

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08F291/00

C08F 2/16



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91101758.5

[45]授权公告日 1998年6月17日

[11] 授权公告号 CN 1038756C

[22]申请日 91.3.21 [24]颁证日 98.4.2

[21]申请号 91101758.5

[30]优先权

[32]90.3.22 [33]US[31]497,377

[32]91.3.1 [33]US[31]662,872

[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 马克·斯·福拉滋 马丁·沃吉尔

金桑合 亚利山大·科瓦斯基

罗伯特·拉尼

[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 孙 爱

审查员 44 24

权利要求书 3 页 说明书 14. 页 附图页数 页

[54]发明名称 粒度可均匀控制在1到50微米范围的颗粒的制造方法

[57]摘要

直径为 1~50 $\mu\text{m}$  且粒度均匀的聚合物颗粒是在分散稳定剂及油溶性自由基聚合引发剂存在下, 通过将水不溶性单体混合物与乳液聚合生成的聚合物粒子的水分散液逐渐结合来制取。

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种选定最终颗粒粒度在  $1 \sim 50\mu\text{m}$  范围且粒度均匀的聚合物颗粒的制造方法，该方法包括下列步骤：

(a) 将一种可自由基聚合的、水不溶性单体或这样的单体混合物与聚合物种粒的水分散液在以下条件下混合，混合速度要控制在使体系中数量与聚合物种粒初始总重量等量的单体或单体混合物在  $45 \sim 120$  分钟期间同分散液相结合，混合时体系加有分散稳定剂，油溶性自由聚合引发剂，温度至少要达到引发剂的活化温度，聚合直至颗粒内已结合入相当于聚合物种粒初始体积  $1.1$  到  $10$  倍的单体或单体混合物，使颗粒增大到所选定的中间颗粒尺寸，

(b) 保持已结合的单体和颗粒的温度至少达到引发剂的活化温度，直到结合入相当于聚合物种粒初始体积  $1.1$  到  $10$  倍的单体或单体混合物使颗粒增大到所选定的尺寸，

(c) 继续维持已结合的单体和颗粒的温度至少达到引发剂的活化温度，直到所有的单体都聚合，

重复这些步骤直到粒径等于选定的颗粒最终尺寸。

2. 按照权利要求 1 所述的方法，其中单体或单体混合物与分散液的混合速度要控制在使体系中与聚合物种粒初始总重量等量的单体或单体混合物与分散液的结合至少需  $60 \sim 90$  分钟的时间。

3. 按照权利要求 1 所述的方法，其中单体或单体混合物的加料速度要使体系中的游离单体或单体混合物不超过当时聚合物颗粒瞬间重量的  $10\%$ 。

4. 按照权利要求 1 所述的方法，其中选用的中间颗粒尺寸为

聚合物种粒初始体积的1.1到1.0倍。

5. 按照权利要求1所述的方法，其中选用的中间颗粒尺寸为聚合物种粒初始体积的1.5到7倍。

6. 按照权利要求1所述的方法，其中选用的中间颗粒尺寸为聚合物种粒初始体积的2到5倍。

7. 按照权利要求1所述的方法，其中聚合物种粒子是乳液聚合后的所述粒子，其初始直径为0.01到2 $\mu\text{m}$ 。

8. 按照权利要求1所述的方法，其中聚合物种粒子是初始直径为0.05到0.5 $\mu\text{m}$ 的乳液聚合后的粒子。

9. 按照权利要求1所述的方法，其中聚合物种粒子在乳液聚合后的粒子上采用步骤a)到c)一次或重复多次制成的颗粒。

10. 按照权利要求1所述的方法，其中稳定剂选自阴离子型和非离子型表面活性剂。

11. 按照权利要求10所述的方法，其中选用稳定剂还包括一种水溶性聚合物。

12. 按照权利要求1所述的方法，其中引发剂一小时的半衰温度为60 $^{\circ}\text{C}$ ~100 $^{\circ}\text{C}$ 。

13. 按照权利要求12所述的方法，其中引发剂为过氧化物引发剂。

14. 按照权利要求12所述的方法，其中引发剂为偶氮引发剂。

15. 按照权利要求13所述的方法，其中引发剂为过氧化苯甲酰。

16. 按照权利要求1所述的方法，其中单体或单体混合物是一

种或多种乙烯基芳香族单体。

17. 按照权利要求16所述的方法，其中单体为苯乙烯。

18. 按照权利要求16所述的方法，其中单体或单体混合物包括一种交联单体。

19. 按照权利要求1所述的方法，其中单体或单体混合物是在有成孔剂的存在下与聚合物颗粒相结合。

20. 按照权利要求19所述的方法，其中成孔剂为甲苯。

21. 按照权利要求19所述的方法，其中成孔剂为二甲苯。

22. 按照权利要求19所述的方法，其中成孔剂为甲基异丁基甲醇。

23. 按照权利要求19所述的方法制备的粒度分布窄且平均直径在1到50  $\mu\text{m}$ 范围内的聚合物颗粒。

粒度可均匀控制在 1 到 50 微米  
范围的颗粒的制造方法

本发明涉及一种聚合方法，更具体地说，是涉及一种在预制的、粒度均匀的聚合物颗粒存在下水不溶性单体的聚合方法。

在 1 到 50 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 范围内的小聚合物颗粒有很多应用，包括光散射和光漫射、表面涂料、制备色谱固定相的半成品、吸附剂、离子交换材料及类似用途，对于这么多用途，特别是光学及色谱的用途来说，颗粒尺寸的均匀性对性能来说是很关键的。乳液聚合能够生产出 0.5~1.0  $\mu\text{m}$  以下有较窄粒度分布的颗粒，但是粒度却被乳液的性质所限制。在这样一个聚合反应中，单体在水中被皂类所乳化，聚合反应被一种水溶性的、自由基引发剂引发，粒子尺寸更多地是取决于聚合反应混合物的组成，例如皂类、所用的稳定剂及单体本身而不是取决于聚合反应具体的物理条件。

悬浮聚合可以生产出从约 50  $\mu\text{m}$  到约 2 mm 的颗粒。单体以液滴状悬浮于水中，聚合反应被分布在单体液滴中的油溶性引发剂所引发，颗粒的尺寸取决于单体液滴的大小，后者主要受搅拌速度、悬浮稳定剂的用量及类似的聚合反应物理条件影响。由于这些条件本身变化的结果，粒度分布趋向变宽，据报道由高剪切悬浮聚合可生产出小至 10  $\mu\text{m}$  的特小颗粒，但粒度分布却更宽了。

将用其它生产粒度较大的聚合物的方法象本体聚合所得的聚合物磨碎，能够使得颗粒达到所要求的粒度范围，遗憾的是，磨碎不仅将

导致粒度分布宽，而且将引起热敏性聚合物的热降解，这样就难以直接制造大于  $1\ \mu\text{m}$  小于  $50\ \mu\text{m}$  的聚合物颗粒。

已采用多步法制造  $1\sim 50\ \mu\text{m}$  范围的颗粒。在这些方法中，预制的乳液聚合物或“种子”，被用来作为起始材料，聚合物在有机溶剂或起溶胀剂作用的单体中被溶胀，单体被吸入到聚合物溶胀结构里并在其中聚合，由此提高了粒度，或使颗粒“长大”，溶胀、吸入聚合过程能够重复进行以进一步提高粒度。由于形成种子的乳液聚合本身产生一个比较窄的粒度分布，便有可能从多步方法产生同样较窄粒度分布的大颗粒，但并不是所有的多步方法都能达到这个可能性。而且溶胀和吸入步骤本身很慢，反应有可能要耗去几天时间，另外含有溶胀溶剂的那些方法也带来了溶剂回收及处理的经济与环境问题，还要求用特别的低剪切搅拌或高度稀释的分散液，以防止增长中的粒子粘连。

本发明的目的是提供一种快速、无溶剂制造  $1\sim 50\ \mu\text{m}$  粒度范围且粒度分布窄的聚合物颗粒的方法，从下面的说明中，本发明的其它目的将是显而易见的。

我们已经发现选定最终粒度在  $1\sim 50\ \mu\text{m}$  范围且粒度均匀的聚合物颗粒制造方法是由以下几个步骤组成：

(a) 将一种可自由基聚合的、水不溶性单体或这样的单体混合物与聚合物种粒的水分散液，在以下条件下混合，混合速度要控制在使体系中数量与聚合物种粒初始总重量等量的单体或单体混合物，在约  $45\sim 120$  分钟期间同分散液相结合，混合时体系加有分散稳定剂，油溶性自由基聚合引发剂，以及约  $0\sim 50\%$  的成孔剂（百分数按单体加成孔剂的量计算），体系温度至少要达到引发剂的活化温

度。混合直至颗粒内已结合入足够的单体或单体混合物，使颗粒增大到所选定的中间颗粒尺寸。

(b) 保持结合入颗粒的单体和颗粒的温度至少要达到引发剂的活化温度，直到已结合入足够的单体或单体混合物使颗粒增大到所选定的尺寸。

(c) 继续保持结合入颗粒的单体和颗粒的温度至少达到引发剂活化温度，直到全部单体聚合。

重复这些步骤，直到所选的中间颗粒尺寸等于选定的颗粒最终尺寸。

在本发明的方法中，乳液聚合的粒子起种子粒子的作用，它们被单体溶胀，经聚合变成种粒的一部分，并持久地增大了它们的尺寸。由于种粒有均匀的尺寸，且影响粒子吸收单体的条件在整个反应混合物中也比较均匀，所以产品颗粒的尺寸主要取决于单体与种粒分散液结合的量的多少。稳定剂阻止了颗粒在分散液中粘连，这样也有助于保持粒度的均匀性，使用油溶性水不溶性引发剂有助于抑止形成新的乳液粒子，并促使种粒增大，由于这种引发剂被分隔入颗粒内的单体-聚合物相中，这样它势必对水相中的单体是无效的。

避免新的乳液粒产生及防止已有乳液粒粘连的另一个重要因素是单体与粒子的混合速度。本发明中较优化的实施方法是，单体加入粒子分散液的加料速度要控制在加入与种粒子初始重量等量的单体至少需 4-5 分钟，更为好的加料速度是，要使整个加料过程中的任何时候，分散液中的游离单体不超过粒子重量的 10%。

本发明方法所用的乳液聚合物种粒可以按照本领域公知的乳液聚合反应方法来制备，这些方法本身生产出粒度分布较窄的粒子，本领域

域技术人员知道怎样改变乳液聚合反应条件去生产颗粒平均直径为约  $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$  范围内的粒子，在这个范围内或更好的在约  $0.05$  到  $0.5 \mu\text{m}$  范围内的种粒能够用于本发明方法，种粒子可以是交联的或未交联的，制备所用单体包括脂肪族乙烯类单体，例如：丙烯酸酯类，甲基丙烯酸酯类，丙烯腈等；烯炔如乙烯，丙烯；及共扼不饱和脂肪族单体如丁二烯；它们亦可用乙烯基芳烃单体制备，例如苯乙烯，取代苯乙烯等。通过在聚合物结构里形成二次交联、或在制成种粒的单体中含有多烯层不饱和单体或其它单体、本领域技术人员已知的其它任何交联方法均可使种粒交联，较好的种是苯乙烯与二乙烯苯的交联共聚物。

按照本发明的方法，悬浮剂是水，本方法中所用的稳定剂优先考虑的是阴离子表面活性剂，例如烷基，芳基或烷芳基的硫酸盐，磺酸盐、磷酸盐、丁二酸盐及它们的乙氧基衍生物；非离子表面活性剂，例如聚氧乙烯烷基醚，聚氧乙烯烷基酚醚、聚乙二酸，或者是阴离子与非离子表面活性剂的混合物。还可将水溶性聚合物，例如聚乙烯基酸、聚乙烯基吡咯酮，烷基酸纤维素及羟烷基纤维素加入到聚合反应混合物中为乳胶粒子增加稳定性。

本发明的方法所用的引发剂是一种油溶性的自由基引发剂，它的一小时的半衰温度宜为  $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 。本领域技术人员很容易弄明白一小时的半衰温度即是指能使在任何给定时间存在的引发剂的一半在一小时内分解，形成自由基的温度。优选的引发剂为过氧化物例如过辛酸叔丁基酯及过氧化苯甲酰，和偶氮类引发剂，例如 2, 2'-偶氮二(2-甲基丁腈)，2, 2'-偶氮二(2, 4-二甲基戊腈)。较适宜的引发剂浓度约占全部单体重量的  $0.05\%$  到  $2\%$ 。



聚合温度至少要达到所选引发剂的活化温度，较适宜的温度约为  $50^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 。本领域的技术人员很容易弄明白引发剂的活化温度即是指引发剂开始分解，产生自由基有效浓度时的最低温度。较好适宜的反应压力是大气压力，但是在高于或低于大气压力时反应亦将进行，在这种情况下，其它一些优点将弥补因非大气压聚合反应需增加附加复杂装置这一不足。

本发明所用的单体为水不溶性、可自由基聚合的任何单体或这种单体的混合物，优选的是乙烯基芳烃单体，尤其优先考虑的是苯乙烯。单体或单体混合物可以包括交联性单体，亦即含有一个以上可聚合官能团的单体，例如，二乙烯基苯；以及接枝性单体，即含有一个以上其聚合速度明显不同的可聚合官能团的单体，例如甲基丙烯酸丙基酯。

本发明的聚合物颗粒可以制成微孔型或大孔型，微孔型通常称为凝胶粒，仅含有聚合物本身的分子间孔隙，其孔隙直径约为  $0.1$  到  $5\text{ nm}$ ，而大孔型颗粒则含有与分子间孔隙无关的外加的孔隙，其孔隙直径至少约  $5\text{ nm}$ ，而在大的聚合物颗粒中其孔隙直径可大到约  $10\text{ }\mu\text{ m}$ ，在小的聚合物颗粒中该直径相对小一些，例如直径  $10\text{ }\mu\text{ m}$  的颗粒，其孔隙直径可以大至约  $1\text{ }\mu\text{ m}$ ，当加入到种粒中的单体或单体混合物中缺少成孔剂时，产生的聚合物颗粒将只是微孔型，但当含有成孔剂时，颗粒就将是大孔型。在成孔剂存在下制造大孔型聚合物的聚合反应在美国专利  $4,382,124$  中有所阐述，在那里成孔剂被称作聚合物沉淀剂或只称作“沉淀剂”。成孔剂的特点在于，它虽然是共聚用的单体混合物的溶剂，但对共聚物又基本上不起溶解作用，将成孔剂引入单体相降低了生成的任何共聚物在单体相里

的溶解度，从而使聚合物一旦生成便从单体相中分离出来，这种现象称作“相分离”。由于聚合反应物中的单体浓度因聚合而下降，同时生成的共聚物浓度增加，成孔剂被共聚物更强烈排斥，实际上被挤出共聚相而留下一系列比分子间微孔大的互连的孔隙；适合本发明的成孔剂有  $C_4 \sim C_{10}$  的链烷醇包括丁醇，直链或支链的戊醇，己醇庚醇、辛醇、壬醇，癸醇，例如 4-甲基戊基-2-醇（甲基异丁基甲醇）； $C_7 \sim C_{20}$  饱和脂肪烃，七个或更多碳原子的烷基酯例如乙酸己酯，乙酸-2-乙基己酯，油酸甲酯，癸二酸二丁酯，己二酸二丁酯及碳酸二丁酯；脂肪族酮例如甲基异丁基酮，二异丁基酮；以及芳族烃例如甲苯，对位、邻位二甲苯。单体混合物中成孔剂的具体种类和百分数是按照所要求的大孔程度及具体的单体来选择，上面提到的美国专利 4,382,124 可用作选择的指导。

按照本发明，聚合物颗粒增大的尺寸取决于所用单体或单体混合物的量，一般说来，聚合物颗粒可用单体结合直到其体积约增大至最初体积的 10 倍，较适宜的是约增大到原体积的 7 倍。不过显然

是，所用的单体少则得到的产品粒度也小，理想的粒度本领域技术人员将根据最终颗粒预定适合的具体用途加以选择。选择的粒度以约 1.1 到 10 倍初始粒子体积为宜，以约 1.5 到 7 倍初始粒子体积为佳，又以约 2 到 5 倍初始粒子体积为更佳，从简单的几何学显而易见，体积的变化将发生直径按体积变化的立方根而变化，例如，一个 5 X 的体积变化，相对就有  $\sqrt[3]{5} X$  的直径变化或是说 1.71 X 的直径变化。

上述关于聚合物粒度能够增大的讨论涉及到本方法的一个简单应用，用本过程获得的产品粒子作为种粒，将该过程重复，则可使粒子

增大到远高于 10 倍，通过这种重复过程，得到的颗粒要比从单一增长工序获得的粒子大得多，用优选直径范围为 0.05 到 0.5  $\mu\text{m}$  的种粒通过过程 1 到 10 次或更多次重复可使粒子增大到 1~50  $\mu\text{m}$  范围内任何直径大小。

在混合单体及聚合物种粒悬浮液时，显然，单体可以加到悬浮液中，悬浮液亦可加入到单体中，或者二者同时互相加入到另一个容器中。优选的是将单体加入到悬浮液中，这将在下面的实施例中被应用。

单体的加入速度要控制在使体系中数量与种粒初始总重量等量的单体在约 45 到 120 分钟期间与聚合物粒子悬浮液相结合，又以约 60 到 90 分钟为佳，直到种粒已增大到所选用的尺寸，也就是说，加料速度要保持在這個范围里，所选择的加料时间长度要使粒子产生理想的增大。

例如，如果选择这样的一个加料速度，使得体系中数量与种粒初始总重等量的单体在 60 分钟期间同聚合物粒子悬浮液相结合，同时要求粒子体积增大 5 倍，则单体加入悬浮液共需用 5 小时，基本上所有单体都被聚合到已有颗粒中，由于颗粒的密度没有发生显著变化，每一个粒子的体积增加了 5 倍。

单体或单体混合物加入聚合物种粒悬浮液中的速度最好控制在使反应混合物中游离单体量不超过当时聚合物一粒子瞬间重量的 10% 聚合物——粒子的瞬间重量是指在反应的任意时间，经聚合的粒子的总重量，其中包括本过程的聚合反应中加到原始种粒中的聚合物的重量。游离单体是指在该过程中已与聚合物粒子混合，但在指定的时间时还没有参与聚合反应的单体。如果游离单体含量超过 10%，则聚

合物粒子可能会凝结，这将会不合乎需要地增大了粒度及粒度分布。游离单体量超过10%，还将引起增生的乳液尺寸大小的粒子数，这会再次产生所不期望的宽粒度分布。

本发明的一个特别有利的特点是：在加入单体溶液前不需要先溶胀种子聚合物。不需要在有机溶剂中长时间浸泡；例如可以在反应容器中加入种粒悬浮水溶液后立即开始逐渐加入单体—引发剂溶液。

下面的实施例是用来例举本发明的，除非特别注明，所有的百分数和比例均按重量计算；所有的试剂除非特别注明，都是优质商品级。

#### 实施例 1

本例例举了用苯乙烯—3.8%二乙烯苯单体混合物按本发明的步骤使粒度为3.3 μm的聚苯乙烯种子胶粒增大至5 μm均匀尺寸的聚合物颗粒。

往一个配有冷凝器、搅拌器、热源，惰性气体进口、温度计及泵驱动加料管线的5升圆底烧瓶中加入1860g去离子水，30%硫酸化的聚乙氧基壬基酚铵盐水溶液20g盐作表面活性剂，在氮气保护下搅拌加热混合物到85℃，把678g粒度为3.3 μm，固含量为35.4%的聚苯乙烯种子胶乳用另外的100g去离子水冲入烧瓶中，混合物重新加热到85℃。制备含以下组分的单体乳液：

320g去离子水，30%硫酸化的聚乙氧基壬基酚铵盐的水溶液20g作表面活性剂，893.5g苯乙烯，66.5g市售二乙烯苯（55%纯度，其余主要是乙基乙烯苯），以及9.6g过氧化苯甲酰引发剂，将制得的乳液以恒定的速度加入烧瓶，使得全部乳液在4小时内加入烧瓶，3.5小时后，将溶于5g苯乙烯的1g过氧化苯

甲酰肼加入乳液容器随后乳液容器用另外 100 g 去离子水冲洗，加入烧瓶中。在乳液加料四小时结束时，烧瓶中物料仍保持温度 85°C 一小时，然后冷却并通过 45 μm 的筛网过滤。生成的聚合物悬浮液的固含量为 29.4%，用光学显微镜确定的粒子尺寸是 5.6 μm (94% 颗粒)，有将近 6% 的粒子由于二个或三个颗粒的粘连而明显超出了这个尺寸。

### 实施例 2

下面的例子是用来说明用本发明的方法使未交联的聚苯乙烯种子胶乳胶粒尺寸从 4.9 μm 增大至 8.4 μm。

按照例 1 的装置，将 419 g 去离子水和作表面活性剂的

30% 硫酸化的乙氧基壬基酚铵盐的水溶液 6.4 g 加入烧瓶中，烧瓶内物料加热到 85°C，把 206 g 粒度为 4.9 μm、固含量为 28% 的聚苯乙烯种子乳液用 30 g 去离子水冲洗入烧瓶中。制备含有 80 g 去离子水，1.6 g 上述表面活性剂溶液，240 g 苯乙烯及 2.4 g 过氧化苯甲酰的单体乳液，并且在四小时内以恒定的速度加入烧瓶中，然后，用另外的 30 g 去离子水冲洗乳液容器进入烧瓶，混合物在 85°C 保持一小时，冷却并过滤生成的胶液，固含量为 28.9%，且粒度为 8.4 μm，将近 4% 的颗粒由于二个或三个颗粒的粘连明显大于这个尺寸。

### 实施例 3

本实施例是用来说明用本发明方法，采用苯乙烯—0.1% 二乙烯基苯的单体混合物使轻度交联的 (0.1% 二乙烯基苯) 种粒从粒度 8.4 μm 增大到 14.2 μm。

用上所实施例 1 的步骤，在烧瓶中加入以下物料：530 g 去离

子水，10%的辛基苯氧基乙氧基乙基磷酸铵表面活性剂水溶液94g，70%辛基苯氧基聚乙氧基乙醇非离子表面活性剂的水溶液13.5g，以及2%甲基羟丙基纤维素的水溶液58.7g，往混合物中加入312.5g粒度为 $8.4\mu\text{m}$ 、固含量为25.6%的99.9苯乙烯/0.1二乙烯基苯种子胶乳液，用30g去离子水冲洗，在常压氮气保护下，混合物于搅拌下加热到 $85^{\circ}\text{C}$ ，将含有152.8g去离子水，3.1g上述非离子表面活性剂，21.6g上述磷酸盐表面活性剂，2%甲基羟丙基纤维素的水溶液14g，319.4g苯乙烯，0.6g二乙烯基苯及3.2g过氧化苯甲酰的单体乳液以恒定速度在4小时以内加入烧瓶，用30g去离子水冲洗单体乳液容器后加入烧瓶，物料于 $85^{\circ}\text{C}$ 保温一小时，冷却并过滤，制得的胶乳液固含量为26.7%，粒度 $14.2\mu\text{m}$ ，大约8%粒子因为二或三个胶粒的粘连明显大于这个尺寸。

#### 实施例4

本实施例是用来说明按本发明步骤采用甲基丙烯酸甲酯单体使甲基丙烯酸丁酯种子胶乳液粒的粒度从 $1.7\mu\text{m}$ 增大到 $2.9\mu\text{m}$ 。

用上述实施例1的步骤，烧瓶中加入403.5g去离子水，将222.2g聚甲基丙烯酸丁酯种子胶液粒度为 $1.7\mu\text{m}$ ，固含量为27%加入烧瓶并用30g去离子水冲洗。混合物在常压氮气下搅拌加热到 $85^{\circ}\text{C}$ ，将含有80g去离子水，30%硫酸化的聚乙氧基壬基酚铵盐表面活性剂的水溶液1.6g，240g甲基丙烯酸甲酯及2.4g过氧化苯甲酰的单体乳液以恒定的速度在6小时内加入烧瓶，然后用30g去离子水冲洗入烧瓶，混合物在 $85^{\circ}\text{C}$ 保持45分钟，然后冷却并过滤。制得的胶乳液固含量为29.2%，粒度为

2.  $9\ \mu\text{m}$ ，接近3%的粒子由于二或三个粒子的粘连超过了这个尺寸。

#### 实施例5

本实施例是用来说明按本发明的步骤采用甲基丙烯酸丁酯同苯乙烯的单体混合物使甲基丙烯酸丁酯—苯乙烯种子胶乳液粒度从 $3.4\ \mu\text{m}$ 增大到 $5.4\ \mu\text{m}$ 。

用上述实施例1的步骤，烧瓶中加入 $412\ \text{g}$ 去离子水， $1\ \text{g}$ 氨水， $0.15\%$ 对亚硝基酚镁盐阻聚剂的水溶液 $4.2\ \text{g}$ ，往该混合物中加入 $208.3\ \text{g}$ 粒度为 $3.4\ \mu\text{m}$ ，固含量为 $28.8\%$ 的65甲基丙烯酸丁酯/35苯乙烯种子胶乳液，用 $30\ \text{g}$ 去离子水冲洗，混合物在常压氮气保护下搅拌加热到 $85\ ^\circ\text{C}$ 。将含有 $80\ \text{g}$ 去离子水， $30\%$ 硫酸化的聚乙氧基壬基酚的铵盐表面活性剂的水溶液 $2.4\ \text{g}$ ， $156\ \text{g}$ 甲基丙烯酸丁酯， $84\ \text{g}$ 苯乙烯及 $2.4\ \text{g}$ 过辛酸叔丁基酯引发剂的单体乳液在 $4.5$ 小时内以恒定速度加入烧瓶然后用 $30\ \text{g}$ 去离子冲洗入烧瓶，混合物在 $85\ ^\circ\text{C}$ 保温一小时，然后冷却并过滤。制得的胶乳液固含量为 $28.6\%$ ，粒度为 $5.4\ \mu\text{m}$ 。

#### 实施例6

本实施例是用于说明按本发明的步骤，采用苯乙烯— $10\%$ 二乙烯苯单体混合物使交联度更大的（ $10\%$ 二乙烯苯）种子胶乳液的粒度从 $3.3\ \mu\text{m}$ 增大 $4.6\ \mu\text{m}$ 。

采用上述实施例1的步骤，在烧瓶中加入 $44.2\ \text{g}$ 去离子水和 $30\%$ 硫酸化的聚乙氧基壬基酚铵盐表面活性剂的水溶液 $12.8\ \text{g}$ ，往这个混合物中加入 $172.4\ \text{g}$ 粒度为 $3.3\ \mu\text{m}$ ，固含量为 $34.8\%$ 的聚苯乙烯种子胶乳液，用 $30\ \text{g}$ 去离子水冲洗，该混合物

于常压氮气保护下搅拌加热到  $85^{\circ}\text{C}$ 。将含有  $80\text{g}$  去离子水， $3.2\text{g}$  上述表面活性剂， $196.4\text{g}$  苯乙烯， $43.6\text{g}$  二乙烯苯及  $2.4\text{g}$  过氧化苯甲酰引发剂的单体乳液按恒定速度在 5 小时内加入烧瓶，然后用  $30\text{g}$  去离子水冲洗入烧瓶，混合物在  $85^{\circ}\text{C}$  保持二小时，然后冷却到  $55^{\circ}\text{C}$ ，将含有  $2.4\text{g}$   $0.15\%$  的硫酸亚铁水溶液、 $0.19\text{g}$  的甲醛次硫酸钠（溶在  $10\text{g}$  水中）以及  $0.41\text{g}$  叔丁基过氧化氢的追加剂加入瓶内，混合液在  $55^{\circ}\text{C}$  保持 30 分钟，冷却并过滤，制得的胶乳液固含量为  $30.9\%$ ，粒度为  $4.7\mu\text{m}$  有大约  $0.5\%$  的粒子由于二或三个粒子的粘连而明显大于这个尺寸。

#### 实施例 7

本实施例是用来说明在成孔剂存在下用二乙烯基苯单体使轻度交联的种粒尺寸从  $5.3\mu\text{m}$  增大成  $8.9\mu\text{m}$  的大孔隙微球。

用氮气覆盖一个 3 升，4 颈圆底反应烧瓶，加入  $4.4\text{g}$  羧甲基纤维素（分子量接近 2000）和  $1000\text{g}$  去离子水，用氮气不断吹洗反应瓶内的物料，并加热到  $60^{\circ}\text{C}$ 。

单独制备一份表面活性溶液，其中含由  $660\text{g}$  去离子水， $80\%$  酸性结拼的烷芳基聚醚磷酸酯的水溶液  $55\text{g}$ （市售名称为 Triton-QS-44 表面活性剂）以及  $50\%$  氢氧化钠的水溶液  $15.82\text{g}$ 。

将按照实施例 1 制备的含  $0.1\%$  二乙烯基苯、平均粒子直径为  $5.3\mu\text{m}$  的  $15\text{g}$  种粒，混合物被充分混合并与  $400\text{g}$  去离子水的冲洗液一起加入反应烧瓶内。

将  $0.4\%$  对一亚硝基酚镁的水溶液  $2.25\text{g}$  和  $50\%$   $\text{NaOH}$  的水溶液  $0.18\text{g}$  加入剩下的单独制备的表面活性剂溶液。单



独制备一份有机溶液：将 31.5 精制二乙烯基苯（含有 80% 二乙烯基苯及 20% 其它单体，主要是乙基乙烯基苯），73.5 g 甲苯及 0.0315 g 过辛酸叔丁基酯混合，混合物用氮气吹洗 30 分钟。取该有机溶液 10 g 与 0.1575 g 过辛酸叔丁基酯混合，将 65 g 表面活性剂溶液在剧烈搅拌下加入混合物，并猛烈搅拌使其乳化。

其余的表面活性剂溶液同剩下的有机溶液相混合，混合物被猛烈搅拌使其乳化，将乳化液在 4 小时内从液面下加入反应瓶，在加料及后面的整个过程中，反应瓶里的物料被缓慢搅拌，直至它们完全给冷却。加料完毕，将上述由 10 g 有机溶液及 65 g 表面活性剂溶液组成的乳液在 15 分钟内搅拌下加入反应瓶，反应瓶内物料的温度在整个加料过程及以后的两小时内均维持在大约 60°C。在这之后，升温至 72°C，并维持该温度大约 16 小时。混合物然后加热到 95°C，维持该温度 1 小时，冷却到环境温度，过滤，并用甲醇反复洗涤，甲醇用真空除去。

制得的共聚物颗粒在光学显微镜下检查是多孔型的，它们的平均直径为 8.9  $\mu\text{m}$ 。

#### 实施例 8

本实施例是用来说明在不同的成孔剂存在下，用二乙烯基苯单体使轻度交联的种粒的粒度从 5.3  $\mu\text{m}$  增大成 8.4  $\mu\text{m}$  的大孔型微球。

采用实施例 7 的步骤及种粒加入反应瓶中的去离子水是 1400 g，有机溶液中的甲苯用 46.5 g 邻二甲苯代替，生成的微球在光学显微镜下检测为多孔型的，直径为 8.4  $\mu\text{m}$ 。

### 实施例 9

本实施例是用来说明在另一种成孔剂存在下，用二乙烯基苯单体使未交联的种粒的粒度从  $5.3 \mu\text{m}$  增大成  $8.7 \mu\text{m}$  的大孔型微球。

采用实施例 7 的步骤，只是在整个单体加料中温度维持在  $70^\circ\text{C}$  所用的种粒是粒子直径为  $5.3 \mu\text{m}$  的非交联聚苯乙烯均聚物，最初加入反应瓶中的是  $450 \text{g}$  去离子水及  $0.71 \text{g}$  羧甲基甲基纤维素。

表面活性剂溶液是由  $200 \text{g}$  去离子水， $16.3 \text{g}$  酸性结拼的烷芳基聚醚磷酸酯（ $80\%$  的水溶液）， $4.7 \text{g}$   $50\%$  的氢氧化钠水溶液组成：该溶液分成如例 7 那样同样的重量份数，加入的种粒为  $33.3 \text{g}$   $30\%$  的种粒水悬浮液，在剩下部分的表面活性剂中加入  $0.4\%$  对一亚硝基酚镁的水溶液  $2.0 \text{g}$  和  $50\%$  的氢氧化钠水溶液  $0.2 \text{g}$ ，有机溶液是由  $25 \text{g}$  精制二乙烯基苯（含  $80\%$  二乙烯基苯）， $30.0 \text{g}$  甲基异丁基甲醇及  $0.15 \text{g}$  过辛酸叔丁基酯组成。

在单体投料的最后，温度在  $70^\circ\text{C}$  保持 1 小时然后加热到  $76^\circ\text{C}$  并保持 16 小时，最后加热到  $85^\circ\text{C}$  保持 2 小时，最后按实施例 7 所述方法分离得到的聚合物微球粒，在光学显微镜下检测是多孔型的，直径为  $8.7 \mu\text{m}$ 。