、1.65g二乙醇胺-己二酸縮合生成物（酸價 78mgKOH/g ）（50%溶液3.3g）、169.8g食鹽、水（合計為557g），以調製成水系分散介質。使該水系分散介質之pH值為3.2，添加鹽酸予以調整。

另外，調製由147.4g丙烯腈、68.2g甲基丙烯腈、4.4g甲基丙烯酸甲酯、0.66g三甲基丙烯酸三羥甲基丙烷、26.2g正戊烷、15g石油醚所成的油性混合物（重量份比=丙烯腈/甲基丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯=67/31/2）。以均化器攪拌混合該油性混合物與上述所調製之水系分散介質，造粒成油性混合物之微小液滴。

將含有該油性混合物之微小液滴的水系分散介質加入

五、發明說明(30)

附有攪拌機之聚合罐(1.5L)中，使用溫水浴，在60℃下反應20小時，不易使反應熱除熱且 ΔT 達到2.7℃。而且，於聚合反應中聚合漿料之黏度急劇上升，流動性極為不佳。聚合後所得的漿料之篩分性亦不佳。漿料中有很多的凝聚物，且於罐壁上有很多聚合物罐垢附著。重覆地過濾與水洗所得的反應生成物，並予以乾燥，可得平均粒徑為30 μm ，體積密度為0.36g/cm³之發泡性微球。該發泡性微球之發泡溫度為170℃的發泡倍率為45倍。而目，以附有熱台之顯微鏡，10℃/分之速度升溫下觀察其發泡情形，可知在130℃以下之溫度下大多數發泡。

未發泡之發泡性微球的苯甲酸二異壬酯(以下簡稱為「DINP」)為33.3重量份%溶液之黏度為1600CP係為高黏度。另外，以上述處方為基準，10L聚合罐中有罐垢增加時，無法控制反應溫度。

[實施例5]

除於調製水系分散介質時，另加入0.11g亞硝酸鈉外，其餘的與比較例3相同地調製發泡性微球。 ΔT 為0.2℃係極小，即使10L聚合罐中有罐垢增加時，仍可充份地使聚合熱除熱。以1.5L聚合罐予以聚合時之漿料黏度低、流動性極佳，所得的漿料之篩分性亦佳。完全沒有凝聚物或完全沒有聚合物罐垢附著於罐壁。重覆地過濾與水洗所得的反應生成物，並予以乾燥而製得平均粒徑為28 μm 、體積密度為0.43g/cm³之發泡性微球。該發泡

五、發明說明 (31)

性微球之發泡溫度為170℃的發泡倍率為55倍。另外，以附有熱台之顯微鏡，10℃/分速度升溫下觀察其發泡情形，在140℃以下之溫度下幾乎完全沒有發泡。然而，可判斷發泡激烈。未發泡之發泡性微球的DINP33.3重量%溶液之黏度為720CP係極低，且流動性良好。

[比較例 4]

在附有攪拌機之聚合罐(1.5L)中加入792g脫離子水，在攪拌下加入39.6g氯化鎂6水合物並予以溶解。在其中加入0.044g稱雷克斯(譯音)OT-P(花王公司製，二烷基磺基琥珀酸鈉)與23.8g固成份為25重量%之氫氧化鈉，調製成氫氧化鎂膠質分散液。該水分散液(水系分散介質)之pH值為9.8。另外，調製由182.6g丙烯腈、26.4g甲基丙烯酸甲酯、11g丙烯酸甲酯、0.44g三甲基丙烯酸三羥甲基丙烷、1.1g2,2'-偶氮雙-2,4-二甲基戊烯腈、39.6g戊烷所成的油性混合物(重量份比；丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯=83/12/5)。然後，以均化器攪拌混合該油性混合物與上述所調製的水分散液，造粒成油性混合液之微小液滴後，加入於上述之聚合罐中，在57℃下反應20小時。

△T為6℃係極大，10L聚合罐中有罐垢增加時，對聚合熱之除熱效果不充份，且聚合溫度無法控制。而且，10L聚合罐中有罐垢增加時，因聚合熱之除熱不充份而無法控制聚合溫度。以1.5L聚合罐予以聚合時之漿料黏度低、流動性極為不佳，所得的漿料之篩分性亦不佳。

五、發明說明 (32)

有很多凝聚物在罐壁或攪拌翼上有很多聚合物罐垢附著。重覆地過濾與水洗所得的反應生成物，並予以乾燥而製得平均粒徑為 $30\mu\text{m}$ 、體積密度為 $0.35\text{g}/\text{cm}^3$ 之發泡性微球。該發泡性微球之發泡溫度為 170°C 的發泡倍率為 39 倍。未發泡之發泡性微球之 DINP33.3 重量 % 溶液之黏度為 2500CP 係為高黏度。另外，以附有熱台之顯微鏡， $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 速度升溫下觀察其發泡情形，在 130°C 以下之溫度下即有很多發泡。

[實施例 6]

除在調製水分散液（水系分散介質）時，另添加 0.11g 硼酸外，其餘的與比較例 4 相同調製發泡性微球。 ΔT 為 2°C 係極小，即使在 10L 聚合罐中罐垢量增加時，仍可充份地使聚合熱除熱。以 1.5L 聚合罐聚合時漿料之黏度低、流動性良好，所得漿料之篩分性亦佳。凝聚物或附著於罐壁之聚合物罐垢幾乎完全沒有。

重覆地過濾與水洗所得的反應生成物，並予以乾燥而製得平均粒徑為 $28\mu\text{m}$ 、體積密度為 $0.38\text{g}/\text{cm}^3$ 之發泡性微球。該發泡性微球之發泡溫度為 170°C 的發泡倍率為 49 倍。另外，以附有熱台之顯微鏡， $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 速度升溫下觀察其發泡情形，在 140°C 以下之溫度下幾乎完全沒有發泡。然而，可判斷發泡激烈。未發泡之發泡性微球的 DINP33.3 重量 % 溶液之黏度為 1300CP 係極低，可知其流動性經顯著改善。

[比較例 5]

五、發明說明 (33)

在附有攪拌機之聚合罐 (1.5L) 中加入 770g 脫離子水，11g 固成份為 40 重量 % 膠質二氧化矽並予以溶解。另加入鹽酸調製成 pH 值為 3.5 之水系分散介質。

另外，調製由 123.2g 氯化次乙基、85.8g 丙烯腈、11g 甲基丙烯酸甲酯、0.33g 三甲基丙烯酸三羥甲基丙烷、1.1g 2,2'-偶氮雙-2,4-二甲基戊腈、以及 35.2g 丁烷所成的聚合性混合物 (重量份比：氯化次乙基/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯 = 56/39/5)。然後，以均化器使該油性混合物與上述所調製之水系分散介質攪拌混合，造粒成油性混合液之微小液滴後，置於上述之聚合罐中，在 50℃ 下反應 22 小時。

ΔT 為 7℃ 係極大，在 10L 聚合罐中有罐垢增加時，會因聚合熱之除熱不充份而無法控制聚合溫度。另外，以 1.5L 聚合罐予以聚合時之漿料黏度急速上升、流動性極為不佳，所得的漿料之篩分性亦不佳。有很多凝聚物，罐壁或攪拌翼有很多聚合物罐垢附著。重覆地過濾與水洗所得的反應生成物，並予以乾燥而製得平均粒徑為 14 μm 之發泡性微球。該發泡性微球以 200 網目 (網目開口為 75 μm) 之篩網予以篩分時，殘留於篩網上之量為 5 重量 %。該發泡性微球之發泡溫度為 120℃ 的發泡倍率為 40 倍。

[實施例 7]

除在調製水系分散介質時，另加入 0.088g 氯化錫外，其餘的與比較例 5 相同地調製發泡性微球。 ΔT 為 1.5℃

五、發明說明 (34)

係極小，即使 10L 聚合罐中有罐垢增加時，仍可充份地使聚合熱除熱。以 1.5L 聚合罐予以聚合時之漿料黏度低、流動性極佳，所得的漿料之篩分性亦佳。完全沒有凝聚物或完全沒有聚合物罐垢附著於罐壁。重覆地過濾與水洗所得的反應生成物，並予以乾燥，製得平均粒徑為 $15\mu\text{m}$ 之發泡性微球。使該發泡性微球以 200 網目（網目大小為 $75\mu\text{m}$ ）之篩網予以篩分時，殘留於篩網上之量為 0.1 重量% 以下係極小。該發泡性微球之發泡溫度為 120°C 的發泡倍率為 50 倍。

[比較例 6]

除在調製水系分散介質時，加入 1.1g 分子量為 1 萬之聚乙炔基吡咯烷酮取代二乙醇胺-己二酸縮合生成物外，其餘的與比較例 1 相同地調製發泡性微球。 ΔT 為 3°C 係極大，在 10L 聚合罐中有罐垢增加時，因聚合熱之除熱不充份而無法控制聚合溫度。另外，以 1.5L 聚合罐予以聚合時之漿料黏度急速上升、流動性極為不佳，所得的漿料之篩分性亦不佳。有很多的凝聚物在罐壁或攪拌翼上有聚合物罐垢附著。重覆地過濾與水洗所得的反應生成物，並予以乾燥而製得平均粒徑為 $32\mu\text{m}$ 、體積密度為 0.36g/cm^3 之發泡性微球。該發泡性微球之發泡溫度為 170°C 的發泡倍率為 42 倍。未發泡之發泡性微球的 DINP33.3 重量% 溶液之黏度為 2700CP 係極低，且流動性良好。另外，以附有熱台之顯微鏡， $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 速度升溫下觀察其發泡情形，在 130°C 以下之溫度下有很多發泡。

五、發明說明 (35)

[實施例 8]

除在調製水系分散介質時，另加入 0.013g 亞硝酸鈉外，其餘的與比較例 6 相同地調製發泡性微球。 ΔT 為 0.3°C 係極小，即使 10L 聚合罐中有罐垢增加時，仍可充份地使聚合熱除熱。以 1.5L 聚合罐予以聚合時之漿料黏度低、流動性極為佳，所得的漿料之篩分性亦佳。完全沒有凝聚物或完全沒有聚合物罐垢附著於罐壁。重覆地過濾與水洗所得的反應生成物，並予以乾燥而製得平均粒徑為 $31\mu\text{m}$ 、體積密度為 $0.42\text{g}/\text{cm}^3$ 之發泡性微球。該發泡性微球之發泡溫度為 170°C 的發泡倍率為 57 倍。未發泡之發泡性微球的 DINP33.3 重量% 溶液之黏度為 800CP 係極低，且流動性良好。另外，以附有熱台之顯微鏡， 10°C / 分速度升溫下觀察其發泡情形，在 140°C 以下之溫度下幾乎完全沒有發泡。然而，可判斷發泡激烈。

[實施例 9]

除在調製水系分散介質時，加入 0.03g L-抗壞血酸（維他命 C）取代亞硝酸鈉外，其餘的與實施例 8 相同地調製發泡性微球。

ΔT 為 0.3°C 係極小，即使 10L 聚合罐中有罐垢增加時，仍可充份地使聚合熱除熱。以 1.5L 聚合罐予以聚合時之漿料黏度低、流動性極為佳，所得的漿料之篩分性亦佳。完全沒有凝聚物或完全沒有聚合物罐垢附著於罐壁。重覆地過濾與水洗所得的反應生成物，並予以乾燥而製得平均粒徑為 $32\mu\text{m}$ 、體積密度為 $0.43\text{g}/\text{cm}^3$ 之發泡性

五、發明說明 (36)

微球。該發泡性微球之發泡溫度為 170°C 的發泡倍率為62倍。未發泡之發泡性微球的DINP33.3重量%溶液之黏度為750CP係極低，且流動性良好。另外，以附有熱台之顯微鏡， $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 速度升溫下觀察其發泡情形，在 140°C 以下之溫度下幾乎完全沒有發泡。然而，可判斷發泡激烈。

產業上之利用價值

本發明係提供一種粒子形狀為圓球狀，且粒徑分佈極狹窄，漿料時之黏度低，可得發泡激烈、均勻的發泡物之發泡性微球。藉由本發明之製法所得的發泡性微球，其粒徑分佈之變動係數為1.50%以下，粒徑分佈極為狹窄者，由於粗大粒子或微小粒子很少，故發泡激烈，可形成均勻的發泡物。

另外，本發明之製法係於聚合時可防止聚合物粒子間凝聚，且不會有聚合物附著於聚合罐壁，故可有效地除去因聚合之發熱，同時可安定地製得高品質之發泡性微球。藉由本發明之製法所得的發泡性微球係為圓球狀之粒子形狀者，由於非球狀粒子與凝聚粒子少，故可形成發泡激烈、均勻的發泡物。

五、發明說明 (37)

參 考 符 號 說 明

1	水 系 分 散 媒 體
2	單 體 混 合 物
3	槽
4	槽
5	泵
6	線
7	泵
8	線
9	連 續 式 高 速 回 轉 高 切 變 型 攪 拌 分 散 機
10	線
11	聚 合 槽
12	分 散 槽
13	泵
14	線
15	線
16	分 批 式 高 速 回 轉 高 切 變 型 攪 拌 分 散 機
17	泵
18	線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

發泡性微球及其製法

本發明係有關一種發泡性微球，其係為在一由氯化次乙
烯基共聚物或(甲基)丙烯腈共聚物所形成的聚合物之外殼
內封入有發泡劑之發泡性微球中，其特徵為平均粒徑 3~
100 μm ，且粒徑分佈之變動係數為 1.50% 以下以及藉由
懸濁聚合法之發泡性微球的製法。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

BLOWING MICRO SPHERE AND
METHOD OF ITS MANUFACTURE

The present invention relates to blowing microsphere which has been
enclosed blowing agent in its outer housing of the polymer composed of
a vinylidene chloride copolymer or a (meth)acrylonitrile copolymer,
characterized in that the average particle size is 3~100 μm and its
coefficient of variation of the particle size distribution is less than 1.50%,
and the method of its manufacture.

六、申請專利範圍

第 88101074 號「發泡性微球及其製法」專利案

(89 年 1 月 14 日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種發泡性微球，其係在一由氯化次乙烷基共聚物或(甲基)丙烯酸共聚物所形成的聚合物之外殼內封入有發泡劑之發泡性微球，其特徵為平均粒徑 $3 \sim 100 \mu m$ ，且粒徑分佈之變動係數為 1.50% 以下。
2. 如申請專利範圍第 1 項之發泡性微球，其中在水系分散介質中使至少含有發泡劑及聚合性單體之聚合性混合物懸濁聚合所得者。
3. 一種發泡性微球之製法，其係在水系分散介質中使至少含有發泡劑及聚合性單體之聚合性混合物懸濁聚合，且在生成聚合物之外殼內封入有發泡劑的發泡性微球之製法中，其特徵為使水系分散介質及含有作為聚合性單體的 30~95 重量%氯化次乙基及 5~70 重量%可與其共聚合的單體所形成之單體混合物或 51~95 重量%(甲基)丙烯酸及 5~49 重量%可與其共聚合的單體所形成之單體混合物的聚合性混合物供應給連續式高速回轉高切變型攪拌分散機內，其間，(1)使水系分散介質及聚合性混合物個別流入，以一定的比例連續供應給連續式高速回轉高切變型攪拌分散機內，或(2)將水系分散介質及聚合性混合物注入分散槽內，以該分散槽內攪拌兩者予以一次分散後，將所得的一次分散液供應給連續式高速回轉高切變型攪拌分散機內，在

六、申請專利範圍

- 該攪拌分散機中使兩者連續攪拌、分散後，將所得的分散液注入聚合槽內，在該聚合槽內進行懸濁聚合。
- 4.如申請專利範圍第3項之製法，其中以連續式高速回轉高切變型攪拌分散機中使水系分散介質及聚合性混合物連續攪拌、分散之工程中，使連續式高速回轉高切變型攪拌分散機以1,400~14,000rpm之回轉數予以回轉。
 - 5.如申請專利範圍第3項之製法，其中以水系分散介質係為含有水、分散安定劑，以及至少一種選自亞硝酸鹼金屬鹽、氯化錫、氯化亞錫、水溶性抗壞血酸類及硼酸所成群者做為聚合助劑。
 - 6.如申請專利範圍第3項之製法，其中藉由懸濁聚合可得平均粒徑為3~100 μ m，且粒徑分佈之變動係數為1.50%以下之發泡性微球。
 - 7.如申請專利範圍第3項之製法，其中氯化次乙基及可與其共聚合的單體所形成之單體混合物係為含有30~95重量%(a)氯化次乙基與5~70重量%(b)至少一種選自丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯及醋酸乙烯所成群的單體之單體混合物。
 - 8.如申請專利範圍第7項之製法，其中該單體混合物係為含有40~80重量%(a)氯化次乙基、19~50重量%(b1)至少一種選自丙烯腈及甲基丙烯腈所成的單體，以及1~20重量%(b2)至少一種選自丙烯酸酯及甲基

六、申請專利範圍

丙烯酸酯所成的單體。

9. 如申請專利範圍第 3 項之製法，其中(甲基)丙烯酸及可與其共聚合的單體所形成之單體混合物係為含有 51~95 重量% (c) 至少一種選自丙烯酸及甲基丙烯酸所成的單體，及 5~49 重量% (d) 至少一種氯化次乙基、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯及醋酸乙烯之單體混合物。
10. 如申請專利範圍第 9 項之製法，其中該單體混合物係為含有 51~95 重量% (c) 至少一種選自丙烯酸及甲基丙烯酸所成群的單體，及 1~40 重量% (d1) 氯化次乙基，以及 1~48 重量% (d2) 至少一種選自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯所成群之單體。
11. 如申請專利範圍第 3 項之製法，其中(甲基)丙烯酸及可與其共聚合的單體所形成之單體混合物係為含有 70~95 重量% (e) 至少一種選自丙烯酸及甲基丙烯酸所成群之單體，以及 5~30 重量% (f) 至少一種選自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯所成群之單體混合物。
12. 如申請專利範圍第 11 項之製法，其中該單體混合物係為含有 55~75 重量% (e1) 丙烯酸、20~40 重量% (e2) 甲基丙烯酸，以及 1~10 重量% (f) 至少一種選自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯所成群之單體。
13. 一種發泡性微球之製法，其係在水系分散介質中使至少含有發泡劑及聚合性單體之聚合性混合物懸濁聚

六、申請專利範圍

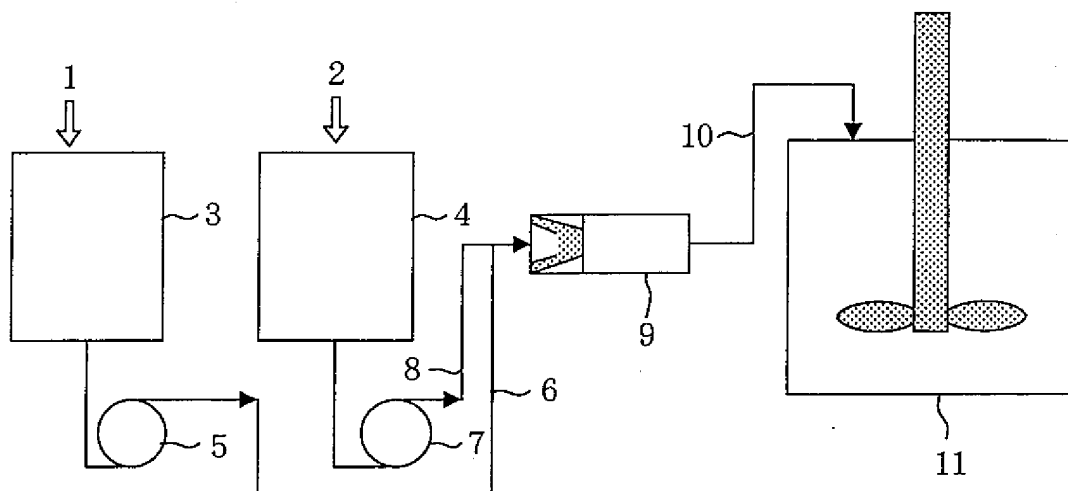
合，以製造在生成聚合物之外殼內封入有發泡劑之發泡性微球的製法中，其特徵為在水系分散介質中對 100 重量份聚合性單體而言於 0.001~1 重量份的至少一種選自亞硝酸鹼金屬鹽、氯化錫、氯化亞錫、水溶性抗壞血酸類、及硼酸所成群的化合物存在下，進行含有作為聚合性單體的 30~95 重量%氯化次乙基及 5~70 重量%可與其共聚合的單體所形成之單體混合物或 51~95 重量%(甲基)丙烯酸及 5~49 重量%可與其共聚合的單體所形成之單體混合物的聚合性混合物之懸濁聚合。

14. 如申請專利範圍第 13 項之製法，其中亞硝酸鹼金屬鹽係為亞硝酸鈉或亞硝酸鉀。
15. 如申請專利範圍第 13 項之製法，其中水溶性抗壞血酸、抗壞血酸鈉、或抗壞血酸鉀。
16. 如申請專利範圍第 13 項之製法，其中氯化次乙基及可與其共聚合的單體所形成之單體混合物係為含有 30~95 重量%(a) 氯化次乙基、5~70 重量%(b) 至少一種選自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯及醋酸乙烯所成群的單體之單體混合物。
17. 如申請專利範圍第 16 項之製法，其中該單體混合物係為 40~80 重量%(a) 氯化次乙基、19~50 重量%(b1)至少一種由丙烯酸及甲基丙烯酸所成群的單體，

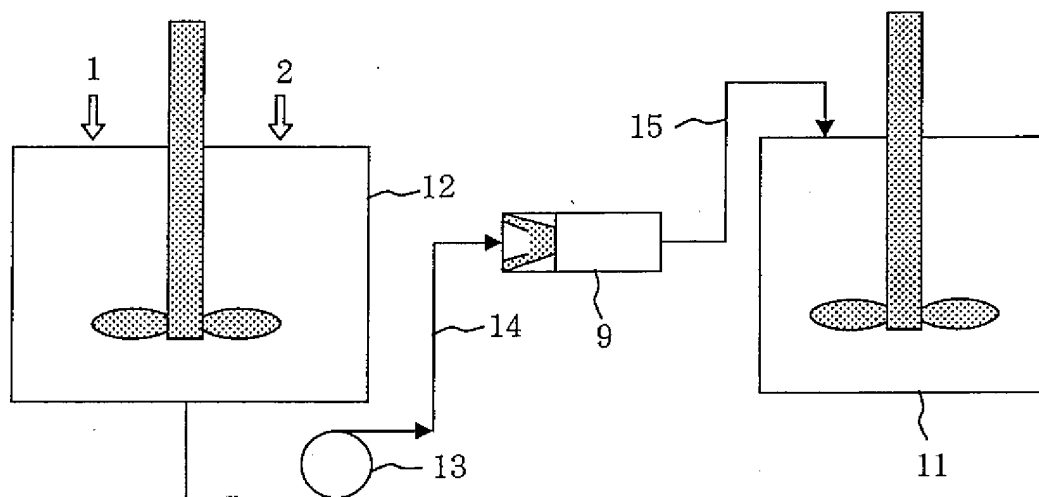
六、申請專利範圍

以及 1~20 重量 % (b2) 至少一種選自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯所成群的單體。

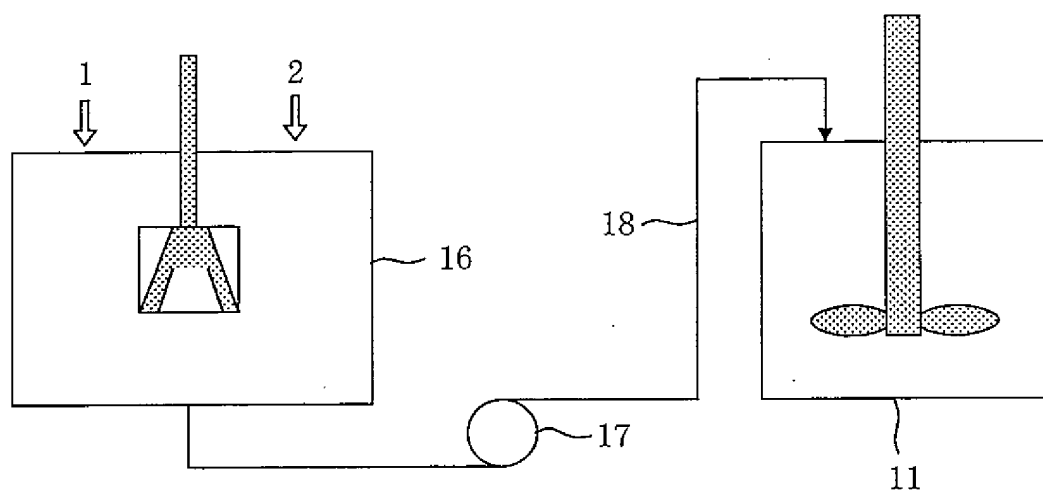
18. 如申請專利範圍第 13 項之製法，其中(甲基)丙烯酸腈及可與其共聚合的單體所形成之單體混合物係為含有 51~95 重量 % (c) 至少一種選自丙烯酸腈及甲基丙烯酸腈所成的單體，以及 5~49 重量 % (d) 至少一種選自氯化次乙基、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯及醋酸乙烯所成群的單體之單體混合物。
19. 如申請專利範圍第 18 項之製法，其中該單體混合物係為含有 51~95 重量 % (c) 至少一種選自丙烯酸腈及甲基丙烯酸腈所成的單體，1~40 重量 % (d1) 氯化次乙基，以及 1~48 重量 % (d2) 至少一種選自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯所成群的單體。
20. 如申請專利範圍第 13 項之製法，其中(甲基)丙烯酸腈及可與其共聚合的單體所形成之單體混合物係為含有 70~95 重量 % (e) 至少一種選自丙烯酸腈及甲基丙烯酸腈所成群的單體，以及 5~30 重量 % (f) 至少一種選自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯所成群的單體之單體混合物。
21. 如申請專利範圍第 20 項之製法，其中該單體混合物係為含有 55~75 重量 % (e1) 丙烯酸腈、20~40 重量 % (e2) 甲基丙烯酸腈，以及 1~10 重量 % (f) 至少一種選自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯所成群的單體。



第1圖



第2圖



第3圖