

(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9月21日 60/234,263 ☒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

## 五、發明說明(1)

本發明大致關於聚合物黏土水性毫微複合物分散液及其製造與使用方法。更特別地，本發明關於製造由含酸單體與黏土衍生之聚合物黏土毫微複合物分散液之方法，其作為，例如，鹼可膨脹與鹼溶性增稠劑。本發明亦關於這些毫微複合物組合物之用途，例如，分散劑、黏合劑、塗料、印刷漿料、塗面清漆、乾粉膠合修改劑、個人保養產品、家居或工業清潔劑、或橡膠版印刷墨水。

## 發明之背景

鹼可膨脹與鹼溶性增稠共聚物("AST")一般為藉乙烯不飽和單體之自由基聚合製造之羧基官能基共聚物。參考資料 Gregory D. Shaw 之 "Alkali-Swellable and Alkali-Soluble Thickener Technology", Polymers in Aqueous Media, American Chemical Society (1989), 第 457-494 頁，提供 AST 共聚物之一般回顧。這些共聚物在低 pH 可為實質上水不溶性，但是在水中部份或完全中和時可實質上完全溶解或膨脹。在此使用之名詞中和有關經適當鹼之加成提高系統之 pH。

AST 共聚物可結構上分類為習知(即，缺乏締合官能基)或締合性。兩類之結構差異造成流變性質之差別，其中締合性 AST 共聚物可對水溶液提供較高增稠程度或獨特流變性。雖然這些 ASTs 可由各種乙烯不飽和單體共聚合，這些單體至少之一應具有羧基官能基，如含羧酸單體，而且以在適當鹼部份或完全中和時足以使聚合物為水膨脹或水溶性之量存在。除了親水性含羧酸單體，習知 AST

## 五、發明說明( 2 )

共聚物一般可含一或更多種疏水性共單體。相對地，締合性AST共聚物一般可含羧基單體(如含羧酸單體)、疏水性單體、及額外之締合性單體。如果締合性單體可賦與適當之親水性-疏水性平衡而得到所需之pH相關溶解度，則締合性AST中之疏水性單體可省略。

AST共聚物更可藉製造之聚合技術分類。非水性或非乳液聚合技術可用以製造稱為鹼可膨脹或鹼溶性非乳液之習知ASTs ("ASNE")，或稱為疏水性經修改鹼可膨脹或鹼溶性非乳液("HASNE")之締合性ASTs。水系乳液聚合技術可用以製造稱為鹼可膨脹或鹼溶性乳液("ASE")之習知ASTs，或稱為疏水性經修改鹼可膨脹或鹼溶性乳液("HASE")之締合性ASTs。

藉乳液聚合技術製備之AST共聚物，如ASE或HASE共聚物，一般以約10-80重量%羧酸單體及水溶性過硫酸鹽引發劑製備。視應用而定，希望AST共聚物呈現高分子量、高黏度、顯著顆粒膨脹，因此在中和時以低百分比固體使用。一般而言，高酸聚合物為謂配物內之化合物或添加物。此外，亦希望AST共聚物賦與改良物理性質，如強度、韌性、抗阻塞、印刷與拾塵性、增強之屏障性質、及增強之溫度與阻燃性。例如，在塗面清漆應用中，如韌性之特定性質為有利的，但在如增稠劑之其他應用為不利的。

AST共聚物經常用於如增稠劑之應用，例如，藉由降低系統之流動而增強水性系統內之黏度。增稠劑賦與之增加

## 五、發明說明 ( 3 )

黏度範圍可為適度流動系統之稍微增稠至如凝膠之大致固定系統。許多用於此技藝之增稠劑由天然產物合成或衍生，如天然膠，使其製造上為昂貴的且隨批料產生變化。為了補救這些問題，採用無機增稠劑，如黏土為主礦物。然而，這些無機增稠劑遭受許多困難，如無法提供高強度、自動支撐凝膠，或無法承受處理及運送之壓力。關於此點，基於無機增稠劑之水性凝膠在開始失去水時裂開或破碎。

頒予 Dupre 之美國專利 4,351,754 ("Dupre") 揭示用於包含水可膨脹黏土礦物與丙烯酸或甲基丙烯酸乳液共聚物之摻和物之水性組合物之 HASE 增稠劑，其特徵為包括含疏水性單體。在 Dupre 中，黏土材料在中和之前或之後摻合或摻和共聚物。混合物中黏土礦物與丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物之量視所需之增稠程度及其他性質而不同，如強度、彈性、及水性系統之膠化形式之塑性。然而，Dupre 並未揭示在丙烯酸或甲基丙烯酸乳液共聚物之聚合前加入黏土礦物。此外，特別地，Dupre 並未揭示具有因循序乳液聚合技術產生之相分離形態之 AST 共聚物，如芯殼或共聚物乳膠晶種共聚物。

黏土並非始終提供 AST 共聚物所需之物理性質改良，特別是機械性質。其乃由於，例如，在材料內黏土與聚合物之界面或邊界，黏土與聚合物間缺乏親和力所造成。關於此點，黏土與聚合物間之親和力可因使黏土材料均勻地分散於主部聚合物而改良生成毫微複合物之物理性質。如果

## 五、發明說明 ( 5 )

法包括在加入聚合物前使用修改劑，如界面活性劑或矽烷，製備黏土分散液。例如，界面活性劑一般包含具有親水性官能基(其對如水或黏土之極性介質具有親和力)及親有機性官能基(其對如油或聚合物之有機分子具有親和力)之分子。使用界面活性劑一般可將黏土分散於聚合物內。在此使用之名詞"疏水性經修改之黏土"表示經由使用如界面活性劑、矽烷或其他修改劑之試劑修改其表面化學之黏土。在此使用之名詞"未修改黏土"表示尚未藉修改劑修改疏水性，或以其本性狀態使用之黏土。

用以使黏土較不親水性之典型修改劑可包括但不限於胺基酸、烷銨離子、矽烷、胺基甲基苯乙烯、或活性自由基聚合引發劑("LFRP")。用於毫微複合物合成之其他適當試劑之其他非限制性實例提供於參考資料M. Ogawa等人之"Preparation of inorganic-organic nanocomposites through intercalation of organoammonium ions into layered silicates", Bull. Chem. Soc. Jpn., 70, 2593-2619 (1997)。

在水性分散液中使用疏水性經修改之黏土製備毫微複合物時遭遇顯著之處理困難。關於此點，頒予Elspass等人之美國專利5,883,173(以下稱為"Elspass")敘述一種藉由在分層(黏土)材料之分散液存在下聚合或摻合乳膠聚合物，製備單階段橡膠狀毫微複合物材料之方法。在提供之水性乳膠法中，Elspass揭示將分層材料分散於具有如鎔鹽之界面活性劑之水中以將層分離，然後將單體聚合約46小時以使聚合物插入黏土間。加入界面活性劑以將層

## 五、發明說明 ( 6 )

層離之步驟為耗時的(例如, Elspass揭示在聚合另外26小時前將黏土、界面活性劑、與單體漿液混合20小時)。此外, 層離黏土分散液趨於高黏性, 因而造成處理問題。

使用疏水性經修改之黏土之另一個缺點為用以修改黏土之界面活性劑, 特別是陽離子性界面活性劑, 可能使聚合物乳膠乳液不安定。許多用於分散黏土之界面活性劑, 如鎔鹽, 亦為乳化劑。在一些情形, 在此經鎔鹽修改黏土存在下, 在安定聚合物乳膠之製備中遭遇極端之困難。為了保持此乳液在鎔鹽存在下安定, 一般需要大量之乳化劑。更大量之乳化劑可降解聚合物在最終用途之性質(例如, 較不良之抗水性)。此外, 大量乳化劑可有害地影響聚合物乳膠顆粒之形成。不均勻聚合物乳膠顆粒形成可造成乳液滴粒之變化, 造成不均勻聚合物粒度。大量乳化劑亦可造成"次級顆粒"形成, 其可進一步加寬粒度分布。亦經常有伴隨寬粒度分布之問題, 如乳液之剪力不安定、聚合物分子量之變化(造成聚合物方法及性質之變化)、及在乾燥成粉時性質降解(例如, 由於小聚合物顆粒之存在生成之塵)。

以上之問題惡化使用乳液聚合法形成乳膠聚合物顆粒。更特別地, 以上之問題惡化多階段乳膠聚合物顆粒之形成。易遭受這些問題之多階段聚合物法之實例包括"芯-殼"聚合物顆粒之製備及使用逐段單體加成, 或"逐漸增加"法。

多階段聚合物方法經常用以製造含AST共聚物。例如,

## 五、發明說明 ( 7 )

頒予 Brown 等人之美國專利 4,916,171 ("Brown") 揭示芯-殼聚合物及其呈現良好流變性且易於應用之組合物。Brown 揭示之芯-殼聚合物具有鹼不溶性乳液聚合物芯及連接或締合芯之鹼溶性乳液聚合物殼，使得在以鹼溶解殼時，一部份殼保持連接或締合芯。類似地，頒予 Lorah 之美國專利 4,876,313 ("Lorah") 揭示具有鹼不溶性乳液聚合物芯及鹼溶性乳液聚合物殼之芯-殼聚合物。芯與殼成分藉由在至少一種具有二或更多個不飽和位置、二或更多個可摘取原子、或一或更多個不飽和位置與一或更多個可摘取原子之組合之多官能基化合物存在下，乳液聚合芯或殼而化學地接枝在一起。特別地，Brown 或 Lorah 均未揭示黏土對芯及/或殼組合物之加成。據信在聚合方法之前或之時之黏土加成可提供這些芯-殼聚合物之性質之進一步改良，如流變性、韌性、熱封抗性(即，在高溫減少阻塞)、及阻燃性。

## 發明之概要

本發明不需要使用修改劑(如界面活性劑)製造層離狀態。因此，本發明係關於使用未修改黏土解決上述有關製備鹼可膨脹或鹼溶性水性毫微複合物分散液之問題。因此令人驚奇地且出乎意料地在如乳液聚合之水性為主系統中加入未修改黏土而製備含高酸聚合物黏土毫微複合物。在此使用之名詞"高酸"係關於包含10重量%或更多含酸單體之聚合單位之聚合物黏土毫微複合物。在較佳具體實施例中，本發明之方法提供在中和時鹼溶性或鹼可膨脹，而

## 五、發明說明( 8 )

且可呈現粒度、安定性、與高聚合速率之控制之聚合物黏土毫微複合物。本發明之方法可控制如溫度之反應條件，其對工業或商業製造為有利的。本發明之方法亦可控制生成水性毫微複合物分散液之黏度，其在例如但不限於增稠劑、黏合劑、分散劑、橡膠版印刷墨水、塗面清漆、及乾粉膠合修改劑之特定應用為重要的。

依照本發明方法製造之毫微複合物可較佳地以適合直接用於各種組合物之形式提供，例如，塗料、增稠劑、分散劑、塑膠添加劑、黏著劑、塗料、印刷漿料、個人保養產品、家居或工業清潔劑、或橡膠版印刷墨水。本發明之聚合物黏土毫微複合物在0.1-20%之黏土含量顯示重大性質改良，如對毛細性質(如屏障性質、撓性、膜形成力等)有極少或無負面影響之增加張力強度。相對地，習知複合物一般需要15-30%填料以見到顯著強化。在此填料含量，毛細性質(如屏障性質、撓性、膜形成力等)降低。

本發明部份地關於在水性系統中之含高酸單體毫微複合物組合物及其製法。特別地，在本發明之一個具體實施例中，提供一種製備水性毫微複合物分散液之方法，其提供包含至少一種黏土、及視情況之至少一種乙烯不飽和單體、及視情況之至少一種界面活性劑之水性分散液；提供包含在單體混合物內至少10重量%之含酸單體及視情況之至少一種界面活性劑之單體混合物；混合水性分散液與單體混合物；及聚合至少一部份單體形成毫微複合物分散液，其中在毫微複合物分散液內黏土至少部份地層離及/



## 五、發明說明( 9 )

或插入。在特定具體實施例中，單體在混合步驟後聚合。然而，應了解，這些步驟可以各種不同之次序實行。例如，在一個具體實施例中，第二提供步驟及混合步驟可在聚合步驟之前或之後實行。

在本發明之另一個具體實施例中，提供一種製備水性毫微複合物分散液之方法，其提供包含至少一種黏土、及視情況之至少一種乙烯不飽和單體、及視情況之至少一種界面活性劑之水性分散液；提供包含在單體混合物內至少10重量%之含酸單體、至少一種黏土、及視情況之至少一種界面活性劑之單體混合物；混合水性分散液與單體混合物；及聚合至少一部份單體形成毫微複合物分散液，其中在毫微複合物分散液內黏土至少部份地層離及/或插入。

在本發明之其他具體實施例中，提供一種製備水性毫微複合物分散液之方法，其提供包含至少一種黏土、至少一種乙烯不飽和單體、在單體混合物內至少10重量%之含酸單體、及視情況之至少一種界面活性劑之水性分散液；提供包含至少一種乙烯不飽和單體及至少一種界面活性劑之單體混合物；混合水性分散液與單體混合物；及聚合至少一部份單體形成毫微複合物分散液，其中在毫微複合物分散液內黏土至少部份地層離及/或插入。

在本發明之另一個具體實施例中，提供一種聚合物黏土毫微複合物分散液，其藉由提供包含聚合物黏土毫微複合物晶種，其中聚合物黏土毫微複合物晶種依照本發明之方

## 五、發明說明 ( 11 )

含在單體混合物內至少10重量%之含酸單體、視情況之至少一種黏土、及視情況之至少一種界面活性劑之單體混合物聚合。

在本發明之其他具體實施例中，提供包含聚合物芯及締合聚合物芯之聚合物殼之聚合物黏土毫微複合物組合物，其中聚合物芯對聚合物殼之比例為90:10至10:90。聚合物芯由包含在單體混合物內至少10重量%之含酸單體、視情況之至少一種黏土、及視情況之至少一種界面活性劑之單體混合物聚合。聚合物殼由包含至少一種黏土、乙烯不飽和單體、及視情況之至少一種界面活性劑之水性分散液聚合。

在本發明之另一個具體實施例中，提供包含聚合物芯及締合聚合物芯之聚合物殼之聚合物黏土毫微複合物組合物，其中聚合物芯對聚合物殼之比例為90:10至10:90。聚合物芯由包含至少一種黏土、在單體混合物內至少10重量%之含酸單體、及視情況之至少一種界面活性劑之單體混合物聚合。聚合物殼由包含至少一種黏土、乙烯不飽和單體、及視情況之至少一種界面活性劑之單體混合物聚合。

在本發明之其他具體實施例中，提供包含聚合物芯及締合聚合物芯之聚合物殼之聚合物黏土毫微複合物組合物，其中聚合物芯對聚合物殼之比例為90:10至10:90。聚合物芯由包含乙烯不飽和單體、視情況之至少一種黏土、及視情況之至少一種界面活性劑之單體混合物聚合。聚合物殼

## 五、發明說明 ( 12 )

由包含在單體混合物內至少10重量%之含酸單體、至少一種黏土、及視情況之至少一種界面活性劑之水性分散液聚合。

在本發明之其他具體實施例中，提供一種製備中空聚合物黏土毫微複合物顆粒之方法，其中此方法包含：提供多階段乳液聚合物之水性乳液。多階段乳液聚合物包含：芯階段聚合物，其包含水性聚合物黏土毫微複合物組合物(包含至少10重量%含酸單體之聚合單位、至少一種未修改黏土、視情況之至少一種乙烯不飽和單體、及至少一種修改劑)，其中黏土在形成殼階段聚合物前疏水性經修改，及殼階段聚合物包含至少一種乙烯不飽和單體之聚合單位。芯階段聚合物以至少一種膨脹劑及至少一種乙烯不飽和單體膨脹，使得至少一部份芯階段聚合物接觸至少一部份殼階段聚合物。然後聚合單體形成聚合物黏土毫微複合物顆粒，其在乾燥時變成中空。

在本發明之其他具體實施例中，提供一種製備水性毫微複合物分散液之方法，其包含摻和水性乳液聚合物及包含至少一種黏土之水性分散液，而且將酸中和。水性乳液聚合物包含至少一種乙烯不飽和單體(其中至少10重量%或更多之單體為含酸單體)及至少一種多不飽和單體之聚合單位。

本發明之這些及其他態樣由以下之詳細說明而明顯。

較佳具體實施例之詳細說明

## I. 概論

## 五、發明說明 ( 13 )

本發明係關於在乳液聚合系統使用未修改黏土製備毫微複合物組合物、顆粒、膠體、及分散液之方法。現在已發現，各種乳液聚合步驟，如多階段及逐漸加入聚合，可用於製備毫微複合物聚合材料，其中不需要修改劑(如界面活性劑)將黏土層層離。本發明克服使用先行技藝之疏水性經修改黏土一般遭遇之處理困難，如粒度、分散液不安定性、或其他屬性。本發明亦提供這些水性為主毫微複合物組合物之用途，例如，作為增稠劑、分散劑、黏合劑、塗料、印刷漿料、個人保養產品、家居或工業清潔劑、或橡膠版印刷墨水。

在本發明之特定具體實施例中，毫微複合物經乳液為主聚合技術製備。例如，關於水性毫微複合物分散液之製備，起初可製備二或更多種分離水性混合物，繼而為混合物內至少一部份單體之多階段聚合。雖然本申請案主要由二階段之角度討論多階段聚合，應了解更可預見超過2個單體聚合階段。在此使用之名詞"階段"、"多階段"、及"芯殼"意圖包含其最廣泛之可能意義，例如，美國專利3,793,402、3,971,835、5,534,594、與5,599,854傳達之意義，其揭示各種得到"分階段"與"多階段"聚合物之方法。在特定具體實施例中，第一水性混合物可包含水性黏土分散液、視情況之至少一種單體或單體混合物、及視情況之至少一種界面活性劑，而第二水性反應混合物可包含單體混合物及視情況之至少一種界面活性劑。第一水性混合物及/或第二水性混合物包含基於聚合物黏土毫微複合

## 五、發明說明 ( 14 )

物內聚合物乾重為至少10重量%之含酸單體。在其他具體實施例中，第一水性混合物可為包含藉本發明方法製備之聚合物黏土毫微複合物晶種之水性乳液，及第二水性混合物可為包含視情況之至少一種部份地層離之黏土及視情況之至少一種單體或單體混合物之水性分散液。名詞"水性毫微複合物分散液"係關於更包含水性或水相之黏土與聚合物毫微複合物。在特定具體實施例中，可將第一及/或第二水性混合物中之單體混合物乳化。在本發明之一個具體實施例中，黏土對水性毫微複合物分散液內單體總量之重量百分比可為0.05%至20%，較佳為0.1%至15%，而且更佳為0.1%至10%，而且甚至更佳為0.5%至5%之範圍。

水性毫微複合物分散液含衍生自至少一型乙烯不飽和單體之聚含單位。在此使用之名詞"衍生單位"指依照已知聚合技術合成之聚合物分子，其中聚合物含"衍生自其組成單體之單位"。較佳為，選擇乙烯不飽和單體使得水性毫微複合物分散液內之聚合單位為水不溶性，即，具有低或無水溶解度。"水不溶性"表示在25°C至50°C不大於150毫莫耳/公升之單體水溶解度。

單體混合物之製備一般涉及至少一種乙烯不飽和單體與水及視情況之乳化劑之劇烈混合。在本發明之其他具體實施例中，單體可"純"加入，即，無水而加入。單體混合物中單體、水、與乳化劑之量可視，例如，選擇之特定單體及/或乳化劑、意圖之最終用途等而定。在特定具體實

## 五、發明說明 ( 15 )

施例中，單體混合物中之單體量較佳為25至100，較佳為40至90，而且甚至更佳為60至80重量%之範圍。如果為水性，單體混合物中之水量基於乳化單體混合物總重量(例如，單體、乳化劑、與水)較佳為0.1至75，更佳為10至60，而且甚至更佳為20至40重量%之範圍。如果加入，單體混合物中之乳化劑量較佳為0.01至10，較佳為0.05至2，而且甚至更佳為0.1至1重量%之範圍。如果乳化劑量太低，則單體乳液滴度太大或造成不安定乳液。如果乳化劑量太高，則過量乳化劑可干擾聚合方法。

可聚合之單體包括此技藝已知之任何乙烯不飽和單體，如 The Polymer Handbook，第3版，編者Brandrup與，Wiley Interscience，第2章，(1989)所列者。適合之乙烯不飽和單體包括，例如，(甲基)丙烯酸C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷酯(例如，(甲基)丙烯酸甲酯、乙酯、丙酯、正丁酯、第二丁酯、第三丁酯、戊酯、異苄酯、己酯、庚酯、正辛酯、2-乙基己酯、癸酯、十一酯、十二酯、月桂酯、鯨蠟酯、與硬脂酯等)；乙烯基芳族單體(例如，苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基甲苯、二溴苯乙烯、三溴苯乙烯、乙烯基萘、異丙烯基萘、二乙烯基苯等)；乙烯酯(例如，乙酸乙烯酯、柯赫酸乙烯酯等)；乙烯基不飽和羧酸單體(例如，甲基丙烯酸、丙烯酸、順丁烯二酸、伊康酸)；含氮乙烯基不飽和單體(例如，丙烯腈、甲基丙烯腈、與C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基(甲基)丙烯醯胺等)；二烯(例如，丁二烯與異戊二烯)；(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯

## 五、發明說明 ( 16 )

酸羥基丙酯、乙烯等。在此使用之名詞"(甲基)丙烯酸烷酯"指丙烯酸烷酯與甲基丙烯酸烷酯。

爲了製備具有所需耐候性之毫微複合物組合物之目的，較佳爲使用選自(甲基)丙烯酸烷酯類之單體。爲了提供低成本及商業可得水性毫微複合物分散液之目的，較佳爲乙烯不飽和單體選自包括甲基丙烯酸 $C_1$ - $C_{18}$ 烷酯、丙烯酸 $C_1$ - $C_{18}$ 烷酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丁二烯、乙烯基芳族單體等。爲了使用水性毫微複合物分散液製備塗料與黏著劑之目的，較佳爲使用(甲基)丙烯酸 $C_1$ - $C_{18}$ 烷酯單體；丙烯酸；甲基丙烯酸；伊康酸；乙酸乙烯酯；柯赫酸乙烯酯；乙烯基芳族單體等。爲了在各種應用中提供水性毫微複合物分散液之目的，由於其相當低成本及商業可得性，甚至更佳爲使用丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丁二烯、丙烯酸、與甲基丙烯酸單體。

如前所述，水性混合物可包含基於單體乾重爲至少10重量%之含酸單體。較佳爲，含酸單體爲含羧酸單體。在此使用之名詞"含酸單體"指含一或更多個酸官能基或可形成酸之官能基(如酐)之任何乙烯不飽和單體，例如，甲基丙烯酸酐、順丁烯二酸酐、伊康酸酐、及檸檬酸酐。含酸單體之實例包括，例如，帶羧酸乙烯不飽和單體，如丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、順丁烯二酸、與反丁烯二酸；丙烯酸氧基丙酸與(甲基)丙烯酸氧基丙酸；帶磺酸單體，如苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸鈉、丙烯酸硫乙酯、甲基丙烯

## 五、發明說明(17)

酸硫乙酯、甲基丙烯酸乙酯-2-磺酸、或2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸；甲基丙烯酸磷乙酯；含酸單體之對應鹽；或其組合。視毫微複合物分散液之應用而定，加入之含酸單體量範圍為聚合物黏土毫微複合物內聚合物乾重之10至95%，較佳為15至60%，而且更佳為20至50%重量比。

在本發明之特定具體實施例中，如製備ASE聚合物黏土毫微複合物，一或更多種多不飽和單體可加入水性混合物。在此使用之多不飽和單體亦可稱為交聯劑或接枝交聯劑。在此使用之名詞"交聯劑"指可在相同型式之聚合物分子間形成二或更多個共價鍵之多官能基單體。在此使用之名詞"接枝鍵聯劑"指可在一型聚合物分子與另一型聚合物分子間形成二或更多個共價鍵之多官能基單體。可聚合之單體包括此技藝已知之任何多不飽和單體，如 The Polymer handbook，第4版，編者 Brandrup 與 Immergut，Wiley Interscience，第2章，(1998)所列者。適合之多不飽和單體包括，例如，二乙烯基苯、二乙烯基吡啶、二乙烯基甲苯、酞酸二烯丙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基二甲苯、二乙烯基乙基苯、二乙烯基砒、二乙烯基酮、二乙烯基硫化物、甲基丙烯酸烯丙酯、順丁烯二酸二烯丙酯、反丁烯二酸二烯丙酯、琥珀酸二烯丙酯、碳酸二烯丙酯、丙二酸二烯丙酯、草酸二烯丙酯、己二酸二烯丙酯、癸二酸二烯丙酯、癸二酸二乙酯、酒石酸二烯丙酯、矽酸二烯丙酯、三 carballylate 三烯丙酯、環烏頭酸三烯丙酯、檸檬酸三烯丙



## 五、發明說明 ( 18 )

酯、磷酸三烯丙酯、N,N-亞甲基二甲基丙烯醯胺、N,N-亞甲基二甲基丙烯醯胺、N,N-仲乙基二甲基丙烯醯胺、三烯基苯、及二醇、甘油、異戊四醇、間苯二酚之聚乙烯醚、二醇之單硫與二硫衍生物、及其組合。多不飽和單體之其他非限制性實例包括烷屬烴多醇-聚丙烯酸酯、或烷屬烴多醇-聚甲基丙烯酸酯，如寡聚乙二醇二丙烯酸酯、寡聚乙二醇二甲基-丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二甲基-丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯("TMPTA")、或三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯，及不飽和羧酸烯丙酯，如丙烯酸烯丙酯、順丁烯二酸二烯丙酯、及一般之甲基丙烯酸烯丙酯等。多不飽和單體之另外之非限制性實例提供於美國專利4,582,859。

加入之聚乙烯不飽和單體量可為嚴格的且視水性毫微複合物分散液之總組合物而不同。例如，太低之聚乙烯不飽和單體含量在ASE聚合物黏土毫微複合物產生過度之溶解度及不足之膨脹，而太高之含量製造太緊密交聯之ASE聚合物黏土毫微複合物，使得微溶膠顆粒在中和時無法膨脹。在如ASE毫微複合物分散液之具體實施例中，加入之聚乙烯不飽和單體量範圍可為全部單體之0.01至5%，較佳為0.01至3%，而且更佳為0.01至1重量%。在其他具體實施例中，如芯殼聚合物黏土毫微複合物，加入之聚乙烯不飽和單體量範圍可為主部單體之0.1至10%，較佳為0.1至5%，而且更佳為0.1至2重量%。

在本發明之特定具體實施例中，如製備HASE聚合物黏

## 五、發明說明 ( 19 )

土毫微複合物，一或更多種締合性單體可加入水性混合物。在此使用之"締合性單體"有關具有親水性片段，如乙氧化或聚(乙氧化-丙氧化)，及終端疏水性官能基之單體。締合性單體可藉由以乙烯不飽和單體偶合習知非離子性界面活性劑之羥基端而製備。締合性單體可特別地藉由改變終端疏水性型式、乙烯不飽和型式、聚(乙氧化-丙氧化)之比例及程度、及成分交聯官能基而改變。締合性單體之實例可包括界面活性劑酯，如(甲基)丙烯酸 $C_8$ - $C_{30}$ 烷基苯氧基(伸乙氧基) $_{6-100}$ 乙酯與(甲基)丙烯酸 $C_8$ - $C_{30}$ 烷氧基(伸乙氧基) $_{6-50}$ 乙酯；(甲基)丙烯酸 $C_8$ - $C_{30}$ 烷基苯氧基乙酯；及(甲基)丙烯酸 $C_8$ - $C_{30}$ 烷氧基乙酯。可使用其他之鍵聯，例如但不限於醚、醯胺與胺甲酸酯。亦可使用例如但不限於 $C_8$ - $C_{30}$ 羧酸之乙烯酯及(甲基)丙烯酸之 $C_8$ - $C_{30}$ 烷酯之締合性單體。締合性單體之其他非限制性實例包括美國專利4,421,902揭示之可聚合烷基聚(環氧乙烷)聚(羧氧基伸乙基)丙烯酸酯；美國專利5,916,967揭示之烷氧化( $C_8$ - $C_{30}$ )烷基、烷基芳基、多環羥基或錯合物疏水性醇之(甲基)丙烯酸酯，其具有至少2個氧化伸烷基單位且高達70個氧化伸烷基單位；及美國專利6,063,857揭示之疏水性單體。加入之締合性單體量範圍可為全部單體重量之1至20%，較佳為1至15%，而且更佳為1至10%。

在特定具體實施例中，水性混合物可包括聚合物乳膠或聚合物乳膠顆粒。在這些具體實施例中，聚合物乳膠可由任何上述單體製備或聚合。較佳為，聚合物乳膠或聚合物

## 五、發明說明 ( 20 )

乳膠顆粒在黏土顆粒存在下在水性介質中聚合。在一個具體實施例中，聚合物乳膠經使用包括至少一種可聚合含酸單體之單體混合物之乳液聚合製備，其中含酸單體可選自包括伊康酸與醇之二氫磷酸酯(醇含可聚合烯烴基)、磷酸、或甲基丙烯酸。用於本發明聚合物乳膠或聚合物乳膠顆粒之額外單體提供於，例如，Vogel等人之WO 93/12184專利。

水性或單體混合物更可包括乳化劑。適合之乳化劑包括但不限於習知用於乳液聚合者，如烷基-、芳基-、芳烷基-、烷芳基-硫酸酯或磺酸酯之鹽；烷基-、芳基-、芳烷基-、烷芳基-聚(烷氧基烷基)醚；烷基-、芳基-、芳烷基-、烷芳基-聚(烷氧基烷基)硫酸酯；長鏈脂肪酸之鹼鹽，如油酸鉀，一般為烷基二苯氧化二磺酸鹽等。較佳乳化劑可包括，例如，十二基苯磺酸酯及硫琥珀酸二辛酯。此外，使用之乳化劑可為非離子性或陰離子性乳化劑單獨或如混合物使用。非離子性型式之乳化劑包括第三辛基苯氧基乙基聚(39)乙氧基乙醇，及壬基苯氧基乙基聚(40)乙氧基乙醇。陰離子性乳化劑之實例包括月桂基硫酸鈉、十二基苯磺酸鈉、硫酸第四辛基苯氧基乙氧基聚(39)乙氧基乙酯鈉鹽。

視情況地，在聚合時可加入至少一種鏈轉移劑以控制聚合物之分子量。鏈轉移劑之實例包括但不限於硫醇、聚硫醇、及多鹵素化合物。此外，鏈轉移劑之非限制性實例包括烷基硫醇，如乙基硫醇、正丙基硫醇、正丁基硫醇、異

## 五、發明說明 ( 22 )

與多水高嶺土。這些礦物中較佳為微晶高嶺石。合成礦物或合成葉矽酸鹽之一些非限制性實例可包括 LAPONITE®，其由北卡州 Charlotte 之 Laporte Industries 有限公司製造，magadiite，與氟鋰蒙脫石。

黏土一般具有至少一種自然發生陽離子，如鉀、鈣、或鈉，存在於其走道內，其被黏土表面之淨負電荷吸引。例如，如微晶高嶺石之黏土可藏有自然發生陽離子，如鈉或鈣。名詞"鈉形式"或"鈣形式"指各具有鈉或鈣之可交換陽離子之黏土。

黏土之陽離子性交換力("CEC")係關於黏土之離子交換力，或可吸附至黏土表面上之正電荷之總量，其以每單位膠體顆粒質量之正電荷表示。一些例示黏土材料之 CEC 值如下：微晶高嶺石黏土範圍為 70 至 150 meq/100 克；多水高嶺土黏土範圍為 40 至 50 meq/100 克；及高嶺土黏土範圍為 1 至 10 meq/100 克。在本發明之特定具體實施例中，選擇之黏土較佳為具有較高之 CEC 值。在較佳形式，用於本發明之黏土可具有約 40 meq/100 克或更大之 CEC 力，較佳為約 70 meq/100 克或更大之 CEC 力，更佳為約 90 meq/100 克或更大之 CEC 力，而且甚至更佳為 100 meq/100 克或更大之 CEC 力。在本發明之特定具體實施例中，黏土之 CEC 力可藉由在至少一部份單體聚合前將黏土電化學地還原而增加，如此增強黏土對毫微複合物分散液內聚合物之親和力。

水性黏土分散液可藉由使包含至少一種未修改黏土之水

## 五、發明說明 ( 23 )

性黏土混合物接受剪力，如藉機械混合以將黏土部份地及/或完全地層離而製備。亦可預見各種不需要如界面活性劑之修改劑而破壞黏土顆粒在水中之物理整體性以將黏土至少部份地層離之高剪力方法。這些方法包括但不限於超音波振盪、廣域組合、磨碎/研磨、高速摻合、均化等。在特定具體實施例中，水性黏土分散液可在範圍為10至150°C，較佳為20至100°C，而且更佳為20至90°C之溫度接受剪力，以進一步幫助使黏土層層離。雖然此高剪力法可用於本發明之方法，這些方法對於獲得至少部份地層離之黏土並非必要的。在本發明之各種具體實施例中，黏土可包括層離黏土層及非層離黏土顆粒。

在本發明中，水性黏土分散液內之黏土可部份地或完全地層離。較佳為，黏土為至少部份地層離之黏土。在此使用之名詞"至少部份地層離之黏土"通常指層已彼此完全地或部份地分離之黏土。相對地，名詞"非層離黏土"通常指未如分離層存在之黏土之物理狀態。名詞"插入"通常指其中聚合物在系統內黏土層間重疊之狀態。名詞"部份地插入"通常指其中系統內之一些黏土層狀態具有聚合物於層間而其他黏土層則否之狀態。任何各種狀態之聚合物與黏土系統可用於本發明。

一般而言，完主地("全部地")層離黏土之水性分散液在大於數百分比之黏土濃度為相當黏性及/或膠狀。熟悉此技藝者應了解，形成此高黏性膠之黏土之確實重量百分比(濃度)視許多因素而定，包括但不限於黏土型式、溫度、

## 五、發明說明( 24 )

pH等。一般而言，黏土分散液形成自由流動液體而非黏膠。

在本發明中，將層離程度限於小於完全100%，即，部份層離(小於100%)，一般提供具有降低黏度及/或非膠狀液態之黏土分散液。因此，層離成為黏土層之黏土部份一般對黏度增加提供主要貢獻，而非層離部份(即，黏土顆粒)對黏度增加提供較少之貢獻。因此，水性黏土分散液中之部份地層離黏土總量一般基於分散液總重量少於約數重量%，較佳為5%或更少，更佳為4%或更少，而且甚至更佳為3%或更少。黏土之進一步層離可在後續處理時發生，如在乳液聚合之步驟。意圖藉分散劑(例如但不限於聚磷酸鹽)之助使水性黏土分散液之黏度降低。其可在聚合方法時加入或加入聚合產物中。

不需要高剪力之適度機械混合對於提供至少部份地層離之黏土於水中之分散液經常為適合的。在全部層離黏土造成伴隨高黏度及/或反應介質中凝膠存在之處理問題時，層離程度應少於完全。同樣地，為了得到所需之化學與物理性質，黏土應至少部份地層離。在水性環境中剪切黏土之步驟一般亦造成水性環境之黏度增加。通常，層離程度越大，黏度增加越大。

除了增加黏土之層離程度，增加水性毫微複合物分散液中之黏土濃度亦造成增加之黏度。關於此點，黏度可藉由以適當之液體(如水)稀釋反應介質及/或黏土分散液而控制。一般而言，希望藉由在聚合步驟前稀釋控制反應介質

## 五、發明說明 ( 25 )

及/或黏土分散液之黏度。例如，爲了在本發明之毫微複合物得到高黏土充滿程度(例如，基於水性毫微複合物分散液內總聚合物重量爲大於5%之黏土量)，反應介質可在後續聚合步驟前以足量水稀釋以降低黏度。得到特定黏度所需之稀釋量易由熟悉此技藝者決定。一般而言，爲了在加入後續反應物之前達到足夠黏度範圍，反應介質之固體濃度可控制於小於50%，一般爲10%至40%，而且甚至更常爲20%至30%。在特定具體實施例中，加入反應物前之水性分散液黏度使用Brookfield黏度計及使用3號心軸以每分鐘60圈("rpm")測量範圍爲至多5,000厘泊("cps")。

在特定具體實施例中，可在聚合之前或之後將界面活性劑加入水性毫微複合物分散液。亦可將界面活性劑加入包含依照在此揭示之方法製備之聚合物晶種之水性乳液，以修水性修改乳液內之黏土。典型界面活性劑具有親水性頭基與至少一個親油性尾部，其中尾部選自氫及具有約4至約30個碳原子之烷基、烯基與炔基。視與混合物中其他界面活性劑之相容性或水性系統內之其他成分而定，這些界面活性劑可單獨或彼此組合(如混合物)而使用。適合用於本發明之例示界面活性劑之表列提供於按年度發行之McCutcheon's Detergents and Emulsifiers (紐澤西州 Glen Rock之MC Publishing公司)。

典型界面活性劑可包括非離子性、陰離子性、陽離子性、及兩性(兩性離子性)界面活性劑。非離子性界面活性劑爲在溶於或分散於水溶液中時不具有電荷之界面活性

## 五、發明說明 ( 26 )

劑。典型非離子性界面活性劑包括，例如， $(C_6-C_{18})$  烷酚烷氧物（如具有 1-70，較佳為 5-16 個環氧乙烷單位之第三辛酚與壬酚乙氧物）、 $(C_{12}-C_{20})$  烷醇烷氧物及環氧乙烷與環氧丙烷之嵌段共聚物、及  $(C_4-C_{18})$  烷基糖苷及藉烷氧化由其得到之烷氧化產物，特別是藉烷基糖苷與環氧乙烷之反應得到者。陰離子性界面活性劑為在水溶液中具有負電荷狀態之親水性官能基之界面活性劑。典型陰離子性界面活性劑包括，例如， $(C_8-C_{18})$  烷基羧酸、 $(C_{12}-C_{20})$  磺酸（磺化烷基芳基化合物，如十二基苯磺酸鈉）、 $(C_{10}-C_{20})$  硫酸酯（硫酸化醇，如硫酸月桂酯與鯨蠟酯鈉鹽）、磷酸酯及其鹽。陽離子性界面活性劑含其中在溶於或分散於水溶液中時官能基之電荷為正之親水性官能基。典型陽離子性界面活性劑包括，例如， $(C_{12}-C_{20})$  胺化合物（如月桂基吡啶鎘鹽、氯化辛基苄基三甲銨、與氯化十二基三甲銨）、及含氧胺。其他陽離子性界面活性劑可包括鎘鹽，例如，包含第四銨、第四鏷、或第三銻陽離子、或衍生自脂肪與松脂酸之脂族單-、二-、與多胺。在提供之代表性界面活性劑中，正電荷通常位於胺基或第四氮上。兩性或兩性離子界面活性劑，例如，椰子醯胺基丙基內鹽，含酸性與鹼性親水性基且亦可用於本發明。

可用於本發明特定具體實施例之界面活性劑之一些非限制性實例可發現於美國專利 4,473,675 與 2,531,427。美國專利 4,473,675 揭示第四銨化合物修改黏土之用途，如二甲基二（氫化牛脂）銨化合物與 10% 至 90% 重量比二甲基苄基



## 五、發明說明 ( 27 )

(氫化牛脂)銨化合物之摻合物。美國專利2,531,427揭示以RXHy型式定義之鎔化合物之用途，其為銨之同構異素物且含元素X，其中X為五價，如銨、磷、砷鎔、與銻鎔；四價，如氧鎔、銻、碲鎔、與錫鎔化合物；三價，如碘鎔化合物，而且可視為氧鎔、碳鎔、或銻鎔之加成化合物。美國專利2,531,427提供之其他化合物包括脂族、環形、芳族、與雜環胺，第一、第二、與第三胺及多胺，及第四銨化合物，如單價或多價鎔化合物，如三苯基烷基磷-砷鎔-銻鎔-鹵化物，或二烷基-、或芳基-銻與砷鎔鹵化物及吡喃酮，如2,5-二烷基 $\gamma$ 吡喃酮鹽酸鹽。

在乳液聚合時，緩衝劑亦可存在於反應混合物中。緩衝劑通常為弱酸鹽，例如但不限於碳酸氫鈉、碳酸鈉或乙酸钠。如果加入，存在於反應混合物之緩衝劑之量基於用於聚合之全部單體範圍為0.01至5重量%。通常亦可使用較低含量之強鹼，如氨或氫氧化鈉，以控制聚合之pH。這些試劑可在聚合步驟之前、之時或之後之任何時間加入。緩衝劑更可用以控制特定單體之水解，影響聚合時之早熟交聯程度(如在使用N-羥甲基丙烯醯胺之情形)，影響引發劑之分解速率，及/或影響羧酸單體與界面活性劑之解離速率以控制膠體安定性。

## II. 聚合技術

依照本發明之方法，第一及第二水性混合物，或水性乳液與水性黏土分散液，較佳為經乳液聚合聚合，以形成鹼可膨脹或鹼溶性高酸聚合物黏土毫微複合物分散液。乳液

## 五、發明說明(28)

聚合技術大致在 R. G. Gilbert 之 Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach, Academic Press, NY (第 1 版, 1995), 及 El-Aasser 之 Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, John Wiley and Sons, NY (1997)。乳液聚合步驟一般在適當反應器中進行, 其中反應物(單體、引發劑、選用乳化劑、水性黏土分散液、及選用鏈轉移劑)在水性介質中適當地組合、混合、及反應, 及其中熱可轉移進出反應器。一般將反應物隨時間緩慢地(逐漸, 如半分批方法)、連續地、或"一次"(逐批)快速地加入反應器中。一般而言, 反應物可逐漸地加入("逐漸加入")反應器。藉由經範圍為 0.5 至 18 小時, 較佳為 1 至 12 小時, 而且甚至更佳為 2 至 6 小時之時間, 將水性混合物逐漸加入反應器中之連續進料, 可用於控制反應溫度。

在其他具體實施例中, 本發明之水性聚合物黏土毫微複合物分散液可經乳液聚合以外之技術聚合。本發明之水性聚合物黏土毫微複合物分散液可經分批、溶液、懸浮液、或微乳液聚合技術聚合。側如, 聚合物黏土毫微複合物分散液可經整體聚合技術聚合, 即, 不加入溶劑或水而聚合。在其他具體實施例中, 如果單體之聚合熱或聚合物黏度太高, 則可使用溶液聚合技術。較佳為, 聚合在水性介質中發生, 但是可使用其他介質或溶劑。然而, 溶液聚合之一些缺點在反應完成時或溶劑之鏈轉移反應時去除溶劑, 其可能限制分子量。

在本發明之其他具體實施例中, 聚合物黏土毫微複合物

## 五、發明說明(29)

分散液可藉懸浮液聚合。在這些具體實施例中，將單體機械地分散於液體介質中且聚合成滴。液體介質較佳為水，然而，亦可使用其他介質，如全氟烴。一或更多種安定劑以機械攪拌對懸浮液之加成幫助防止單體滴之黏聚。懸浮液聚合之其他非限制性實例提供於 George Odian 之 Principle of Polymerization，第2版，John Wiley and Sons，紐約(1981)，第287-288頁。

本發明之聚合物黏土毫微複合物膠體可經微乳液聚合技術聚合。在此使用之名詞"膠體"指具有.05至1微米之數量平均粒度範圍之複合物顆粒。在此使用之名詞"微乳液聚合"通常有關涉及安定次微米水包油分散液之方法，其中分散液內之單體滴大小範圍為.05至1微米。微乳液聚合技術之其他討論提供於 E. D. Sudol 等人之 "Mini-emulsion Polymerization", Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, John Wiley and Sons，紐約(1997)，第700-722頁。參考資料 Erdem 等人之 "Encapsulation of Inorganic particles via Mini-emulsion Polymerization", Proc. Am. Chem. Soc (Div Polym Mater Sci Eng) 1999, 80, 583 及 Erdem 等人之 "Encapsulation of Inorganic Particles via Mini-emulsion Polymerization III. Characterization of Encapsulation", Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry，第38卷，4441-4450 (2000) 提供一些微乳液聚合之例示方法。分散液一般藉由剪切包含油、水、界面活性劑、及視情況之共界面活性劑之系統而得到。由於水性分散液之小

## 五、發明說明 ( 30 )

滴度，據信微乳液內之單體滴可變成顆粒晶核生成之主要位置。

微乳液內單體滴之安定力可由使用安定劑結合選用共安定劑而產生。安定劑可包括，例如，在此提及之任何界面活性劑。在其中使用共安定劑之具體實施例中，共安定劑較佳為低分子量水不溶性化合物，例如，鯨蠟醇、己烷、或十六醇。可加入混合物之界面活性劑量基於混合物內之單體重量為0.1%至10%，較佳為0.5%至5%，而且更佳為1%至4%重量比。如果加入，混合物之共界面活性劑基於混合物內之單體重量為0.1%至15%，較佳為1%至10%，而且更佳為2%至8%重量比。

各種引發劑系統在自由基引發技藝為已知的且可用於在此所述之方法。引發劑系統之選擇可視使用之聚合技術而不同。可使用熱引發劑，例如但不限於過硫酸鹽。或者，亦可使用自由基氧化還原引發劑系統。此系統之實例包括，例如，如過硫酸鹽、偶氮、過氧化物(例如氫過氧化、氫過氧化第三丁基、氫過氧化第三戊基)等之氧化劑(oxidizing agent)或氧化劑(oxidant)組合如偏亞硫酸氫鈉、亞硫酸氫鈉、甲磺甲醛鈉、二硫磺酸鈉、異抗壞血酸、亞硫酸氫鈉、2-羥基-2-磺乙酸、2-羥基磺乙酸等之還原劑(reducing agent)或還原劑(reductant)。

一般用於此方法各步驟之自由基引發劑為習知用於在10°C至100°C，較佳為20°C至95°C，而且更佳為55°C至90°C之溫度範圍進行之自由基氧化還原聚合者。使用設計用於

## 五、發明說明 ( 31 )

高壓之裝置則高於 $100^{\circ}\text{C}$ 之溫度為可能的。在一些涉及氧化還原系統之具體實施例中，對於氧化還原引發，引發溫度較佳為保持低於 $85^{\circ}\text{C}$ ，更佳為低於 $55^{\circ}\text{C}$ 。在涉及以過硫酸鹽熱引發之其他具體實施例中，使用 $80^{\circ}\text{C}$ 至 $90^{\circ}\text{C}$ 範圍之溫度。

在特定具體實施例中，本發明使用氧化還原方法引發黏土表面之修改及幫助黏土層間之單體聚合。相當高重量百分比之黏土，一般為2重量%或更高，包含氧化還原活性多價金屬離子，如鐵、銅、錳等，其存在於走道及/或黏土之表面層內。這些黏土內固有或加入系統之氧化還原活性多價金屬離子可用以加速來自氧化還原活性成分之自由基產生。在氧化還原方法中，含如 $\text{Fe}^{\text{II}}$ 或 $\text{Fe}^{\text{III}}$ 之金屬離子之黏土可各在氧化劑或還原劑存在下反應形成自由基。氧化還原衍生自由基形成於黏土層間之空間或黏土表面上且助長黏土之插入及/或層離。此外，氧化還原方法可產生呈現比無氧化還原高之膜透明度之聚合物黏土毫微複合物。

在其中具有 $\text{Fe}^{\text{II}}$ 之黏土在氧化劑存在下反應之氧化還原方法中，將化學還原劑加入含天然 $\text{Fe}^{\text{III}}$ 形式之黏土及視情況之界面活性劑之水性反應混合物。較佳為，加入之還原劑量為足以將每莫耳黏土內所含鐵還原之量。由其 $\text{Fe}^{\text{III}}$ 至 $\text{Fe}^{\text{II}}$ 之黏土還原可由觀察水性反應混合物之顏色變化證實。水性反應混合物外觀變成灰/綠色。一旦鐵已還原，將化學氧化劑與一或更多種單體加入水性反應混合物。

## 五、發明說明 ( 32 )

$\text{Fe}^{\text{II}}$ 與氧化劑之交互作用造成電化學反應，其造成電子由伴隨黏土之鐵轉移至氧化劑。氧化劑之還原造成氧化劑分裂成為陰離子與氧化還原衍生自由基，其然後可在黏土表面或在黏土層間之走道空間引發聚合物鏈。以此方式，氧化還原引發系統可幫助聚合物/黏土毫微複合物之插入及/或層離。此氧化還原方法在全部毫微複合物形成可用以引發聚合及/或持續聚合。此外，氧化還原方法可用以改變黏土之CEC值。

在替代具體實施例中， $\text{Fe}^{\text{III}}$ 形式黏土在還原劑存在下反應，而且將單體乳液晶種加入含其天然 $\text{Fe}^{\text{III}}$ 形式之黏土之水性反應混合物。還原劑與黏土之 $\text{Fe}^{\text{III}}$ 基交互作用且氧化，其可造成自由基形成及後續在或接近黏土表面之聚合物鏈引發。一旦晶種形成完成，則依照在此揭示之標準方法形成毫微複合物乳膠。此氧化還原方法亦可在全部毫微複合物形成用以引發聚合及/或持續聚合物。此外，氧化還原方法可用以改變黏土之CEC值。

在其中氧化還原系統為自由基之單獨來源之特定具體實施例中，聚合物鏈生長可持續限於接近黏土表面之區域至將鐵限於黏土板或黏土表面上之交換空間之程度。使用還原劑(如甲磺甲醛鈉、抗壞血酸等)與氧化劑(如過硫酸銨、過氧化氫、氫過氧化第三丁基等)及在黏土中發現或分別加入之氧化還原活性多價金屬離子亦為製備本發明之聚合物/黏土毫微複合物之有用方法。

在本發明之特定具體實施例中，將第一與第二水性反應

## 五、發明說明 ( 33 )

混合物，或水性混合物或乳液與單體混合物聚合。此多階段乳液聚合較佳為涉及二或更多種單體混合物之循序聚合，其中將第一單體混合物之單體聚合超過80%，較佳為超過90%，而且甚至更佳為超過95%轉化程度以形成聚合物顆粒分散液。此聚合較佳為繼而為含黏土分散液之第二單體混合物在聚合物顆粒分散液存在下之聚合，以形成結合聚合物顆粒之額外聚合物(例如，圍繞之聚合物殼或聚合物顆粒肉之區域)及/或形成額外聚合物顆粒。

在本發明之另一個態樣，水性分散液可藉多階段乳液聚合方法製備，其中至少兩個組合物不同之階段以連續方式聚合。此方法通常造成至少2種互不相容聚合物組合物之形成，因而造成水性毫微複合物分散液之聚合物顆粒內至少二相之形成。此顆粒由二或更多個各種幾何之相組成，例如，芯/殼或芯/鞘顆粒、殼相不完生地封包芯之芯/殼顆粒、具有多個芯之芯/殼顆粒、及其中二或更多相(如芯與殼)彼此締合之交錯網路顆粒。在此使用之名詞"締合"有關聚合物黏土毫微複合物顆粒內之芯與殼間之關係，其中至少一部份芯與至少一部份殼共價地或非共價地彼此締合。水性毫微複合物分散液內之多階段乳液聚合物之各階段可含相同之單體、界面活性劑、氧化還原引發系統、鏈轉移劑等，如以上乳液聚合物所揭示。用以製備此多階段乳液聚合物之聚合技術在此技藝為已知的，例如，美國專利 4,325,856 ； 4,654,397 ； 4,814,373 ； 4,876,313 ； 4,916,171 ； 5,454,695 ； 及 6,252,004 。在此步驟時，應了

## 五、發明說明 ( 34 )

解第一及第二水性混合物可以任何次序多階段聚合。爲了製備乾粉形式之毫微複合物組合物，較佳爲含黏土混合物(或第二水性混合物)內之單體在第一水性混合物內之單體後聚合。

在本發明之一個具體實施例中，黏土可在含單體與黏土之水性混合物之單體聚合時至少部份地層離。在此具體實施例中，水性黏土及單體混合物可爲多階段聚合之第一階段，使得多階段聚合物之內聚合物芯部份較佳地含至少一部份未修改黏土。在另一個具體實施例中，此水性黏土及單體混合物可爲多階段聚合物之第二階段，使得多階段聚合物之外聚合物殼部份一般含至少一部份未修改黏土。在其他具體實施例中，兩個階段均可含未修改黏土。

在本發明方法之一個具體實施例中，可聚合第一水性混合物形成具有20至7000奈米，較佳爲50至2000奈米，而且甚至更佳爲50至800奈米顆粒直徑之第一階段乳液聚合物芯顆粒。在此具體實施例中，芯聚合物基於毫微複合物分散液中總乾燥聚合物重量之乾重0.1至99%，較佳爲5至95%，更佳爲10至90%，而且可聚合第二水性混合物形成圍繞該芯顆粒之第二階段乳液聚合物殼。

較大芯殼毫微複合物，例如，1,000奈米或更大，可藉由乳液聚合以外之聚合技術形成。這些較大芯殼毫微複合物可經在此揭示之懸浮液聚合或經"膨脹技術"形成，例如，如"Aqueous Dispersions of Polymer-Oligomer Particles", Polymer Colloids II，編者 Robert Fitch, Plenum Press，紐



## 五、發明說明(35)

約，紐約州，1980年，第83-93頁所揭示之技術。例如，乳膠可藉習知乳液聚合技術製備。在聚合後，乳膠然後以單體與鏈轉移劑膨脹，然後在水性分散液中聚合單體形成寡聚物。然後以單體膨脹寡聚物與乳化劑之水性分散液，及聚合以提供較大顆粒。黏土可在方法中某些時間點加入以提供大芯殼毫微複合物。例如，這些較大芯殼毫微複合物可用於塑膠添加劑作為芯。

在本發明之另一具體實施例中，提供含橡膠狀第一階段聚合物與第二階段毫微複合物殼之具有芯-殼形態之毫微複合物聚合物組合物。此毫微複合物聚合物組合物可含1至99，較佳為30至70，更佳為35至60，而且甚至更佳為35至45重量份之橡膠狀第一階段芯聚合物，及99至1，較佳為70至30，更佳為40至65，而且甚至更佳為55至65重量份之第二階段毫微複合物殼。在此使用之名詞"份"意圖表示"重量份"。

在芯-殼毫微複合物聚合物組合物中，橡膠狀第一階段芯聚合物含45至99.9，較佳為80至99.5，而且甚至更佳為94至99.5重量%衍生自至少一種丙烯酸 $C_1-C_8$ 烷酯單體之單位。這些聚合物亦含0至35，較佳0至20，而且甚至更佳為0至4.5重量%衍生自異於至少一種丙烯酸 $C_1-C_8$ 烷酯單體之至少一種乙烯不飽和可共聚合單體之單位。這些第一階段芯聚合更含0.1至5，較佳為0.1至2，而且甚至更佳為0.5至1.5重量%衍生自至少一種多不飽和單體之單位。

## 五、發明說明 ( 36 )

在芯-殼毫微複合物聚合物組合物中，第二階段毫微複合物殼具有0.05%至25%，較佳為0.2%至15%，而且甚至更佳為0.5%至10%範圍之未修改黏土對總單體與黏土重量之重量百分比，其餘為衍生自至少一種乙烯不飽和單位之聚合物，其選自包括(甲基)丙烯酸 $C_1$ - $C_8$ 烷酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丁二烯、及乙烯基芳族單體。在此具體實施例中，殼一般為硬的；硬殼通常使毫微複合物聚合物組合物以乾粉形式提供。含相當柔軟殼之乾粉形式之毫微複合物可使用粉末製備技藝已知之各種粉末流動助劑提供。此外，如果毫微複合物聚合物以其水性分散液形式使用(例如，塗料、黏著劑、填隙劑、密封劑、與塑膠添加劑)，則殼可為硬或軟的。

在本發明之其他具體實施例中，聚合物芯或殼組合物可由包含至少一種黏土、乙烯不飽和單體、及視情況之界面活性劑之水性分散液聚合。此外，聚合物芯或殼組合物可含至少10重量%之含酸單體。此外，聚合物芯或殼組合物更可含多不飽和單體。在較佳具體實施例中，多不飽和單體可包含接枝鍵聯單體，例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸(單-與二-酯)、反丁烯二酸(單-與二-酯)、與伊康酸(單-與二-酯)之烯丙酯、甲基烯丙酯、乙烯酯、與巴豆酯；烯丙基、甲基烯丙基、與巴豆基-乙烯醚及硫醚；丙烯酸與甲基丙烯酸之N-與N,N-二烯丙基、巴豆基、甲基烯丙基、與乙烯鹽胺；N-烯丙基、甲基烯丙基、與巴豆基順丁烯二鹽亞胺；3-丁烯酸與4-丁烯酸之

## 五、發明說明 ( 37 )

烯酯；酞酸二烯丙酯；三聚氰酸三烯丙酯；膦酸之O-烯丙酯、甲基烯丙酯、巴豆酯、O-烷酯、芳酯、P-乙烯酯、P-烯丙酯、P-巴豆酯、與P-甲基烯丙酯；磷酸三烯丙酯、三甲基烯丙酯、與三巴豆酯；磷酸O,O-二烯丙酯、二甲基烯丙酯、與二巴豆酯；丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸(單-與二-酯)、反丁烯二酸(單-與二-酯)、與伊康酸(單-與二-酯)之環烯酯；乙烯醚與硫醚環烯醇與環烯硫醇；環烯屬烴羧酸之乙烯酯；1,3-丁二烯、異戊二烯、與其他共軛二烯；順甲基苯乙烯；氯甲基苯乙烯；烯丙基、甲基烯丙基、乙烯基、與巴豆基硫醇；溴三氯甲烷；溴仿；四氯化碳；及四溴化碳。

由含含酸單體之水性分散液聚合之聚合物芯或殼可呈現30°C或更高之T<sub>g</sub>，而無含酸單體或具有低於10重量%含酸單體而聚合之聚合物芯或殼可呈現低於30°C之T<sub>g</sub>。玻璃轉移溫度可使用Fox方程式計算(參見T. G. Fox之Bull. Am. Physics Soc.，第1卷，第3期，第123頁(1956))。在特定具體實施例中，含高酸芯可擴散而變成或加入殼中。

在本發明之特定具體實施例中，爲了控制所需粒度，第一水性混合物或水性乳液可包含預先形成聚合物分散液("晶種"乳膠)。晶種一般亦用於控制生成聚合物之結構及/或形態。視生成乳液聚合物之所需用途而定，"晶種"乳膠可包含小顆粒。在特定具體實施例中，顆粒可具有小於200奈米，較佳爲小於100奈米，而且甚至更佳爲小於65奈米之平均直徑。在其他具體實施例中，如在需要較大乳

## 五、發明說明 ( 38 )

液聚合物粒度時，顆粒可具有小於250奈米，較佳為小於200奈米，而且甚至更佳為小於110奈米之平均直徑。典型晶種乳膠顆粒可具有類似或異於用於製備多階段毫微複合物之第一階段或晶種單階段毫微複合物聚合物之第一階段之單體組合物之組合物。"晶種"乳膠可為由在此揭示之方法製備之水性聚合物黏土毫微複合物分散液。預先形成聚合物分散液可包括橡膠狀材料之聚合物顆粒，而且組合物可類似或異於芯聚合物。在此使用之名詞"橡膠狀"表示聚合物高於其玻璃轉移溫度之熱動力狀態。或者，晶種可包括硬非橡膠狀聚合物顆粒(例如，聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯)，其可用於調整折射率，如Myers等人之美國專利3,971,835所教示。

在本發明之一個具體實施例中，藉由將單體乳液加入(較佳為經逐漸加成)包含聚合物晶種與至少一種修改劑之水性乳液，而製備水性聚合物黏土毫微複合物分散液。在此具體實施例中，單體乳液可包含至少一種乙烯不飽和單體或在此所述之其他單體。例示修改劑可為在此揭示用以疏水性修改黏土之任何修改劑，即，界面活性劑、矽烷等。在此具體實施例中，晶種可為依照本發明之方法製備之高酸水性聚合物黏土毫微複合物分散液。聚合物晶種可經修改劑加入而修改。據信修改劑通過水性介質之運輸可經運輸劑而有利，例如但不限於非離子性界面活性劑或環糊精，例如， $\beta$ -環糊精。

本發明之另一種方法涉及逐漸加入及聚合包含至少一種

## 五、發明說明(39)

乙烯不飽和單體(其中乙烯不飽和單體至少之一為含酸單體)及視情況之多不飽和單體與未修改分層黏土之水性乳液，成為包含一或更多種乳液聚合物晶種與至少一種修改劑(如界面活性劑)之水性乳液。在特定具體實施例中，乳液聚合物晶種可藉在此揭示之任何方法製備。乳液聚合物晶種較佳為具有20至500奈米，更佳為30至400奈米，而且甚至更佳為40至300奈米之顆粒直徑。乳液聚合物晶種基於水性乳液中總聚合物重量之乾重為0.1至10%，較佳為0.5%至8%，甚至更佳為1%至5%。雖然聚合物晶種可不含黏土，在此具體實施例可預見聚合物晶種可含基於該毫微複合物分散液中總聚合物重量之聚合物乾重為至多200%之黏土。

水性乳液組合水性分散液且聚合單體，因而形成水性聚合物黏土毫微複合物分散液。在各階段聚合後，在後續聚合階段開始之前，希望基於單體重量為至少95%，較佳為至少97%，而且更佳為至少99%之單體在反應器中聚合。

乳化聚合物晶種可在其中聚合單體之相同反應器容器中形成及/或在分離反應器容器中製備繼而引入聚合單體之反應器容器。在其他具體實施例中，聚合物晶種可含至少部份地層離、未修改分層黏土。在此具體實施例中，黏土量基於聚合物晶種中總乾燥聚合物重量之乾重為0.01%至200%，較佳為1%至60%，更佳為1%至45%，而且甚至更佳為1%至25%之範圍。在其中水性乳液之聚合物晶種在聚合單體之相同反應器中形成之具體實施例中，水性黏

## 五、發明說明 ( 40 )

土分散液可包含基於乾重至多200重量%之分層黏土。反應器容器內低百分比固體可加入較高黏土含量同時維持可用之黏度。

本發明亦包含在聚合前或額外聚合階段形成之毫微複合物聚合物顆粒。這些階段可在含黏土之形成階段之前、之時或之後發生。因此，第一階段芯聚合物顆粒可含橡膠狀聚合物。含橡膠狀聚合物材料之毫微複合物之水性分散液可用於許多應用，如：塑膠添加劑衝擊修改劑；具有撓性及/或良好衝擊強度之熱塑性樹脂，如用於capstock應用；熱塑性彈性體；塗料用黏合劑、填隙劑、密封劑、與黏著劑等。為了製備具有橡膠狀成分之材料，希望至少一種組成聚合相之玻璃轉移溫度低於使用溫度(例如，對在周圍條件使用之應用為約25°C)。，控制玻璃轉移所需單體之選擇及量易經由使用聚合物技藝已知之Fox方程式而決定。

聚合物亦可含至少一種衍生自任何上述乙烯不飽和可共聚合單體至少之一之額外聚合物以形成共聚物(例如，無規共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物、星形共聚物、及其各種組合)。

本發明之聚合物毫微複合物粉末亦可以各種方式自毫微複合物聚合物顆粒分散液隔離。粉末隔離方法之一些非限制性實例包括噴灑乾燥或凝聚。隔離聚合物毫微複合物粉末之其他技術包括，例如，美國專利4,897,462揭示之技術。這些技術亦可在隔離時應用於乳液以製造在乾燥時呈

## 五、發明說明(41)

現傑出粉末流動、低塵化、及比習知地隔離粉末高之體密度之球體產物。

聚合物毫微複合物粉末更可含0至5重量份之粉末流動助劑。適合之粉末流動助劑可加入用於回收乾粉capstock組合物之噴灑乾燥法。粉末流動助劑之非限制性實例為塗覆硬酯酸之磺酸鈣。參考資料美國專利4,278,576亦提供可用於將聚合物顆粒乳液噴灑乾燥之流動助劑之其他實例。

本發明之方法一般用於製備具有所需處理及物理特徵之熱塑性樹脂之毫微複合物樹脂粉末。如上所述，毫微複合物聚合物之乾粉一般藉由以噴灑乾燥或凝聚繼而濕塊乾燥回收顆粒而製備。這些毫微複合物聚合物可如個別粉末分別地回收，其繼而使用適當之粉末混合裝置(例如，帶形摻合器)混合在一起以製備可作為熱塑性樹脂之乾粉混合物。或者，分離之未修改水性黏土分散液與無黏土乳液聚合物可在乳液狀態摻合，繼而藉共同噴灑乾燥或凝聚繼而乾燥而如混合乾粉摻合物回收。

毫微複合物樹脂組合物之額外成分，如UV安定劑、顏料、PVC樹脂、編織劑、流動助劑、處理助劑、潤滑劑、填料等，可以粉末或液體形式摻合毫微複合物樹脂粉末。這些成分可用於，例如，capstock組合物用基本樹脂。可將個別添加劑(例如，UV光安定劑)乳化，加入毫微複合物樹脂顆粒分散液，及共同噴灑乾燥。或者，可在可加熱及除水之適當混合裝置中，將乳化之添加劑，如顏料分散液，直接加入毫微複合物樹脂粉末。同樣地，

## 五、發明說明 ( 42 )

PVC濕塊亦可摻合粉末或水系毫微複合物樹脂顆粒分散液。熟悉此技藝者可預見混合各種乳液為主添加劑與粉末之組合繼而乾燥。

在另一個具體實施例中，可預見球粒形式聚合物毫微複合物組合物。此球粒可用於，例如，製備熱塑性膜、片、及其他各種物件。在某些環境下，球粒形式之聚合物毫微複合物可能比使用粉末形式更易避免粉末常見之特定問題，如灰塵形成。因此，可使用任何適當之塑膠粒化裝置或塑膠處理技藝之其他已知方法將粉末形成球粒。這些球粒形成步驟可組合其中將聚合物毫微複合物樹脂組合物之成分複合(混合)然後使用標準塑膠處理裝置粒化之混合步驟。

本發明之水性毫微複合物黏土-聚合物分散液亦可利用反乳液聚合製備。例如，在用以製造含酸(高或低含量之酸)聚合物時，可利用敘述於美國專利3,284,393；3,826,771，4,745,154，及其中所附之參考資料之方法，將黏土加入這些聚合之水相中。可藉此方法製備其他經黏土修改之水溶性聚合物，如聚丙烯醯胺。反乳液聚合法可產生以水溶性單體為主之高分子量聚合物或共聚物及包含其之混合物。這些單體之水溶液可藉油包水乳化劑分散於油相，繼而在自由基形成條件下聚合。

在本發明之其他態樣，毫微複合物之乳液聚合物可藉由以產生如美國專利4,247,438；4,657,966；及5,498,655所教示之雙型或多型粒度分布，如美國專利4,501,845與



## 五、發明說明 ( 43 )

5,990,228 所教示之二型或多型分子量分布，或非球形顆粒例如，如美國專利 5,369,163 所教示之棒，及如美國專利 4,791,151 所教示之多葉顆粒之方式執行之乳化聚合方法製備。

在本發明之另一個態樣，中空聚合物黏土毫微複合物，或不透明聚合物黏土毫微複合物，可藉由在乾燥時產生含至少一個孔隙之顆粒，例如，具有單孔隙之顆粒、多孔隙顆粒、及具有交錯孔隙網路之顆粒與聚合物(聚合物"海綿")之方法製備。關於此點，中空聚合物黏土毫微複合物可經，例如，美國專利 4,468,498，5,545,695，與 6,252,004 及其中所附參考資料所揭示之任何方法形成。較佳為，中空聚合物黏土毫微複合物藉由提供包含以下多階段乳液聚合物之水性乳液形成：芯階段聚合物，其包含水性聚合物黏土毫微複合物組合物(包含至少 10 重量%含酸單體)、至少一種未修改黏土、至少一種乙烯不飽和單體、與至少一種修改劑；及殼階段聚合物，其包含至少一種乙烯不飽和單體之聚合單位。黏土較佳為在形成殼階段聚合物前經如界面活性劑之修改劑疏水性經修改。然後以至少一種膨脹劑及視情況之至少一種乙烯不飽和單體將芯階段聚合物膨脹，使得至少一部份芯階段聚合物接觸至少一部份殼階段聚合物。膨脹劑可包括聚合單體形成在乾燥時變成中空之聚合物黏土毫微複合物顆粒。

除了含酸單體，適當之乙烯不飽和單體可包括苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、第三丁基苯乙烯、乙烯

## 五、發明說明 ( 44 )

基甲苯、乙烯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、氯亞乙烯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸之( $C_1$ - $C_{20}$ )烷酯或( $C_3$ - $C_{20}$ )烯酯，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸油酯、(甲基)丙烯酸棕櫚酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等。芯亦可視情況地含基於芯總重量為20重量%，較佳為0.1至3重量%之多乙烯不飽和單體。

不論是藉單階段方法或涉及許多階段之方法得到，芯具有在未膨脹情況下直徑為50奈米至1.0微米，較佳為100奈米至300奈米之平均粒度。如果由晶種聚合物得到芯，則晶種聚合物較佳為具有30奈米至200奈米之平均粒度。

如前所述，芯階段聚合物以至少一種膨脹劑及至少一種乙烯不飽和單體膨脹，使得至少一部份芯階段聚合物接觸至少一部份殼階段聚合物。芯之膨脹或擴張涉及芯之外部週邊部份地合併至殼之內部週邊之孔中，及殼與全部顆粒之部份放大或鼓起。適合之膨脹劑包括在多階段乳化聚合物存在下可穿透殼及使芯膨脹者。膨脹劑可為水性或氣態、揮發性或固定鹼或其組合。適合之膨脹劑包括揮發性鹼，如氨、氫氧化銨，及揮發性低碳脂族胺，如嗎啉、三甲胺、與三乙胺等；固定或永久鹼，如氫氧化鉀、氫氧化鋰、鋅銨錯合物、銅銨錯合物、銀銨錯合物、氫氧化鋇、氫氧化鋇等。膨脹劑之量可低於、等於或大於提供芯之完

## 五、發明說明 ( 45 )

全中和所需之量。較佳為，膨脹劑之量基於芯中可被中和官能基之當量為75至300%之範圍，更佳為90至250%之範圍。亦較佳為在多階段乳化聚合物在高溫時，較佳為在殼聚合溫度之10°C內，將一或更多種膨脹劑加入多階段乳化聚合物。膨脹通常在高溫，在乙烯不飽和單體(如在此揭示之單體)存在下，而且無大量聚合發生之條件下非常有效。在這些條件下，膨脹通常在加入一或更多種膨脹劑之30分鐘內，較佳為在20分鐘內，最佳為在10分鐘內完成。在芯階段聚合物膨脹後，然後將單體聚合形成在乾燥後變成中空之聚合物黏土毫微複合物顆粒。

高酸、水性聚合物黏土毫微複合物經中和劑或鹼性化合物中和，較佳為在聚合步驟完成後，使用前。可使用任何適合將增稠劑組合物之水性分散液之pH提高至7或更高之鹼材料。適合之中和劑包括，例如，鹼，如氫氧化鈉、鉀或鋰；揮發性胺，如三乙胺、或三乙醇胺；或氫氧化銨，單獨或摻合使用。其他例示中和劑包括但不限於水溶性鹼，如第一、第二、或第三胺，或吡啶鹼或第四銨之氫氧化物，單獨或摻合使用。中和劑可經由將具有中和劑之水溶液組合至分散液中而加入聚合物黏土毫微複合物分散液。或者，可純加入中和劑。如果需要，中和步驟可進行至高達13之pH，然而，中和超過約7並未見到特別之益處。對於如增稠劑之特定應用，至少約0.5當量之中和共聚物試劑為有效的，但是依照希望之增稠效果可使用或多或少之中和劑，因為中和程度與黏度增加間之關係據信為

## 五、發明說明 ( 46 )

線性的。

本發明之另一種方法涉及藉由摻和包含至少10重量%或更多含酸單體與至少一種多不飽和單體之水性乳液聚合物，及包含基於該乳液聚合物乾重為0.1至10%之分層黏土之水性分散液，而製備水性毫微複合物分散液。在此方法中，水性乳液聚合物一般依照乳液聚合技藝製備乳液聚合物之任何已知方法製備。在此方法之一個具體實施例中，其一般為使用逐漸加成"逐漸加入"法製備毫微複合物分散液。在此具體實施例中，亦常為藉多階段聚合製備毫微複合物聚合物，如具有橡膠芯與硬殼之芯-殼聚合物顆粒。在此具體實施例中，黏土之量基於聚合物黏土毫微複合物晶種中總乾燥聚合物重量之乾重為0.05%至20%，較佳為0.1%至15%，而且更佳為0.1%至10%之範圍。

此具體實施例之經修改分層黏土之摻合步驟較佳為無需如界面活性劑之黏土修改劑而完成。在另一個具體實施例中，將黏土預先分散於水中且摻合水性乳液聚合物。任何機械混合裝置為適合的，只要黏土顆粒至少部份地層離。更佳為，混合黏土顆粒以將黏土均勻地分散於毫微複合物分散液內。例如，可使用COWLES<sup>®</sup>機械混合器製備含至多20%黏土之經修改水性黏土分散液，然而，更佳為使用機械均化器製備含0.1至10%黏土之水性黏土分散液。

在本發明之特佳具體實施例中，在中和步驟前加入黏土之水性分散液。在這些具體實施例中，據信黏土在低pH較佳地分散。在其中在中和步驟後加入黏土之水性分散液

## 五、發明說明 ( 47 )

之具體實施例中，較佳為在摻合步驟前黏土混合物在65°C或更高之熱水中分散。

在本發明之特定具體實施例中，經在此揭示之任何技術聚合至少一部份包含一或更多種單體與黏土分散液之水性混合物，以提供水性聚合物黏土毫微複合物分散液。生成之水性聚合物黏土分散液包含具有至少10%至少一種含酸單體之聚合單位之聚合物乳膠及包含至少一種黏土之黏土分散液，其中黏土層藉乳膠聚合至少部份地層離。此毫微複合物分散液在中和後之黏度比其中摻合聚合物乳膠與黏土分散液之相同組合物可相比毫微複合物分散液高。此外，中和後毫微複合物分散液之霧狀或光散射比其中摻合聚合物乳膠與黏土分散液之可相比毫微複合物分散液低。

## III. 應用

本發明之鹼可膨脹或鹼溶性，水性毫微複合物黏土-聚合物分散液可用於各種加入高含量酸官能基之應用。這些聚合物組合物可在水性系統中作為添加劑，如增稠劑(例如，參見美國專利4,421,902及其中之參考資料)、分散劑(例如，參見美國專利5,326,843與3,037,952及其中之參考資料)、及黏合劑(例如，參見美國專利5,326,843與美國專利4,876,313及其中之參考資料)，及塗料、墨水、黏著劑等。在將依照本發明方法製備之毫微複合物組合物加入高酸聚合物組合物中時，生成聚合物硬度增加。在將聚合物乳膠組合物加入黏合劑組合物時，全部或部份地包含高酸聚合物之墨水黏合劑呈現增強之抗熱封性(在高溫之抗阻

## 五、發明說明 ( 48 )

塞性)及韌性。在另一個利用高酸聚合物之具體實施例中，本發明之毫微複合物組合物可作為乾粉聚合物膠合修改劑(例如，如EP0654454專利及其中之參考資料所述)。

在本發明之一個具體實施例中，製備含水性毫微複合物分散液之塗料組合物。包含水性毫微複合物黏土-聚合物分散液之塗料組合物可呈現如抗阻塞、印刷與拾塵性之改良性質、增強之屏障性質、及增強之阻燃性。此外，包含本發明水性毫微複合物之塗料組合物可具有對膜形成利用較柔軟黏合劑而無需額外凝聚劑(溶劑)，而且仍維持充分之硬度、韌性及降低乾燥膜膠黏性之能力。本發明之塗料組合物可包括，例如，此技藝敘述作為建築塗料、維護塗料、工廠應用塗料、汽車塗料、彈性牆壁或屋簷塗料、外部絕緣清漆系統塗料、紙或紙板塗料、表面印刷清漆、織物塗料與襯墊塗料、皮革塗料、水泥屋簷瓷磚塗料、及交通塗料之塗料或印刷組合物。或者，塗料或塗料組合物可敘述為透明塗料、平坦塗料、光滑塗料、半光澤塗料、光澤塗料、底塗劑、紋路塗料等。在這些具體實施例中，較佳為毫微複合物之聚合物具有0°C至70°C範圍之玻璃轉移溫度。

本發明之塗料組合物更可包括顏料及/或填料，例如，二氧化鈦、氧化鐵、氧化鋅、矽酸鎂、磷酸鈣、有機與無機有色顏料、及分層黏土以外之黏土。此有顏料塗料組合物一般含3至70%體積比之顏料，或更佳為15至60%體積比之二氧化鈦。此塗料組合物可藉塗料技藝已知之各種技

## 五、發明說明 ( 49 )

術製備。首先，視情況地，在如 COWLES® 混合器所提供之高剪力下，將至少一種顏料分散於水性介質中，或可使用至少一種預先分散之顏料。然後，在低剪力攪拌下將水性聚合物乳液分散液與其他所需之塗料佐劑(如果需要)加入水性顏料混合物。或者，水性毫微複合物分散液可包括於選用顏料分散步驟。塗料組合物亦可含習知塗料佐劑，例如，膠黏劑、乳化劑、聚結劑、塑性劑、緩衝劑、中和劑、增稠劑、或流變修改劑、保濕劑、交聯劑(包括熱-、水份-、光-、與其他化學-或能量硬化劑)、濕潤劑、殺蟲劑、塑性劑、消沫劑、著色劑、蠟、水推進劑、滑動或毀損助劑、抗氧化劑等。除了在此所述之水性毫微複合物分散液，塗料組合物亦可含至少一種額外聚合物，較佳為選自膜形成與非膜形成乳液聚合物之額外乳液聚合物，其包括但不限於聚合顏料，如實心顆粒、具有單孔隙之顆粒、或多孔隙顆粒。如果加入本發明之塗料組合物，這些額外聚合物可以基於毫微複合物分散液中總乾燥聚合物重量之乾重為 0-200% 之含量存在。

塗料組合物之固體含量可為 10% 至約 70% 體積比。塗料組合物之黏度可為 0.05 至 100 巴斯卡-秒 (Pa.s)，或 50 至 100,000 厘泊 (cP)，如使用 Brookfield 黏度計測量；黏度可視不同之塗料塗佈方法而大不相同。

塗料組合物可藉習知塗佈方法塗佈，例如但不限於塗刷及噴灑法、輥塗、刀塗、印刷法、空氣霧化噴灑、空氣幫助噴灑、無氣噴灑、高體積低壓噴灑、空氣幫助無氣噴

## 五、發明說明 ( 50 )

灑、空氣刀塗、拖曳漿塗、簾塗、及擠壓。

塗料組合物可塗佈於基質，例如，紙或紙板；結合木頭產品；玻璃，塑膠；木頭；金屬；塗底或事先塗漆表面；耐候表面；瀝青基質；陶瓷；皮革；及液體基質，如"胚"或硬化形式水泥、混凝土、石膏、與灰泥。塗佈於基質之塗料組合物一般在10°C至95°C乾燥或使之乾燥。

在本發明之另一個具體實施例中，意圖為含水性毫微複合物分散液之黏著劑組合物。黏著劑組合物可包括，例如，此技藝已知者，如感壓黏著劑、層合黏著劑、包裝黏著劑、熱熔黏著劑、反應性黏著劑、群集黏著劑、及撓性或剛性工業黏著劑。在這些具體實施例中，較佳為毫微複合物之聚合物具有-80°C至80°C範圍之玻璃轉移溫度。黏著劑一般藉由摻合選用顏料與上列作為塗料佐劑之選用佐劑而製備。黏著劑組合物一般塗佈於基質，包括塑膠基質，如膜、片、與強化塑膠複合物；金屬箔；織物；金屬；玻璃；水泥基質；及木頭或木頭複合物。例如，對基質之塗佈一般在機器上藉轉移輥塗器，或藉人工塗佈裝置進行。

在本發明之另一個具體實施例中，意圖為含水性毫微複合物分散液之填隙劑或密封劑組合物。在這些具體實施例中，較佳為毫微複合物之聚合物具有-80°C至0°C之玻璃轉移溫度。填隙劑或密封劑組合物一般藉由摻合顏料及上列作為塗料佐劑之適當選用佐劑而製備。填隙劑與密封劑組合物一般以如70重量%及更高之高固體含量程度製備，



## 五、發明說明 ( 51 )

以使乾燥收縮最小，結果可具有膠狀或漿狀稠度。填隙劑與密封劑組合物一般塗佈以充填及/或密封包括金屬；玻璃；水泥基質；木頭或木頭複合物；及其組合之基質之接合處，而且一般在周圍條件下使之乾燥。

在本發明之另一個具體實施例中，意圖為含水性毫微複合物分散液之墨水組合物。墨水組合物可包括，例如，此技藝已知作為橡膠版印刷墨水、凹版印刷墨水、噴墨墨水、及顏料印刷漿料者。在這些具體實施例中，較佳為毫微複合物之聚合物具有-50至50°C之玻璃轉移溫度。墨水一般藉由摻合選用顏料、預先分散顏料、或染料、及上列作為塗料佐劑之選用佐劑而製備。墨水組合物一般塗佈於包括塑膠基質，如膜、片、與強化塑膠複合物；紙或紙板；金屬箔；織物；金屬；玻璃；布料；及木頭或木頭複合物之基質。對基質之塗佈一般在機器上藉橡膠氈、凹輥、及絲網等進行。

在本發明之另一個具體實施例中，意圖為含水性毫微複合物分散液之非織織物黏合劑。非織物黏合劑組合物可包括，例如，在此技藝已知作為消費者與工業非織物(如紙巾與襯墊)之黏合劑、用於絕緣非織物(如纖維充填物與玻璃纖維)之黏合劑、及用於非織物與紙(如濾油紙)之黏合劑/強化劑。在這些具體實施例中，較佳為毫微複合物之聚合物具有-60°C至50°C範圍之玻璃轉移溫度。非-織織物黏合劑一般藉由摻和選用顏料、及上列作為塗料佐劑之適當選用佐劑而製備。非織織物黏合劑組合物一般塗佈於包

## 五、發明說明 ( 53 )

名詞"數位影像"通常有關可在基質上重製影像之組合物。數位影像組合物之適當應用包括如主錄影印法之電子照相用調色劑，或用於噴墨印表機或類似應用之組合物。數位影像組合物之T<sub>g</sub>與粒度視其使用方法或系統而不同。通常，噴墨塗佈器用數位影像組合物可具有比電子照相用數位影像組合物之粒度與T<sub>g</sub>低之粒度及T<sub>g</sub>。例如，噴墨應用之典型T<sub>g</sub>值範圍為45°C至60°C，而電子照相應用之T<sub>g</sub>值範圍為55°C至85°C。此外，如數位影像組合物之黏度、表面張力、及pH之非限制性變數亦可基於組合物之最終用途而調整。

## 實例

實例1：具有4.5%未修改黏土之鹼溶性樹脂

經以下之方法合成乳膠：將空反應瓶攪拌裝以460.8克去離子水、0.90克陰離子性界面活性劑(33%水溶液)、及7.0克(4.5重量%)伊利諾州Arlington Heights之Nanocor公司銷售之商標名"PGV黏土"未修改微晶高嶺石鈉黏土。將瓶內容物加熱至85°C且保持10分鐘，然後以持續攪拌及加熱加入1.2克乙酸鈉於15.0克DI水之溶液，反應器內容物在85°C保持又5分鐘。在分離容器中，形成含：44.2克水、8.2克陰離子性界面活性劑(33%水溶液)、15.0克苯乙烯、97.5克甲基丙烯酸甲酯("MMA")、37.5克甲基丙烯酸("MAA")、與0.051莫耳烷基硫醇之單體乳液，控制分子量得到3000至4000之MN及9000至12000之MW，如凝膠穿透層析術("GPC")所測量。將8.4克量單體乳液加入瓶

## 五、發明說明 ( 54 )

以形成聚合物晶種。然後將溶於7.5克水之0.75克量過硫酸鈉加入以引發聚合。將單體乳液逐漸進料至瓶中使得維持在85°C之反應器溫度。在完成單體進料後，將批料冷卻至65°C。在達到65°C時，將1.9克硫酸亞鐵(0.15%水溶液)加入反應器。然後加入於5.5克水中之0.19克量70%氫過氧化第三丁基及於3.75克水中之0.09克量甲醛甲磺鈉，而且在60°C保持20分鐘。然後加入於5.5克水中之0.75克量70%氫過氧化第三丁基。冷卻後，樣品經325篩目濾網過濾以去除任何大片凝結物質，無可測量量存在。生成乳膠具有22%固體含量，4.2之pH及156奈米之粒度。將乳膠中和至pH 9.5。經氫中和聚合物黏土毫微複合物之黏度報告於表I。

比較例2：無未修改黏土之鹼溶性樹脂

如實例1之相同方法製備乳膠，除了黏土不加入反應瓶。將加入反應瓶之起初量之去離子水降低以產生40%固體乳膠。

實例3至4：具有10%及15%未修改黏土之鹼溶性樹脂

如實例1之相同方法製備2種乳膠，除了各將基於聚合物固體為10重量%及15重量%之未修改微晶高嶺石鈉PGV黏土加入反應瓶。將乳膠中和至pH 9.5。生成經氫中和聚合物黏土毫微複合物之黏度報告於以下表I。

實例5至7：未修改黏土摻合鹼溶性樹脂-在中和前加入黏土

實例2之產物摻合基於聚合物固體為4.5%(實例5)、10%(實例6)與15%(實例7)重量百分比黏土含量之未修改微

## 五、發明說明 ( 55 )

晶高嶺石鈉PGV黏土。黏土在85°C以DI水(95克黏土/905克DI水)攪拌4小時以形成水性黏土分散液。然後攪拌摻合水性黏土分散液與實例2之乳膠產物。然後將摻合物中和至pH 9.5。經氨中和生成聚合物黏土毫微複合物之黏度報告於以下表I。

實例8至10：未修改黏土摻合經中和鹼溶性樹脂-在中和後加入黏土

以約28%固體之氫氧化銨中和實例2之鹼溶性樹脂以達到pH 9.5。將未修改微晶高嶺石鈉PGV黏土以基於聚合物固體為4.5% (實例8)、10% (實例9)與15% (實例10)重量百分比黏土含量加入經中和樹脂，及以足量水產生21%固體混合物。摻合物在85°C攪拌4小時然後冷卻。經氨中和聚合物黏土摻合物之黏度報告於以下表I。

實例11至12：未修改黏土摻合經中和鹼溶性樹脂-黏土分散於熱水中

以約28%固體之氫氧化銨中和實例2之鹼溶性樹脂以達到pH 9.5。將95克量未修改微晶高嶺石鈉PGV黏土加入905克量DI水且在85°C攪拌4小時，產生部份地層離之黏土之水性分散液。以基於聚合物固體為4.5% (實例11)與10% (實例12)之黏土含量，將此黏土分散液摻合實例2之經中和樹脂(以28%固體之氫氧化銨中和至pH 9.5)，及以足量水產生21%固體混合物。將摻合物攪拌2小時。經氨中和聚合物/黏土摻合物之黏度報告於以下表I。

黏度數據-表I

## 五、發明說明 ( 56 )

在 25°C 之溫度平衡後，在 Brookfield 黏度計上使用心軸 4 以 60 rpm 測量以上實例之樣品之黏度。

表 I：黏度數據

| 實例    | 黏土加成方式 | 黏土重量% | 黏度(cps) | 固體百分比 |
|-------|--------|-------|---------|-------|
| 1     | 原地     | 4.5   | 240     | 21    |
| 比較例 2 | --     | --    | 240     | 27    |
| 3     | 原地     | 10    | 3900    | 21    |
| 4     | 原地     | 15    | 8600    | 21    |
| 5     | 摻合     | 4.5   | 240     | 21    |
| 6     | 摻合     | 10    | 1100    | 21    |
| 7     | 摻合     | 15    | 4200    | 21    |
| 8     | 摻合     | 4.5   | 10      | 21    |
| 9     | 摻合     | 10    | 10      | 21    |
| 10    | 摻合     | 15    | 10      | 21    |
| 11    | 摻合     | 4.5   | 20      | 21    |
| 12    | 摻合     | 10    | 85      | 21    |

如表 I 所示，比較實例 6 與 7 (或其中將黏土分散於熱水中然後摻合中和乳膠之乳膠)，實例 3 與 4 (或其中黏土在聚合前原地存在之乳膠) 呈現較高之黏度。實例 3 與 4 相對於實例 6 與 7 之較高黏度可表示這些毫微複合物含較多在聚合步驟時發生之層離黏土。此外，實例 1、3、與 4 之試驗片之目視檢視比實例 5、6、與 7 較不霧狀，其進一步表示聚合步驟幫助將黏土層離。得自實例 1 與 5 之樣品之黏

## 五、發明說明 ( 57 )

度為相同之值，因為兩種樣品均為產生在黏度對如固體含量、黏土層離等因素較不敏感之黏度區域之固體含量。預期得自實例1、3、與4之樣品亦呈現較高之Tg及硬度，其造成優異之性質，如在塗面清漆應用之熱密封抗性或抗阻塞性。然而，這些組合物之較高黏度在其中希望較低黏度或增稠之特定，應用為不利的。

得自實例8至12之樣品之較低黏度顯示摻合方法對於形成毫微複合物為重要的。在範圍為2至6之pH加入黏土時，得到比將黏土加入具有9或更高pH之經中和組合物高之黏度。據信高pH防止或使層離最小，而實例5至7之低pH條件促進層離。

## 實例13：具有高黏土含量(25%)之鹼溶性樹脂

依照實例1製備乳膠，除了將基於單體乾重為25%黏土含量加入反應。增加反應瓶內之DI水量以產生22%固體乳膠。在冷卻後，樣品經325篩目濾網過濾以去除任何大片凝結物質-無可測量量存在。生成乳膠具有21.7%固體含量，4.2之pH及294奈米之粒度。在以氫氧化銨中和至高於9之pH及約21%之固體含量時，生成黏膠。其表示生成乳膠內之黏土高度層離。其為出乎意料的，因為天然黏土不似較昂貴之合成黏土(如laponite)在水中不有效地層離。

## 實例14：具有高黏土含量(60%)之鹼溶性樹脂

依照實例1製備乳膠，除了將基於單體乾重為60%黏土含量加入反應。增加反應瓶內之DI水量以產生12%固體

## 五、發明說明 ( 58 )

乳膠。在冷卻後，樣品經325篩目濾網過濾以去除任何大片凝結物質，無可測量量存在。生成浮凝膠。具有11.8%固體含量，4.1之pH及292奈米之粒度。在以氫氧化銨中和至9或更高之pH及約10%之固體含量時，生成凝膠。其表示生成乳膠內之黏土高度層離。其為出乎意料的，因為天然黏土不似較昂貴之合成黏土(如laponite)在水中不有效地層離。

## 實例15：原地具有未修改黏土之HASE聚合物

藉美國專利4,421,902所述之乳液聚合方法，及以0%、5%、10%、15%與20%之增加未修改微晶高嶺石鈉PGV黏土含量，製備一系列例示HASE(疏水性經修改鹼可膨脹性乳液)聚合物。將黏土加入起初瓶裝載中。聚合物黏土毫微複合物內生成聚合物之組合物為50丙烯酸乙酯("EA")/40MAA/10聚(環氧乙烷)丙烯酸月桂酯，其中聚(環氧乙烷)丙烯酸酯含平均23個環氧乙烷單位。在聚合前將0.001莫耳量之烷基硫醇包括於單體內以控制分子量。將額外之水加入含高黏土含量之聚合物之瓶裝載，以確定產物具有可攪拌及倒出之黏度。在水中1%固體及以氫氧化銨中和至9.5之pH，各例示組合物顯示隨增加黏土含量增加之黏度。此外，聚合物黏土毫微複合物分散液呈現具有如增稠液體洗衣清潔劑之特定應用希望之降伏點之流變性。

## 實例16：摻合未修改黏土之HASE聚合物

依照實例5至7所述之方法，以0%、5%、10%、15%與

## 五、發明說明 ( 59 )

20%之增加未修改微晶高嶺石銅PGV黏土含量，製備一系列如實例15之相同化學組合物之例示HASE摻合物。在水中1%固體及以氫氧化銨中和至9.5之pH，各樣品顯示隨增加黏土含量增加之黏度。含黏土聚合物亦呈現具有如增稠液體洗衣清潔劑之特定應用希望之降伏點之流變性。在比較實例15之類似樣品時，實例16之樣品呈現較低之黏度。由原地技術造成之較大增稠效果使其為此聚合物/黏土毫微複合物之較佳方法。

## 實例17：原地具有未修改黏土之ASE聚合物

藉美國專利4,421,902所述之乳液聚合方法，及以0%、5%、10%、15%與20%之增加未修改微晶高嶺石鈉PGV黏土含量，製備一系列例示ASE(鹼可膨脹性乳液)聚合物。將黏土加入起初瓶裝載中。聚合物黏土毫微複合物內生成聚合物之組合物為60 EA/40 MAA。將黏土包括於起初瓶裝載中(如果將其引入單體乳液之水中，則得到類似結果，但是生成黏度使單體乳液難以處理)。將額外之水加入含高黏土含量之聚合物之瓶裝載/以確定產物具有可攪拌及倒出之黏度。在水中1%固體及以氫氧化銨中和至9.5之pH，各例示組合物顯示隨增加黏土含量增加之黏度。此外，聚合物黏土毫微複合物分散液呈現具有如增稠液體洗衣清潔劑之特定應用希望之降伏點之流變性。

## 實例18：摻合未修改黏土之ASE聚合物

依照實例5至7所述之方法，以0%、5%、10%、15%與20%之增加伊利諾州Arlington Heights之Nanocor公司提供



## 五、發明說明 ( 60 )

之未修改PGV黏土含量，製備一系列如實例17之相同化學組合物之例示ASE摻合物。在水中1%固體及以氫氧化銨中和至9.5之pH，各樣品顯示隨增加黏土含量增加之黏度。含黏土聚合物亦呈現具有如增稠液體洗衣清潔劑之特定應用希望之降伏點之流變性。在比較實例17之類似樣品時，實例18之樣品呈現較低之黏度。由原地技術造成之較大增稠效果使其為此聚合物/黏土毫微複合物之較佳方法。

實例19：使用高酸晶種將黏土輸送至乳液聚合物

經以下之方法合成乳膠：將空反應瓶攪拌裝以167克量DI水與100克量得自實例13之乳液聚合物。在分離容器中，形成含55.0克水、1.1克陰離子性界面活性劑(100%固體)、132克丙烯酸丁酯、84.7克甲基丙烯酸甲酯、與3.3克甲基丙烯酸之單體乳液。將反應器內容物加熱至85°C且加入溶於50克DI水之1.1克過硫酸銨。將單體乳液進料至瓶中，使得維持85°C之反應器溫度。在完成單體進料後，將批料冷卻至65°C。在達到65°C時，將1.9克硫酸亞鐵(0.15%水溶液)加入反應器。然後加入於5.5克水中之0.19克量70%氫過氧化第三丁基及於3.75克水中之0.09克量甲醛甲磺鈉，而且在60°C保持20分鐘。然後加入於5.5克水中之0.75克量70%氫過氧化第三丁基。冷卻後，將樣品過濾以去除任何大片凝結物質。生成乳膠具有約42%之固體含量及約600奈米之粒度。由此乳膠形成之膜呈現比無黏土材料較高之張力強度，較低之滲透力，較高之阻燃性，

## 五、發明說明 ( 61 )

及較低之表面膠黏性。乳膠形成膜之能力未受黏土抑制。

實例20：使用鹼溶性樹脂/黏土毫微複合物製備芯殼聚合物

經以下之方法合成乳膠：將500克量得自實例1之乳液聚合物攪拌加入空反應瓶。形成含30.0克水、0.5克陰離子性界面活性劑(100%固體)、71.5克丙烯酸丁酯、與38.5克甲基丙烯酸甲酯之單體乳液。將反應器內容物加熱至85°C且加入溶於50克DI水之0.5克過硫酸銨。將單體乳液進料至瓶中，使得維持85°C之反應器溫度。在完成單體進料後，將批料冷卻至65°C，而且在達到65°C時，將1.9克硫酸亞鐵(0.15%水溶液)加入反應器。然後加入於5.5克水中之0.19克量70%氫過氧化第三丁基及於3.75克水中之0.09克量甲醛甲磺鈉，而且在60°C保持20分鐘。然後加入於5.5克水中之0.75克量70%氫過氧化第三丁基。冷卻後，將樣品過濾以去除任何大片凝結物質。生成乳膠具有約31%之固體含量及約196奈米之粒度。因為鹼溶性樹脂之較大親水性，其停留在顆粒表面，形成芯/殼顆粒。在中和時，此型聚合物可用於如透明塗面清漆之應用。由此乳膠形成之膜呈現比無黏土材料較高之張力強度，較低之滲透力，較高之阻燃性，及較低之熱封抗性(抗阻塞性)。乳膠形成膜之能力未受黏土抑制。

實例21：使用高酸晶種將黏土輸送至包括疏水修改之乳液聚合物

經以下之方法合成乳膠：將空反應瓶攪拌裝以167克量DI水與100克量得自實例13之乳液聚合物。其次，將溶

## 五、發明說明 ( 62 )

於42克去離子水之1.96克乙酸四丁銨攪拌加入反應器。在分離容器中，形成含55.0克水、1.1克陰離子性界面活性劑(100%固體)、132克丙烯酸丁酯、84.7克甲基丙烯酸甲酯、與3.3克甲基丙烯酸之單體乳液。將反應器內容物加熱至85°C且加入溶於50克DI水之1.1克過硫酸鐵。將單體乳液逐漸進料至瓶中，使得維持85°C之反應器溫度。在完成單體進料後，將批料冷卻至65°C。在達到65°C時，將1.9克硫酸亞鐵(0.15%水溶液)加入反應器。然後加入於5.5克水中之0.19克量70%氫過氧化第三丁基及於3.75克水中之0.09克量甲醛甲磺鈉，而且在60°C保持20分鐘。然後加入於5.5克水中之0.75克量70%氫過氧化第三丁基。冷卻後，將樣品過濾以去除任何大片凝結物質。生成乳膠具有約42%之固體含量及約600奈米之粒度。由此乳膠形成之膜呈現比無黏土材料較高之張力強度，較低之滲透力，較高之阻燃性，及較低之表面膠黏性。膜呈現比使用疏水性未經修改之黏土較低之水敏感度。乳膠形成膜之能力未受黏土抑制。

實例22：使用高酸晶種將黏土輸送至包括疏水性修改之乳液聚合物

經以下之方法合成乳膠：將167克DI水與100克得自實例13之乳液聚合物攪拌加入空反應瓶。其次，以良好之攪拌將5.4克20%氫氧化苄基三甲銨水溶液加入反應器。在分離容器中，形成含55.0克水、1.1克陰離子性界面活性劑(100%固體)、132克丙烯酸丁酯、84.7克甲基丙烯酸

## 五、發明說明 ( 63 )

甲酯、與3.3克甲基丙烯酸之單體乳液。將反應器內容物加熱至85°C且加入溶於50克DI水之1.1克過硫酸銨。將單體乳液逐漸進料至瓶中，使得維持85°C之反應器溫度。在完成單體進料後，將批料冷卻至65°C。在達到65°C時，將1.9克硫酸亞鐵(0.15%水溶液)加入反應器。然後加入於5.5克水中之0.19克量70%氫過氧化第三丁基及於3.75克水中之0.09克量甲醛甲磺鈉，而且在60°C保持20分鐘。然後加入於5.5克水中之0.75克量70%氫過氧化第三丁基。冷卻後，將樣品過濾以去除任何大片凝結物質。生成乳膠具有約42%之固體含量及約600奈米之粒度。由此乳膠形成之膜呈現比無黏土材料較高之張力強度，較低之滲透力，較高之阻燃性，及較低之表面膠黏性。膜呈現比使用疏水性未經修改之黏土較低之水敏感度。乳膠形成膜之能力未受黏土抑制。

實例23：使用高酸晶種將黏土輸送至包括疏水性修改之乳液聚合物

經以下之方法合成乳膠：將167克DI水與100克量得自實例13之乳液聚合物攪拌加入空反應瓶。其次，以良好之攪拌將具有0.86克75%活性二甲基二(氫化牛脂)銨氯鹽、0.21克77%活性二甲基苄基(氫化牛脂)銨氯鹽、及20克Triton X-405 (70%非離子性界面活性劑，聯碳公司)之界面活性劑混合物加入反應器。形成含55.0克水、1.1克陰離子性界面活性劑(100%固體)、132克丙烯酸丁酯、84.7克甲基丙烯酸甲酯、與3.3克甲基丙烯酸之單體

## 五、發明說明 (64)

乳液。將反應器內容物加熱至85°C且加入溶於50克DI水之1.1克過硫酸銨。將單體乳液逐漸進料至瓶中，使得維持85°C之反應器溫度。在完成單體造料後，將批料冷卻至65°C，而且在達到65°C時，將1.9克硫酸亞鐵(0.15%水溶液)加入反應器。然後加入於5.5克水中之0.19克量70%氫過氧化第三丁基及於3.75克水中之0.09克量甲醛甲磺鈉，而且在60°C保持20分鐘。然後加入於5.5克水中之0.75克量70%氫過氧化第三丁基。冷卻後，將樣品過濾以去除任何大片凝結物質。生成乳膠具有約42%之固體含量及約600奈米之粒度。由此乳膠形成之膜呈現比無黏土材料較高之張力強度，較低之滲透力，較高之阻燃性，及較低之表面膠黏性。膜呈現比使用疏水性未經修改之黏土較低之水敏感度。乳膠形成膜之能力未受黏土抑制。

實例24：使用高酸晶種將黏土輸送至包括疏水性修改之乳液聚合物

經以下之方法合成乳膠：將167克DI水與100克量得自實例13之乳液聚合物攪拌加入空反應瓶。其次，以良好之攪拌將具有0.86克75%活性二甲基二(氫化牛脂)銨氯鹽、0.21克77%活性二甲基苄基(氫化牛脂)銨氯鹽、及10克DI水、與10克 $\beta$ -環糊精之界面活性劑混合物加入反應器。在分離容器中，形成含55.0克水、1.1克陰離子性界面活性劑(100%固體)、132克丙烯酸丁酯、84.7克甲基丙烯酸甲酯、與3.3克甲基丙烯酸之單體乳液。將反應器內容物加熱至85°C且加入溶於50克DI水之1.1克過硫酸銨。

## 五、發明說明(65)

將單體乳液逐漸進料至瓶中，使得維持85°C之反應器溫度。在完成單體進料後，將批料冷卻至65°C。在達到65°C時，將1.9克硫酸亞鐵(0.15%水溶液)加入反應器。然後加入於5.5克水中之0.19克量70%氫過氧化第三丁基及於3.75克水中之0.09克量甲醛甲磺鈉，而且在60°C保持20分鐘。然後加入於5.5克水中之0.75克量70%氫過氧化第三丁基。冷卻後，將樣品過濾以去除任何大片凝結物質。生成乳膠具有約42%之固體含量及約600奈米之粒度。由此乳膠形成之膜呈現比無黏土材料較高之張力強度，較低之滲透力，較高之阻燃性，及較低之表面膠黏性。膜呈現比使用疏水性未經修改之黏土較低之水敏感度。乳膠形成膜之能力未受黏土抑制。

## 實例25：不透明聚合物及其他芯殼實例

使用例如美國專利6,252,004、5,545,695、及美國專利4,468,498之步驟，以範圍為5-90% (基於芯單體重量)之不同量微晶高嶺石鈉黏土(PGV黏土，伊利諾州Arlington Heights之Nanocor公司)製備一系列高酸芯殼聚合物。使用實例21至23之技術與試劑，在加入殼階段之前使黏土疏水性經修改。在芯以鹼性膨脹劑膨脹且封包於硬殼中時，生成之有孔隙聚合物具有較硬之殼，其造成孔隙在膜中及負面環境(例如但不限於紡織纖維時之聚合物熔化)中之改良保存。在殼具有在或接近室溫形成膜之足夠硬度時，得自此乳膠之膜呈現比無黏土之可相比膜較高之張力強度，較低之滲透力，較高之阻燃性，及較低之表面膠黏

## 五、發明說明 ( 66 )

性。此外，這些膜呈現比使用疏水性未經修改之黏土較低之水敏感度。此外，乳膠形成膜之能力未受黏土抑制。

裝  
訂  
線

# 公告本

I231304

|      |                                             |
|------|---------------------------------------------|
| 申請日期 | 90.9.20                                     |
| 案 號  | 090123217                                   |
| 類 別  | C08J <sup>3/02</sup> , C08K <sup>3/34</sup> |

(以上各欄由本局填註)

A4

C4

中文說明書替換頁(92年7月)

## 發明專利說明書

|        |               |                                                                                          |
|--------|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明名稱 | 中 文           | 水性聚合物黏土毫微複合物分散劑及其製備方法與用途                                                                 |
|        | 英 文           | AQUEOUS POLYMER CLAY<br>NANOCOMPOSITE DISPERSION AND ITS PREPARATION<br>PROCESS AND USES |
| 二、發明人  | 姓 名           | 1.丹尼斯 保羅 羅拉 DENNIS PAUL LORAH<br>2.羅布特 唯克特 斯蘭 ROBERT VICTOR SLONE                        |
|        | 國 籍           | 均美國                                                                                      |
|        | 住、居所          | 1.美國賓州蘭斯達爾市希布那路1692號<br>2.美國賓州奎克頓市斯利皮哈羅路1605號                                            |
|        |               |                                                                                          |
| 三、申請人  | 姓 名<br>(名 稱)  | 美商羅門哈斯公司<br>ROHM AND HAAS COMPANY                                                        |
|        | 國 籍           | 美國                                                                                       |
|        | 住、居所<br>(事務所) | 美國賓州費勒德費亞市獨立大道西區100號                                                                     |
|        | 代 表 人<br>姓 名  | 詹姆士 G. 謀諾斯<br>JAMES G. VOUIROS                                                           |



## 五、發明說明( 4 )

均勻地分散，黏土之相當大表面積可在黏土與聚合物間提供更多界面，繼而可因在這些界面降低聚合物鏈移動力而改良物理性質。相對地，黏土與聚合物間缺乏親和力可因使黏土袋集中而非均勻地分散於全部聚合物而負面地影響組合物強度。黏土與聚合物間之親和力與黏土本性上通常為親水性，而聚合物(如用於上述應用之聚合物)通常為疏水性有關。

毫微複合物為其中其至少一種組份具有一或更多種奈米大小範圍之尺寸，如長度、寬度或厚度之組合物。在此使用之名詞"毫微複合物"表示其中聚合物分子存在於至少部份地層離之黏土層間之物質狀態。近來，已發展含分散於聚合基質內，具有約1奈米厚度之矽酸鹽層黏土材料(如微晶高嶺石)之毫微複合物，作為改良聚含物物理性質之手段。為了有效地改良物理或機械性質，黏土一般均分散於全部聚合物以促進更多黏土與聚合物間界面，及在這些界面增強黏土對聚合物之親和力。此外，如果黏土均勻地分散於主部聚合物，則較少之黏土材料加入毫微複合物組合物而不負面地影響毫微複合物之物理性質。在本發明中，含高酸聚合物幫助層離黏土因而增強黏土與聚合物間之親和力。在特定具體實施例中，其由生成聚合物黏土毫微複合物之霧狀或較高黏度證明。

為了在界面促進更多黏土與聚合物間親和力及提供黏土在聚合物內之均勻分散，可修改黏土之層間表面化學以使矽酸鹽層較不親水性。改變黏土之層間表面化學之先前方

## 五、發明說明 ( 10 )

法製備，而且包含基於毫微複合物分散液中總乾燥聚合物重量之乾重為0.1至200重量%未修改黏土之水性乳液；提供包含至少一種乙烯不飽和單體、視情況之至少一種多飽和單體、及視情況之至少一種界面活性劑之單體乳液；將單體乳液加入水性乳液；及聚合單體形成水性黏土毫微複合物分散液。在特定具體實施例中，聚合物黏土毫微複合物晶種藉修改劑疏水性經修改。在其他具體實施例中，水性或單體乳液更可包含基於該水性聚合物毫微複合物分散液中總乾燥聚合物重量之乾重為0.1至200重量%之至少一種未修改黏土。

在本發明之另一個具體實施例中，提供依照本發明之方法製備之增稠劑、分散劑、黏合劑、韌性油墨、套印清漆、及乾粉水泥修改劑。

在本發明之其他具體實施例中，提供一種水性聚合物黏土毫微複合物分散液。此水性聚合物黏土毫微複合物分散液包含聚合物乳膠，其具有至少10%聚合單位之含酸單體，及包含至少一種藉乳膠聚合至少部份地層離之黏土之黏土分散液，其中中和後之毫微複合物分散液黏度比摻合聚合物乳膠與黏土分散液之毫微複合物分散液高。

在本發明之另一個具體實施例中，提供包含聚合物芯及締合聚合物芯之聚合物殼之聚合物黏土毫微複合物組合物，其中聚合物芯對聚合物殼之比例為90:10至10:90。聚合物芯由包含至少一種黏土、乙烯不飽和單體、及視情況之至少一種界面活性劑之水性分散液聚合。聚合物殼由包

## 五、發明說明( 21 )

丁基硫醇、第三丁基硫醇、正戊基硫醇、異戊基硫醇、第三戊基硫醇、正己基硫醇、環己基硫醇、正辛基硫醇、正癸基硫醇、正十二基硫醇；氫硫基羧酸與其酯，如氫硫基丙酸甲酯與3-氫硫基丙酸；醇類，如異丙醇、異丁醇、月桂醇與第三辛醇；及鹵化化合物，如三氯化碳、四氯乙烯、與三氯-溴乙烷。通常基於單體混合物重量可使用0至10重量%，較佳為0至5%，而且更佳為0至3重量%。亦可藉其他技術控制聚合物分子量，如選擇引發劑對單體之比例。

任一或兩種水性混合物可在至少一部份單體聚合前包括水性黏土分散液，或水性黏土分散液可在聚合完成後摻合水性混合物。水性黏土分散液可包括基於水性聚合物黏土毫微複合物分散液中總乾燥聚合物重量為0.1至200，較佳為1至60，更佳為1至45，且最佳為1至25重量%之未修改黏土。存在於水性黏土分散液中之水量為70至幾乎100重量%。在特定具體實施例中，水性黏土分散液亦可包含至少一種乙烯不飽和單體(如在此揭示之單體)之單體混合物。

適合水性黏土分散液之黏土包括任何可插入或層離之天然或合成分層礦物。此黏土之實例包括，例如，分層矽酸鹽礦物。可使用之分層矽酸鹽礦物包括可形成插入化合物之天然與合成礦物。一些天然發生礦物之實例包括但不限於已知者，如綠土、葉矽酸鹽、微晶高嶺石、皂石、貝得石、蒙脫石、鋰蒙脫石、富鎂蒙脫石、蛭石、高嶺土、

## 五、發明說明 ( 52 )

括由纖維素纖維，如紙與嫻縈；合成纖維，如聚酯、芳族醯胺、與耐綸；玻璃纖維與其混合物形成之非織物之基質。對基質之塗佈一般在機器上藉飽和浴、輥塗器、噴灑等進行。

在本發明之另一個具體實施例中，意圖為含水性毫微複合物分散液之拋光劑。拋光組合物可包括，例如，此技藝已知作為地板拋光劑、傢俱拋光劑、及汽車拋光劑者。在這些具體實施例中，較佳為毫微複合物之聚合物具有 $0^{\circ}\text{C}$ 至 $50^{\circ}\text{C}$ 範圍之玻璃轉移溫度。拋光劑一般藉由摻合選用顏料、及上列作為塗料佐劑之適當選用佐劑(特別是蠟)而製備。拋光組合物一般塗佈於包括木頭、乙烯基或聚胺甲酸酯地板、陶瓷磚、塗漆金屬等之基質。對基質之塗佈一般藉噴灑、視塗器、擦拭等進行。

在本發明之另一個具體實施例中，意圖為含水性毫微複合物分散液之塑膠添加劑。塑膠添加劑組合物可包括，例如，此技藝已知作為處理助劑及衝擊修改劑者。在這些具體實施例中，較佳為毫微複合物之聚合物具有 $-50^{\circ}\text{C}$ 至 $50^{\circ}\text{C}$ 範圍之玻璃轉移溫度。塑膠添加劑一般藉由摻合選用顏料、及上列作為塗料佐劑之適當選用佐劑，而且一般將組合物乾燥成粉末形式而製備。塑膠添加劑組合物一般藉研磨或擠壓混合，例如，如聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、與聚丙烯之塑膠。

在本發明之其他態樣，意圖為加入水性毫微複合物分散液及/或毫微複合物顆粒之數位影像組合物。在此使用之

四、中文發明摘要(發明之名稱： 水性聚合物黏土毫微複合物分散劑及其製備方法與用途 )

本發明部份地關於具有含酸單體及黏土之聚合物黏土毫微複合物。在一個具體實施例中，提供一種製備水性聚合物黏土毫微複合物分散液之方法，其中此方法包含：提供包含至少一種黏土、及視情況之至少一種第一乙烯不飽和單體、及視情況之至少一種界面活性劑之水性分散液；提供包含在單體混合物內至少 10 重量%之含酸單體及視情況之界面活性劑之單體混合物；混合水性分散液與單體混合物；及聚合單體形成毫微複合物分散液，其中在毫微複合物分散液內黏土至少部份地層離。本發明亦關於這些組合物作為增稠劑、分散劑、塑膠添加劑、黏著劑、塗料、橡膠版印刷墨水、塗面清漆、及乾燥膠合粉末修改劑之用途。

英文發明摘要(發明之名稱：

AQUEOUS POLYMER CLAY  
NANOCOMPOSITE DISPERSION AND ITS  
PREPARATION PROCESS AND USES )

The present invention is directed to, in part, polymer clay nanocomposites having an acid containing monomer and clay. In one embodiment, there is provided a process for preparing an aqueous polymer clay nanocomposite dispersion, wherein the process comprises: providing an aqueous dispersion comprising at least one clay, optionally at least one ethylenically unsaturated monomer, and optionally at least one surfactant; providing a monomer mixture comprising at least 10 % by weight of an acid containing monomer within the monomer mixture and optionally a surfactant; mixing the aqueous dispersion and the monomer mixture; and polymerizing the monomer to form the nanocomposite dispersion wherein the clay is at least partially exfoliated within the nanocomposite dispersion. The present invention also relates to the use of these compositions such as thickeners, dispersants, plastics additives, adhesives, coatings, flexographic inks, overprint varnishes, and dry cement powder modifiers.

## 六、申請專利範圍

1. 一種製備水性聚合物黏土毫微複合物分散液之方法，  
其包含步驟：  
提供包含至少一種未修改黏土之水性分散液；  
提供包含在單體混合物內至少 10 重量%之含酸單體  
之單體混合物；  
混合水性分散液與單體混合物；及  
聚合至少一部份單體形成毫微複合物分散液，其中在  
毫微複合物分散液內黏土至少部份地層離。
2. 一種製備水性聚合物黏土毫微複合物分散液之方法，  
其包含步驟：  
提供包含至少一種未修改黏土之水性分散液；  
提供包含在單體混合物內至少 10 重量%之含酸單體  
及至少一種未修改黏土之單體混合物；  
混合水性分散液與單體混合物；及  
聚合至少一部份單體形成毫微複合物分散液，其中在  
毫微複合物分散液內黏土至少部份地層離。
3. 一種製備水性聚合物黏土毫微複合物分散液之方法，  
其包含步驟：  
提供包含至少一種未修改黏土、至少一種乙烯不飽和  
單體、及在單體混合物內至少 10 重量%之含酸單體之  
水性分散液；  
提供包含至少一種乙烯不飽和單體之單體混合物；  
混合水性分散液與單體混合物；及  
聚合至少一部份單體形成毫微複合物分散液，其中在

## 六、申請專利範圍

毫微複合物分散液內黏土至少部份地層離。

4. 根據申請專利範圍第1、2、或3項之方法，其更包含中和水性聚合物黏土毫微複合物分散液之步驟，其中中和步驟在聚合步驟後實行。
5. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中至少一種乙烯不飽和單體選自由(甲基)丙烯酸 $C_1$ - $C_{18}$ 烷酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異茨酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬酯酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯、丁二烯、乙酸乙烯酯、柯赫酸乙烯酯、乙烯基芳族單體、(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、及其組合所組成之群。
6. 根據申請專利範圍第1、2、或3項之方法，其中含酸單體選自由甲基丙烯酸酐、順丁烯二酸酐、伊康酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、丙烯氧基丙酸、(甲基)丙烯氧基丙酸、苯乙烯磺酸、甲基丙烯酸乙酯-2-磺酸、2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸；甲基丙烯酸磷乙酯；該含酸單體之對應鹽，及其組合所組成之群。
7. 根據申請專利範圍第1、2、或3項之方法，其中單體混合物包含在單體混合物內至少20重量%之含酸單體。
8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中單體混合物包含在單體混合物內至少40重量%之含酸單體。
9. 根據申請專利範圍第1、2、或3項之方法，其中單體混合物更包含至少一種多不飽和單體。

## 六、申請專利範圍

10. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中至少一種多不飽和單體選自由二乙烯基苯、二乙烯基吡啶、二乙烯基甲苯、酞酸二烯丙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基二甲苯、二乙烯基乙基苯、二乙烯基砒、二乙烯基酮、二乙烯基硫化物、(甲基)丙烯酸烯丙酯、順丁烯二酸二烯丙酯、反丁烯二酸二烯丙酯、琥珀酸二烯丙酯、磺酸二烯丙酯、丙二酸二烯丙酯、草酸二烯丙酯、己二酸二烯丙酯、癸二酸二烯丙酯、癸二酸二乙烯酯、酒石酸二烯丙酯、矽酸二烯丙酯、三carballylate三烯丙酯、環烏頭酸三烯丙酯、檸檬酸三烯丙酯、磷酸三烯丙酯、N,N-亞甲基二甲基丙烯醯胺、N,N-亞甲基二甲基丙烯醯胺、N,N-仲乙基二甲基丙烯醯胺、三乙烯基苯、及二醇、甘油、異戊四醇、間苯二酚之聚乙醚、二醇之單硫與二硫衍生物、及其組合所組成之群。
11. 根據申請專利範圍第1、2、或3項之方法，其中單體混合物更包含至少一種締合性單體。
12. 根據申請專利範圍第1、2、或3項之方法，其中至少一種未修改黏土選自由綠土、葉矽酸鹽、微晶高嶺石、皂石、貝得石、蒙脫石、鋰蒙脫石、富鎂蒙脫石、蛭石、高嶺土、多水高嶺土、合成葉矽酸鹽、及其組合所組成之群。
13. 根據申請專利範圍第1、2、或3項之方法，其中單體混合物更包含鏈轉移劑。



## 六、申請專利範圍

14. 一種水性聚合物黏土毫微複合物分散液，其中分散液包含：

包含至少10%聚合單位之至少一種含酸單體之聚合物乳膠；及

包含至少一種在乳膠聚合時至少部份地層離之黏土之黏土分散液，

其中中和後之毫微複合物分散液黏度比摻合聚合物乳膠與黏土分散液之毫微複合物分散液高。

15. 根據申請專利範圍第14項之水性聚合物黏土毫微複合物分散液，其係用於一種增稠劑。
16. 根據申請專利範圍第14項之水性聚合物黏土毫微複合物分散液，其係用於一種分散劑。
17. 根據申請專利範圍第14項之水性聚合物黏土毫微複合物分散液，其係用於一種黏合劑。
18. 根據申請專利範圍第14項之水性聚合物黏土毫微複合物分散液，其係用於一種韌性油墨組合物。
19. 根據申請專利範圍第14項之水性聚合物黏土毫微複合物分散液，其係用於一種套印清漆。
20. 根據申請專利範圍第14項之水性聚合物黏土毫微複合物分散液，其係用於一種乾粉水泥修改劑，其中該水性聚合物黏土複合物分散液係呈經乾燥之粉末形式。
21. 一種聚合物黏土毫微複合物晶種，其包含根據申請專利範圍第14項之水性聚合物黏土毫微複合物分散液，其中聚合物黏土毫微複合物晶種包含基於該毫微複合

## 六、申請專利範圍

物分散液中總乾燥聚合物重量之乾重為0.1至200重量%之未修改黏土。

22. 一種製備水性聚合物黏土毫微複合物分散液之方法，此方法包含步驟：

提供包含根據申請專利範圍第21項之聚合物黏土毫微複合物晶種之水性乳液；

提供包含至少一種乙烯不飽和單體之單體乳液；

將單體乳液加入水性乳液；及

聚合單體形成水性聚合物黏土毫微複合物分散液。

23. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中聚合物黏土毫微複合物晶種藉修改劑疏水性經修改。

24. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中水性乳液或單體乳液至少之一更包含基於該水性聚合物黏土毫微複合物分散液中總乾燥聚合物重量之乾重為0.1至20%之至少一種未修改黏土。

25. 根據申請專利範圍第14項之水性聚合物黏土毫微複合物分散液，其中中和後之毫微複合物分散液霧化比摻合聚合物乳膠與黏土分散液之毫微複合物分散液較不霧狀。

26. 一種聚合物黏土毫微複合物組合物，該毫微複合物組合物包含：

由包含至少一種未修改黏土及乙烯不飽和單體之水性分散液聚合之聚合物芯；及

由包含在單體混合物內至少10重量%之含酸單體之

## 六、申請專利範圍

單體混合物聚合之締合該芯之聚合物殼，其中聚合物芯對聚合物殼之比例為90:10至10:90。

27. 一種聚合物黏土毫微複合物組合物，該毫微複合物組合物包含：

由包含在單體混合物內至少10重量%之含酸單體之單體混合物聚合之聚合物芯；及

由包含至少一種未修改黏土及至少一種乙烯不飽和單體之水性分散液聚合之締合該芯之聚合物殼，其中聚合物芯對聚合物殼之比例為90:10至10:90。

28. 一種聚合物黏土毫微複合物組合物，該毫微複合物組合物包含：

由包含至少一種未修改黏土及在水性分散液內至少10重量%之含酸單體之水性分散液聚合之聚合物芯；及

由包含至少一種乙烯不飽和單體之單體混合物聚合之締合該芯之聚合物殼，其中聚合物芯對聚合物殼之比例為90:10至10:90。

29. 一種聚合物黏土毫微複合物組合物，該毫微複合物組合物包含：

由包含至少一種乙烯不飽和單體之單體混合物聚合之聚合物芯；及

由包含在水性分散液內至少10重量%之含酸單體、至少一種未修改黏土、及乙烯不飽和單體之水性分散液聚合之締合該芯之聚合物殼，其中聚合物芯對聚合物殼之比例為90:10至10:90。

## 六、申請專利範圍

30. 根據申請專利範圍第26、27、28或29項之聚合物黏土毫微複合物組合物，其中單體混合物或水性分散液至少之一更包含至少一種多不飽和單體。
31. 根據申請專利範圍第30項之聚合物黏土毫微複合物組合物，其中至少一種多不飽和單體選自由丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸(單-與二-酯)、反丁烯二酸(單-與二-酯)、與伊康酸(單-與二-酯)之烯丙酯、甲基烯丙酯、乙烯酯、與巴豆酯；烯丙基、甲基烯丙基、與巴豆基-乙烯醚及硫醚；丙烯酸與甲基丙烯酸之N-與N,N-二烯丙基、巴豆基、甲基烯丙基、與乙烯鹽胺；N-烯丙基、甲基烯丙基、與巴豆基順丁烯二鹽亞胺；3-丁烯酸與4-丁烯酸之乙烯酯；酞酸二烯丙酯；三聚氰酸三烯丙酯；膦酸之O-烯丙酯、甲基烯丙酯、巴豆酯、O-烷酯、芳酯、P-乙烯酯、P-烯丙酯、P-巴豆酯、與P-甲基烯丙酯；磷酸三烯丙酯、三甲基烯丙酯、與三巴豆酯；磷酸O,O-二烯丙酯、二甲基烯丙酯、與二巴豆酯；丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸(單-與二-酯)、反丁烯二酸(單-與二-酯)、與伊康酸(單-與二-酯)之環烯酯；乙烯醚與硫醚環烯醇與環烯硫醇；環烯屬烴羧酸之乙烯酯；1,3-丁二烯、異戊二烯、與其他共軛二烯；順甲基苯乙烯；氯甲基苯乙烯；烯丙基、甲基烯丙基、乙烯基、與巴豆基硫醇；溴三氯甲烷；溴仿；四氯化碳；及四溴化碳，及其組合所組成之群。
32. 根據申請專利範圍第26、27、28或29項之聚合物黏土

## 六、申請專利範圍

毫微複合物組合物，其中至少一種乙烯不飽和單體選自由(甲基)丙烯酸 $C_1-C_{18}$ 烷酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異茨酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、(甲基)丙烯酸硬脂酯、乙烯、丁二烯、乙酸乙烯酯、柯赫酸乙烯酯、苯乙烯、乙烯基芳族單體、(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、及其組合所組成之群。

33. 根據申請專利範圍第26、27、28或29項之聚合物黏土毫微複合物組合物，其中聚合物芯之 $T_g$ 為 $30^{\circ}\text{C}$ 或更高。
34. 根據申請專利範圍第26、27、28或29項之聚合物黏土毫微複合物組合物，其中聚合物芯之 $T_g$ 低於 $30^{\circ}\text{C}$ 。
35. 根據申請專利範圍第26、27、28或29項之聚合物黏土毫微複合物組合物，其中聚合物殼之 $T_g$ 為 $30^{\circ}\text{C}$ 或更高。
36. 根據申請專利範圍第26、27、28或29項之聚合物黏土毫微複合物組合物，其中聚合物殼之 $T_g$ 低於 $30^{\circ}\text{C}$ 。
37. 根據申請專利範圍第26、27、28或29項之聚合物黏土毫微複合物組合物，其中含酸單體選自由甲基丙烯酸酐、順丁烯二酸酐、伊康酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、丙烯氧基丙酸、(甲基)丙烯氧基丙酸、苯乙烯磺酸、甲基丙烯酸乙酯-2-磺酸、2-丙烯鹽胺-2-甲基丙烷磺酸；甲基丙烯酸磷乙酯；該含酸單體之對應鹽，及其組合所組成之

## 六、申請專利範圍

群。

38. 一種製備多數中空聚合物黏土毫微複合物顆粒之方法，其中該方法包含：

提供多階段乳液聚合物之水性乳液，其包含：

(a) 芯階段聚合物，其包含水性聚合物黏土毫微複合物組合物(由至少10重量%含酸單體之聚合單位、至少一種未修改黏土、至少一種乙烯不飽和單體、及至少一種修改劑所組成)，其中黏土在形成殼階段聚合物前疏水性經修改；及

(b) 殼階段聚合物，其包含至少一種乙烯不飽和單體之聚合單位；

芯階段聚合物以至少一種膨脹劑及至少一種乙烯不飽和單體膨脹，使得至少一部份芯階段聚合物接觸至少一部份殼階段聚合物；

聚合單體形成聚合物黏土毫微複合物顆粒，其在乾燥時變成中空。

39. 一種製備水性聚合物黏土毫微複合物分散液之方法，其包含：

摻合包含至少一種乙烯不飽和單體(其中至少10重量%或更多之單體為含酸單體)聚合單位之水性乳液聚合物與包含至少一種未修改黏土之水性分散液；及

將該酸中和。

40. 根據申請專利範圍第39項之方法，其中摻合步驟在水性乳液聚合物中和前發生。

## 六、申請專利範圍

41. 根據申請專利範圍第39項之方法，其中將水性分散液加熱至至少65°C之溫度。
42. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該單體乳液進一步包含至少一種多未飽和單體。
43. 根據申請專利範圍第38項之方法，其中該殼階段聚合物進一步包含至少一種黏土。
44. 一種製備水性聚合物黏土毫微複合物分散液之方法，其包含：

摻合包含至少一種乙烯不飽和單體(其中至少10重量%或更多之單體為含酸單體)聚合單位及至少一種多不飽和單體之水性乳液聚合物與包含至少一種未修改黏土之水性分散液；及

將該酸中和。