



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I506078 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：098127153

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 08 月 12 日

(51)Int. Cl. : *C08L33/10 (2006.01)* *C08F265/06 (2006.01)*
C08F2/44 (2006.01) *A61L24/06 (2006.01)*
A61K6/083 (2006.01) *C09J133/10 (2006.01)*
C04B24/26 (2006.01) *C08J3/12 (2006.01)*

(30)優先權：2008/08/14 英國 0814854.6
 2009/03/06 英國 0903912.4

(71)申請人：盧希特國際公司 (英國) LUCITE INTERNATIONAL UK LIMITED (GB)
 英國

(72)發明人：麥唐納 大衛 MCDONALD, DAVID (GB)；亞貝 阿里 塞拉 薩希伯 ABED-ALI, SERA SAHEB (GB)；基斯荷姆 麥可 史蒂芬 CHISHOLM, MICHAEL STEPHEN (GB)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW I222871

CN 1823142A

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：28 項 圖式數：2 共 58 頁

(54)名稱

可硬化雙組份丙烯酸組合物

A HARDENABLE TWO PART ACRYLIC COMPOSITION

(57)摘要

本發明係關於一種可硬化雙組份丙烯酸組合物、該雙組份可硬化組合物之聚合物成份及製造該雙組份組合物之聚合物成份的方法。該可硬化雙組份丙烯酸組合物包含丙烯酸聚合物組合物第一組份及丙烯酸單體組合物第二組份。該丙烯酸聚合物組合物第一組份包含第一類型之丙烯酸聚合物粒子，其特徵在於各第一類型之丙烯酸聚合物粒子由聚結乳液聚合丙烯酸微粒之網狀物形成或為微孔性。該丙烯酸聚合物組合物可包含粒度介於 10nm 與 2000nm 之間的乳液聚合丙烯酸聚合物粒子。本發明亦延伸至由聚結乳液聚合丙烯酸微粒之網狀物形成之丙烯酸聚合物粒子作為可硬化雙組份丙烯酸組合物中之糊熟時間縮短劑的用途。

The invention relates to a hardenable two part acrylic composition, a polymer component of the two part hardenable composition and a method of producing a polymer component of the two part composition. The hardenable two part acrylic composition comprises an acrylic polymer composition first part and an acrylic monomer composition second part. The acrylic polymer composition first part comprises a first type of acrylic polymer particles characterized in that each first type of acrylic polymer particle is formed of a network of coalesced emulsion polymerized acrylic microparticles or is microporous. The acrylic polymer composition may comprise emulsion polymerised acrylic polymer particles of particle size between 10 and 2000nm. The invention also extends to the use of acrylic polymer particles formed of a network of coalesced

I506078

TW I506078 B

emulsion polymerized acrylic microparticles as a dough time reduction agent in a hardenable two part acrylic composition.

(無元件符號說明)

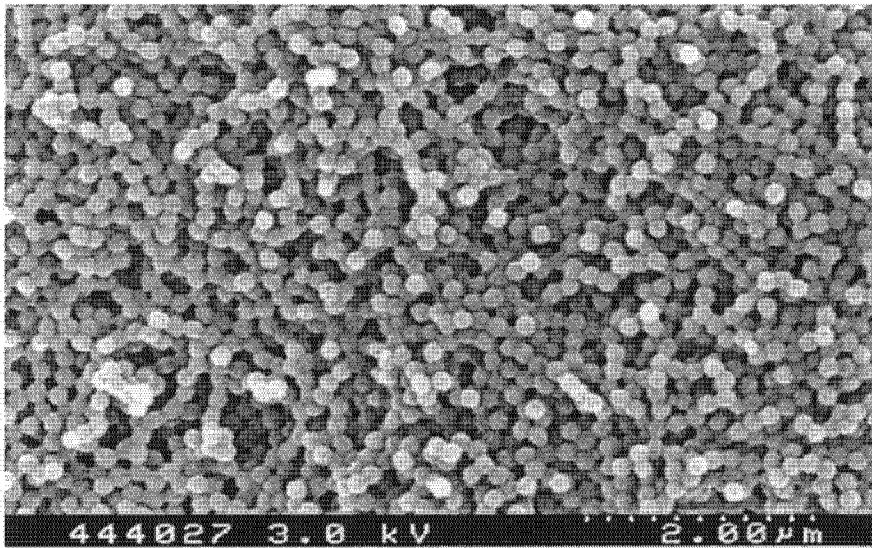


圖 1a

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

98127153

G8L $\frac{3}{10}$ (2006.01)
G8F $\frac{25}{66}$ (2006.01)

※ 申請日：

98.8.12

※IPC 分類：

G8F $\frac{7}{44}$ (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

A61L $\frac{24}{6}$ (2006.01)

可硬化雙組份丙烯酸組合物

A61K $\frac{6}{33}$ (2006.01)

A HARDENABLE TWO PART ACRYLIC COMPOSITION

G9J $\frac{13}{10}$ (2006.01)

二、中文發明摘要：

G4B $\frac{24}{6}$ (2006.01)G8J $\frac{3}{2}$ (2006.01)

本發明係關於一種可硬化雙組份丙烯酸組合物、該雙組份可硬化組合物之聚合物成份及製造該雙組份組合物之聚合物成份的方法。該可硬化雙組份丙烯酸組合物包含丙烯酸聚合物組合物第一組份及丙烯酸單體組合物第二組份。該丙烯酸聚合物組合物第一組份包含第一類型之丙烯酸聚合物粒子，其特徵在於各第一類型之丙烯酸聚合物粒子由聚結乳液聚合丙烯酸微粒之網狀物形成或為微孔性。該丙烯酸聚合物組合物可包含粒度介於10 nm與2000 nm之間的乳液聚合丙烯酸聚合物粒子。本發明亦延伸至由聚結乳液聚合丙烯酸微粒之網狀物形成之丙烯酸聚合物粒子作為可硬化雙組份丙烯酸組合物中之糊熟時間縮短劑的用途。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a hardenable two part acrylic composition, a polymer component of the two part hardenable composition and a method of producing a polymer component of the two part composition. The hardenable two part acrylic composition comprises an acrylic polymer composition first part and an acrylic monomer composition second part. The acrylic polymer composition first part comprises a first type of acrylic polymer particles characterized in that each first type of acrylic polymer particle is formed of a network of coalesced emulsion polymerized acrylic microparticles or is microporous. The acrylic polymer composition may comprise emulsion polymerised acrylic polymer particles of particle size between 10 and 2000nm. The invention also extends to the use of acrylic polymer particles formed of a network of coalesced emulsion polymerized acrylic microparticles as a dough time reduction agent in a hardenable two part acrylic composition.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1a)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種聚合物組合物，尤其但並非排他性地係關於一種可硬化雙組份丙烯酸組合物，該雙組份可硬化組合物之聚合物成份及製造該雙組份組合物之聚合物成份的方法。

【先前技術】

將丙烯酸聚合物與單體混合在一起所形成之可硬化組合物適用於許多應用。尤其用於牙科、醫學、黏著劑及建築應用中，該等材料在該等應用中已使用超過40年。

牙科應用包括用於假牙座、假牙座托板、假牙襯墊、假牙修補、定製牙托、用於齒冠及齒橋之鑲飾、人造牙齒、天然牙齒之鑲飾及修補以及牙齒修復填補。

醫學應用包括用作骨黏合劑。骨黏合劑一般應用於填充骨腔且尤其在脊椎成形術中用作假體黏合劑、顱骨黏合劑、椎骨黏合劑，且應用於製造在體外硬化且接著可引入體內之成型物品。

黏著劑及建築應用包括眾多應用，諸如用於接合、黏合、填隙及形成多孔材料。

可硬化丙烯酸組合物一般由固體成份及液體成份構成。該固體成份包含由聚合物粒子及(若適當)諸如聚合引發劑及催化劑、填充劑及染料之其他添加劑形成的粉末。該液體成份包含液體單體及諸如加速劑及穩定劑之其他添加劑。當準備使用時，將固體成份與液體成份混合在一起以

形成液體或半固體漿料，在聚合引發劑及加速劑作用下其黏度增加且硬化成固體。

通常所用之固體成份由聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)之小球形珠粒(直徑通常約20-150微米)及少量聚合引發劑(諸如過氧化二苯甲醯(BPO))組成，該引發劑通常囊封於PMMA珠粒內，但亦可作為獨立成份添加。液體成份通常為單體，通常為甲基丙烯酸甲酯(MMA)，其亦可含有諸如N,N-二甲基對甲苯胺(第三胺)(DMPT)之聚合活化劑及諸如氫醌(HQ)之抑制劑以防止該單體自發聚合。

當將固體成份與液體成份混合在一起時，聚合物粒子經單體潤濕，溶劑化且開始溶解。溶劑化之聚合物粒子將過氧化二苯甲醯引發劑釋放至與活化劑(若存在)相互作用之單體中，以產生與單體反應且引發單體在室溫下加成聚合之自由基。混合物以相對低的黏度起始且發展為愈來愈硬、最終完全硬化之系統。

此不斷變化之混合物黏度係由糊熟時間、工作時間及凝固時間來表徵。該糊熟時間被視為混合物開始混合後達成團狀塊體之時間長度，該團狀塊體不附著或黏著於聚丙稀混合燒杯壁且可使用刮勺整塊地移出。該凝固時間係藉由使團狀物形成香腸形狀且間斷性地用其輕叩硬表面來測定。凝固時間被視為自開始混合至混合物轉變成硬塊時的時間，該硬塊不變形且當輕叩硬表面時所產生之聲音有顯著變化。該工作時間係藉由間斷性地將兩塊團狀物輕輕活在一起且將其拉開來測定。記下兩塊團狀物不再黏在一起

之時間。工作時間係藉由自兩塊團狀物開始混合至不黏在一起所耗費之時間減去糊熟時間來計算。

糊熟時間、工作時間及凝固時間為確定如何使用可硬化組合物之極重要參數。室溫下可硬化之組合物(所謂「自固化」或「低溫固化」系統)具有通常4至10分鐘之糊熟時間及通常持續10至25分鐘之凝固時間。工作時間有效地界定操作者以所要方式操作團狀物可用之時段，例如壓入假牙模具中以供製造假牙座，或在髖修復或置換期間壓入骨腔中，或在脊椎手術期間注入椎骨腔中，或在工業黏合操作期間用力推入間隙或空腔中。顯然希望使操作者可用之工作時間達到最大。此理論上應在不增加凝固時間之情況下達成，此係因為凝固時間界定黏合或固定操作之終點。因此集中關注於縮短糊熟時間。糊熟時間係藉由固體成份與液體成份之組合在混合後黏度立即升高之速率來測定且受許多因素控制，該等因素為諸如聚合物珠粒粒度及形狀、聚合物分子量及聚合物組成。

US 5,650,108(Nies等人)描述使用珠粒研磨機來處理PMMA珠粒與顆粒之混合物。接著將所得聚合物混合物與液體成份一起攪拌以得到約2分鐘後團化之組合物。

US2007/0213425 A1(Higham及He)教示使用球磨機或噴磨機來製造經研磨之PMMA或PMMA共聚物珠粒，其與未經研磨之珠粒相比展示與骨黏合劑之液體成份混合後糊熟時間縮短。

US 4,268,639(Seidel等人)描述基於作為固體成份之

PMMA及聚(甲基丙烯酸2-羥乙酯)(PHEMA)與作為液體成份之MMA及/或甲基丙烯酸2-羥乙酯(HEMA)之混合物的快速團化自固化組合物。描述短至2分鐘之糊熟時間及至少6分鐘之工作時間。

US2007/0032567 A1(Beyar等人)描述在將單體成份與聚合物成份混合後180秒內達到至少500帕斯卡秒(Pascal second)之黏度及至少5分鐘之工作時間窗的快速團化骨黏合劑組合物。據稱該等特徵係經由使用具有不同尺寸分布之珠粒而獲得。據稱直徑小於20微米之珠粒有助於經單體液體快速潤濕且促使快速轉變為黏性狀態。

PMMA珠粒尺寸對骨黏合劑之流變性質的影響已由以下文獻研究：Hernandez, L.; Goni, I.; Gurruchaga, M., 「Effect of size of pmma beads on setting parameters and rheological properties of injectable bone cements」, Transactions-7th World Biomaterials Congress, Sydney, Australia, 2004年5月17日-2004年5月21日, 第740頁。作者指出「隨著小珠粒之分率增加...，黏度增加似乎較快開始。此係歸因於最小PMMA珠粒(小於20微米)之溶劑化，其使得聚合塊體之黏度增加」。又，「最後，吾人可稱藉助於混合不同尺寸之珠粒獲得具有最佳流變性質之可注射骨黏合劑為可行的」。

另一描述丙烯酸骨黏合劑之流變性質受PMMA珠粒粒度如何影響之文章為：Lewis G.及Carroll M, J Biomed Mater Res (Appl Biomater) 63: 191-199, 2002。作者得出結論：

強烈影響流變性質之因素之一為小尺寸PMMA珠粒(平均直徑介於0與40微米之間)的相對量。

對熱固化牙用樹脂之糊熟時間的研究(McCabe, J.F., Spence D.及Wilson H. J., Journal of Oral Rehabilitation, 1975第2卷, 第199-207頁)得出結論:「...短糊熟時間之概念取決於大量小珠粒的存在」。推斷小珠粒之粒子直徑D小於20微米。

自以上描述可見, 最常描述之達成短糊熟時間之方法在於對PMMA聚合物粒子進行研磨或有意地將大比例之直徑小於20微米的PMMA聚合物粒子併入可硬化組合物之固體成份中。研磨方法具有一次可研磨之珠粒量受限制, 從而導致在涉及大量材料時製造時間較長之缺點。另外, 需要克服以下問題: 批次間之再現性、在批次之間清潔研磨機及在大量處理及手動操作期間引入污染。控制固體成份中直徑小於20微米之PMMA聚合物粒子的相對量並不簡單。可硬化組合物中所用之PMMA珠粒一般係由懸浮液或分散液聚合方法製造。此涉及使分散於液相(通常為水)中之MMA單體液滴聚合以形成固體球形珠粒, 接著由過濾步驟使該等珠粒與液相分離, 洗滌以移除分散劑, 乾燥且接著過篩。然而, 直徑小於20微米之粒子相對難以過濾及洗滌, 此涉及較長且通常較繁冗之處理時間。

收集大比例之小(直徑小於20微米)PMMA聚合物粒子之替代方式為使用過篩方法自慣常製備之懸浮液聚合漿料中分離出最小粒度部分。然而, 產量相對較低, 過篩時間可

較長且怎樣處置相當大量的留在篩上之較粗粒度材料的問題仍然存在。

另一產生大比例之小(直徑小於20微米)PMMA聚合物粒子的方法在於使用機械方法來分解慣常製造之材料的珠粒，例如藉由研磨、碾磨、壓碎等。然而，PMMA珠粒相對較硬且通常需要過長處理時間來達成小(直徑小於20微米)PMMA聚合物粒子之比例顯著增加(對於球磨而言，通常長於24小時)。另外，此種方法之批次間重複性相當差，有時需要進一步處理所得產物(例如藉由過篩或摻合)來達成所要之粒度分布。

此使得商業製造具有大比例之直徑小於20微米之粒子的PMMA成為昂貴且有時冗長且不可靠的工作。

【發明內容】

本發明之一目的在於提供避免一或多個上述問題之替代性方案。

根據本發明之第一態樣，提供一種包含丙烯酸聚合物組合物第一組份及丙烯酸單體組合物第二組份之可硬化雙組份丙烯酸組合物，該丙烯酸聚合物組合物包含第一類型之丙烯酸聚合物粒子，其特徵在於各第一類型之丙烯酸聚合物粒子由聚結乳液聚合丙烯酸微粒之網狀物形成。

聚結並不意謂個別微粒完全合併，而是充分接合在一起以形成較大的第一類型粒子。通常，微粒緊密接觸，而且保持個別特徵。

較佳地，丙烯酸聚合物組合物亦包含至少一種其他類型

之丙烯酸聚合物粒子。較佳地，該至少一種其他類型之丙烯酸聚合物粒子為聚合物珠粒。該等珠粒並非由聚結乳液聚合微粒之網狀物形成，而是較佳藉由習知聚合物加工來製造。該等聚合物珠粒為熟習丙烯酸聚合物組合物領域之技術者所熟知且可(例如)藉由本體聚合、溶液聚合或懸浮液聚合而製得。通常，珠粒係藉由懸浮液聚合而製得。丙烯酸聚合物組合物中可存在一種以上其他類型之丙烯酸聚合物粒子，其係由平均粒度及/或分子量而彼此區分。舉例而言，可存在兩種、三種或四種該等其他類型之丙烯酸聚合物粒子。

除非另外指示，否則如本文所用之術語珠粒不欲以限制性方式解釋且係指具有任何適宜尺寸、形狀及表面紋理之離散聚合物粒子。

通常，第一類型之聚合物粒子及(若存在)其他類型之聚合物粒子的總量構成丙烯酸聚合物組合物中所存在之聚合物的至少98%，更佳為丙烯酸聚合物組合物中所存在之聚合物的至少99%，最佳約100%。第一類型之聚合物粒子及(若存在)其他類型之聚合物粒子的總量通常構成丙烯酸聚合物組合物之50-99.9% w/w，更佳為60-97.5% w/w，最佳為65-94.5% w/w。其餘部分一般由填充劑、染料、催化劑及引發劑構成，然而，亦可存在殘餘乳化劑。

通常，丙烯酸聚合物組合物中填充劑之含量為丙烯酸聚合物組合物之0-49.9% w/w，更佳為2-39.9% w/w，最佳為5-34.9% w/w。丙烯酸聚合物組合物中殘餘抑或添加之未

反應引發劑的總含量通常為丙烯酸聚合物組合物之0.1-5.0% w/w，較佳為0.2-4.0% w/w，更佳為0.4-3.5% w/w。

引發劑可存在於形成丙烯酸聚合物組合物之第一類型之聚合物粒子與(若存在)其他類型之聚合物粒子中。第一聚合物粒子及(若存在)其他聚合物粒子中之引發劑為殘餘量之用於形成粒子之未反應引發劑，因此其等價於過量引發劑。或者或另外，一些引發劑可作為獨立成份添加至雙組份組合物中。在乳液聚合丙烯酸微粒中，與第二組份反應之前所存在之殘餘引發劑的含量通常為乳液聚合丙烯酸微粒之0.001-10.0% w/w，較佳為0.1-5.0% w/w，更佳為0.1-3.0% w/w。或者，引發劑之含量較佳為0.1-6.0% w/w，更佳為0.1-5.0% w/w。

如藉由光散射使用Malvern Zetasizer奈米系列S粒度分析儀所測定(將一滴乳液添加至量測比色管中之1 ml去離子水中，使測試樣品於25℃下平衡且使用儀器所提供之軟體測定Z平均粒度)，形成聚結網狀物以構成本發明之較大丙烯酸聚合物粒子的乳液聚合微粒之Z平均粒度較佳小於2000 nm，更佳小於1000 nm，最佳小於800 nm，尤其小於500 nm。如藉由光散射使用Malvern Zetasizer如上所測定，乳液聚合微粒之Z平均粒度範圍較佳介於10-2000 nm之間，更佳為20-1000 nm，最佳為50-500 nm，尤其150-450 nm。

通常，乳液聚合微粒可為單階段或多階段微粒，亦即，所謂核/殼微粒。就此而言，可能適合使用諸如甲基丙烯酸甲酯之單一單體來製備晶種、核及殼。在此狀況下，尤

其若晶種、核及殼之組成及分子量設計成相同，則可使用熟習此項技術者已知之標準單階段乳液聚合技術。然而，為獲得對結構，尤其組成、粒度及分子量展示一定控制的乳液粒子，較佳使用多階段核-殼乳液聚合方法。

對於藉由乳液聚合製造核-殼粒子而言，宜採用以下廣泛使用之方法：最初形成晶種粒子，接著其充當晶核以供進一步生長，亦即，產生聚合核且接著產生殼。概念係由以下文獻更詳細地描述：V.L.Dimonie等人，「Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers」，P.A. Lovell及M.S. El-Aasser編，John Wiley & Sons Ltd，第9章，第294-326頁，(1997)。可形成晶種粒子且使用無乳化劑技術使其穩定(亦即，使用諸如過硫酸鉀、過硫酸鈉或過硫酸銨之離子水溶性引發劑使粒子穩定)或經由使用乳化劑使其穩定。形成晶種粒子後，藉由依序添加單體及引發劑之其他等分試樣來形成核及殼。

在一尤其較佳實施例中，乳液微粒於其聚合物基質中併有引發劑。因此，在此實施例中，引發劑並不獨立地添加至本發明之第一類型之聚合物粒子中。

有利地，可硬化組合物之引發劑可在微粒之乳液聚合期間以過量引發劑之形式添加以使得一些引發劑用於乳液粒子之聚合，而當乳液粒子形成時，過量引發劑併入聚合物基質中。隨後，在經單體潤濕及溶解後，釋放引發劑且因此其能夠引發硬化期。在核/殼粒子中，引發劑較佳併入外殼中，亦即，在多階段乳液聚合方法之最後階段併入，

且因此過量引發劑用於最後殼聚合階段。在第一類型之聚合物粒子或其他類型之聚合物粒子聚合期間，亦可使用一種以上引發劑。在多種引發劑之狀況下有利的是，一種引發劑在聚合中實質上用盡且第二引發劑為過量的且僅部分使用以使得過量之第二引發劑併入粒子中。此程序可藉助於具有不同半衰期之引發劑以使得較短半衰期之引發劑(亦即，於特定溫度下及特定反應介質中分解速率較高之引發劑)優先用盡。另外，可使用較高溫度以促使聚合在第一引發劑存在下完成，而較低溫度可延遲單體在欲作為殘餘引發劑之第二引發劑存在下聚合。然而，由於為將第二引發劑併入粒子中，一些聚合必須在第二引發劑存在下進行，因此一些第二引發劑將不可避免地用盡。無論使用一種抑或多種引發劑，留作殘餘物之引發劑的量皆取決於引發劑暴露於聚合條件及反應物之時間及(若存在)第一引發劑之相對反應性。熟習此項技術者應瞭解，殘餘引發劑之準確量將取決於實驗條件，且可易於藉由試誤法測定且接著藉由小心控制單體及引發劑之量及處理條件使其可再現。添加過量引發劑之時間亦與聚合物之分子量相關。若在聚合中過早地添加，則粒子之分子量將減小。因此，所需分子量亦將影響添加過量引發劑之時間以使得在達成特定應用所需之分子量同時併入過量引發劑。

為避免疑義，「過量引發劑」意謂完成丙烯酸聚合物粒子聚合不需要且在終止丙烯酸聚合物粒子之初始聚合後可用於後續反應之引發劑部分。

有利地，聚結乳液聚合微粒之網狀物形成多孔丙烯酸聚合物粒子，更佳為微孔丙烯酸聚合物粒子。

在本發明中，微孔意謂平均孔徑介於0.1 nm與2000 nm之間，更佳介於1-1000 nm之間，最佳為10-500 nm。孔徑可根據以下測試方法藉由掃描電子顯微術(SEM)來測定：將丙烯酸聚合物粒子之樣品噴灑於標準鋁質SEM載台上之導電自黏碳片(carbon tab)上。藉由真空金屬化用金屬(Pt)之薄層塗布樣品以避免在SEM儀器中帶電。使用Hitachi S4500場發射SEM，使用3 kV之加速電壓及20 mm之工作距離來採集SEM影像。對若干粒子進行成像且在不同放大率下獲得代表性影像。

通常，據信本發明之第一類型之丙烯酸聚合物粒子的尺寸並不關鍵，但顯然將超過乳液微粒之尺寸。通常，本發明之第一類型之丙烯酸粒子具有1-300微米、更為通常2-200微米、最為通常5-200微米、尤其5-150微米之平均粒度。然而，據信本發明之粒子的尺寸與構成其結構之乳液聚合微粒相比並不關鍵。令人驚訝的是，在可硬化組合物中使用第一類型之丙烯酸聚合物粒子使得糊熟時間縮短。

通常，本發明之第一類型之丙烯酸聚合物粒子係藉由乾燥液體乳液以形成粉末來形成。

乾燥乳液聚合物微粒之較佳方式在於使用噴霧乾燥。然而，亦可能存在直接乾燥乳液聚合物之其他方法，例如真空漿葉乾燥或旋轉乾燥。另外，可經由使用離子型鹽(例如硫酸鎂、氯化鈣、硫酸鋁等)使乳液凝聚，接著過濾，

洗滌且乾燥。所有此技術將使得乳液微粒聚結成較大粒子。令人驚訝的是，已發現在可硬化組合物中使用此等較大粒子顯著縮短糊熟時間。尚未預期使用如此形成之粒子會引起此種改良。乳液微粒之聚結並不使其完全合併，而是形成接合粒子之網狀物。此等乾燥技術及預先乳液聚合允許極其小心地控制微粒及第一類型粒子之尺寸，此使得再現較易且減少批次間變化。

乾燥意謂使乳液微粒之水分含量降低至小於10% w/w，更佳小於5% w/w，最佳小於2% w/w。

若存在一種以上類型之丙烯酸聚合物粒子，則通常在熟習此項技術者已知之適宜的其他聚合物組合物成份存在下，將不同類型之聚合物粒子摻合在一起以形成丙烯酸聚合物組合物。該等聚合物組合物添加劑包括引發劑、催化劑、染料及填充劑。

將本發明之第一類型之聚合物粒子與其他聚合物粒子摻合可藉由熟習此項技術者已知之任何適於摻合不同尺寸粒子的技術來進行。

然而，摻合小聚合物粒子與較大聚合物粒子之較佳方式為經由習知翻轉摻合法進行。亦可能存在摻合粉末之其他方法，例如螺桿摻合及輥摻合。

可用於引發乳液聚合之引發劑為過硫酸鹽(例如過硫酸鉀、過硫酸鈉或過硫酸銨)、過氧化物(例如過氧化氫、過氧化二苯甲醯、第三丁基氫過氧化物、第三戊基氫過氧化物、過氧二碳酸二(2-乙基己基)酯或過氧化月桂醯)及偶氮

引發劑(例如 4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸))。

引發劑亦存在於聚合物組合物中以引發硬化過程。除上述乳液引發劑以外，此階段之尤其較佳引發劑為過氧化二苯甲醯。

可用於乳液聚合之乳化劑為習知乳液聚合中典型之乳化劑，包括陰離子型乳化劑(例如二辛基磺基丁二酸鈉、磺基丁二酸之乙氧基化醇半酯二鈉、N-(1,2-二羧基乙基)-N-十八烷基磺基丁二酸四鈉、硫酸化烷基酚乙氧基化物之鈉鹽、烷磺酸鈉、十二烷基硫酸鈉或2-乙基己基硫酸鈉)、非離子型乳化劑(例如聚乙二醇壬基苯基醚、聚氧化乙烯辛基苯基醚或二官能性氧化乙烯/氧化丙烯嵌段共聚物)或陽離子型乳化劑(例如溴化十六烷基三甲基銨或烷基聚乙二醇醚銨甲基氯化物)。亦可使用適於與丙烯酸乳液一起使用之反應性或可聚合乳化劑或界面活性劑，例如十二烷基烯丙基磺基丁二酸鈉、苯乙烯十二烷基磺酸鈉醚、十二烷基乙基磺酸鈉甲基丙烯酸鹽胺、聚氧化乙烯或氧化乙烯/氧化丙烯嵌段共聚物之甲基丙烯酸或乙烯基苄基大分子單體(macromonomer)或溴化甲基丙烯酸鹽基乙基十六烷基二甲基銨。

如藉由光散射所測定，所得乳液聚合微粒之Z平均粒度較佳小於2000 nm，更佳小於1000 nm，最佳小於800 nm，尤其小於500 nm。如藉由光散射所測定，乳液聚合微粒之Z平均粒度範圍較佳介於10-2000 nm之間，更佳為20-1000 nm，最佳為50-500 nm，尤其150-450 nm。

乳液微粒之核殼比(C:S)通常介於C:S 95:5(重量%)與C:S 40:60(重量%)之間，更為通常介於C:S 90:10(重量%)與C:S 50:50(重量%)之間，較佳介於C:S 85:15(重量%)與C:S 70:30(重量%)之間。

乾燥前乳液之固體含量(重量%)通常介於5重量%與45重量%之間，更為通常介於7.5重量%與40重量%之間，較佳介於10重量%與37.5重量%之間。

乳液微粒之重量平均分子量(Mw)通常介於25,000道爾頓(dalton)與3,000,000道爾頓之間，更為通常介於100,000道爾頓與1,500,000道爾頓之間，較佳介於250,000道爾頓與1,000,000道爾頓之間，例如介於250,000道爾頓與600,000道爾頓之間。出於此目的，可藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定分子量。

可用於無乳化劑乳液聚合之引發劑包括：離子型水溶性引發劑，諸如過硫酸鉀、過硫酸鈉或過硫酸銨。

在醫學應用及一些牙科應用中，填充劑宜為x射線不透性填充劑以使其可在治療或手術期間以x射線觀測到。出於此目的，適宜之填充劑包括硫酸鋇及二氧化鋯，其囊封於聚合物粒子內或呈游離形式。在假牙製造中或在工業應用中，可替代使用其他填充劑且此等填充劑將為熟習該等領域之技術者所知。另外，可使用x射線不透性有機單體替代填充劑。此等單體可在丙烯酸聚合物粒子製造期間共聚成任一丙烯酸聚合物粒子或併入丙烯酸單體組合物中。典型x射線不透性有機單體包括鹵化甲基丙烯酸酯或鹵化

丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸2,3-二溴丙酯或2-甲基丙烯酸氧基乙基-2,3,5-三碘苯甲酸酯。

如上文所述，本發明之聚合物組合物可包括其他類型之丙烯酸聚合物粒子。

製造該等其他粒子之方法一般為習知懸浮液聚合或分散液聚合以產生一般為球形之聚合物粒子或珠粒。然而，亦可能存在其他製造方法，例如本體聚合或溶液聚合，繼之以溶劑蒸發。

本文中無論關於第一類型之丙烯酸聚合物抑或至少一種其他類型之丙烯酸聚合物的丙烯酸聚合物對各類型而言獨立地意謂聚(烷基)丙烯酸烷酯或(烷基)丙烯酸之均聚物或聚(烷基)丙烯酸烷酯或(烷基)丙烯酸與一或多種其他乙烯基單體之共聚物。通常使用甲基丙烯酸甲酯之均聚物或甲基丙烯酸甲酯與一或多種其他乙烯基單體之共聚物。其他乙烯基單體意謂另一聚(烷基)丙烯酸烷酯或(烷基)丙烯酸，諸如甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸環己酯、丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸、丙烯酸；羥基官能性丙烯酸酯，諸如甲基丙烯酸2-羥乙酯、甲基丙烯酸羥丙基乙酯、丙烯酸2-羥乙酯或丙烯酸羥丙酯；乙烯基化合物，諸如苯乙烯、乙烯基吡咯啉酮、

乙基吡啶；及相容性交聯單體，諸如甲基丙烯酸烯丙酯、二乙烯基苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯及1,6-己二醇二丙烯酸酯，尤其為相容性丙烯酸交聯單體。

交聯單體可用於使一種類型之丙烯酸聚合物粒子交聯。對於乳液聚合微粒而言，交聯可於核及殼中，或僅於核中，或僅於殼中進行。交聯達成精細調節可硬化雙組份丙烯酸組合物之性質的目的。

本文中之丙烯酸單體意謂任何適宜之(烷基)丙烯酸烷酯或(烷基)丙烯酸，諸如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸或丙烯酸、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸環己酯、丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸異冰片酯；羥基官能性丙烯酸酯，諸如甲基丙烯酸2-羥乙酯、甲基丙烯酸羥丙基乙酯、丙烯酸2-羥乙酯或丙烯酸羥丙酯；乙烯基化合物，諸如苯乙烯、乙基吡咯啉酮、乙基吡啶；及相容性交聯單體，諸如甲基丙烯酸烯丙酯、二乙烯基苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯及1,6-己二醇二丙烯酸酯，尤其為相容性丙烯酸交聯

單體。通常使用甲基丙烯酸甲酯。

本發明之丙烯酸單體組合物通常為如上文所定義之一或多種單體及視情況存在之適宜抑制劑，諸如氫醌(HQ)、甲基氫醌(MeHQ)、2,6-二-第三丁基-4-甲氧基酚(Topanol O)及2,4-二甲基-6-第三丁基酚(Topanol A)。抑制劑存在以防止單體自發聚合。亦可視情況存在聚合活化劑或加速劑，諸如N,N-二甲基對甲苯胺(DMPT)及N,N-二羥乙基對甲苯胺(DHEPT)(兩者均為第三胺)，或有機可溶性過渡金屬催化劑。活化劑或加速劑的存在視最終應用而定。當「低溫固化」必需時(諸如在牙科應用或骨黏合劑應用中)，加速劑通常必需。然而，對於工業應用而言，在「熱固化」系統中亦可能使用熱。舉例而言，假牙可以熱來活化。

本文中之烷基意謂 C_1-C_{18} 烷基，其中術語烷基(alkyl/alk)涵蓋環烷基及羥基官能性 C_1-C_{18} 烷基。本文中之烷基(alk)意謂 C_0-C_8 烷基。

根據本發明之第二態樣，提供一種包含丙烯酸聚合物組合物第一組份及丙烯酸單體組合物第二組份之可硬化雙組份丙烯酸組合物，該丙烯酸聚合物組合物包含丙烯酸聚合物粒子，其中至少第一類型之丙烯酸聚合物粒子為微孔粒子。

通常，如上文所述，本發明第一態樣之乳液聚合微粒係藉由乾燥粒子之聚合物乳液，諸如藉由噴霧乾燥、漿葉乾燥、烘乾或凝聚及過濾後乾燥而聚結。有利地，噴霧乾燥允許藉由適當改變噴霧液滴尺寸來輕易地控制最終粒度。

在任何狀況下，乾燥步驟使得乳液粒子聚結且形成乳液粒子之網狀物，通常產生多孔的較大粒子。通常，已發現乳液聚合粒子可聚結成一般處於同一平面中之鬆散六方密積矩陣，但在本發明之狀況下，由於此排列以及微粒網狀物之三維結構中之孔洞及缺陷而產生多孔大結構。乳液聚合粒子亦不可避免地以較小叢集形式以及個別粒子形式存在於較大粉末粒子之聚結網狀物中。然而，大多數粒子作為聚結網狀物之一部分以較大粒子形式存在。為避免疑義，所存在之不形成此種網狀物之一部分的游離乳液聚合粒子並不視為本發明之第一類型之丙烯酸聚合物粒子且(若存在)僅構成丙烯酸聚合物組合物第一組份中所存在之全部聚合物的其餘部分。在任何狀況下，乳液聚合粒子之聚結網狀物的存在使得可硬化組合物之糊熟時間令人驚訝地縮短。另外，該方案提供對糊熟時間之極有效控制以使得組合物中任何其他類型之粒子可用於獲得必需之工作時間及凝固時間。此意謂較易控制各種參數，因為僅一種粒子成份為控制糊熟時間所必需。在先前技術系統中，必需使用一種以上類型之粒子僅控制糊熟時間，以致同時控制工作時間及凝固時間極為複雜。因此，本發明簡化先前技術之組合物。

在一較佳實施例中，丙烯酸聚合物組合物包含第一類型之聚合物粒子及僅單一類型之其他丙烯酸聚合物粒子，前者控制糊熟時間且後者控制工作時間。

根據本發明之第三態樣，提供一種包含丙烯酸聚合物組

合物第一組份及丙烯酸單體組合物第二組份之可硬化雙組份丙烯酸組合物，該丙烯酸聚合物組合物包含粒度介於10 nm與2000 nm之間的乳液聚合丙烯酸聚合物粒子。

經聚結及乾燥之較大第一類型粒子中乳液聚合粒子的準確尺寸難以測定，此係因為其在乾燥後傾向於與其他粒子一起堆積成矩陣且如上文所述可形成六方密積排列或其他排列。然而，微粒仍以其聚結形式清楚界定。儘管如此，但較大第一類型粒子中微粒之粒度仍較難測定。然而，藉由檢視SEM結果，可清楚地估計微粒之尺寸。通常，個別聚結乳液聚合粒子之平均尺寸為10-2000 nm，更為通常50-500 nm，最為通常150-450 nm。如上文所述，乳液聚合丙烯酸聚合物微粒通常聚結成藉由乾燥乳液而產生之較大丙烯酸聚合物粒子。因此，乳液粒子以其聚結形式形成微孔粒子。

本文中之微粒意謂小於第一類型之丙烯酸聚合物粒子的粒子且除非本文中陳述，否則不應理解為有其他限制。

在與單體組合物混合之前，丙烯酸聚合物組合物一般以粉末形式存在。在與單體成份混合之前，粉末成份一般包括任何填充劑以使該填充劑形成乾粉聚合物組合物之一部分。粉末成份與單體成份之重量比一般小於3:1，更佳小於2.5:1，最佳小於2.2:1。通常，重量比在2.15:1-1.85:1之範圍內。

根據本發明之另一態樣，提供一種製造丙烯酸聚合物組合物之方法，其包含以下步驟：

(a)使丙烯酸單體組合物進行乳液聚合以產生聚合物乳液；
(b)乾燥步驟(a)之聚合物乳液以產生根據本發明之第一態樣的丙烯酸聚合物粒子；及
(c)視情況將步驟(b)之丙烯酸聚合物粒子與至少一種其他類型之丙烯酸聚合物粒子及/或填充劑混合以產生適於在丙烯酸單體組合物存在下以預定速率硬化之丙烯酸聚合物組合物。

較佳地，步驟(a)包含晶種乳液聚合步驟、核乳液聚合步驟及至少一個殼乳液聚合步驟。一尤其較佳之方法將過量引發劑引入乳液聚合步驟(a)中以使得殘餘引發劑囊封於乳液粒子內。較佳地，在多階段乳液聚合中，在最後階段引入過量引發劑以使其存在於多階段粒子之外殼中。然而，或者，引發劑亦可繼丙烯酸聚合物組合物之後添加。

囊封之殘餘引發劑或添加之引發劑(例如過氧化二苯甲醯)之量的變化具有改變可硬化組合物之凝固時間的作用。引發劑含量增加使得凝固時間縮短。另外，丙烯酸單體組合物中加速劑(例如DMPT)之量的變化亦可影響凝固時間。加速劑濃度增加使得凝固時間縮短。

本發明第一態樣之丙烯酸聚合物粒子的優點為在丙烯酸單體組合物存在下達成快速糊熟時間。然而，團狀物之工作時間及凝固時間需要視應用而變。若需要極短工作時間及凝固時間，則可單獨使用本發明第一態樣之丙烯酸聚合物粒子。然而，在大多數應用中，將需要較長工作時間及凝固時間且此可藉由改變其他類型之丙烯酸聚合物粒子的

量、類型及粒度來達成。據知具有較小平均粒度(例如通常小於20微米)之聚合物粒子亦使工作時間較短，但藉由增加具有較大粒度之粒子的量且藉由增加粒度本身可達成較長工作時間。因此，其他丙烯酸聚合物粒子之粒度及量視最終應用而定且此應為熟習此項技術者所瞭解。

通常，其他類型之丙烯酸聚合物粒子呈固體聚合物粒子(稱為聚合物珠粒)之形式。如上文所述，該等珠粒通常係藉由懸浮液聚合來製造，然而，溶液聚合及本體聚合亦為可能之製造方法。該等珠粒亦可含有如上文針對乳液聚合微粒所述之經囊封的殘餘引發劑。儘管如上文所述該等珠粒之平均粒度可變，但視最終應用而定，該等珠粒之典型平均粒度在10-1000微米、更為通常20-250微米、最為通常25-125微米之範圍內。平均粒度愈大，工作時間愈長。熟習此項技術者亦應瞭解，聚合物之分子量及加速劑的存在亦可影響工作時間及凝固時間。因此，本發明之一重要態樣為可藉由第一類型之丙烯酸聚合物粒子存在而達成之糊熟時間縮短，而本發明並不限於特定工作時間或凝固時間，因為此將視應用而定。

儘管如上所述，但本發明態樣之丙烯酸聚合物組合物之尤其有利應用為用於骨黏合劑組合物。該等組合物在脊椎成形術中使用且要求極短糊熟時間以使得操作可在無過度延遲之情況下進行。另外，該等用途要求較短凝固時間以使得不會不必要地延長對患者操作部位之固定。競爭要求為足以有效地進程序之工作時間。縮短糊熟時間具有增

加工作時間之作用。本發明組合物之類似應用為需要類似較短糊熟時間的牙齒修補應用。

然而，較短糊熟時間可視為一般為許多工業應用中所需且因此本發明並不限於骨黏合劑應用及牙科應用，儘管此等應用為較佳實施例。

因此，本發明延伸至由聚結乳液聚合丙烯酸微粒之網狀物形成之丙烯酸聚合物粒子作為可硬化雙組份丙烯酸組合物中之糊熟時間縮短劑的用途。

本發明態樣之第一類型之丙烯酸聚合物粒子與全部該其他類型之丙烯酸聚合物粒子之比率視最終應用而變化。然而，在諸如骨黏合劑之一些應用中有利的是，其比率介於其 2-45:98-55 w/w 之間，更佳為 5-35:95-65 w/w，最佳為 10-25:90-75 w/w。該比率在短糊熟時間與長工作時間之間產生良好平衡。然而，不應據此作出限制且亦可能存在其他較高乳液聚合微粒比率，諸如 100% w/w 之形成第一組份之聚合物成份的乳液聚合微粒，或 30-70:70-30、更為通常 40-60:60-40 之比率。

乳液聚合粒子在抗衝擊改質劑之領域中已為熟知。為此，通常將諸如丁二烯或丙烯酸丁酯之抗衝擊改質劑以共聚單體之形式引入多階段核殼粒子之一個殼中。然而，在本發明之可硬化組合物中，可能不需要抗衝擊改質劑。因此，本發明之乳液微粒可能不含抗衝擊改質劑共聚單體殘餘物。

儘管可硬化組合物之聚合物粉末成份中聚合物之分子量

可影響糊熟時間及工作時間，但本發明並不限於任何特定分子量。然而，乳液聚合粒子之分子量(Mw)可在25,000-3,000,000之範圍內，而其他類型之聚合物粒子的分子量可在25,000-2,000,000之範圍內。在任何狀況下，其他丙烯酸聚合物粒子之分子量減小及/或粒度增加可用於增加可硬化組合物之工作時間。

本發明之丙烯酸聚合物組合物第一組份可以添加或未添加填充劑之乾粉形式獨立地提供以稍後用作可硬化組合物。因此，根據本發明之另一態樣，提供一種包含第一類型之丙烯酸聚合物粒子之粉末(較佳為乾粉)組合物，其特徵在於各第一類型之丙烯酸聚合物粒子由聚結乳液聚合丙烯酸微粒之網狀物及視情況存在之至少一種與該等微粒摻合的其他類型之丙烯酸聚合物粒子形成。

較佳地，粉末組合物之乳液粒子於其聚合物基質中併有適宜之引發劑化合物，在多階段乳液粒子之狀況下，該引發劑在最後階段併入其外殼中。

【實施方式】

本發明之實施例現將參考隨附實例且參考圖式來加以描述。

實例

使用乳液聚合及噴霧乾燥以產生具有大比例之由聚結乳液聚合微粒形成之PMMA粒子的PMMA。

實例 1

乳液聚合

將1.0公升去離子水添加至配備有氮氣入口、冷凝器及電動操作不鏽鋼槳式攪拌器之5公升圓底玻璃燒瓶中。藉助於電加熱套將水加熱至82℃，同時以392 min⁻¹攪拌。使氮氣流通過該燒瓶中液體表面上方之蒸氣空間。

製備由500公克甲基丙烯酸甲酯(含有5 ppm Topanol A抑制劑)及5.0公克75%活性二辛基磺基丁二酸鈉乳化劑(商品名稱：Aerosol™ OT)組成之單體混合物。使用前將此等成份混合。

在82℃之水溫下，藉由將50公克單體混合物添加至燒瓶中，隨後添加10毫升於去離子水中之2重量%過硫酸鉀溶液來製備聚合物晶種(第1階段)。在略微放熱後，反應進行30分鐘直至溫度返回至82℃為止。

接著藉由首先將20毫升於去離子水中之2重量%過硫酸鉀溶液添加至燒瓶中，隨後使用蠕動泵經約35分鐘連續添加350公克單體混合物，使核生長於聚合物晶種粒子上(第2階段)。單體混合物添加完成後，反應再進行15分鐘直至溫度返回至82℃為止。

臨用前，於20-23℃之室溫下將7.0公克70%活性過氧化二苯甲醯溶解於剩餘100公克單體混合物中。此產生聚合物中約1重量%之殘餘過氧化二苯甲醯(BPO)含量。

接著藉由首先將5毫升於去離子水中之2重量%過硫酸鉀溶液添加至燒瓶中，隨後使用蠕動泵經約10分鐘連續添加含有添加之BPO的單體混合物，使含有BPO之殼生長於核上(第3階段)。在已添加所有單體混合物後，反應再進行15

分鐘直至溫度已返回至82℃為止。

接著使所得乳液冷卻至40℃以下且經150微米篩過濾。

使用 Malvern Zetasizer 奈米系列 S 粒度分析儀來測定 Z 平均乳液粒度。

噴霧乾燥

藉由使用 LabPlant™ SD05 實驗室噴霧乾燥器進行噴霧乾燥以粉末形式分離乳液。入口溫度為135℃，乳膠饋送速率設定為15，採用1.0 mm 噴嘴尺寸且使用空氣流速之最大設定值及空氣壓縮機壓力。

對所得粉末進行表徵：粒度(d10、d50、d90)，如 Malvern Mastersizer 2000 粒度分析儀所量測；粒度小於20微米及小於10微米之經噴霧乾燥之粉末的比例，由 Malvern Mastersizer 2000 量測；水分含量(重量%)，由卡爾費雪滴定法(Karl Fischer titration)量測；對比黏度(RV)(dl/g)，在氯仿(1重量%溶液)中量測；分子量，由凝膠滲透層析法(GPC)量測；及殘餘過氧化二苯甲醯含量(重量%)，由滴定法量測。

d10、d50、d90為來自粒度分析之標準「百分位數」讀數。

d50為50%之樣品小於其且50%大於其之尺寸，以微米為單位。

d10為10%之樣品尺寸處於其以下之粒度。

d90為90%之樣品尺寸處於其以下之粒度。

表徵結果列於表1中。

實例 2

如同實例 1，但使用 14.0 公克 70% 活性過氧化二苯甲醯且攪拌器速度降低至 300 min^{-1} 。

實例 3

如同實例 2，但在開始聚合之前將約 1.0 公克 1-十二烷硫醇添加至初始單體混合物中以使聚合物分子量減小。

實例 4

如同實例 3，但使 1-十二烷硫醇含量增加至 2.0 公克以進一步減小聚合物分子量。

實例 5

如同實例 4，但在第 3 階段使用 21.0 公克 70% 活性過氧化二苯甲醯。

實例 6

如同實例 3，但分批量加倍且反應溫度降低至 80°C 。

實例 7

如同實例 6，但 1-十二烷硫醇含量自 2.0 公克降低至 1.85 公克以增加聚合物分子量，且在第 3 階段添加之 70% 活性過氧化二苯甲醯的量自 28 公克增加至 30 公克以增加所得乳液聚合微粒中殘餘過氧化二苯甲醯之量。

實例 8**乳液聚合(使用乳化單體饋料)**

將 1.5 公升去離子水添加至配備有氮氣入口、冷凝器及電動操作不鏽鋼槳式攪拌器之 5 公升圓底玻璃燒瓶中。藉助於電加熱套將水加熱至 80°C ，同時以 390 min^{-1} 攪拌。使

氮氣流通過該燒瓶中液體表面上方之蒸氣空間。

製備由1000公克甲基丙烯酸甲酯(含有5 ppm Topanol A 抑制劑)、1.85公克1-十二烷硫醇、10.0公克75%二辛基磺基丁二酸鈉乳化劑(商品名稱：Aerosol™ OT)及0.5公升去離子水組成之乳化單體混合物。在添加之前且在整個添加過程中攪拌此混合物以保持使其乳化。

在80℃之水溫下，藉由將162.5公克單體混合物添加至燒瓶中，隨後添加10毫升於去離子水中之2重量%過硫酸鉀溶液來製備聚合物晶種(第1階段)。在略微放熱後，反應進行30分鐘直至溫度返回至80℃為止。

接著藉由首先將20毫升於去離子水中之2重量%過硫酸鉀溶液添加至燒瓶中，隨後使用蠕動泵經約135分鐘連續添加1147.5公克乳化單體混合物，使核生長於聚合物晶種粒子上(第2階段)。單體混合物添加完成後，反應再進行15分鐘直至溫度返回至80℃為止。

臨用前，於20-23℃之室溫下將30.0公克70%活性過氧化二苯甲醯溶解於剩餘200公克乳化單體混合物中。

接著藉由首先將10毫升於去離子水中之2重量%過硫酸鉀溶液添加至燒瓶中，隨後使用蠕動泵經約24分鐘連續添加含有添加之BPO的乳化單體混合物，使含有BPO之殼生長於核上(第3階段)。在已添加所有單體混合物後，反應再進行15分鐘直至溫度已返回至80℃為止。

接著使所得乳液冷卻至40℃以下且經150微米篩過濾。

使用Malvern Zetasizer奈米系列S粒度分析儀測定Z平均

乳液粒度且使用與實例1相同之方法對該乳液進行噴霧乾燥。

實例9

如同實例8，但以 300 min^{-1} 之攪拌器速度運作且在第2階段經90分鐘添加乳化單體混合物。

表 1：

實例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
乳液Z平均粒度nm	179	207	197	195	205	215	215	202	211
粉末d10 μm	未量測	未量測	未量測	未量測	未量測	9.5	8.6	6.8	9.4
粉末d50 μm	未量測	未量測	未量測	未量測	未量測	27.4	25.9	15.7	24.9
粉末d90 μm	未量測	未量測	未量測	未量測	未量測	71.6	62.9	32.1	56.7
RV dl/g	2.89	3.00	2.00	0.96	1.03	1.97	2.09	1.03	1.13
殘餘BPO重量%	1.00	2.10	1.90	1.77	2.63	1.80	2.02	1.81	1.93
Mw(道爾頓)	未量測	未量測	未量測	155,250	168,650	323,200	339,450	164,850	200,900
Mn(道爾頓)	未量測	未量測	未量測	71,325	72,825	139,225	151,800	79,225	88,850
d	未量測	未量測	未量測	2.18	2.32	2.32	2.24	2.08	2.26

實例 10

根據實例 6 製備一批乳液且如下使用凝聚法而非噴霧乾燥以粉末形式將其回收：

在以 600 rpm 攪拌下，將 100 公克七水合硫酸鎂於 2 公升去離子水中之溶液加熱至 80°C。使用蠕動泵以約 33 公克/分鐘之流速將如實例 6 所製備之 1000 g 乳液添加至該溶液中。添加結束後，使所得混合物保持 5 分鐘，隨後冷卻至 40°C。接著將聚合物過濾，用去離子水洗滌且於 60°C 下在烘箱中乾燥至乾。

該聚合物具有 183 μm 之粒度 (d50) 及約 476,000 道爾頓之分子量 (Mw)。

實例 11

本實例描述將經噴霧乾燥之乳液聚合物與習知 PMMA 珠粒摻合。

將經噴霧乾燥之 PMMA 粉末與習知 PMMA 珠粒摻合之通用實驗室規模方法在於在適宜之容器中使用翻轉摻合法。該容器通常填充至總體積之四分之三且摻合時間通常為 15 至 30 分鐘。

起始 PMMA 珠粒聚合物 (Colacryl[®]B866，獲自 Lucite International Speciality Polymers & Resins Limited) 之 RV 為 2.4 dl/g，Mw 為 421,200，殘餘 BPO 為 2.94 重量%，平均粒度為 39 微米且 d50 為 44 微米。將其與根據實例 7 之方法所製備的經噴霧乾燥之 PMMA 粉末以不同比例摻合。

接著於 20°C 下將摻合物與含有 60 ppm HQ 抑制劑之 MMA

單體以 20 g 聚合物：10 ml 單體之比率混合且量測糊熟時間及工作時間。在混合之前，於 20°C 下在恆溫箱中使兩種成份平衡至少 10 小時。接著將所需量之聚合物置於聚丙烯燒杯中，隨後置放單體。自將粉末添加至液體中之時刻開始計時。接著使用金屬刮勺進行手動混合 30 秒，隨後將材料覆蓋且使其靜置。定期評估材料之稠度且測定糊熟時間及工作時間。表 2 記錄結果。

表 2：

PMMA 珠粒聚合物重量%	經噴霧乾燥之 PMMA 乳液粉末重量%	糊熟時間 分：秒	工作時間 分：秒
100	0	21:00	32:00
90	10	8:00	30:00
85	15	2:30	28:00
80	20	1:00	22:00
75	25	0:40	18:00
60	40	0:25	3:00

表 2 顯示增加摻合物中經噴霧乾燥之乳液粉末的量如何顯著縮短糊熟時間。此外，可在不明顯縮短工作時間之情況下達成快速糊熟時間。

實例 12

重複實例 11，不同之處在於液體成份為含有 60 ppm HQ 抑制劑及 1% DMPT 加速劑之 MMA。表 3 記錄結果。

表 3：

PMMA 珠粒聚合物重量%	經噴霧乾燥之 PMMA 乳液粉末重量%	糊熟時間 分：秒	工作時間 分：秒	凝固時間 分：秒
100	0	21:00	14:00	37:00
90	10	8:00	17:00	30:00
85	15	2:40	20:00	24:00
80	20	1:10	14:00	20:00
75	25	0:40	10:00	17:00
60	40	0:25	2:00	11:00

表3與表2之比較顯示，將DMPT加速劑添加至液體中顯著縮短工作時間，但對糊熟時間無明顯影響。

實例 13

本實例比較以由不同方法(噴霧乾燥及凝聚)以粉末形式回收之乳液聚合物所製備之聚合物摻合物的操作性質。又，作為比較實例，亦顯示經過篩之PMMA珠粒聚合物及經球磨之PMMA聚合物的操作性質。

依不同方式以粉末形式回收PMMA乳液，亦即，(i)根據實例1之方法進行噴霧乾燥之乳液聚合物，及(ii)根據實例10之方法所製備之凝聚乳液。接著將經乾燥之PMMA乳液粉末(i)及(ii)與PMMA珠粒以15重量%經乾燥之PMMA乳液粉末：85重量% PMMA珠粒之比率摻合。PMMA珠粒聚合物為Colacryl[®]B866，獲自Lucite International Speciality Polymers & Resins Limited。其RV為2.4 dl/g，Mw為421,200，殘餘BPO為2.94重量%，平均粒度為39微米且d50為44微米。

製備兩個比較實例，亦即，(iii)經38微米網篩對PMMA珠粒聚合物(RV 2.1)(Colacryl[®]TS1890，獲自Lucite International Speciality Polymers & Resins Limited)進行過篩且保留通過篩之粉末。接著未經進一步處理即使用所得分級粉末。其具有15微米之平均粒度及15微米之d50。小於20微米之粒子量為70.6%。藉由將PMMA珠粒聚合物(Colacryl[®]B866，獲自Lucite International Speciality Polymers & Resins Limited)球磨28小時來製備其他比較實

例(iv)。未經進一步處理即自球磨機直接使用此樣品。

亦選擇獲自 Lucite International Speciality Polymers & Resins Limited之 Colacryl[®]B866 對照樣品以作為唯一粉末成份來測試。接著於 20°C 下將此樣品以及樣品(i)至(iv)與含有 60 ppm HQ之MMA單體以 20 g 聚合物:10 ml 單體之比率混合且量測糊熟時間及工作時間。在混合之前，於 20°C 下在恆溫箱中使所有材料平衡至少 10 小時。接著將所需量之聚合物置於聚丙烯燒杯中，隨後置放單體。自將粉末添加至液體中之時刻開始計時。接著使用金屬刮勺進行手動混合 30 秒，隨後將材料覆蓋且使其靜置。定期評估材料之稠度且測定糊熟時間、工作時間及凝固時間。表 4 記錄結果。

表 4：

PMMA 粉末製備方法	PMMA 粉末類型	糊熟時間 分：秒	工作時間 分鐘
(i)	經噴霧乾燥之乳液	2:50	30
(ii)	經凝聚之乳液	2:55	30
(iii)比較實例	經過篩之PMMA	7:00	18
(iv)比較實例	經球磨之PMMA	2:30	8
對照組	僅PMMA珠粒 (Colacryl [®] B866)(未添加PMMA 乳液粉末)	21:00	32

表 4 顯示含有乳液微粒(i)及(ii)之兩種 PMMA 粉末均具有類似糊熟時間，此與其如何製備無關。另外，此等粉末仍然保留對照樣品之相對長的工作時間。此與藉由過篩方法分離之具有高分率之小於 20 微米粒子的比較實例(iii)形成對比。在此狀況下，增加小於 20 微米之粒子的量使得糊熟

時間適度縮短，但此具有工作時間縮短之另一缺點。樣品(i)及(ii)之效能亦與具有類似於併有乳液聚合物之粉末的快速團化特徵之經球磨PMMA(比較實例(iv))形成對比。然而，樣品(iv)具有工作時間縮短很多之缺點。

實例 14

本實例顯示經噴霧乾燥之PMMA乳液粉末之殘餘過氧化物含量對操作性質的影響。

PMMA珠粒聚合物(Colacryl®B866，獲自Lucite International Speciality Polymers & Resins Limited)之RV為2.4 dl/g，Mw為421,200，殘餘BPO為2.94重量%，平均粒度為39微米且d50為44微米。

所有聚合物摻合物皆包含85重量% PMMA珠粒及15重量%經噴霧乾燥之PMMA粉末，其在PMMA乳液之殼中所含之過氧化二苯甲醯的量不同。接著於20℃下將該等摻合物與含有60 ppm HQ抑制劑及1% DMPT加速劑之MMA單體以20 g聚合物：10 ml單體之比率混合且量測糊熟時間及工作時間。在混合之前，於20℃下在恆溫箱中使兩種成份平衡至少10小時。接著將所需量之聚合物置於聚丙烯燒杯中，隨後置放單體。自將粉末添加至液體中之時刻開始計時。接著使用金屬刮勺進行手動混合30秒，隨後將材料覆蓋且使其靜置。定期評估材料之稠度且測定糊熟時間、工作時間及凝固時間。表5記錄結果。

表 5

經噴霧乾燥之PMMA粉末中之殘餘BPO (重量%)	糊熟時間 分：秒	工作時間 分鐘	凝固時間 分鐘
0	2:10	28	45
1.1	2:00	24	33
1.65	2:00	24	29
1.9	2:00	22	27
2.1	2:10	20	24
對照組(未添加PMMA粉末)，僅Colacryl [®] B866	21:00	31	40

表 5 顯示殘餘 BPO 之量對糊熟時間具有極小影響，但量增加使得凝固時間及工作時間縮短。

實例 15

對比黏度(RV)為分子量之適宜量度。本實例顯示經噴霧乾燥之PMMA乳液粉末之RV對操作性質的影響。

PMMA 珠粒聚合物 (Colacryl[®]B866，獲自 Lucite International Speciality Polymers & Resins Limited)之RV為 2.4 dl/g，Mw為 421,200，殘餘BPO為 2.94 重量%，平均粒度為 39 微米且 d50 為 44 微米。

所有聚合物摻合物皆包含 85 重量% PMMA 珠粒及 15 重量%經噴霧乾燥之PMMA粉末。接著於 20℃ 下將該等摻合物與含有 60 ppm HQ 抑制劑之MMA單體以 20 g 聚合物：10 ml 單體之比率混合且量測糊熟時間及工作時間。在混合之前，於 20℃ 下在恆溫箱中使兩種成份平衡至少 10 小時。接著將所需量之單體置於聚丙烯燒杯中，隨後置放聚合物粉末。自將粉末添加至液體中之時刻開始計時。接著使用金屬刮勺進行手動混合 30 秒，隨後將材料覆蓋且使其靜置。定期評估材料之稠度且測定糊熟時間、工作時間及凝固時

間。表 6 記錄結果。

表 6

經噴霧乾燥之PMMA粉末之RV(dl/g)	糊熟時間 分：秒	工作時間 分：秒
對照組(未添加PMMA粉末)，僅 Colacryl®B866	22	32
1.0	10	24
2.0	2:50	28
2.6	2:40	25
3.0	2:30	24

表 6 顯示較高 RV(較高分子量)促進較短糊熟時間。

實例 16

重複實例 15，不同之處在於液體成份為含有 60 ppm HQ 抑制劑及 1% DMPT 加速劑之 MMA。表 7 記錄結果。

表 7

經噴霧乾燥之PMMA粉末之RV(dl/g)	糊熟時間 分：秒	工作時間 分：秒	凝固時間 分：秒
對照組(未添加PMMA粉末)，僅 Colacryl®B866	21	14	37
1.0	9	9	24
2.0	2:50	19	22
2.6	2:30	19	24
3.0	2:20	18	23

表 7 與表 6 之比較顯示，將 DMPT 加速劑添加至液體中顯著縮短工作時間，但對糊熟時間無明顯影響。

實例 17

本實例顯示 DMPT 加速劑對操作性質之影響。

PMMA 珠粒聚合物 (Colacryl®B866，獲自 Lucite International Speciality Polymers & Resins Limited) 之 RV 為 2.4 dl/g，Mw 為 421,200，殘餘 BPO 為 2.94 重量%，平均粒度為 39 微米且 d50 為 44 微米。

經噴霧乾燥之PMMA粉末之RV為2.4 dl/g且殘餘BPO為1.98重量%，且遵循實例7之程序步驟製得，其中單體混合物中1-十二烷硫醇相對於全部單體之量自0.185% w/w降低至0.0867% w/w以達成較高RV。所有後續聚合物摻合物皆包含85重量% PMMA珠粒及15重量%經噴霧乾燥之PMMA粉末。

MMA單體含有60 ppm HQ抑制劑及在0.25重量%至1.5重量%之間變化之量的DMPT加速劑。

於20℃下將摻合物與單體以20 g聚合物:10 ml單體之比率混合且量測糊熟時間、工作時間及凝固時間。在混合之前，於20℃下在恆溫箱中使兩種成份平衡至少10小時。接著將所需量之單體置於聚丙烯燒杯中，隨後置放聚合物粉末。自將粉末添加至液體中之時刻開始計時。接著使用金屬刮勺進行手動混合30秒，隨後將材料覆蓋且使其靜置。定期評估材料之稠度且測定糊熟時間、工作時間及凝固時間。表8記錄結果。

表 8

DMPT之重量%	糊熟時間 分：秒	工作時間 分：秒	凝固時間 分：秒
0.25	2:30	38	55
0.5	2:30	21	28
0.75	2:30	20	25
1.0	2:30	18	24
1.5	2:30	14	19

表8顯示DMPT加速劑之量對糊熟時間具有極小影響，但量增加使得工作時間及凝固時間縮短。

實例18及19說明可如何改變乳液聚合微粒之Z平均粒

度。

實例 18

本實例顯示乳液聚合微粒之相對大的Z平均粒度可藉由減少所用二辛基磺基丁二酸鈉乳化劑(商品名稱：Aerosol™ OT)的量來達成。

將2.0公升去離子水添加至配備有氮氣管、冷凝器及電動操作不鏽鋼槳式攪拌器之5公升圓底玻璃燒瓶中。藉助於電子控制之電加熱套將水加熱至80℃，同時以300 min⁻¹攪拌。使氮氣流通過該燒瓶中液體表面上方之蒸氣空間。

製備由1000公克甲基丙烯酸甲酯(含有5 ppm Topanol A抑制劑)、1.85公克1-十二烷硫醇及1.34公克75%活性Aerosol™ OT組成之單體混合物。

當水溫已穩定於80℃時，藉由將100公克單體混合物添加至燒瓶中，隨後添加10毫升於去離子水中之2重量%過硫酸鉀溶液來製備聚合物晶種(第1階段)。使所產生之聚合放熱平息(約30分鐘)且反應器內含物之溫度返回至80℃。

接著藉由首先將20毫升於去離子水中之2重量%過硫酸鉀溶液添加至燒瓶中，隨後使用蠕動泵經約75分鐘連續添加700公克單體混合物，使聚合物核生長於聚合物晶種粒子上(第2階段)。單體混合物添加完成後，在設定為80℃之溫度下使反應再進行15分鐘。

臨用前，於20-23℃之室溫下將28.0公克75%活性過氧化二苯甲醯(BPO)溶解於剩餘200公克單體混合物中。

接著藉由首先將10毫升於去離子水中之2重量%過硫酸

鉀溶液添加至燒瓶中，隨後使用蠕動泵經約25分鐘連續添加含有添加之BPO的剩餘單體混合物，使含有BPO之殼生長於核上(第3階段)。單體混合物添加完成後，在設定為80℃之溫度下使反應再進行15分鐘。

接著使所得乳液冷卻至40℃以下且經150微米篩過濾。使用Malvern Zetasizer奈米系列S粒度分析儀測定所得乳液之Z平均粒度且測得為437 nm。

藉由使用實例1之方法進行噴霧乾燥來以粉末形式分離乳液且對其進行表徵：粒度(d10、d50、d90)，如Malvern Mastersizer 2000 粒度分析儀所量測；對比黏度(RV)(dl/g)，在氯仿(1重量%溶液)中量測；分子量，由凝膠滲透層析法(GPC)量測；及殘餘過氧化二苯甲醯含量(重量%)，由滴定法量測。

d10、d50、d90為來自粒度分析之標準「百分位數」讀數。

d50為50%之樣品小於其且50%大於其之尺寸，以微米為單位。

d10為10%之樣品尺寸處於其以下之粒度。

d90為90%之樣品尺寸處於其以下之粒度。

表徵結果列於表10中。

實例19

本實例顯示相對小的Z平均粒度可藉由增加用於製造晶種(第1階段)之單體的量及減少用於形成核(第2階段)之單體的量來達成。

將2.0公升去離子水添加至配備有氮氣管、冷凝器及電動操作不鏽鋼槳式攪拌器之5公升圓底玻璃燒瓶中。藉助於電子控制之電加熱套將水加熱至80℃，同時以300 min⁻¹攪拌。使氮氣流通過該燒瓶中液體表面上方之蒸氣空間。

製備由1000公克甲基丙烯酸甲酯(含有5 ppm Topanol A 抑制劑)、1.85公克1-十二烷硫醇及10.0公克75%活性Aerosol™ OT組成之單體混合物。

當水溫已穩定於80℃時，藉由將250公克單體混合物添加至燒瓶中，隨後添加20毫升於去離子水中之2重量%過硫酸鉀溶液來製備聚合物晶種(第1階段)。使所產生之聚合放熱平息(約30分鐘)且反應器內含物之溫度返回至80℃。

接著藉由首先將15毫升於去離子水中之2重量%過硫酸鉀溶液添加至燒瓶中，隨後使用蠕動泵經約60分鐘連續添加550公克單體混合物，使聚合物核生長於聚合物晶種粒子上(第2階段)。單體混合物添加完成後，在設定為80℃之溫度下使反應再進行15分鐘。

臨用前，於20-23℃之室溫下將28.0公克75%活性過氧化二苯甲醯(BPO)溶解於剩餘200公克單體混合物中。

接著藉由首先將10毫升於去離子水中之2重量%過硫酸鉀溶液添加至燒瓶中，隨後使用蠕動泵經約25分鐘連續添加含有添加之BPO的剩餘單體混合物，使含有BPO之殼生長於核上(第3階段)。單體混合物添加完成後，在設定為80℃之溫度下使反應再進行15分鐘。

接著使所得乳液冷卻至40℃以下且經150微米篩過濾。

所得乳液之Z平均粒度為165 nm(參見表10)。

藉由使用實例1之方法進行噴霧乾燥來以粉末形式分離乳液且按照實例18對其進行表徵。表徵結果列於表10中。

實例20-23說明可如何改變乳液聚合微粒中所殘留之引發劑的含量。

實例20

將2.0公升去離子水添加至配備有氮氣管、冷凝器及電動操作不鏽鋼槳式攪拌器之5公升圓底玻璃燒瓶中。藉助於電子控制之電加熱套將水加熱至80℃，同時以300 min⁻¹攪拌。使氮氣流通過該燒瓶中液體表面上方之蒸氣空間。

製備由1000公克甲基丙烯酸甲酯(含有5 ppm Topanol A 抑制劑)、1.85公克1-十二烷硫醇及10.0公克75%活性Aerosol™ OT組成之單體混合物。

當水溫已穩定於80℃時，藉由將100公克單體混合物添加至燒瓶中，隨後添加10毫升於去離子水中之2重量%過硫酸鉀溶液來製備聚合物晶種(第1階段)。使所產生之聚合放熱平息(約30分鐘)且反應器內含物之溫度返回至80℃。

接著藉由首先將15毫升於去離子水中之2重量%過硫酸鉀溶液添加至燒瓶中，隨後使用蠕動泵經約65分鐘連續添加600公克單體混合物，使聚合物核生長於聚合物晶種粒子上(第2階段)。單體混合物添加完成後，在設定為80℃之溫度下使反應再進行15分鐘。

臨用前，於20-23℃之室溫下將42.0公克75%活性過氧化二苯甲醯(BPO)溶解於剩餘300公克單體混合物中。

反應器內含物已返回至80℃後，接著藉由首先將15毫升於去離子水中之2重量%過硫酸鉀溶液添加至燒瓶中，隨後使用蠕動泵經約30分鐘連續添加含有添加之BPO的剩餘單體混合物，使含有BPO之殼生長於核上(第3階段)。單體混合物添加完成後，在設定為80℃之溫度下使反應再進行15分鐘。

接著使所得乳液冷卻至40℃以下且經150微米篩過濾。

藉由使用實例1之方法進行噴霧乾燥來以粉末形式分離乳液且按照實例18對其進行表徵。表徵結果列於表10中。

乳液聚合微粒中所殘留之BPO引發劑的量經量測為2.30重量%。

實例21

重複實例20，不同之處在於在第3階段使用更大量之75%活性過氧化二苯甲醯(BPO)，亦即，49.0公克。

乳液聚合微粒中所殘留之BPO引發劑的量經量測為2.50重量%(參見表10)。

實例22

將2.0公升去離子水添加至配備有氮氣管、冷凝器及電動操作不鏽鋼槳式攪拌器之5公升圓底玻璃燒瓶中。藉助於電子控制之電加熱套將水加熱至80℃，同時以300 min⁻¹攪拌。使氮氣流通過該燒瓶中液體表面上方之蒸氣空間。

製備由1000公克甲基丙烯酸甲酯(含有5 ppm Topanol A 抑制劑)、1.85公克1-十二烷硫醇及10.0公克75%活性Aerosol™ OT組成之單體混合物。

當水溫已穩定於80℃時，藉由將100公克單體混合物添加至燒瓶中，隨後添加10毫升於去離子水中之2重量%過硫酸鉀溶液來製備聚合物晶種(第1階段)。使所產生之聚合放熱平息(約30分鐘)且反應器內含物之溫度返回至80℃。

接著藉由首先將15毫升於去離子水中之2重量%過硫酸鉀溶液添加至燒瓶中，隨後使用蠕動泵經約55分鐘連續添加500公克單體混合物，使聚合物核生長於聚合物晶種粒子上(第2階段)。單體混合物添加完成後，在設定為80℃之溫度下使反應再進行15分鐘。

臨用前，於20-23℃之室溫下將67.0公克75%活性過氧化二苯甲醯(BPO)溶解於剩餘400公克單體混合物中。

反應器內含物已返回至80℃後，接著藉由首先將15毫升於去離子水中之2重量%過硫酸鉀溶液添加至燒瓶中，隨後使用蠕動泵經約30分鐘連續添加含有添加之BPO的剩餘單體混合物，使含有BPO之殼生長於核上(第3階段)。單體混合物添加完成後，在設定為80℃之溫度下使反應再進行15分鐘。

接著使所得乳液冷卻至40℃以下且經150微米篩過濾。

藉由使用實例1之方法進行噴霧乾燥來以粉末形式分離乳液且按照實例18對其進行表徵。表徵結果列於表10中。

乳液聚合微粒中所殘留之BPO引發劑的量經量測為3.05重量%。

實例23

將2.0公升去離子水添加至配備有氮氣管、冷凝器及電

動操作不鏽鋼槳式攪拌器之5公升圓底玻璃燒瓶中。藉助於電子控制之電加熱套將水加熱至80℃，同時以300 min⁻¹攪拌。使氮氣流通過該燒瓶中液體表面上方之蒸氣空間。

製備由1000公克甲基丙烯酸甲酯(含有5 ppm Topanol A 抑制劑)、1.85公克1-十二烷硫醇及10.0公克75%活性Aerosol™ OT組成之單體混合物。

當水溫已穩定於80℃時，藉由將50公克單體混合物添加至燒瓶中，隨後添加10毫升於去離子水中之2重量%過硫酸鉀溶液來製備聚合物晶種(第1階段)。使所產生之聚合放熱平息(約30分鐘)且反應器內含物之溫度返回至80℃。

接著藉由首先將15毫升於去離子水中之2重量%過硫酸鉀溶液添加至燒瓶中，隨後使用蠕動泵經約45分鐘連續添加450公克單體混合物，使聚合物核生長於聚合物晶種粒子上(第2階段)。單體混合物添加完成後，在設定為80℃之溫度下使反應再進行15分鐘。

臨用前，於20-23℃之室溫下將100.0公克75%活性過氧化二苯甲醯(BPO)溶解於剩餘500公克單體混合物中。

反應器內含物已返回至80℃後，接著藉由首先將15毫升於去離子水中之2重量%過硫酸鉀溶液添加至燒瓶中，隨後使用蠕動泵經約30分鐘連續添加含有添加之BPO的剩餘單體混合物，使含有BPO之殼生長於核上(第3階段)。單體混合物添加完成後，在設定為80℃之溫度下使反應再進行15分鐘。

接著使所得乳液冷卻至40℃以下且經150微米篩過濾。

藉由使用實例1之方法進行噴霧乾燥來以粉末形式分離乳液且按照實例18對其進行表徵。表徵結果列於表10中。

乳液聚合微粒中所殘留之BPO引發劑的量經量測為4.50重量%。

實例24

本實例顯示經噴霧乾燥之PMMA乳液粉末之殘餘過氧化物含量對操作性質的影響且擴展實例14中所示之範圍。

PMMA珠粒聚合物 (Colacryl®B866，獲自 Lucite International Speciality Polymers & Resins Limited)之RV為2.4 dl/g，Mw為421,200，殘餘BPO為2.94重量%，平均粒度為39微米且d50為44微米。

所有聚合物摻合物皆包含85重量% PMMA珠粒及15重量%經噴霧乾燥之PMMA粉末，其在PMMA乳液之殼中所含之過氧化二苯甲醯的量不同。接著於20°C下將該等摻合物與含有60 ppm HQ抑制劑及1% DMPT加速劑之MMA單體以20 g聚合物：10 ml單體之比率混合且量測糊熟時間及工作時間。在混合之前，於20°C下在恆溫箱中使兩種成份平衡至少10小時。接著將所需量之聚合物置於聚丙烯燒杯中，隨後置放單體。自將粉末添加至液體中之時刻開始計時。接著使用金屬刮勺進行手動混合30秒，隨後將材料覆蓋且使其靜置。定期評估材料之稠度且測定糊熟時間、工作時間及凝固時間。表9記錄結果。

表 9

經噴霧乾燥之PMMA粉末中之殘餘BPO (重量%)	糊熟時間 分：秒	工作時間 分鐘	凝固時間 分鐘
2.30	2:50	17	23
2.50	2:50	15	22
4.50	2:40	10	16

表 9 顯示殘餘 BPO 之量對糊熟時間具有極小影響，但量增加使得凝固時間及工作時間縮短。

實例 25

本實例說明以兩個階段而非先前實例之三個階段來製備乳液聚合微粒。最初形成晶種粒子，接著其充當晶核以供經組合之核及殼生長。

將 2.0 公升去離子水添加至配備有氮氣管、冷凝器及電動操作不鏽鋼槳式攪拌器之 5 公升圓底玻璃燒瓶中。藉助於電子控制之電加熱套將水加熱至 80°C，同時以 300 min⁻¹ 攪拌。使氮氣流通過該燒瓶中液體表面上方之蒸氣空間。

製備由 1000 公克甲基丙烯酸甲酯(含有 5 ppm Topanol A 抑制劑)、1.85 公克 1-十二烷硫醇及 10.0 公克 75% 活性 Aerosol™ OT 組成之單體混合物。

當水溫已穩定於 80°C 時，藉由將 100 公克單體混合物添加至燒瓶中，隨後添加 10 毫升於去離子水中之 2 重量%過硫酸鉀溶液來製備聚合物晶種(第 1 階段)。使所產生之聚合放熱平息(約 30 分鐘)且反應器內含物之溫度返回至 80°C。

臨用前，於 20-23°C 之室溫下將 49.0 公克 75% 活性過氧化二苯甲醯(BPO)溶解於剩餘 900 公克單體混合物中。

接著藉由首先將 30 毫升於去離子水中之 2 重量%過硫酸

鉀溶液添加至燒瓶中，隨後使用蠕動泵經約90分鐘連續添加含有添加之BPO的剩餘單體混合物，使聚合物核及殼生長於聚合物晶種粒子上(第2階段)。單體混合物添加完成後，在設定為80℃之溫度下使反應再進行15分鐘。

接著使所得乳液冷卻至40℃以下且經150微米篩過濾。所得乳液之Z平均粒度為206 nm。

藉由使用實例1之方法進行噴霧乾燥來以粉末形式分離乳液且按照實例18對其進行表徵。表徵結果列於表10中。

乳液聚合微粒中所殘留之BPO引發劑的量經量測為2.80重量%。

表 10

實例	18	19	20	21	22	23	25
乳液Z平均粒度nm	437	165	222	209	215	262	206
粉末d10 μm	8.4	11.7	6.2	6.5	5.9	5.6	8.0
粉末d50 μm	21.5	32.6	15.1	15.3	15.8	14.9	20.3
粉末d90 μm	44.0	66.2	32.8	31.8	34.0	32.4	42.3
RV dl/g	未量測	未量測	1.80	1.80	2.10	1.92	2.80
殘餘BPO重量%	未量測	未量測	2.30	2.50	3.05	4.50	2.80
Mw(道爾頓)	552,275	396,000	341,825	408,350	467,725	450,650	438,350
Mn(道爾頓)	225,150	142,625	157,700	188,300	216,875	201,450	211,550
d	2.45	2.78	2.17	2.17	2.16	2.24	2.07

本發明之乾粉粒子之表面的SEM影像展示於圖1及圖2中。圖1展示經噴霧乾燥之乳液聚合微粒之尺寸及結構的兩幅圖。圖2展示經凝聚及乾燥之微粒之尺寸及結構的兩幅圖。在兩種狀況下，經乾燥之微粒已聚結形成本發明之丙烯酸聚合物粒子的無規微孔結構。圖1b展示在一些區域中經噴霧乾燥之乳液粒子形成假六方密積排列。然而，圖2a及圖2b展示儘管經凝聚及乾燥之微粒粒子的微孔結構與

經噴霧乾燥之粉末粒子不可區分，但無證據表明為六方密積結構。SEM圖中未展示微粒形成本發明之第一類型之離散型較大粒子。

應注意，與本申請案相關聯之與本說明書同時或在本說明書之前申請且與本說明書一起公開供公眾查閱之所有文章及文獻及所有該等文章以及文獻之內容皆以引用的方式併入本文中。

本說明書(包括任何隨附申請專利範圍、摘要及圖式)中所揭示之所有特徵及/或由此所揭示之任何方法或製程的所有步驟皆可以任何組合形式組合，該等特徵及/或步驟中之至少一些互斥之組合除外。

除非另外明確規定，否則本說明書(包括任何隨附申請專利範圍、摘要及圖式)中所揭示之各特徵可由達成相同、等價或類似目的之替代性特徵置換。因此，除非另外明確規定，否則所揭示之各特徵僅為一系列通用的等價或類似特徵之一實例。

本發明並不限於上述實施例之細節。本發明延伸至本說明書(包括任何隨附申請專利範圍、摘要及圖式)中所揭示之特徵的任何新穎特徵或任何新穎組合，或由此所揭示之任何方法或製程之步驟的任何新穎步驟或任何新穎組合。

【圖式簡單說明】

圖1a展示本發明之經噴霧乾燥之聚合物粒子之表面的SEM圖；

圖1b展示與圖1a相同類型之粒子的另一SEM圖；

圖 2a 展示本發明之經凝聚及乾燥之聚合物粒子之表面的 SEM 圖；及

圖 2b 展示與圖 2a 相同類型之粒子的另一 SEM 圖。

七、申請專利範圍：

1. 一種包含丙烯酸聚合物組合物第一組份及丙烯酸單體組合物第二組份之可硬化雙組份丙烯酸組合物，該丙烯酸聚合物組合物包含第一類型之丙烯酸聚合物粒子，其特徵在於各第一類型之丙烯酸聚合物粒子係由聚結乳液聚合丙烯酸微粒之網狀物形成，其中該聚結乳液聚合微粒網狀物形成多孔丙烯酸聚合物粒子，
及其中該第一類型之丙烯酸聚合物粒子具有1-300微米之平均粒度。
2. 如請求項1之可硬化雙組份丙烯酸組合物，其中該丙烯酸聚合物組合物亦包含至少一種其他類型之丙烯酸聚合物粒子。
3. 如請求項2之可硬化雙組份丙烯酸組合物，其中該至少一種其他類型之丙烯酸聚合物粒子為聚合物珠粒。
4. 如請求項1、2或3之可硬化雙組份丙烯酸組合物，其中該等乳液聚合微粒之Z平均粒度小於2000 nm。
5. 如請求項4之可硬化雙組份丙烯酸組合物，其中該等乳液聚合微粒之Z平均粒度介於10-2000 nm之間。
6. 如請求項1、2或3之可硬化雙組份丙烯酸組合物，其中該等乳液聚合微粒為單階段或多階段核/殼微粒。
7. 如請求項1、2或3之可硬化雙組份丙烯酸組合物，其中該等乳液微粒於其聚合物基質中併有未反應之引發劑。
8. 如請求項7之可硬化雙組份丙烯酸組合物，其中未反應之引發劑的含量為該等乳液聚合丙烯酸微粒之0.001-

10.0% w/w。

9. 如請求項7之可硬化雙組份丙烯酸組合物，其中該等微粒為核/殼微粒且該未反應之引發劑係併入該等核/殼粒子之外殼中。
10. 如請求項1之可硬化雙組份丙烯酸組合物，其中該丙烯酸聚合物粒子為微孔性。
11. 如請求項1、2或3之可硬化雙組份丙烯酸組合物，其中本發明之該第一類型之丙烯酸聚合物粒子係藉由乾燥液體乳液以形成粉末來形成。
12. 如請求項11之可硬化雙組份丙烯酸組合物，其中該乾燥係藉由噴霧乾燥、漿葉乾燥、烘乾或凝聚及過濾後乾燥來進行。
13. 如請求項1、2或3之可硬化雙組份丙烯酸組合物，其中該等乳液微粒之重量平均分子量(Mw)介於25,000道爾頓(dalton)與3,000,000道爾頓之間。
14. 一種包含丙烯酸聚合物組合物第一組份及丙烯酸單體組合物第二組份之可硬化雙組份丙烯酸組合物，該丙烯酸聚合物組合物包含丙烯酸聚合物粒子，其中至少第一類型之丙烯酸聚合物粒子為微孔性。
15. 如請求項14之可硬化雙組份丙烯酸組合物，其中該丙烯酸聚合物組合物包含粒度介於10 nm與2000 nm之間的乳液聚合丙烯酸聚合物粒子。
16. 一種製造丙烯酸聚合物組合物之方法，其包含以下步驟：

(a)使丙烯酸單體組合物進行乳液聚合以產生聚合物乳液；

(b)乾燥步驟(a)之該聚合物乳液以產生包含於如請求項1至15中任一項之可硬化雙組份丙烯酸組合物中之丙烯酸聚合物粒子；及

(c)視情況將步驟(b)之該等丙烯酸聚合物粒子與至少一種其他類型之丙烯酸聚合物粒子及/或填充劑混合以產生適於在丙烯酸單體組合物存在下以預定速率硬化之丙烯酸聚合物組合物。

17. 如請求項16之方法，其中步驟(a)包含晶種乳液聚合步驟、核乳液聚合步驟及至少一個殼乳液聚合步驟。

18. 如請求項16或17之方法，其中過量引發劑係引入該乳液聚合步驟(a)中以使殘餘引發劑囊封於該等乳液粒子內。

19. 如請求項18之方法，其中該過量引發劑係在該乳液聚合中足夠晚的階段引入以避免在囊封於該等所形成之聚合物粒子中之前熱分解。

20. 如請求項18之方法，其中該過量引發劑係與欲在該乳液聚合步驟中與單體反應之至少一部分引發劑一起及/或在其之後添加。

21. 如請求項18之方法，其中欲在該乳液聚合步驟中反應之至少一些該引發劑不同於該過量引發劑且具有較短半衰期，藉此在該過量引發劑存在下優先與單體反應。

22. 如請求項18之方法，其中在多階段乳液聚合中，該過量引發劑係在最後階段引入以使其存在於多階段粒子之外

殼中。

23. 一種骨黏合劑組合物，其包含如請求項1至15中任一項之可硬化雙組份丙烯酸組合物。
24. 一種供牙科用之組合物，其包含如請求項1至15中任一項之可硬化雙組份丙烯酸組合物。
25. 一種黏著劑，其包含如請求項1至15中任一項之可硬化雙組份丙烯酸組合物。
26. 一種建築材料，其包含如請求項1至15中任一項之可硬化雙組份丙烯酸組合物。
27. 一種用作可硬化雙組份丙烯酸組合物之第一組份的粉末組合物，其包含第一類型之丙烯酸聚合物粒子，其特徵在於各第一類型之丙烯酸聚合物粒子係由聚結乳液聚合丙烯酸微粒之網狀物及視情況存在之至少一種與該等微粒摻合的其他類型之丙烯酸聚合物粒子形成，其中該第一類型之丙烯酸聚合物粒子具有1-300微米之平均粒度。
28. 如請求項27之粉末組合物，其中該粉末組合物之該等乳液粒子於其聚合物基質中併有適宜之引發劑化合物。

八、圖式：

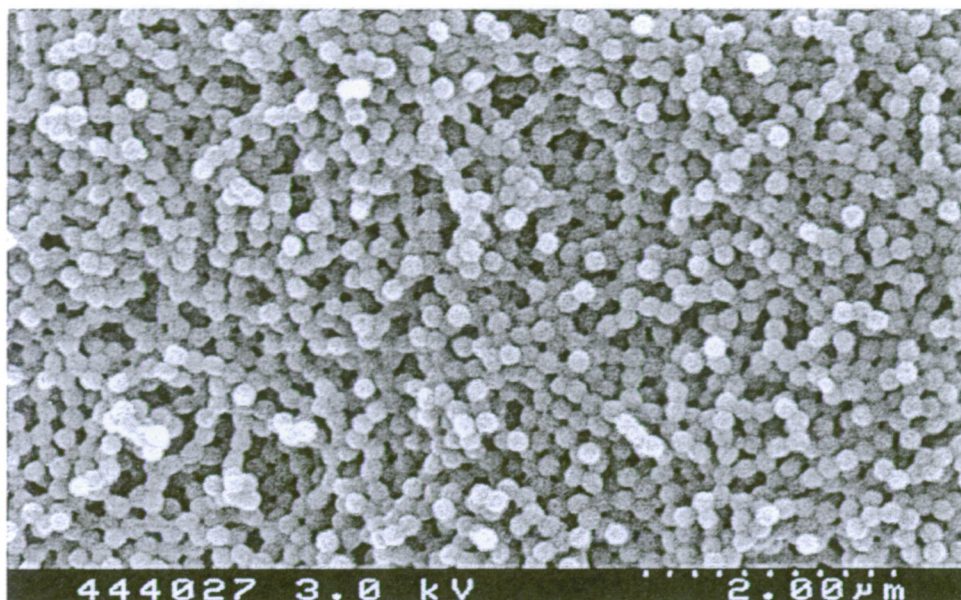


圖 1a

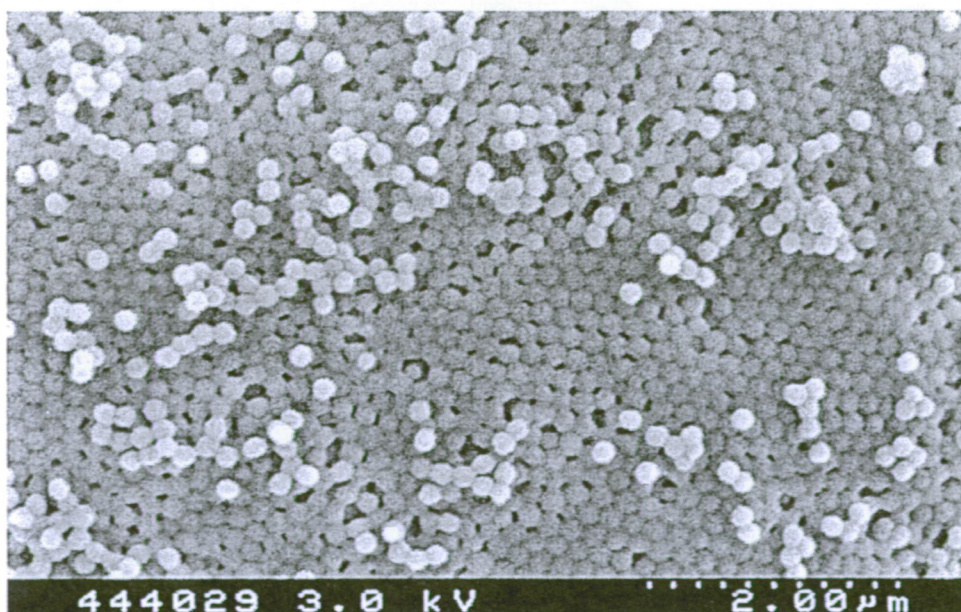


圖 1b

4.6.18 修正
林无

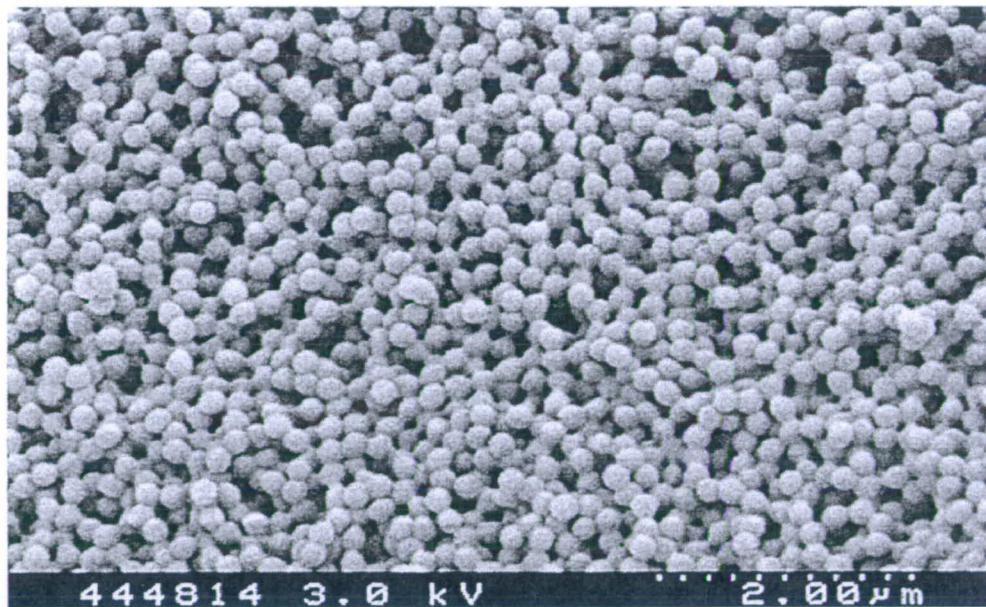


圖 2a

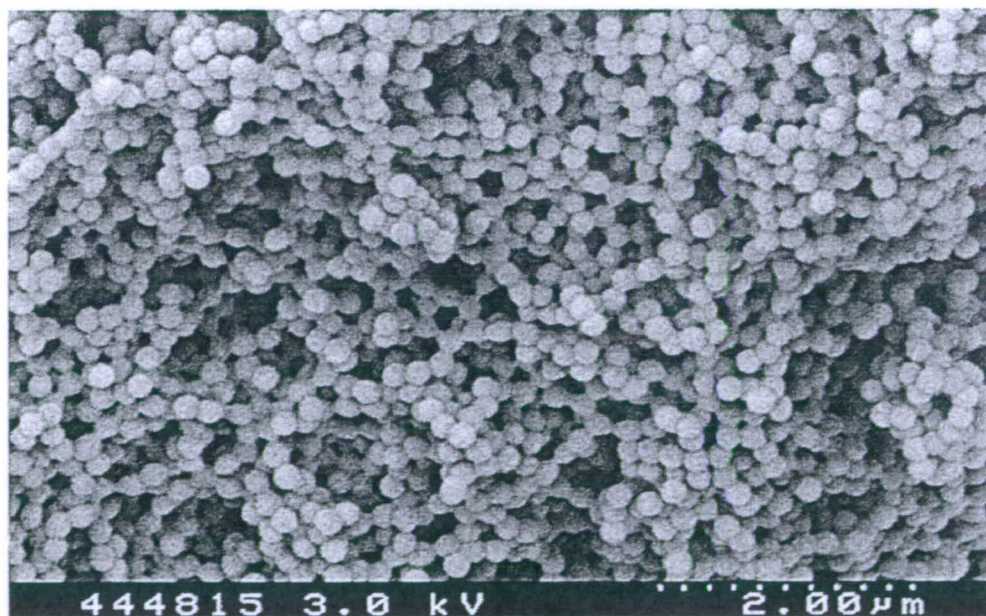


圖 2b