[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C08F265/00
C08F 2/22

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93104210.0

[45]授权公告日 1998 年 10 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1040333C

[22]申请日 93.4.10 [24]颁证日 98.7.24
[21]申请号 93104210.0
[30]优先权
[32]92.4.10 [33]US[31]866,924
[73]专利权人 罗姆和哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚
[72]发明人 R·M·布兰肯希普
R·W·诺瓦克 C·J·奈哈特
M·沃格尔 A·科瓦尔斯基
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 黄革生
[56]参考文献

US4427836	1984. 1.24	C08F265/02
US4920160	1990. 4.24	C08J9/28

审查员 44 14

权利要求书 4 页 说明书 21 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 聚合物颗粒、其生产方法和应用

[57]摘要

本发明涉及核—壳结构聚合物颗粒，该聚合物颗粒在核中有微孔，并有一条或多条把微孔与颗粒外部连接起来的孔道。这些颗粒，即 LCAPs 是由下列步骤生产的：生成聚酸的核，把核包在能渗透碱的壳聚合物中，然后中和核，以致核溶胀，并使壳以受控的方式“爆炸”。这一受控爆炸在壳中形成孔道。这些颗粒可用作目标化合物的控制释放器具，给丙烯酸薄膜增强性质，在涂料组合物中用作遮光剂等。

权 利 要 求 书

1.一种生产水不溶聚合物颗粒的含水分散体的方法，该法包括:

(a)在含自由基引发剂的含水介质中进行顺序乳液聚合；核单体体系含一种或多种单乙烯属不饱和单体和至少5摩尔%的羧酸或酸酐单体，由此形成的分散核颗粒的平均直径为0.02～1微米;

(b)在由步骤(a)得到的分散的核颗粒存在下，聚合含有至少一种没有可离子化的基团的单乙烯属不饱和单体的壳单体体系，在核颗粒上形成壳聚合物，其中在壳单体混合物中任何单乙烯属不饱和羧酸存在的量不大于10摩尔%的壳单体，生成的核－壳结构颗粒的平均直径在中和及溶胀前为0.07～4.5微米，形成核的单体与形成壳的单体的相对量使在生成的分散颗粒中核的重量与总的聚合物的重量比为1： 2～1： 100;

(c)用碱中和生成的所述颗粒，以致使所述的核溶胀，并形成在核中有微孔以及至少一条微孔与颗粒外部连接的孔道的颗粒.

2.权利要求1的方法，其中用于溶胀所述的核的所述的碱选自氨、胺类、氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化锂.

3.权利要求1的方法，其中用于溶胀所述的核的所述的碱是氨.

4.权利要求1的方法，其中至少10摩尔%所述的核单体有羧酸基.

5.权利要求1的方法，其中至少30摩尔%所述的核单体有羧

酸基。

6.权利要求1的方法，其中有羧酸或羧酐基的所述的核单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯氧基丙酸、甲基丙烯氧基丙酸、丙烯氧基乙酸、甲基丙烯氧基乙酸、马来酸单甲酯、衣康单甲酯、巴豆酸、乌头酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、富马酸单甲酯和甲基丙烯酸酐。

7.权利要求1的方法，其中所述的有羧酸基的核单体是甲基丙烯酸。

8.权利要求1的方法，其中所述的壳单体中小于5摩尔%的有羧酸基。

9.权利要求1的方法，其中所述的核组分与所述的壳组分的重量比为1： 4至1： 15。

10.权利要求1的方法，其中生成的颗粒中至少85 %在核中含有微孔和至少一条连接微孔与颗粒外部的孔道。

11.一种含有被壳包住的多孔核和至少一条连接多孔核与颗粒外部的孔道的颗粒，其中所述的颗粒的平均直径为0.07至4.5微米，

其中所述的颗粒由下列步骤生成:

(a)在含自由基引发剂的含水介质中，含有一种或多种单乙烯属不饱和单体和至少5摩尔%的羧酸或酸酐单体进行顺序乳液聚合，因此生成有平均直径为0.02 - 1.0微米的分散的核颗粒;

以及所述的壳由下列步骤生成:

(b)在由步骤(a) 生成的分散核颗粒存在下，含有至少一种有不可离子化的基团的单乙烯属不饱单体进行聚合，在核颗粒上形

成壳聚合物，其中任何单乙烯属不饱和羧酸在壳单体中存在的数量不大于10摩尔%壳单体；以及成核单体和成壳单体的相对数量使在生成的分散颗粒中核的重量与聚合物总重的比值为1：2～1：100；以及所述的至少一条核连接到颗粒外部的孔道是在用碱中和所述的颗粒以使所述的核溶胀而形成。

12.权利要求11的颗粒，其中用于溶胀所述的核的所述的碱选自氨、胺类、氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化锂。

13.权利要求11的颗粒，其中用于溶胀所述的核的所述的碱是氨。

14.权利要求11的颗粒，其中所述的核单体中至少10摩尔%有羧酸基。

15.权利要求11的颗粒，其中所述的核单体中至少30摩尔%有羧酸基。

16.权利要求11的颗粒，其中所述的有羧酸或酸酐基的核单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯氧基丙酸、甲基丙烯氧基丙酸、丙烯氧基乙酸、甲基丙烯氧基乙酸、马来酸单甲酯、衣康酸单甲酯、巴豆酸、乌头酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、富马酸单甲酯和甲基丙烯酸酐。

17.权利要求11的颗粒，其中所述的有羧酸基的核单体是甲基丙烯酸。

18.权利要求11的颗粒，其中所述的壳单体中小于5摩尔%有羧酸基。

19.权利要求11的颗粒，其中所述的核组分与所述的壳组分的重量比为1：4至1：10。

20.权利要求 11 的颗粒，其中所述的含水相与所述的聚合物颗粒的重量比为 10： 1或更小.

21.权利要求 11 的颗粒，其中所述的颗粒有一条连接空心核与颗粒外部的孔道。

22.权利要求 11 的颗粒的应用，其中有效数量的颗粒在涂料组合物中用作遮光剂。

23.权利要求 11 的颗粒的应用，其中有效数量的颗粒用于纸张涂料组合物.

说　　明　　书

聚合物颗粒，其生产方法和应用

本发明涉及核—壳结构的聚合物颗粒，该聚合物颗粒在核中有微孔，并有一条或多条孔道把微孔与颗粒外部连接起来。通过下列步骤来制备这些颗粒：生成聚酸或聚碱的核；把核包在能渗透碱或酸的壳聚合物中；中和核，使它溶胀；以受控的方式使壳“爆裂”。这种受控爆裂在壳中形成孔道。

这些颗粒可用作目标化合物的控制释放器具，给予丙烯酸薄膜增强的性质；在涂料组合物中作遮光剂；以及作部分或全部颜料的补充剂或替代剂，或在其他情况下用于这样涂料组合物的增量剂。

Kowalski等在US 4427836 中公开了用顺序乳液聚合法生产的水不溶颗粒状杂聚物的含水分散体的生产和应用。在US 4427836中公开的这些颗粒有包在能渗透挥发性碱（如氨或有机胺）的壳聚合物中的聚酸核。该壳不能渗透永久性的、非挥发性碱，如氢氧化钠。当该颗粒暴露在挥发性碱中时，碱渗透过壳，至少部分中和聚酸核，由于水合引起核溶胀。借助于使含水分散体干燥及挥发性碱和水的挥发，形成含有微孔的变大的溶胀颗粒。由于在干燥过程中形成微孔，US 4427836的含水分散体可在水基涂料组合物中用作遮光剂。

Kowalski等在相关的US 4469825中公开了核—壳结构聚合物颗粒，其中核由聚碱构成，并包在能渗透酸（如乙酸）的壳聚合物中。聚碱核用酸中和和溶胀。类似于US 4427836，

US 4469825的酸溶胀的、含聚碱的核—壳结构颗粒的含水分散体用于生产水基涂料组合物，其中借助干燥在溶胀的核中形成微孔。

Blankenship等在US 4594363中也公开了生产用于遮光涂料膜的核—壳结构聚合物颗粒。在US 4594363中公开的这种颗粒通过以下步骤制备：由至少一种含有酸官能度的乙烯属不饱和单体的核单体体系经乳液聚合成核；用在核存在下通过壳单体体系乳液聚合生成的硬壳包住核。这样来选择壳体系，使该壳能渗透不易挥发的或永久性的碱，使核在升温下溶胀。当溶胀颗粒的分散体被干燥时，微孔产生遮光性。

Kowalski等在US 4468498中公开了类似US 4427836公开的生产核—壳结构聚合物含水分散体的方法。在US 4468498中公开的颗粒有含用挥发性碱中和能使核溶胀的足够酸基的核以及有能渗透挥发性碱的壳。这些杂聚物分散体用于含水涂料组合物。

Chip等在US 4920160中公开了有由含酸官能度的单体形成的核和无酸基的壳的核—壳结构聚合物颗粒。该壳可渗透非挥发性碱，如氢氧化钠。非挥发性碱渗透核，使核中和，引起核溶胀。在没有有机溶剂的情况下，在升温下实现溶胀。在油漆或其他组合物中借助干燥，这些溶胀的颗粒在空腔中有空气，可作为遮光剂。

Redlich等的US 4677003涉及制备有含溶剂掺混物的核的核—壳结构颗粒的水不溶分散体的顺序聚合法。通过在水中，在高剪切力下乳化亲水溶剂、增水溶剂、含羧酸单体的单体、阴离子表面活性剂、水不溶乳液稳定剂和水不溶热聚合引发剂的混合物

来制备核乳液。加热该核乳液，使起始单体聚合，形成核颗粒。该混合物对于制备的聚合物不是溶剂。随后，加入选自氨和有机胺的碱，使聚合的羧酸中和，形成核—壳结构颗粒。如果需要，也可加入另外的单体，并在核—壳结构颗粒上聚合。这些颗粒用作涂料组合物的遮光剂，也用于有机目标材料的微型胶囊。

上文讨论的所有专利都得到在中心有微孔的核—壳结构颗粒。但是，没有一篇专利公开了有从核通过壳到颗粒外部的孔道的含微孔的核—壳结构颗粒。有被壳完全包围的核是在上述专利中公开的所有颗粒的必不可少的特点。例如，在US 4468498的第9列46～49行所述，真正包住的颗粒有当暴露到碱金属碱中时不能用碱滴定的碱可溶胀的核。这就意味着该核完全被包围。

通常，如果颗粒要用作涂料组合物的遮光剂，由于孔道能使涂料粘结剂渗透到核、填满微孔从而破坏其遮光能力，因此从核到壳的孔道是不希望的。

在本发明的方法中，可用上面讨论的几种方法生产核—壳结构颗粒，但借助于用例如挥发性碱、非挥发性碱或酸溶胀核，使核溶胀达到这样的程度，在核中产生的压力引起“爆裂”。这一爆裂，即压力释放，使得形成至少一条从核通过壳到颗粒外部的孔道。给予这些颗粒术语“乳液胶囊”或“LCAPS”。

通过LCAP的壳的孔道用来平衡两相之间的水溶物质或水悬浮物质。这种孔道易于迅速平衡在颗粒外部和内部空腔之间的物质。除了用这些乳液胶囊作目标化合物的控制释放器具外，这些胶囊还给予丙烯酸薄膜极好的增强性质。

令人吃惊的是，该乳液胶囊在某些涂料组合物中是良好的遮光

剂，超过没有通过壳的孔道的类似颗粒，特别是在有很高颜料含量和低粘结剂含量的涂料中。

上文讨论的这些专利公开了几种制备核—壳结构颗粒的适合的合成方法。公开的这些方法可用来制备可改性生产本发明的LCAPs的核—壳结构颗粒。这些专利，US 4920160、4594363 4469825、4468498和4427836在这里全部并入本发明，作为公开内容的一部分。

用于本发明的核—壳结构聚合物最好用如US 4427836中描述的多段、顺序、乳液聚合法来制备。虽然核可在单段或顺序聚合中一步制备，以及壳可为核酸后单顺序段或步的产物，但核组分的制备可包含许多顺序步，随后壳的制备也可包含一系列顺序步。

例如，在本发明的方法中，乳液聚合的第一段可为制备含不溶于含水乳液聚合介质的小分散的聚合物颗粒的种子聚合物。这种种子聚合物可含或可不含任何酸组分，但提供了一些形成核的颗粒，酸单体的核聚合物（有或没有非离子共聚单体）在它上面形成。

对于含水乳液聚合物，通常使用水溶性自由基引发剂，如氢过氧化物、叔丁基过氧化物、或碱金属（钠、钾或锂）或铵过硫酸盐或这样的引发剂与还原剂（如亚硫酸盐，更具体的是碱金属的偏硫酸氢盐、硫酸氢盐或连二亚硫酸盐，或甲醛化次硫酸钠）的混合物形成氧化还原体系。引发剂的用量为加入单体重量的0.01至约2%，在氧化还原体系中可使用相应范围（0.01至约2%）的还原剂。

含水乳液聚合的温度最好为约10至100℃。在适当的反应条件下可使用较高的温度。在过硫酸盐体系的情况下，温度最好为60～90℃。在氧化还原体系，温度为30～70℃，优选的是30～

60℃，更优选的是40～60℃。

任何适合的非离子型或阴离子型乳化剂都可使用，或单独使用或一起使用。非离子型乳化剂的例子包括叔辛基苯氧基乙基聚（39）—乙氧基乙醇和壬基苯氧基乙基聚（40）—乙氧基乙醇。阴离子型乳化剂的例子包括月桂基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠和叔辛基苯氧基乙氧基聚（39）—乙氧基乙基硫酸酯。乳化剂的含量可为零（在使用过硫酸盐引发剂的情况下）至约0.3重量%（按加入到第一聚合段的单体重量计）。

在该段生成的聚合物的分子量可为100000或低于100000（如果使用链转移剂）至几百万。含酸的核聚合物（无论用单段法得到的或是用几段法制备的）在未溶胀的条件下的平均粒度为约0.02至约1.0（优选的是0.1～0.5，更优选的是0.2～0.5）微米。如果由种子聚合物得到核，该种子聚合物的平均粒度可为0.02～0.2微米。

核组分是含有式—HC=C< 基团的一种或多种单乙烯属不饱和单体的含水乳液聚合的产物，其中所述的单体中至少约5摩尔%或更多含有羧酸基或酸酐基。适合的单乙烯属不饱和单体的例子包括苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯、醋酸乙烯、1，2—二氯乙烯、1，1—二氯乙烯、丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和丙烯酸或甲基丙烯酸的各种C_1～C_{20}烷基或C_3～C_{20}链烯基酯，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2—乙基己基酯、甲基丙烯酸2—乙基己基酯、丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸苄基酯、丙烯酸月桂基酯、甲基丙烯酸月桂基酯、丙烯酸棕榈基酯、甲基丙烯酸棕榈基酯、丙烯酸硬酯基酯、

甲基丙烯酸硬脂基酯等。适合的含羧酸基或酸酐的单体的例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、乌头酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、巴豆酸、丙烯氧基丙酸，甲基丙烯氧基丙酸、丙烯氧基乙酸、甲基丙烯酸酐、甲基丙烯氧基乙酸、马来酸单甲酯、衣康酸单甲酯、富马酸单甲酯等。

虽然核组分可由所述单体中至少有5摩尔%含羧酸基或酸酐基的单体制备，但优选的是所述核单体中至少有10摩尔%有羧酸基或酸酐基，更优选的是所述的核单体中至少约30摩尔%有羧酸基或酸酐基。有羧酸基或酸酐基的优选的核单体是丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯氧基丙酸、甲基丙烯氧基丙酸、丙烯氧基乙酸、甲基丙烯氧基乙酸、马来酸单甲酯、衣康酸单甲酯、巴豆酸、乌头酸、马来酸、马来酸酐、富马酸和富马酸单甲酯。最优选的含酸的核单体是甲基丙烯酸。

得到酸核后，进行乳液聚合的顺序段，在酸核聚合物颗粒上形成壳聚合物。这可在相同的反应容器中进行（在该反应容器中实现成核），或可把含分散的核颗粒的反应介质转移到另一反应容器中进行。通常不必加乳化剂，除非需要多峰态产品。但在某些成壳的单体／乳化剂体系中，在反应介质中生成胶质或凝结物的倾向可通过加入按壳单体重量计约0.05至约0.5重量%的乳化剂来减少或防止，同时不损害形成的壳聚合物在以前形成的核颗粒上的沉积。

用来在酸核颗粒上形成壳聚合物的单体可为任何上文提到用来制备核的单乙烯属不饱和共聚单体。在任何生成的共聚物中所用的单体和有关的比例应使用因此形成的壳可渗透有机碱或无机碱。不管其增水性如何，极端非极性或低极性单体（即苯乙烯、α—甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯、1，2—二氯乙烯和1，1—二氯乙烯）可单纯

用或与更高极性的单体（如醋酸乙烯）混合用。生成壳的单体混合物最好含小于约10摩尔%（更优选的是小于约5摩尔%）的含羧酸基或酸酐的单体。但是，在壳聚合物中酸的当量不应超过在核聚合物中的1／3当量。酸单体的含量起两个作用或两个作用中的一个作用：即最后的顺序聚合物分散体的稳定作用，以及确保壳对碱溶胀剂的渗透性。该壳的玻璃化转变温度为约—40至约100℃。

形成壳组分的聚合物用量一般达到在未溶胀条件下，在中和使pH值升到约6.0或更高以前得到核—壳结构聚合物的总粒度为约0.07至约4.5（优选的是约0.1至约3.5，更优选的是约0.2至约2.0）微米的程度。优选的是，选择聚合物的量，以致生成借助中和会发生爆裂和通过溶胀会形成LCAP的薄壳。在未溶胀、未中和的状态下，核聚合物与壳聚合物的重量比为约1：1至约1：20，优选的是约1：1至约1：10。

一旦形成核—壳结构聚合物颗粒，它们就会通过使颗粒置于能渗透壳并中和核的有机碱或无机碱作用下而溶胀。这种使用碱的中和作用使核—壳结构聚合物颗粒从周围介质中吸收水并溶胀达到这样的程度，以致引起该核—壳结构颗粒爆裂，形成LCAP。在这一溶胀步骤过程中，已发现，如果在含水介质中颗粒的浓度优选为约15～35重量%，可最有效地形成LCAPS。

任何一种有机碱或无机碱都可用来中和和溶胀核—壳结构聚合物颗粒，以形成LCAPS。例如，这些碱包括氨、胺类、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等。更优选的碱是氨。

如果核或壳的玻璃化转变温度（Tg）高于标准的环境温度，就

可能需要把核—壳聚合物加热到它们的Tg以上，或加溶剂使聚合物颗粒变软，进行溶胀。暴露到溶胀剂中的时间为约0.5～24小时，取决于核的酸含量。酸含量越高，溶胀越快，因此时间越短。如果酸的含量较低，可提高温度使溶胀更容易进行。

用上面描述的方法生成本发明的LCAP颗粒，提供的生成条件足以用来通过颗粒溶胀形成孔道。例如，可变化的几个参数是壳的厚度、壳的“软度”、核的酸含量、壳对溶胀剂的渗透性，以及颗粒暴露到溶胀剂中的时间和温度。

本发明的LCAPs用于包封含有生物活性的或化学活性的物质（如杀虫剂、杀菌剂和阻燃剂）的含水组合物。含有包封的生物活性或化学活性的物质的LCAPs然后可用于包封物质的受控释放。

生成LCAP的方法也可用于从核—壳结构颗粒的核释放特殊的化合物。例如，核—壳结构颗粒可用作增稠剂，在形成LCAP以前，增稠剂组合物被包封在核—壳结构颗粒中。然后，当形成LCAP时，就释放出增稠剂组合物。

另外，LCAPs用来为丙烯酸薄膜提供增强性质，在涂料组合物中作遮光剂，以及作部分或全部颜料的补充剂或替代剂，或在其他情况下用于这样的涂料组合物的增量剂。当用来增强薄膜或用作遮光剂时，LCAP的用量最好为5～40重量%（干重）。

LCAPs的其他应用例如在纸张涂料中，以及作为分离陷于特定尺寸的LCAPs内的颗粒尺寸的分子的方法。在纸张涂料中，LCAPs可用于印刷级纸张的外涂层，其用量为约1～30重量%（干重）。当用于复印纸的绝热涂层时，LCAP的用量为约20—

90重量%（干重）。

以下的具体实施例用来说明本发明的具体实施方案，不应把这些实施例看作为限制本发明更宽的方面。在以下实施例中除非另加说明，所有的百分数都是重量百分数。

实施例1

用US 4427836描述的顺序乳液聚合的方法制备核—壳结构聚合物。核聚合物的组成为5%丙烯酸丁酯、65%甲基丙烯酸甲酯和30%甲基丙烯酸。壳聚合物的组成为40%丙烯酸乙酯、58.5%甲基丙烯酸甲酯和1.5%甲基丙烯酸。核聚合物与壳聚合物的比为1：7。壳聚合物的玻璃化转变温度为55℃。最终的核—壳结构聚合物的分散体的总固含量为48.4%。

用0.5N KOH滴定样品。未测定出核甲基丙烯酸。所以，可得出核被壳完全包封。

为了测定核—壳结构颗粒破裂形成LCAPs时放出前核酸的数量和伴随的水增量，一部分分散体被稀释到固含量为10%，并用1.5当量28%氨水溶液中和。将该混合物加热到40、60和95℃，同时定期取样，然后冷却到室温。每份约30克加热的样品在Sorval台式离心机上在8000转/分钟下离心分离1.5小时，从含水浆液中分离出LCAPs。

倒出上层清液，称重，并用0.5N HCl，辐射计自动滴定仪滴定。

用下式计算核酸（pka～6.5）：

$$\frac{\text{毫升滴度} \times 0.5\,\text{N酸}}{(\text{理论毫克当量}/\text{克核酸})(\text{克聚合物})} \times 100\% = \%\text{放出的核酸}$$

用以下计算决定水的增量：

$$\frac{(\text{克样品} - \text{克上层清液}) - \text{克固体}) - 0.4(\text{g固体})}{\text{克 固 体}} = \text{水增量}$$

数值0.4为塞中空隙水校正的接近值。这分别在类似组成和颗粒度的聚合物测定。表1汇集了这些数据。

表1　时间和温度对包封高酸核的氨中和的影响[1]

时间[2] 小时	温度 ℃	上层清液，克	毫克当量酸／上层清液，克	上层清液中核酸%	水增量 克水／克聚合物
+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] 实施例1的颗粒——核（1份）5BA／65MMA／30MAA和壳（7份）40EA／58.5MMA／1.5MAA。所有样品用1.5当量氨中和（按总固含量10%时核酸计）

[2] 所有要滴定的样品都从相同的容器取得。时间表示取样时间增量。

表1的数据表明，达到某一溶胀程度（＞1.9克水／克聚合物）后，核—壳结构聚合物开始爆裂，并将核酸释放到外部含水相，越溶胀就越爆裂。在约20%核酸出现在含水相后，看来溶胀有一些下降，这可能是由于核酸放出后被伸长的壳松弛了。

实施例2

按照实施例1的方法制备LCAP，只不过有更硬的壳（25%丙烯酸乙酯、73.5%甲基丙烯酸甲酯和1.5%甲基丙烯酸）；一部分在80℃以上用过量氨溶胀，一直到大部分核酸释放到浆液中。这一LCAP作为聚合物薄膜的增强剂被评价。

用0、5和10%核—壳结构聚合物（未溶胀的、无孔道的）和5和10%LCAP（聚合物组成为98.2BA／1.8MAA）制备薄膜。由每一组合物形成0.762毫米的薄膜，并干燥两周。这些薄膜的物理性质被测定，结果示于表2和图1。

图1是说明实施例2中制备的薄膜的弹性模量与频率的关系。含LCAPs的薄膜d和e强度更高，伸长更少，因此比对照薄膜a，b和c更增强。

表 2　薄膜的应力—应变参数：平均值

XHEAD＝0.85 厘米/秒　　辊隙＝1.27 厘米

样　品*	断裂强度 (千克/米^2)	%伸长 X 10^{-2}	产生的应力 (千克/米^2)
a（对照样）	19333	4.4	6327
b（对照样）	20528	4.0	7030
c（对照样）	19754	3.6	7663
d	21512	3.4	9842
e	24183	2.7	17364

*a—（98.2BA／1.8MAA）+无LCAP

b—（98.2BA／1.8MAA）+5%核—壳结构聚合物（未溶胀的，无孔道）

c—（98.2BA／1.8MAA）+10%核—壳结构聚合物（未溶胀的，无孔道）

d—（98.2BA／1.8MAA）+5%LCAP

e—（98.2BA／1.8MAA）+10%LCAP

实施例3

制备丙烯酸种子乳胶

将2000克去离子水装入装有浆式搅拌器、温度计、氮气入口管和回流冷凝器的5立升烧瓶中。在搅拌下在氮气气氛下把水加热到85℃，并把0.4克Alipal EP—110（硫酸化的烷基酚乙氧基化物的铵盐，9摩尔环氧乙烷，30%固体）加到烧瓶中。然后将164克单体乳液加到烧瓶中。该单体乳液由770克去离子水、5.2克Alipal EP—110、780克甲基丙烯酸甲酯和10.4克甲基丙烯酸制得。随后加入5.5克溶于40克去离子水中的过硫酸钠。将反应混合物的温度升高。另外20克Alipal EP—110和510克甲基丙烯酸加到以前制备的单体乳液中。过硫酸钠加到烧瓶后15分钟，以15克／分钟的速度逐渐加剩余的单体乳液。把温度升到85℃，在整个加单体的过程中维持这一温度。

加完单体15分钟后，把反应混合物冷却到25℃。然后产物通过100目筛过滤。产物的pH值为2.5，总固含量为30.0%，

平均颗粒度为218毫微米（Coulter Nano — Sizer）。

实施例4—对比例

制备核—壳结构颗粒

将2350克去离子水加到装有浆式搅拌器、氮气入口管、回流冷凝器和温度计的5立升烧瓶中。在氮气气氛下把水加热到80℃，然后，把1.7溶于40克去离子水中的过硫酸钠，随后把实施例3的167克丙烯酸种子聚合物分散体加到烧瓶中。然后在75分钟内把50克去离子水/2.0克Alipal EP-110(硫酸化多乙氧基壬基酚的铵盐,由Rhone Poulenc公司生产)、200克醋酸乙烯、188克甲基丙烯酸甲酯、8.0克1.3-丁二醇二甲基丙烯酸酯和4.0克甲基丙烯酸的单体乳液逐渐加到烧瓶中。将温度升到80℃，在单体乳液的整个过程中维持这一温度。加单体乳液的同时，以0.5克/分钟的速度将1.3克溶于60克去离子水中的过硫酸钠逐渐加到烧瓶中。加完单体后10分钟，将45克28%氨水加到烧瓶中。

在47分钟内将37.5克去离子水、1.7克Alipal EP—110和300克苯乙烯的第二单体乳液逐渐加到烧瓶中。将温度升到85℃，在加单体的整个过程中维持这一温度。加完单体后将1.3克溶于60克去离子水中的过硫酸钠加到烧瓶中。反应混合物的温度在85℃下维持30分钟，然后冷却到25℃。

产物通过100目筛过滤。产物的PH值为9.7，总固含量20.6%，平均颗粒度为0.66微米（Coulter Nano — Sizer），可滴定酸为理论值的27.5%（见下面有关聚合物表

97.12.30

征A的部分），干比体积为　　2升/千克　　（见聚合物表征B部分。当用光学显微镜观测时（见聚合物表征C部分），看到几乎每一颗粒在中心都有单一黑点，包封空气泡的标志。当用透射电镜（TEM）观测时，看到聚合物有亮心，有完整的黑壳。

实施例5

将2350克去离子水加到装有浆式搅拌器、氮气入口管、回流冷凝和温度计的5立升烧瓶中。在氮气气氛下把水加热到80℃，然后把1.7克溶于40克去离子水中的过硫酸钠加到烧瓶中，随后将267克实施例3的丙烯酸种子聚合物分散体加到烧瓶中。然后在75分钟内将50克去离子水、2.0克Alipal EP—110、200克醋酸乙烯、196克甲基丙烯酸甲酯和4.0克甲基丙烯酸的单体乳液逐渐加到烧瓶中。将温度升到80℃，在加单体乳液的整个过程中维持这一温度。在加单体乳液的同时，把1.3克溶于60克去离子水中的过硫酸钠以0.5克／分钟的速度逐渐加到烧瓶中。加完单体乳液后10分钟，将45克28%氨水加到烧瓶中。

在52分钟内将50克去离子水、2.0克Alipal EP—110和400克苯乙烯的第二单体乳液逐渐加到烧瓶中。将温度升到85℃，在加剩余的单体的整个过程中维持这一温度。加完单体后，把1.3克溶于60克去离子水中的过硫酸钠加到烧瓶中。反应混合物的温度在85℃下维持30分钟，然后冷却到25℃。

产物通过100目筛过滤。产物的pH值为9.8，总固含量为22.4%，平均颗粒度为0.65微米（光学显微镜），总可滴定酸为86.8%（见聚合物表征A部分）和干比体积为2升/千克。

97.12.30

（见聚合物表征B部分）。当用光学显微镜观测（见聚合物表征C部分）时，几乎没有颗粒有黑心；这是由于浸润油能通过壳中的孔道很容易充满微孔。当用透射电镜（TEM）观测时，看到聚合物颗粒有亮心，由于微孔和在壳中的孔道，正如壳中亮的部分表明的那样。

实施例6

在含有低含量颜料的涂料中比较了实施例4和5的核—壳结构聚合物：15份（固体）核—壳聚合物与85份（固体）组成为65重量%丙烯酸丁酯、34重量%甲基丙烯酸甲酯和1重量%甲基丙烯酸的成膜乳胶。该掺混料用0.178毫米Dow Applicator（涂布辊）在black vinyl charts（Leneta公司，P—121—10N模型）上拉膜，使该薄膜在冷柜中在1℃下干燥。用光学显微镜观察干的薄膜（1.7密耳厚），并用Minton和Jacobson法（Off Digest，Sept.1963，pp 871～911）测定Kubelka — Munk散射系数（S）作为干膜的微孔含量和遮光性的定量量度。

含实施例5的核—壳结构颗粒的薄膜是透明的，并且用显微镜不能看到微孔，由于粘结剂通过孔道填满核；S/0.0254微米为0.00．含实施例4对比颗粒的薄膜是稍白的，由于有用900倍显微镜可很容易看到的微孔，其直径约为500微米；S/0.0254微米为0.10．因此，在这些有高粘结剂含量的薄膜中，没有通过壳的孔道的对比颗粒（实施例4）是更好的遮光剂。在下面实施例7中，在高颜料含量（62.5体积%）的薄膜中比较了两种相同的核—壳结构颗粒，遮

97.12.30

光性能是相反的：有孔道的颗粒（实施例5）意外不到地是更好的遮光剂。

聚合物表征

A 可滴定的酸测定

40克去离子水加到20克由实施例4或5得到的聚合物分散体中，随后加入10克Amberlite （R）IR—120 Plus (H)－20 + 40 离子交换树脂(由 Rohm and Hass 公司生产)，并剧烈混合20分钟．然后通过粗平布过滤该混合物，除去离子交换树脂，并测定总固体含量．用0.5N NaoH 滴定20克经处理的分散体，达到最终pH值为11.5。测定每克滴定聚合物的可滴定酸的毫克当量数（pH值从5到9.5）。随后用理论的总羧酸除该毫克当量数，并表示为毫克当量／克聚合物；然后乘100。该结果是以总酸百分数表示的可滴定羧酸。

B 测定干比体积

一部分由实施例4和5得到的聚合物分散体被稀释到总固体含量为18%。同样，以与实施例4和5相同的方法制备的聚合物分散体（不同之处是加28%氨水）被处理。将每40克稀释的分散体分别加到两根50毫升离心管中。在15000转／分钟下将样品离心分离50分钟（装有SS—34转子的Sorval超速离心机）。将样品倾析，上层清液称重。分别测定由实施例4和5得到的未稀释的聚合物分散体的密度。用方程式1确定干比体积。

方程式1

97·12·30

$$BV干=[1-(1-X)(d_{乳胶})][(d_{乳胶})(X)(40-Z)]^{-1}(0.1202)(40-Y)$$

其中：X为未稀释聚合物分散体的固体

Y为由中和的乳胶得到的上层清液的重量，克

Z为由未中和的乳胶得到的上层清液的重量，克

$d_{乳胶}$ 为未稀释聚合物分散体的密度，克／毫升

（0.1202为由毫升／克换算到加仑／磅的换算系数）

c 光学显微镜

由实施例4和5得到的聚合物分散体样品被干燥成粉末。将干粉浸没在烃油（$n_D=1.51$）中，并用光学显微镜观测。如果聚合物分散体由含单一微孔并有完整的壳的颗粒组成，那么就看到许多有黑心的颗粒（实施例4）。如果聚合物分散体由含有主要有通过壳的孔道的微孔的颗粒组成，那么看到很少颗粒有黑心；有通过壳的孔道的颗粒是模糊可看的（实施例5）。

实施例7

配制了两种油漆，它们的颜料体积浓度为9% Ti—Pure R－900（TiO_2，由杜邦公司生产）、18.5 % optiwhite P（白土）、10% Veramite（碳酸钙）和25%实施例4和5的聚合物；两种情况下，油漆的体积固含量都为33%：Ti—Pure R—900（99.3份重）、Optiwhite P（112.4份重）和Veramite（74.6份重）用Cowles Model 1-

－ VJ 溶解器在高速下分散在 112.5 份水、 23.2 份乙二醇、 4.8 份 30 % Tamo1850 分散剂（一种多酸分散剂，由 Rohm and Hass 公司生产）、 2 份 colloid 643 消泡剂（一种烃分散消泡剂，由 Rhone Poulenc 公司生产）和 2 份 AMP － 95 辅助分散剂（ 2 － 氨基－ 2 － 甲基－ 1 － 丙醇，由 Angus Chemical 公司生产）中。在较慢的速度下，加入 colotrend B 灯黑分散体，得到最终的干油漆 Y － 反射系数为 50 %。

将 109.2 份 UCAR367 乳胶粘接剂（醋酸乙烯/丙烯酸丁酯共聚物，55 % 固体，由 Union Carbide 公司生产）、 86.6 份由实施例 4 得到的空心核壳结构分散体、 3.2 份 Te － Xanol 凝结剂（单异丁酸 2， 2， 4 － 三甲基－ 1， 3 － 戊二醇酯凝结剂，由 Eastman Chemical 公司生产）、 1 份 Colloid643 、 0.5 份 Nuccept 95 防腐剂、 7.5 份 32 % Acrysol TT － 935 增稠剂（由 Rohm and Hass 公司生产）、 1 份 28 % 氨水和 96.1 份水加到上述染色磨屑的一半中。类似地用另一半染色磨屑配料第二种油漆，只用 75.2 份实施例 5 得到的聚合物分散体，而水增到 107.5 份。在实施例 4 和 5 中测定的干比体积用来计算得到 25 % 体积浓度所需的核壳结构分散体的用量。让两种油漆均衡三天，然后用 0.178 毫米棍在 Vinyl Chart 上拉膜。并在 75 ° F 和相对湿度 50 % 下干燥 7 天。干膜厚约为 0.03 毫米，完全不透明。用 Colorgard 仪 (Gardner 仪)测定反射系数，对于实施例 4 和 5 的油漆平均分别为 0.458 和 0.474 。从 Kubelka － Munk

理论出发， S/K = 2R/（ 1 － R ），其中 R 为厚（不透明）膜的反射系统， S 和 K 分别为油漆的散射系数和吸收系数。因为两种油漆都用相同浓度的灯黑染色，可假设 K 不变以及 R 直接随 S 变化。从上述方程式得出，本发明实施例 5 的分散体制成的油漆比以前技术的实施例 4 的分散体制成的油漆，其 S 高 10 %；更高的 S 值意味着，在薄的油漆膜中，在相同厚度下，实施例 5 的油漆比实施例 4 的油漆更不透明。

97.12.30

说　明　书　附　图

