

公告本

申請日期	90 - 06 - 07
案 號	90 113834
類 別	C01D 1/04, C01F 1/02, C08 J 5/02

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

574143

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	製備來自金屬陽離子鹽之水解作用之膠體粒子之方法
	英 文	PROCESS FOR PREPARING COLLOIDS OF PARTICLES COMING FROM THE HYDROLYSIS OF A SALT OF A METAL CATION
二、發明 創作人	姓 名	1. 安斯尼 奧立夫 ANTHONY OLIVIER 2. 君-清 珍-伊娃斯 CHANE-CHING JEAN-YVES 3. 迪斯查克 馬斯 DESTARAC MATHIAS 4. 喬丹 科林 GERARDIN CORINE
	國 籍	均法國
三、申請人	住、居所	1. 法國安郡雷斯班斯市布勒維得雷可街26號 2. 法國尤邦尼市蘇查尼街15號 3. 法國巴黎市布勒維得波特羅伊街64號 4. 法國桑特喬治斯度魁斯市孟特派勒街10號
	姓 名 (名稱)	法商隆迪亞化學公司 RHODIA CHIMIE
三、申請人	國 籍	法國
	住、居所 (事務所)	法國玻隆畢安可市艾達斯蓋洛街26號
三、申請人	代 表 人 姓 名	馬利-克勞德 杜楚克-洛塞 MARIE-CLAUDE DUTRUC-ROSSET

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

美國 2000年06月08日 09/590,118 ☒有 ☐無主張優先權

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明之目的有關一種自金屬陽離子鹽製備粒子之方法。

在具有兩種不同性質之親水性嵌段之共聚物存在下藉烷基鏈投錨製備磷酸鈣結晶之方法為已知 (Antoniatti, Mann, Chem. Eur. J., 1998)。亦已知可控制碳酸鈣晶體生長 (J.M. Marentette, Adv. Materials, 1997; 及 M. Antoniatti, Langmuir, 1998; 以及 H. Colfen 及 M. Antoniette, Langmuir, 1998, 14, 582-589)。亦已知在具有至少一個親水性嵌段及至少一個疏水性嵌段之嵌段共聚物存在下控制貴金屬生長之方法 (S. Foster 及 M. Antoniatti, Adv. Materials, 1997)。

本發明提供一種由控制大小之前驅物水性分散液製備呈膠體態之無機粒子之方法，包括：

- a) 將金屬陽離子無機鹽之前驅物置入水溶液中；
- b) 使步驟 a) 所得產物與至少一種水可溶嵌段共聚物錯合，該共聚物具有至少一個錯合陽離子親水性嵌段及至少一個溶解非離子親水性嵌段；及
- c) 使該前驅物部分或完全水解以獲得呈水性分散液態之控制生長之無機粒子。

依據另一變化，本發明之方法在步驟 a) 後又包括：

- a₁) 使步驟 a) 之產物部分水解。

該無機前驅物一般為無機離子、無機團塊、粒徑低於 100 毫微米之超細微顆粒，或其混合物。

尤其，無機前驅物為選自元素週期表 3b 列 (銦列) 至 5a 列 (氮列) 元素之金屬元素陽離子之鹽-氧化物或鹽-氫氧化物，包含稀土金屬及鈦。本發明之文中較佳者為多價金屬或離

五、發明說明(2)

子，且最好為稀土金屬，尤其是銻、釷、貴金屬及鉑族金屬，換言之為金、銀、鉑、銻、釷、銻、鐵及鈮，過渡金屬，尤其是鐵、鈷及鎳，以及銅、鋅及鋁。

選用之步驟a₁)之部分水解以及步驟c)之水解較好使用無機鹼，如鹼金屬或鹼土金屬氫氧化物進行，包含氫氧化鈉、氫氧化銨、氫氧化鉀及氫氧化鈣。若以本發明之方法進行，則需使用n莫爾之鹼，以達到無機前驅物陽離子所需之水解，建議在選用之步驟a₁)過程中使用n₁莫爾之鹼，接著在進行步驟c)時使用n₂莫爾之鹼，且其關係為 $n = n_1 + n_2$ 。本發明之"期望之水解"一詞應了解意指在執行選用之步驟a₁)接著執行步驟c)後所得累積之最終水解。該最終水解可能為部份或完全。當n等於注入之金屬陽離子時會得到完全之水解，且在最終之無機顆粒中產生氧化物或氫氧化物。若最終為部分水解，則可能得到最終之無機粒狀氫氧化物鹽，如Cu₂(OH)₃Cl。許多情況中，為得到高品質顆粒，建議使用約為化學劑量量之鹼(n莫爾)，將無機前驅物中所含之陽離子或金屬完全轉化成氧化物或氫氧化物。依據較佳之實例，n、n₁及n₂之關係如下：

$$0.2 n \leq n_1 \leq 0.8 n; \text{ 及}$$

$$0.2 n \leq n_2 \leq 0.8 n \text{ 及}$$

$$n_1 + n_2 = 1。$$

步驟a)、a₁)、b)及c)一般係在溫度為室溫(約20°C)之水性反應溶液中，且在大氣壓下進行，然而亦可使用比大氣壓低或高之壓力。然而，亦可將反應混合物之溫度提昇

五、發明說明 (3)

至室溫及該混合物沸點(一般約 100°C)間之溫度。步驟a)、a₁)、b)及c)係在水性反應溶液中進行，其參考之pH係設定在5至12之間，且較好其pH至少等於共聚物陰離子性嵌段之pKa。

本發明之方法在緊接於步驟c)後，包含一般在 50°C 至溫度低於或等於該分散液之沸點間之溫度下，使將體分散液熟成之額外步驟d)。視情況，步驟c)或d)後，本發明之方法可包含濃縮分散液之額外步驟。該額外之濃縮步驟尤其可以以超過濾、透析、烘乾/再分散於水中、沉澱/再分散於水中或離心/再分散於水中進行。

步驟c)結束時製備之膠體顆粒超過約80%之粒徑一般在2至500毫微米間，且較好在2至200毫微米間。控制膠體顆粒粒徑之一方法係在步驟a)中使用更大或更少量之莫爾 n_1 。此係由於 n_1 愈大愈接近 n ，因此粒徑愈大。

水溶性嵌段共聚物具有至少一錯合陰離子性親水嵌段及至少一安定之非離子性親水嵌段。此等共聚物之數平均分子量 $\overline{M}_n$ 較好在2000至20,000間，且更好在3000至10,000克/莫爾間。較好使用質量大於錯合離子性嵌段之具有非離子性親水嵌段之共聚物。陰離子性嵌段包含例如聚甲基丙烯酸及其鹽、聚丙烯酸及其鹽、甲基丙烯酸之共聚物及其鹽、丙烯酸之共聚物及其鹽、heparin、聚磷酸鹽極具胺基酸，如聚門冬胺酸、聚葡胺酸聚蘋果酸及聚乳酸。本發明之文中較佳之陰離子性嵌段為聚合物鏈中具有羧酸基之嵌段。可製備此嵌段之單體實例為丙烯酸、門冬胺酸、檸康酸

五、發明說明(4)

、對-羥基肉桂酸、反式-戊烯二酸、谷胺酸、衣康酸、亞油酸、甲基丙烯酸、馬來酸、由酸、馬來酸酐、中康酸、2-丙烯-1-磺酸及乙烯基磺酸。

非離子性嵌段包含例如聚醚二醇、換言之為聚環氧乙烷、聚環氧丙烷、環氧乙烷-環氧丙烷共聚物、聚糖精、聚丙烯醯胺、聚丙烯醯酸指、聚甲基丙烯酸醯胺、聚乙烯基醇、聚乙烯基吡咯啉酮、聚原酯、聚胺基酸及聚丙三醇。本發明中較佳之非離子性嵌段為聚嵌基乙基丙烯酸酯及聚乙烯基醇嵌段。為製位置備嵌段聚合物，可使用例如 Scmolka, J. Am. Oil Chem. Soc. 1977, 54, 110；或另外 Wilczek-Veraet 等人., *Macromolecules* 1996, 29, 4036 所述之依序添加 2 種單體之陰離子性聚合。可使用之另一種方法如 Katayose 及 Kataoka, *Proc. Intern. Symp. Control. Rel. Bioact. Materials*, 1996, 23, 899 所述，包含再另一嵌段聚合物之鏈端處起始嵌段聚合物之聚合。

本發明中，建議使用由 Quirk 及 Lee (Polymer International 27, 359 (1992) 定義之 living 或控制之聚合。

該特殊之方法事實上可製備狹窄分散度之聚合物，且其嵌段之長度及組合物係以化學劑量及轉化之程度控制。該類聚合中，更建議之嵌段共聚物為可藉由所謂活化或控制之聚合方法製備者，例如：

- 依據 Application WO 98/58974 之教示，使用黃原酸鹽控制游離基聚合；
- 依據 Application WO 97/01478 之教示，使二硫酯控制游

五、發明說明 (5)

離基聚合；

- 依據 Application WO 99/03894之教示，使用氮氧化物前驅物聚合；

- 依據 Application WO 99/31144之教示，使用二硫碳酸酯控制游離基聚合；

- 依據 Application WO 96/30421教示之原子轉移游離基聚合(ATRP)；

- Otu 等人，Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3, 127 (1982)之教示，使用iniferters控制游離基聚合；

- 依據 Tatemoto 等人., Jap, 50, 127, 991 (1975)，日本 Daikin Kogyo Co Ltd，及 Matyjaszewski 等人., Macromolecules, 28, 2093(1995)之教示，使用碘之degenerative轉移控制游離基聚合；

- 依據 O.W. Webster, "Group Transfer Polymerization"，第 580-588 頁，Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 7 及 H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger 及 G. Menges, Edit., Wiley Interscience, New York, 1987教示之group轉移聚合；

- 使用四本基乙烷衍生物控制游離基聚合(D. Braun等人., Macromol. Symp., 111, 63 (1996))；及

- 使用有機鈷錯合物控制游離基聚合(Wayland等人., J. Am. Chem. Soc. 116, 7973 (1994))。

控制膠體顆粒粒徑之另一方法為改變錯合共聚物之量，其為錯合陰離子相親水嵌段之錯合基與無機前驅物中所合

五、發明說明(6)

金屬陽離子，且已轉化成氧化物或氫氧化物之金屬莫爾數之莫爾比，該比例一般係在0.05至10間，尤其是在0.1至1之間。通常，比率愈高，膠體顆粒之粒徑愈小。

以本發明之方法製備之膠體系統可能之應用中，提及者為硬質標的物，如金屬成分之機械拋光，顏料、電子用混合陶瓷之製造，聚合物基質之補強，除霉或殺菌分散液，及硫衍生物之去除，尤其是惡臭之抑制。

下列實例說明本發明，但並不限其範圍。

實例1：聚(丙烯酸)-b-聚(2-丙烯酸羥基乙酯)雙嵌段共聚物(PAA-b-PHEA)之合成：

第一部份：PAA第一嵌段之合成

在室溫下，將30克丙烯酸、6.24克2-氫硫基丙酸鉀酯O-乙基二硫碳酸酯(S-丙醯基O-乙基黃原酸酯)、0.245克AIBN(偶氮(雙異丁基晴))及125毫升之丙酮導入裝置磁石攪拌器之250毫升圓底瓶中。接著，將以冷卻劑包覆之瓶置於維持在70℃之油槽中18小時。隨後，於旋轉蒸發器中濃縮溶液，再使聚合物於乙晴中沉澱，且於真空烘箱中烘乾。

聚合物於水中之GPC(膠體滲透層析)分析(在290 nm下進行UV偵測)確定鏈之終端含有黃原酸酯，且進行¹H NMR及MALDI-TOF MS分析。

轉化：88.5%

M_n (數平均分子量)=1050克/莫爾(以¹H NMR測定)

第2部分：PAA-b-PHEA二嵌段之合成

將5克第一步驟中製備之丙烯酸系多元酸與37克之水、

五、發明說明(7)

74克之丙酮、4克之丙烯酸2-羥基乙酯(HEA)及0.04克AIBN一起導入250毫升之玻璃圓底瓶中。接著，將包覆冷卻劑之瓶置於保持在70℃之油槽中。每15分鐘將4克之HEA添加於混合物中達2小時45分鐘，反應1小時及2小時後，添加0.4克之AIBN。反應持續20小時。隨後於旋轉蒸發器中濃縮溶液，接著於乙醚中使聚合物沉澱，且在真空烘箱中烘乾。

產率：94.6%

$M_n = 12,100$ 克/莫爾(以GPC測定，以聚環氧乙烷為準)

實例2：AA/Cu=0.3之以PAA-b-PHEA嵌段共聚物安定之氫氧化銅膠體水性分散液

將3毫升之 8×10^{-3} 莫爾/升CuCl₂溶液注入燒杯中。且在磁石攪拌下添加150微升之0.2莫爾/升之氫氧化鈉水溶液。

使混合物靜置10分鐘。銅之預水解程度 $h_1 = [OH]/[Al] = 1.25$ 。攪拌之同時，添加200.1毫克2.89重量%之實例1中所述PAA-b-PHEA共聚物之水溶液，共聚物溶液之pH已預先調整為5.5。單體莫爾比AA/Cu為0.3。

接著添加90微升之氫氧化鈉(0.2莫爾/升)。溶液含4.5毫升之去離子水。莫爾銅濃度為 5.33×10^{-3} 莫爾/升。所得懸浮液為藍色霧濁狀且安定。pH為7.2。

以動態光掃描測量之顆粒氫動態直徑為170毫微米。

實例3：AA/Cu=1之以PAA-b-PHEA嵌段共聚物安定之氫氧化銅膠體水性分散液

將3毫升之 8×10^{-3} 莫爾/升CuCl₂溶液注入燒杯中。且在磁

五、發明說明(8)

石攪拌下添加150微升之0.2莫爾/升之氫氧化鈉水溶液。使混合物靜置10分鐘。

銅之預水解程度 $h_1 = [\text{OH}]/[\text{Al}] = 125$ 。攪拌之同時，添加667毫克2.89重量%之實例1中所述PAA-b-PHEA共聚物之水溶液，共聚物溶液之pH已預先調整為5.5。單體莫爾比AA/Cu為1。

以動態光掃描測量之凝聚物懸浮液之氫動態直徑為130毫微米。

接著將90微升之氫氧化鈉(0.2莫爾/升)添加於該懸浮液中。最後，溶液含4.5毫升之去離子水。莫爾銅濃度為 5.33×10^{-3} 莫爾/升。

所得懸浮液為藍色霧濁狀且安定。以動態光掃描測量之顆粒氫動態直徑為130毫微米。

實例4：以AA/Cu=0.3之銅及PAA-b-PHEA嵌段共聚物為準之凝聚物水性分散液

將3毫升之 8×10^{-3} 莫爾/升 CuCl_2 溶液注入燒杯中。但未進行預水解。

攪拌之同時，添加200.1毫克2.89重量%之實例1中所述PAA-b-PHEA共聚物之水溶液，共聚物溶液之pH已預先調整為5.5。單體莫爾比AA/Cu為0.3。最後，溶液含4.5毫升之去離子水。莫爾銅濃度為 5.33×10^{-3} 莫爾/升。

以動態光掃描測量之凝聚物氫動態直徑為35毫微米。

實例5：AA/Al=0.3之以PAA-b-PHEA嵌段共聚物安定之氫氧化鋁膠體水性分散液

五、發明說明(9)

將15毫升之0.3莫爾/升 AlCl_3 水溶液注入包覆冷卻劑之圓底瓶中。使溶液加熱至 90°C 。在磁石攪拌下，於10分鐘內添加22.41毫升之0.5莫爾/升氫氧化鈉水溶液。鋁預水解程度為 $h_1=[\text{OH}]/[\text{Al}]=2.46$ 。

使溶液冷卻至室溫。鋁之濃度為0.121莫爾/升。溶液稀釋十倍。

吸取7毫升該預水解鋁溶液之樣品。在攪拌下添加165.1毫克2.3重量%之實例1中所述PAA-b-PHEA共聚物之水溶液，共聚物溶液之pH已預先調整為5.5。單體莫爾比 $\text{AA}/\text{Al}=0.3$ 。

接著添加90微升之氫氧化鈉(0.2莫爾/升)。溶液含14毫升之去離子水。鋁莫爾濃度為 6.05×10^{-3} 莫爾/升。

以動態光掃描測量之顆粒動態直徑為45毫微米。

實例6：聚(丙烯酸乙酯)-b-聚(以酸乙酯)二嵌段共聚物(PEtA-b-PVAc)之合成

在 30°C 下將下列成分導入4升加套桶之裝置葉片攪拌器之反應器中：1411克水、0.88克碳酸鈉及23.98克十二烷基硫酸鈉。攪拌之同時，使用氮氣流沖洗反應器，且加熱達到 85°C 。溫度上升至 80°C 之過程中，添加1.63克甲基丙烯酸、31.71克丙烯酸乙酯及4.96克之S-丙醯基O-乙基黃原酸酯。在 85°C 下添加含1.34克過硫酸銨之2.67克水溶液。接著於1小時內持續添加285.48克丙烯酸乙酯及15.03克甲基丙烯酸之混合物。再使系統維持在 85°C 下45分鐘，隨後取樣進行GPC分析(凝膠滲透層析，且測定 $\overline{M}_n$ ：數平均分子量及 $\overline{M}_w$ ：重量平均分子量)：

五、發明說明 (10)

$$\overline{M}_n = 12,600 \text{ 克 / 莫爾}$$

$$\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.97$$

反應器維持在 85°C 之同時，雙嵌段共聚物係藉由於 1 小時 10 分鐘內添加 476 克之乙酸乙烯酯以及於相同時段內添加 60 克水、1.26 克碳酸鈉及 0.35 克過硫酸銨之混合物製備使反應 30 分鐘。接著將 1.58 克過苯甲酸第三-丁酯添加於反應器中。接著將含三羥基丁酸之 30 克水溶液添加於反應器中，且持續 1 小時。添加完全後，使反應器冷卻。取樣分析：

$$\overline{M}_n = 27,900 \text{ 克 / 莫爾}$$

$$\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2.47$$

實例 7：以鹼水解實例 6 中所述之 PEtA-b-PVAc 共聚物製備聚(丙烯酸-b-聚(乙烯基醇)雙嵌段共聚物(PAA-b-PVA)

在合成雙嵌段聚合物用之反應器中進行水解，以 400 克無水物質(亦即 1281 克固成分 31.22% 之乳膠)之當量為準。使用 1M 氫氧化鈉水溶液將乳膠之 pH 調整為 8。反應器加熱至 60°C，且維持在氮氣流中。劇烈攪拌之同時，於 1 小時內添加 1077 克之 4M 氫氧化鈉。使該系統維持在該溫度下 11 小時。最終之固成分為 13.6%。

以 ^1H NMR 分析反應終了時之取樣。分析確定丙烯酸酯及乙酸酯基峰值特性之消失。

實例 8：以聚丙烯酸乙酯/聚丙烯酸酯共聚物(PVA-b-PA)安定之 CeO_2 水性膠體分散液

將 10 克 4 重量%之實例 7 中所述 PVA-PA 共聚物分散液到入燒杯中。分散液之 pH 已先調整為 5.5。該分散液攪拌之同時

五、發明說明 (11)

，使用為注射器，在室溫下於30分鐘內添加1.2立方公分之0.47M硝酸鉍溶液。

接著，使用1M氨水，在pH 8.5下使分散液沉澱。

使其在80°C下加熱且隔夜靜置。

得到膠體分散液。

$X(=PAA\text{單體}/Ce)\text{莫爾比}=5$

膠體之尺寸約為3毫微米，且係以低溫穿透電子顯微鏡(Cryo-TEM)測定。

實例9：聚(丙烯酸)-b-聚(2-羥基乙基丙烯酸酯)二嵌段共聚物(PAA-b-PHEA)之製備：

第1部分：PAA第一嵌段之合成：

在室溫下，將20克丙烯酸、1.39克2-氫硫基丙酸鉀酯O-乙基二硫碳酸酯(S-丙醯基O-乙基黃原酸酯)、0.164克AIBN(偶氮(雙異丁基晴)及83毫升之丙酮導入裝置磁石攪拌器之250毫升圓底瓶中。接著，將以冷卻劑包覆之瓶置於維持在70°C之油槽中18小時。隨後，於旋轉蒸發器中濃縮溶液，再使聚合物於乙晴中沉澱，且於真空烘箱中烘乾。

聚合物之水溶液GPC分析(在290 nm下進行UV偵測)確定鏈之終端含有黃原酸酯，且進行¹H NMR及MALDI-TOF MS分析。

轉化：93.5%

$\overline{M}_n$ (數平均分子量)=2800克/莫爾(以¹H NMR測定)

第2部分：PAA-b-PHEA之合成

將8克第一步驟中製備之聚丙烯酸與0.021克AIBN、52克

五、發明說明 (12)

之水及104克之丙酮一起導入250毫升之玻璃圓底瓶中。接著，將包覆冷卻劑之瓶置於保持在70°C之油槽中。接著於3小時內持續添加40克之丙烯酸2-羥基乙酯(HEA)，且反應1小時及2小時後，添加二份0.021克之AIBN。反應持續20小時。隨後於旋轉蒸發器中濃縮溶液，接著於乙醚中使聚合物沉澱，且在真空烘箱中烘乾。

產率：94.6%

$\overline{M}_n = 11,100$ 克/莫爾(以GPC測定，以聚環氧乙烷標準為準)

實例 10：以聚(丙烯酸2-羥基乙酯)-b-聚丙烯酸酯共聚物(PHEA-b-PA)安定之 CeO_2 水性膠體分散液

將6.8毫升pH值預先調整至5.5之34.6克/升之實例9中所述PAA-b-PHEA分散液到入燒杯中。攪拌之同時，使用推進注射器，在室溫下，於30分鐘內添加6.8毫升0.1 M之硝酸銨溶液。

接著，藉由於約2分鐘內添加6毫升1M氨水，於pH 8.5下使混合物沉澱。再使pH安定一段時間。

加熱至80°C且隔夜靜置。

得到膠體分散液。

$X(=\text{PAA單體}/\text{Ce})$ 莫爾比=1，且Ce濃度為0.035 M。

使用摻透電子顯微鏡(TEM)，發現含有包含8毫微米元素顆粒之約20至30毫微米凝聚物。

實例 11： $\text{La}(\text{OH})_3$ - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 之水性膠體分散液

如下列般製備La硝酸鹽及Fe硝酸鹽之溶液：

將0.18毫升之2.76莫爾/升 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液(亦即0.497 mM之

五、發明說明 (13)

La) 加到燒杯中，且以3立方公分之去離子水稀釋。攪拌混合物。接著添加0.2克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (亦即0.5 mM of Fe)，且以去離子水使溶液成為10毫升。

所得溶液之L/Fe莫爾比=1，及0.1 M(La+Fe)濃度。

溶液之pH為2.2。

將6.8毫升pH值預先調整至5.5之34.6克/升之實例9中所述PAA-b-PHEA分散液到入燒杯中。攪拌之同時，使用推進注射器，在室溫下，於30分鐘內添加6.8毫升上述製備之0.1M(La+Fe)溶液。

接著，使用1M氨水，於pH 8.5下使混合物沉澱。

得到膠體分散液。

"PAA單體/La+Fe"莫爾比=1

使用TEM，發現以長度為50至100毫微米之直鏈形式凝聚之尺寸3毫微米之元素標的物。

實例12：以PHEA-b-PA安定之 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 水性膠體分散液

將13.6毫升pH值預先調整至5.5之34.6克/升之實例9中所述PAA-b-PHEA分散液注入燒杯中。攪拌該分散液之同時，使用推進注射器，在室溫下，於30分鐘內添加13.6毫升之0.1 M硝酸釷。

著，於約14分鐘內添加14毫升之1M氨水，於pH8.5下使混合物沉澱。

得到膠體分散液。

$X(=\text{PAA單體}/\text{Y})$ 莫爾比=1，且Y濃度=0.33 M

使用TEM測定之膠體平均粒徑為10毫微米。

四、中文發明摘要（發明之名稱： 製備來自金屬陽離子鹽之水解作用之膠體粒子之方法）

一種由控制大小之前驅物水性分散液製備呈膠體態之無機粒子之方法，包括：a)將金屬陽離子無機鹽之前驅物置入水溶液中；b)使步驟a)所得產物與至少一種水可溶嵌段共聚物錯合，該共聚物具有至少一個錯合陽離子親水性嵌段及至少一個溶解非離子親水性嵌段；及c)使該前驅物部分或完全水解以獲得呈水性分散液態之控制生長之無機粒子。該膠體尤其可使用作為聚合物之強化填充劑。

英文發明摘要（發明之名稱： PROCESS FOR PREPARING COLLOIDS OF PARTICLES COMING FROM THE HYDROLYSIS OF A SALT OF A METAL CATION）

Process for preparing mineral particles in the form of colloids in aqueous dispersion of controlled size from a precursor, comprising: a) the step of putting the said precursor, which is a mineral salt of a metal cation, into aqueous solution; b) the complexation of the product obtained in a) with at least one water-soluble block copolymer having at least one complexing anionic hydrophilic block and at least one stabilizing nonionic hydrophilic block; and c) the partial or complete hydrolysis of the said precursor in order to obtain controlled growth of the mineral particles in the form of an aqueous dispersion. Use of said colloids, especially as reinforcing fillers for a polymer.



六、申請專利範圍

1. 一種由控制大小之前驅物水性分散液製備呈膠體態之無機粒子之方法，包括：
 - a) 將金屬陽離子無機鹽之該前驅物置入水溶液中之步驟；
 - b) 使 a) 所得產物與至少一種水可溶嵌段共聚物錯合，該共聚物具有至少一個錯合陰離子親水性嵌段及至少一個安定之非離子親水性嵌段；及
 - c) 使該前驅物部分或完全水解，以獲得呈水性分散液態之控制生長之無機粒子。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵為在步驟a)後尚包含：
 - a₁) 部分水解a)中製備之產物。
3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為步驟c)結束後製備之膠體顆粒粒徑為2至500毫微米。
4. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為a)步驟中使用n₁莫爾之鹼，且步驟b)中使用n₂莫爾之間，n為使該前驅物水解之鹼之劑量化學莫爾數，且n₁、n₂及n之關係如下式：
$$n_1 + n_2 = n$$
5. 如申請專利範圍第4項之方法，其特徵為n₁、n₂及n之關係亦如下：
$$0.2 n \leq n_1 \leq 0.8 n ; \text{ 及}$$
$$0.2 n \leq n_2 \leq 0.8 n .$$
6. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為鹼為鹼金屬

六、申請專利範圍

或鹼土金屬氫氧化物。

7. 如申請專利範圍第6項之方法，其特徵為鹼為氫氧化鈉、氫氧化鉀或氫氧化鈣。
8. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為錯合共聚物之量，其為陰離子性親水嵌段之錯合基對無機前驅物中所含金屬陽離子之莫爾數之莫爾比，為0.05至2且較好為0.1至0.5。
9. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該方法在步驟c)後尚包含：
 - d)在50°C至溫度低於或等於該分散液沸點間之溫度下熟成。
10. 如申請專利範圍第9項之方法，其特徵為在步驟c)或d)後，該方法尚包含：
 - e)濃縮分散液之步驟。
11. 如申請專利範圍第10項之方法，其特徵為濃縮步驟為過濾、透析、烘乾且再分散於水中、沉澱且再分散於水中、或離鋅且再分散於水中。
12. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為金屬陽離子為銅、鋁、鉍或鎳。