

(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09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：

裝
訂
線

五、發明說明(1)

本發明大致關於聚合物黏土水性奈米複合物分散液及製造與使用彼等之方法。更特定言之，本發明關於在水性系統中使用疏水性稍經改質之黏土製造聚合物黏土奈米複合物之方法。本發明亦關於這些奈米複合物組合物作為，例如，熱塑性樹脂、capstock、塗料、密封劑、填隙劑、黏著劑、及作為塑膠添加劑之用途。

一種改良聚合物性質之方法為藉由將黏土材料加入聚合物以形成複合材料。然而，將黏土加入聚合物可能無法提供聚合物所需之物理性質改良，特別是機械性質。其乃由於，例如，在界面之黏土與聚合物間，或在材料內黏土與聚合物間之邊界缺乏親和力。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全部聚合物而改良生成奈米複合物之物理性質。如果均勻地分散，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。

黏土礦物一般包含水合矽酸鋁，其為細粒且具有扁平體質。典型黏土礦物之結晶結構為包含結合 $\text{AlO}(\text{OH})_2$ 八面體層之 SiO_4 四面體層組合之多層結構。在此使用之名詞“走道”敘述分層黏土礦物之層間空間。在此使用之名詞“d-空間”或“底盤空間”定義單層厚度與層間或走道厚度之和，其

五、發明說明(2)

為多層礦物之重複單位。視黏土礦物而定，走道可含水及/或其他組分，如鉀、鈉、或鈣陽離子。黏土礦物基於其組分層與陽離子之組合而不同。黏土礦物陽離子之類質同形取代，如在四面體組路中 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 取代 Si^{4+} 離子，或在八面體組路中 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 或 Fe^{2+} 取代其他陽離子，一般在黏土結構發生且可產生淨負電荷。黏土走道內之自然發生元素，如水分子或鈉或鉀陽離子，由於此淨負電荷而連接黏土層表面。

奈米複合物為其中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“奈米複合物”表示其中聚合物分子存在於至少部份地層離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1奈米厚度之分層黏土材料(如微晶高嶺芯)之奈米複合物，作為改良聚合物物理性質之手段。為了有效地改良物理或機械性質，黏土一般均勻地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全部聚合物，則較少之黏土材料加入奈米複合物組合物而不負面地影響奈米複合物之物理性質。

聚合物-黏土奈米複合物可歸類為許多型式之一：插入奈米複合物、層離奈米複合物、或其組合。在此使用之名詞“插入奈米複合物”敘述包括在黏土層間規則插入聚合物之奈米複合物。在此使用之名詞“層離奈米複合物”敘述其中黏土之1毫米厚層分散於基質而微觀程度上形成複合物結構

五、發明說明 (3)

之奈米複合物。後者型式之複合物，或層離奈米複合物，使聚合物-黏土交互作用最大，因而使聚合物可得黏土層之整個表面。此修改可造成生成聚合物之機械與物理性質之最戲劇化變化。相對地，在此使用之名詞“習知複合物”敘述其中黏土作為習知填料且奈米程度上未分散之複合物。這些複合物通常未享受在層離奈米複合物所見到之機械與物理性質之改良。在本發明之特定具體實施例中，聚合物黏土奈米複合物中一些部份之黏土可知比層離或插入複合物大之結構存在。

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法包括在加入聚合物而使用修改劑，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。使用界面活性劑可持黏土分散於聚合物內。在此使用之名詞“疏水性經改質之黏土”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。

用以使黏土較不親水性之典型試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”)。用於奈米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者資料 M. Ogawa 等人之 “Preparation of inorganic-organic nanocomposites through

五、發明說明(4)

intercalation of organoammonium ions into layered silicates”, Bull. Chem. Soc. Jpn., 70, 2593-2619 (1997)。

胺基酸界面活性劑為可包括鹼性胺基(-NH₂)與酸性羧基(-COOH)之分子。在引入酸性介質中時，質子可由-COOH基轉移至分子內-NH₂基。據信在形成之-NH₃⁺官能基與存在於黏土層間之自然發生陽離子(即，Na⁺、K⁺等)之間發生陽離子交換。如此造成其中-NH₃⁺官能基“夾”在個別層間取代自然發生陽離子之插入狀態。在此使用之名詞“插入”指將外來分子、原子、或離子加入黏土材料層間。此插入狀態之結果為黏土變為親有機性。因為其酸官能基可與插入層間之ε-己內醯胺聚合，胺基酸界面活性劑常用於聚醯胺6-黏土混成物之製備。結果，走道內聚合使聚合物基質中之黏土脫離，因而形成奈米複合物。

烷銨離子界面活性劑，如鎔鹽，常用以製備奈米複合物材料用黏土分散液。典型烷銨離子之基本式為CH₃-(CH₂)_n-NH₃⁺，其中n為1至18。據信烷銨離子亦易與存在於黏土板間之自然發生陽離子交換，造成插入狀態。此外，據信烷銨離子可增加黏土層間之d-空間，而且方可降低黏土之表面能量，因而使具有不同極性之有機物種插入黏土層之間。

矽烷亦可用於不飽和聚酯-黏土奈米複合物之合成。矽烷為一族有機矽單體，其特徵為式R-SiX₃，其中R為以水解安定方式連接矽之有機官能基，及X代表在水解時可轉化成矽醇基之可水解基。據信矽烷與如黏土之具有主要連接矽或

五、發明說明 (5)

鋁之羥基之無機表面交互作用，因而與無機表面形成鍵。

疏水性經改質之黏土已經常用於奈米複合物材料之製備。Xavier Kornmann之文章“Synthesis and Characterization of Thermoset-Clay Nanocomposites”(以下稱為“Kornmann”)提供一些使用原地聚合、熔化插入、或溶液為主聚合方法，使用疏水性經改質之黏土合成奈米複合物之實例。在原地聚合法中，疏水性經改質之黏土(在此文章中稱為“有機黏土”)在單體中膨脹，然後經硬化劑加入或溫度增加引發聚合反應而形成奈米複合物。據信此聚合反應造成黏土脫離。在熔化插入法中，熔化之熱塑物摻合疏水性經改質之黏土然後在高於聚合物之玻璃轉移溫度之溫度退火而形成奈米複合物。最後，在溶液聚合法中，疏水性經改質之黏土首先在如N,N-二甲基甲醯胺之溶劑中膨脹。聚合物然後溶於溶劑中，其在此插入黏土層間。然後經蒸發自生成之奈米複合物去除溶劑。

Kornmann揭示之方法均未在水性系統內使用疏水性經改質之黏土。Kornmann討論使用涉及未處理黏土或未改質黏土之溶液聚合製備奈米複合物，其中極性溶劑為去離子水。

在水性分散液中使用疏水性經改質之黏土製備奈米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，製備單階段橡膠狀奈米複合物材料之方法。在提供之水性乳

五、發明說明 (6)

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。本發明之方法遠比Elspass所揭示快且黏度低。

參者資料Huang等人之“Synthesis and Characterization of PMMA Nanocomposites by Suspension and Emulsion Polymerization”, Amer. Chem. S. (2000)(“Huang”)敘述經懸浮液聚合或乳化聚合使用疏水性經改質之黏土形成奈米複合物。在懸浮液聚合時，使用疏水性經改質之黏土作為“懸浮液安定劑”，而在乳化聚合時，使用界面活性劑作為乳化劑且在聚合後加入未改質黏土。生成奈米複合物之Tg太高而無法用於許多在此揭示之應用。此外，其藉“熔壓”法而非在水性系統中形成奈米複合物。在此方法中，在高於其Tg將聚合物加熱後形成奈米複合物。

使用疏水性經改質之黏土之另一個缺點為用以改質黏土之試劑，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，在此經鎔鹽改質黏土存在下，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，需要大量之乳化劑。更大量之乳

五、發明說明(7)

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。修改劑一般用於溶液為主奈米複合物合成,例如,二甲基二(氫化牛脂)銨,對水性系統太疏水性且可能造成粒度控制之損失或乳膠凝聚。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化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。另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。

因此今人驚奇地且出乎意料地在如乳化聚合之水性為主系統中,製備加入疏水性稍經改質之黏土或稍經改質之黏土之聚合物黏土奈米複合物。在此使用之名詞“稍經改質之黏土”敘述經修改劑或其他手段改質而變成稍微疏水性但未使聚合物乳膠乳液不安定之黏土。本發明之方法提供呈現粒度控制、安定力、及高聚合速率之聚合物黏土奈米複合物。本發明之方法可控制對工業或商業生產有利之反應條件,如溫度。本發明之方法方可控制生成水性奈米複合物

五、發明說明 (8)

分散液之黏度，因而避免伴隨高黏度之處理問題。此外，本發明提供形成呈現強度增加而無預期之Tg增加之柔軟、膜形成聚合物黏土奈米複合物之方法。

依照本發明方法製造之奈米複合物較佳為以適合直接用於各種組合物，例如，塗料、密封劑、熱固物、織物、織物黏合劑、填隙劑、黏著劑，及作為塑膠添加劑之形式使用。本發明之聚合物黏土奈米複合物在0.1至25%之黏土含量顯示顯著性質改良，如增加張力強度，而對如屏障性質、撓性等之輔助性質有極少或無負面影響。相對地，習知組合物一般需要15-30%之填料以見到顯著之強化。在此填料含量，降低如屏障性質、撓性等之輔助性質。

本發明部份地關於水性系統中之奈米複合物組合物及製備彼等之方法。特別地，在本發明之一個具體實施例中，提供一種製備水性奈米複合物分散液之方法，其中提供第一及第二水性反應混合物，組合，然後將第一及第二水性反應混合物中之至少一部份該乙烯不飽和單體聚合。第一水性反應混合物包含至少一種乙烯不飽和單體與視情況之至少一種界面活性劑，及第二水性反應混合物包含具有至少一種稍經改質之黏土與視情況之界面活性劑之至少部份地層離水性黏土分散液。在特定具體實施例中，單體在組合步驟後聚合。然而，應了解，這些步驟可以許多不同之次序實行。例如，在一個具體實施例中，第二提供步驟及組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，提供包含10至90份第

五、發明說明(9)

一階段芯聚合物及90至10份第二階段奈米複合物殼之芯-殼聚合物黏土奈米複合物組合物。第二階段奈米複合物殼包含0.1至25份至少部份地層離之稍經改質之黏土，及80至99.9份衍生自乙烯不飽和單體之聚合物。

在本發明之另一個具體實施例中，提供一種製備水性奈米複合物分散液之方法，其包括提供包含多種聚合物晶種之水性分散液，將水性乳液加入分散液，及聚合單體以形成聚合物黏土奈米複合物分散液之步驟。聚合物晶種具有範圍為20至500奈米之平均顆粒直徑，並且以基於奈米複合物分散液中總乾燥聚合物重量之乾重範圍0.1至10%之量存在於分散液。水性乳液包含基於奈米複合物分散液中總乾燥聚合物重量之乾重為0.1至25%之至少一種稍經改質之黏土及至少一種乙烯不飽和單體。

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塗料、黏著劑、填隙劑、密封劑、塑膠添加劑、熱固物、織物、織物黏合劑、墨水、圖形技藝、及熱塑性樹脂。

在本發明之另一個具體實施例中，提供一種製備水性奈米複合物分散液之方法，其包含在水性乳化聚合物摻合基於乳化聚合物乾重為0.1至25重量%之至少一種稍經改良之黏土。

在本發明之另一個具體實施例中，提供一種製備多個中空聚合物黏土奈米複合物顆粒之方法，其中此方法包含提供多階段乳化聚合物之水性乳液。多階段乳化聚合物包

五、發明說明(10)

含：芯階段聚合物，其包含至少一種乙烯不飽和單體聚合單位、至少一種未改質之黏土、與至少一種修改劑之水性聚合物黏土奈米複合物組合物，其中黏土在形成殼階段聚合物前稍經改質，及殼階段聚合物，其包含至少一種乙烯不飽和單體聚合單位與至少一種稍經改質之黏土。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。然後聚合單體形成在乾燥時變成中空之聚合物黏土奈米複合物顆粒。

本發明之這些及其他態樣由以下之詳細說明而明顯。

本發明係關於在乳化聚合系統使用稍經改質之黏土製備奈米複合物組合物、顆粒、膠體、及分散液之方法。現在已發現，各種乳化聚合步驟，如多階段及逐漸加入聚合，可用於製備其中存在修改劑(如界面活性劑)處理困難之奈米複合物聚合材料。本發明克服這些使用先行技藝疏水性經改質之黏土一般遭遇之處理困難，如粒度、黏度、或其他屬性。本發明亦提供這些水性為主奈米複合物組合物之用途，例如，作為塗料、密封劑、熱固物、織物、織物黏合劑、填隙劑、黏著劑、及作為塑膠添加劑。

在本發明之特定具體實施例中，奈米複合物經乳化為主聚合技術製備。例如，關於水性奈米複合物分散液之製備，起初製備2種分離水性反應混合物，繼而為反應混合物之一或兩者內之單體之多階段乳化聚合。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

五、發明說明 (11)

個單體聚合階段。在此使用之名詞“階段”、“多階段”、與“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。第一水性反應混合物一般包含單體混合物，而第二水性反應混合物包含水性黏土分散液及視情況之單體混合物。然而，在特定具體實施例中，第一水性反應混合物方可包含水性黏土分散液。名詞“水性奈米複合物分散液”係關於更包含水性或水相之黏土與聚合物奈米複合物。在特定具體實施例中，第一及/或第二水性反應混合物中之單體混合物可乳化。在這些具體實施例中，第一及第二水性反應混合物中之單體混合物可包含相同之單體或可包含不同之單體。在本發明之具體實施例中，未改質黏土對水性奈米複合物分散液內單體總量之重量百分比可為0.05%至25%，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。

水性奈米複合物分散液含衍生自至少一型乙烯不飽和單體之聚合單位。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奈米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

五、發明說明 (12)

水及乳化劑之劇烈混合。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。如果單體量太低，則反應熱力學緩慢，而如果單體量太高，則乳化單體混合物不安定。在特定具體實施例中，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，則過量之乳化劑干擾聚合方法。

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 Immergut，Wiley Interscience，第2章，(1989)所到者。適合之乙烯不飽和單體包括，例如，(甲基)丙烯酸C₁-C₁₈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、異苡酯、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、 α -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

五、發明說明 (13)

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，丙烯脂、甲基丙烯脂、與 C_1 - C_{18} 烷基(甲基)丙烯酸鹽胺等)；二烯(例如，丁二烯與異戊二烯)；乙烯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯等。在此使用之名詞“(甲基)丙烯酸烷酯”指甲基丙烯酸與丙烯酸之酯。

為了製備具有所需耐候性之奈米複合物組合物之目的，較佳為使用選自(甲基)丙烯酸烷酯類之單體。為了提供低成本及商業可得水性奈米複合物組合物，較佳為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。為了使用水性奈米複合物組合物製備塗料與黏著劑之目的，較佳為使用(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。為了在各種應用中提供水性奈米複合物分散液之目的，由於其相當低成本及商業可得性，甚至更佳為使用丙烯酸正丁酯、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。

在希望共價地交聯聚合物及/或接枝鍵聯多階段聚合物之處(例如，為了製備芯-殼二階段聚合物顆粒)，交聯劑及/或接枝鍵聯劑方可包括於單體混合物中。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

五、發明說明 (14)

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。適合之交聯劑或接枝鍵聯劑包括，例如，二乙烯基苯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷屬烴多醇-聚丙烯酸酯、或烷屬烴多醇-聚甲基丙烯酸酯，如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、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。

在特佳具體實施例中，至少一種含單體混合物內之單體為極性單體。在此使用之名詞“極性單體”敘述具有部份或完全負電荷之單體。這些單體之實例包括但不限於含羧酸、磷酸基、或硫酸官能基之單體。極性單體之其他實例為包括羥基、酯、醚、醯胺、醛與酮官能基之單體。較佳為，極性單體為含羧酸單體。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、或伊康酸酐。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；丙烯氧基丙酸與(甲基)丙烯氧基丙酸；帶磺酸單體，如苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸鈉、丙烯酸硫乙酯、甲基丙烯酸硫乙酯、甲基丙烯酸乙酯-2-磺酸、或

五、發明說明 (15)

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。在本發明之其他具體實施例中，極性單體係關於具有部份或完全負電荷且具有一或更多個不飽和點(如終端不飽和)之極性寡聚物或不飽和寡聚物，如三體。在本發明之特定其他具體實施例中，極性單體係關於溶於鹼(即，含許多 CO_2H 基且為鹼溶性)之低分子量聚合安定劑。這些極性、聚合安定劑之一些非限制性實例包括 MOREZ® 101 或 TAMOL® 731，其均由賓州費城之 Rohm and Haas, Inc. 製造。在這些具體實施例中，系統內極性安定劑之量範圍可為 15 至 50 重量%。

在特定具體實施例中，水性黏土分散液，或第二反應混合物，可包含至少一種其為極性單體之乙烯不飽和單體之單體混合物。較佳為，極性單體為含酸單體。在這些具體實施例中，將一部份之極性單體“分段”，即，將一部份之陰離子性單體，50% 或更少，較佳為 25% 或更少，甚至更佳為 10% 或更少，加入不含黏土之第一水性反應混合物，及將其餘之陰離子性單體加入第二水性反應混合物。在涉及含酸單體之具體實施例中，據信如此使酸官能基在黏土走道內平衡且在聚合方法時保持在此。含酸單體可幫助降低含黏土之水性反應混合物之黏度，及增強聚合物對黏土表面之親和力。此陰離子性單體加成之分段方法可有利地造成物理性質比陰離子性單體對第一水性反應混合物直接加成改良。

在其中將含酸單體分段之具體實施例中，在含黏土之第

五、發明說明 (16)

二水性反應混合物分段之酸量範圍為大於水性奈米複合物分散液內裝載之全部酸之0%至小於100%。第二水性反應混合物可含水性奈米複合物分散液內含酸單體之1%至50%，較佳為5%至25%，而且甚至更佳為5%至15%。對於利用較高酸含量(即，水性奈米複合物分散液內全部單體之10%或更高為含酸單體)之具體實施例，或對於使用陰離子性界面活性劑安定聚合物分散液之具體實施例，將低百分比之含酸單體加入第二水性反應混合物中。含酸單體之最適量因反應混合物之組合物及酸型式而不同。因此，增強聚合物與黏土間親和力之最適且包括一個黏土酸基、一個二價離子、及一個含酸單體。最適量僅使用與第二水性反應混合物所需一樣多之含酸單體修改具有聚合物之黏土；第一水性反應混合物內其餘量之含酸單體則幫助安定生長聚合物/黏土奈米複合物顆粒。

在其中使用非離子性聚合物安定劑之具體實施例中，例如，如烷基乙氧化界面活性劑，第二水性反應混合物內含酸單體比較第一水性反應混合物之相對量趨於為奈米複合物中全部含酸單體量之較高百分比。在這些具體實施例中，含酸單體意圖特別地幫助黏土之插入及層離而非安定聚合物顆粒。

在特定具體實施例中，反應混合物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乳膠顆粒在無黏土顆粒之水性介質中聚合。在一個具體實施

五、發明說明 (17)

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化聚合製備，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。

適合之乳化劑可包括但不限於習知用於乳化聚合者，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，十二基苯磺酸酯及琥珀酸二辛酯。

第二水性反應混合物包含基於水性奈米複合物分散液之單體重量為水性黏土分散液。水性黏土分散液包括基於水性奈米複合物分散液中乾燥聚合物重量為至少0.05，一般為0.1至25，更常為0.1至15，甚至更常為0.1至10，而且最常為0.5至5重量%之稍經改質之黏土。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，水性黏土分散液方可包括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。在其中將單體混合物加入水性黏土分散液之具體實施例中，水性黏土分散液內之單體重量百分比可為0.01%至100重量%。

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

五、發明說明 (18)

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、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，或第一陽離子，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”指各具有主要為鈉或鈣之可交換陽離子之黏土。

黏土之陽離子性交換力(“CEC”)係協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親和力，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上至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

五、發明說明 (19)

由在至少一部份單體聚合前將黏土電化學地還原量增加，如此增強黏土對奈米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改質黏土之水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。水性黏土分散液亦可在範圍為10至150℃，較佳為20至100℃，而且更佳為20至90℃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。在本發明之特定具體實施例中，黏土分散液之均化並非必要的。

在本發明中，水性黏土分散液中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黏土。在此使用之名詞“至少部份地層離黏土”通常指層已完全地或部份地彼此分離之黏土。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。

五、發明說明 (20)

一般而言，完全地(“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、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。在後續處理時可能發生黏土之進一步層離，如在乳化聚合步驟中。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黏土於水中之分散液經常為適合的。在處理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，增加水性奈米複合物分散液

五、發明說明 (21)

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及/或黏土分散液之黏度。例如，為了在本發明之奈米複合物得到高黏土充滿程度(例如，基於水性奈米複合物分散液內總聚合物重量為大於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，為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40%，而且更常為小於30%。在某些具體實施例中，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”)測量範圍為至多5,000厘泊(“cps”)。

本發明之方法可使用疏水性稍經改質之黏土，或稍經改質之黏土。黏土可在聚合步驟之前或之時稍經改質。如前所述，如界面活性劑之試劑修改黏土之表面化學，例如，藉由與存在於黏土內之自然發生陽離子離子交換。如此造成其中界面活性劑“夾”在個別層間取代自然發生陽離子之“插入”狀態。一些例示試劑可包括但不限於界面活性劑(例如，胺基酸、油酸、脂肪酸、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”)。

例如，可使用短鏈C₁至C₈修改劑稍微修改黏土。或者，可使用足以改變黏土之親水本性但不足以使聚合物乳膠乳液不安定之低量較疏水性、致不水溶性修改劑稍微修改黏

五、發明說明 (22)

土。可使用少量傳統修改劑稍微疏水性改質黏土而不使聚合物乳膠不安定。關於此點，可加入反應混合物之修改劑量基於黏土之CEC範圍為0.1至200%，較佳為0.1至100%，而且更佳為10至100%。

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。這些界面活性劑可單獨或如混合物彼此組合而使用，其視混合物中其他界面活性劑或水性系統內其他成分之相容性而定。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Published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為在溶於或分散於水溶液中時不具有電荷之界面活性劑。典型非離子性界面活性劑包括，例如，(C₆-C₁₈)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二氧物)、(C₁₂-C₂₀)烷醇烷氧物及環氧乙烷與環氧丙烷之嵌段共聚物、及(C₄-C₁₈)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，(C₈-C₁₈)烷基羧酸、(C₁₂-C₂₀)磺酸(磺化烷基芳基化合物，如十二基苯磺酸鈉)、(C₁₀-C₂₀)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

五、發明說明 (23)

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，(C₁₂-C₂₀)胺化合物(如月桂基吡啶氯鹽、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、第四鎘、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(氫化牛脂)銨化合物之摻合物。美國專利2,531,427揭示以RXHy型式定義之鎘化合物之用途，其為銨之同構異素物且含元素X，其中X為五價，如銨、鎘、砷鎘、與銻鎘；四價，如氧鎘、銻、硒鎘、與錫鎘化合物；三價，如碘鎘化合物，而且可視為氧鎘、碳鎘、或銻鎘之加成化合物。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，如單價或多價鎘化合物，如三苯基烷基鎘-砷鎘-銻鎘-鹵化物，或二烷基-、或芳基-銻與砷鎘鹵化物及吡喃酮，如2,5-二烷基 α -吡喃酮鹽酸鹽。

五、發明說明(24)

亦可藉由使用可聚合界面活性劑作為改質劑稍微修改黏土。在此使用之可聚合界面活性劑為可在反應混合物內與乙烯不飽和單體共聚合之界面活性劑。例示可聚合界面活性劑包括但不限於烷基苯磺酸、烷基烯烴磺酸、烷醇硫酸酯、烷氧化烷醇硫酸酯、脂肪酸、及脂肪磷酸酯之乙烯不飽和胺鹽、或其混合物，如 WO 98/32773、00/05950、00/06611與00/06612專利所述。

在本發明之一些具體實施例中，黏土可藉酸離子交換法稍經疏水性改質，或稱經改質。在此使用之名詞“酸離子交換法”包含將離子交換樹脂加入黏土使黏土因在黏土表面上以氫離子交換陽離子而更酸性。在此使用之名詞“酸黏土”指以離子交換樹脂處理之黏土。離子交換樹脂通常為含可自周圍溶液吸引相反電荷離子之正或負電荷化學反應性基之聚合化合物。帶電基可包括，例如，磺酸或羧酸鹽或第四銨鹽。含酸基聚合物通常歸類為“酸”或“陽離子交換劑”，因為其交換正電荷離子，如氫離子與金屬離子；含銨基聚合物通常歸類為“鹼性”或“陰離子交換劑”，因為其交換負電荷離子，通常為氫氧化物離子或鹵化物離子。離子交換樹脂之一些非限制性實例包括苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、甲基丙烯酸-二乙烯基苯聚合物、及酚-甲醛聚合物。離子交換樹脂之其他實例提供於 Robert Kunin 之 Ion Exchange Resin，第2版(1958，1990重新發行)。較佳為，如賓州費城之 Rohm and Haas 公司製造之 AMBERLITE® IRN-77 之陽離子交換樹脂可用於本發明之特定具體實施例。視

五、發明說明(25)

批料大小而定較佳地大為過量加入水性黏土分散液之離子交換樹脂之量基於水性分散液中黏土乾重較佳為50,000%至100%，更佳為10,000%至1,000%，而且甚至更佳為8,000%至4,000%重量比。

在本發明之特定具體實施例中，可在形成聚合物黏土奈米複合物之前製備酸黏土。關於此點，酸黏土可藉由提供含一或更多種黏土、去離子水、及離子交換樹脂之水性分散液而製備。在特定溫度將分散液攪拌特定時間。較佳為，將水性分散液攪拌2至24小時，較佳為4至12小時，而且甚至更佳為6至10小時之期間。攪拌水性分散液之溫度條件較佳為20℃至120℃，更佳為50℃至100℃，而且最佳為60℃至80℃。自分散液去除離子交換樹脂，較佳為經過濾或類似手段，以提供酸黏土及水混合物。

在本發明之特定具體實施例中，酸黏土與水混合物內之黏土可經由曝露於鹼性化合物而疏水性改質。在此使用之“鹼性化合物”係關於任何可與酸黏土交互作用(如自酸黏土接受質子)之化合物。與以第四銨鹵化物處理酸黏土之典型實務相反，此交互作用有利地造成水之產生，如第四銨氫氧化物與酸黏土之反應。可用於本發明之鹼性化合物之實例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。以上實例中，第四銨氫氧化物較佳。在如鹵化物之同系化合物使用第四銨氫氧化物生成具有低鹽含量之產物。鹼性化合物可經由將具有鹼性化合物之水溶液組合至酸黏土與水混合物中而加入酸性黏

五、發明說明 (26)

土。加入酸黏土與水混合物中之鹼性化合物量基於水性分散液中黏土之CEC較佳為0.1至3，更佳為0.2至1.5，而且最佳為0.5至1.2 meq/克。

具有鹼性化合物及酸黏土與水混合物之水溶液，或組合混合物，在特定溫度下攪拌特定時間以疏水性改質黏土。較佳為，將組合混合物攪拌2至24小時，更佳為4至12小時，而且最佳為6至10小時。攪拌組合混合物之溫度條件較佳為60℃至120℃，更佳為70℃至110℃，而且最佳為80℃至100℃。自組合混合物去除黏土，較佳為經過濾或類似手段，清洗，乾燥以自黏土去除過量水，及研磨產生疏水性經改質之黏土。

依照本發明之方法，將第一及第二水性反應混合物，或水性混合物及水性黏土分散液多階段乳化聚合。此多階段乳化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內之區域)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化合製備，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，因而造成水性奈米複合物分散液之聚合物顆粒內至少

五、發明說明 (27)

二相之形成。此顆粒由二成更多值各種幾何之相組成，例如，芯/殼或芯/鞘顆粒、殼相不完全地對包芯之芯/殼顆粒、具有多值芯之芯/殼顆粒、及交錯網路顆粒。在所有這些情形，顆粒之大部份表面積被至少一種外相佔據，及顆粒內部被至少一種內相佔據。水性奈米複合物分散液內之多階段乳化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，如以上乳化聚合物所述。用以製備此多階段乳化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；及 4,814,373。

在此步驟時，應了解第一及第二水性反應混合物可以任何次序多階段聚合。為了製備乾粉形式之奈米複合物組合物，較佳為含黏土混合物(或第二水性反應混合物)內之單體在第一水性反應混合物內之單體後聚合。

在本發明之一個具體實施例中，稍經改質之黏土可在含單體與稍經改質黏土之第二反應混合物之單體聚合時至少部份地層離。在此具體實施例中，黏土/單體混合物可為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合至少一部份稍經改質之黏土。在另一個具體實施例中，此黏土/單體混合物可為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稍經改質之黏土。在其他具體實施例中，兩個階段均可含稍經改質之黏土。

乳化聚合步驟一般在適當反應器中進行，其中反應物(單

五、發明說明 (28)

體、引發劑、乳化劑、稍經改良之水性黏土分散液、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。

在本發明之其他具體實施例中，本發明之聚合組合物可經乳化聚合以外之技術聚合。例如，這些組合物可經溶液聚合技術聚合。如果單體之聚合熱或聚合物之黏度太高，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。

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，方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，知過硫酸鹽、偶氮、過氧化物(例如過氧化氫、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℃至100℃，較佳為20℃至95℃，而且更佳為55℃至90℃之溫度範圍進行之自由基氧化還原聚合者。使用設計用於高

五、發明說明 (29)

壓之裝置則高於 100°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°C ，更佳為低於 55°C 。在涉及以過硫酸鹽熱引發之其他具體實施例中，使用 80°C 至 90°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 Fe^{II} 或 Fe^{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奈米複合物。

在其中具有 Fe^{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 Fe^{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 Fe^{III} 至 Fe^{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。一但鐵已還原，將化學氧化劑與一或更多種單體加入水性反應混合物。 Fe^{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

五、發明說明 (30)

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/黏土奈米複合物之插入及/或層離。此氧化還原方法在全部奈米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， Fe^{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 Fe^{III} 形式之黏土之水性反應混合物。還原劑與黏土之 Fe^{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。一但晶種形成完成，則依照在此揭示之標準方法形成奈米複合物乳膠。此氧化還原方法方可在全部奈米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/黏土奈米複合物之有用方法。

在本發明之具體實施例中，單體可逐批(“次”)加入或隨時間連續地進料至反應器中。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小時之期間，將水

五、發明說明 (31)

性反應混合物逐漸加入反應器中而連續進料，對於控制反應為有用的。

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，如丙醇、異丁醇、月桂醇與第三辛醇；及鹵化化合物，如四氯化碳、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%。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。

可將安定界面活性劑加入反應混合物之一或兩者以阻止聚合乳膠顆粒之凝聚。通常，在乳化聚合時藉一或更多種界面活性劑安定生長乳膠顆粒，如陰離子性或非離子性界面活性劑，或其混合物。適合乳化聚合之界面活性劑之實例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)。可使用其他之安定劑，如保護性膠體。

在乳化聚合時，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、碳酸鈉或乙酸鈉。如果加入，存在於反應混合物之緩衝劑之量基於用於

五、發明說明(32)

聚合之全部單體範圍為0.01至5重量%。通常方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。

為了控制所需粒度，第一單體混合物可在預先形成聚合物分散液(“晶種”乳膠)存在下聚合。晶種一般亦用於控制生成聚合物之結構及/或形態。視生成乳化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，較佳為小於100奈米，而且甚至更佳為小於65奈米之平均直徑。在其他具體實施例中，加在需要較大乳化聚合物粒度時，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奈米複合物之第一階段或晶種單階段奈米複合物聚合物之第一階段之單體組合物之組合物。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。

五、發明說明(33)

本發明之另一種方法涉及逐漸加入及聚合含至少一種乙烯不飽和單體與稍經改質之分層黏土之水性乳液成為一或更多種乳化聚合物晶種。在此方法中，乳化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。乳化聚合物晶種基於奈米複合物分散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%。在其他具體實施例中，聚合物晶種可含基於乳化聚合物晶種中總聚合物重量之聚合物乾重為至多200%之黏土。

此方法之水性分散液含基於該奈米複合物分散液中總聚合物重量之乾重為80至99.95%，較佳為85至99.9%，而且甚至更佳為90至99.9%之至少一種乙烯不飽和單體，及基於該奈米複合物分散液中總乾燥聚合物重量之乾重為0.05%至25%，較佳為0.1%至15%，而且更佳為0.1%至10%之稍經改質之分層黏土。

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。

在本發明之特定具體實施例中，第一水性反應混合物包含分散液，其含在乳液中以基於生成奈米複合物分散液中總聚合物重量之乾重範圍為0.1至20，較佳為0.1至15，而且更佳為0.1至10%之量存在之多種聚合物晶種。較佳為將包含基於該奈米複合物中總乾燥聚合物重量之乾重為至少0.1至20%之稍經改質之黏土逐漸加入分散液。水性乳液更包

五、發明說明 (34)

含至少一種較佳為含酸單體之乙烯不飽和單體。然後聚合至少一部份單體，因而形成聚合物黏土奈米複合物分散液。在特定具體實施例中，在聚合單體之相同反應容器中形成聚合物晶種。在這些具體實施例中，聚合物晶種可包含基於所使用聚合物之聚合物乾重為至多200重量%之黏土。反應器容器內低百分比固體必須加入較高黏土含量同時維持可用之黏度。或者，可持包含聚合物晶種之水性分散液逐漸引入或加入其中聚合單體之反應器容器。在這些具體實施例中，聚合物晶種可包含基於乾重為0.1至25%之稍經改質之分層黏土。

本發明亦包含在聚合前或額外聚合階段形成之奈米複合物聚合物顆粒。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奈米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；用於塗料、填隙劑、密封劑、與黏著劑之黏合劑等。

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位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

五、發明說明 (35)

物、嵌段共聚物、接枝共聚物、星形共聚物、及其各種組合)。

在本發明方法之一個具體實施例中，可聚合集一水性反應混合物形成具有20至7000奈米，較佳為50至2000奈米，而且甚至更佳為50至800奈米顆粒直徑之第一階段乳化聚合物芯顆粒。在此具體實施例中，聚合物基於奈米複合物分散液中總乾燥聚合物重量之乾重為約0.1至99%，而且可聚合第二水性反應混合物形成圍繞該芯顆粒之第二階段乳化聚合物殼。

較大芯殼奈米複合物，例如，1,000奈米或更大，可藉由乳化聚合以外之聚合技術形成。這些較大芯殼奈米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，紐約，紐約州，1980，第83-93頁所揭示之技術。例如，乳膠可藉習知乳化聚合技術製備。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。稍經改質之黏土可在方法中某些時間點加入以提供大芯殼奈米複合物。例如，這些較大芯殼奈米複合物可用於塑膠添加劑作為芯。

在本發明之另一個具體實施例中，提供含橡膠狀第一階段聚合物與第二階段奈米複合物殼之具有芯-殼形態之奈米複合物聚合物組合物。此奈米複合物聚合物組合物可含1至

五、發明說明 (36)

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重量份之第二階段奈米複合物殼。在此使用之名詞“份”意圖表示“重量份”。

在芯-殼奈米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，較佳為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物更含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%衍生自至少一種交聯劑或接枝交聯劑。

在芯-殼奈米複合物聚合物組合物中，第二階段奈米複合物殼具有0.05%至25%，較佳為0.2%至15%，而且甚至更佳為0.5%至10%範圍之稍經改質之黏土對純乾操聚合物重量之重量百分比，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；硬殼通常使奈米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奈米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，如果奈米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

五、發明說明 (37)

殼可為硬或軟的。

本發明之聚合物奈米複合物粉末亦可以各種方式自奈米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。隔離聚合物奈米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。

聚合物奈米複合物粉末更可含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脂酸之碳酸鈣。參者資料美國專利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奈米複合物樹脂粉末。如上所述，奈米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。這些奈米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，分離之稍經改質之水性黏土分散液與無黏土乳化聚合物可在乳液狀態摻合，繼而藉共同噴滾乾燥或凝聚繼而乾燥而知混合乾粉摻合物回收。

奈米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、

五、發明說明 (38)

填料等，可以粉末或液體形式摻合奈米複合物樹脂粉末。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，加入奈米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，直接加入奈米複合物樹脂粉末。同樣地，PVC濕塊亦可摻合粉末或水系奈米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奈米複合物組合物。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，球粒形式之聚合物奈米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奈米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。

本發明之另一個方法涉及藉由摻合水性乳化聚合物與基於該乳化聚合物乾重為0.1至25%之稍經改質之分層黏土，而製備水性奈米複合物分散液。在此方法中，水性乳化聚合物一般為依照乳化聚合技藝製備乳化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，一般為使用“逐漸加入”法製備奈米複合物分散液。在此具體實施例中，亦需藉多階段聚合製備奈米複合物聚合物，如具有橡膠芯與

五、發明說明 (39)

硬殼之芯-殼聚合物顆粒。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在0.05%至25%，較佳為0.1%至15%，而且甚至更佳為0.1%至10%之範圍。

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化聚合物。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奈米複合物分散液內。例如，可使用COWLESTM機械混合器製備含至多25%黏土之經改質之水性黏土分散液，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。

本發明之水性奈米複合物黏土-聚合物分散液方可利用反乳化聚合製備。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，將黏土與第二陽離子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。反乳化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，聚合物黏土奈米複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5,990,228所教示之二型或多型分子量分佈，或非球形顆粒，例如，如美國專利5,369,163所教示之棒，及知美國專利4,791,151所

五、發明說明(40)

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，中空聚合物黏土奈米複合物，或不透明聚合物黏土奈米複合物，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、及具有交錯孔隙細路之顆粒與聚合物(聚合物“海綿”)之方法製備。關於此點，中空聚合物黏土奈米複合物可經，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，中空聚合物黏土奈米複合物藉由提供包含以下多階段乳化聚合物之水性乳液形成：芯階段聚合物，其包含至少一種未改質黏土之聚合單位之水性聚合物黏土奈米複合物組合物、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。較佳為，至少一種乙烯不飽和單體包含含酸單體，如在此揭示之含酸單體。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稍微修改。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奈米複合物顆粒。

適當之乙烯不飽和單體可包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、第三丁基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯、乙酸乙酯、氯乙烯、氯亞乙烯、(甲基)丙烯脂、(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

五、發明說明 (41)

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%之聚乙烯不飽和單體，如接枝鍵聯劑。

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、氫氧化鋁等。膨脹劑之量可低於、等於或大於提供芯之完全中和所需之量。較佳為，膨脹劑之旦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

五、發明說明(42)

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奈米複合物顆粒。

在本發明之另一個態樣，黏土奈米複合物可藉由製造以代替或另外提供黏合劑官能基之方式作用之顆粒之方法製備。意圖為如顏料分散劑或增稠劑/流變修改劑作用之乳化聚合物，如鹼溶性、酸溶性、及疏水性修改鹼溶性或酸溶性乳化聚合物。

水性奈米複合物黏土-聚合物分散液可用於，例如，塗料、密封劑、填隙劑、黏著劑、及作為塑膠添加劑。包含水性奈米複合物黏土-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，包含本發明水性奈米複合物之塗料組合物可具有對膜形成利用較柔軟黏合可而無需額外凝聚劑(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之適當應用可包括建築塗料(特別是對半光澤與光澤之低VOC應用)；工廠塗佈塗料(金屬與木頭，熱塑物與熱固物)；維護塗料(例如，金屬上)；汽車塗料；混凝土屋簷瓷磚塗料；彈性屋簷塗料；彈

五、發明說明 (43)

性牆壁塗料；外部絕緣清洗系統；及墨水。在提供作為塗料應用之添加劑時，更意回使水性奈米複合物分散液可產生硬度。水性奈米複合物分散液之其他應用為不透明聚合物及中空球顏料。包括水性奈米複合物分散液可提供，例如，較硬、較抗壓殼，或適合纖維修改。水性黏土-聚合物奈米複合物分散液之其他非限制性實例：拋光劑；黏合劑（如用於非織物、紙塗料、顏料印刷、或噴墨墨水之黏合劑）；黏著劑（如感壓黏著劑、群聚黏著劑、或其他水系黏著劑）；塑膠添加劑；離子交換樹脂；髮型固定劑；填隙劑；交通塗料；及密封劑。水性黏土-聚合物奈米複合物分散液可使上述應用產生強度及韌性。

在本發明之一個具體實施例中，水性奈米複合物分散液在乾燥時可形成膜（例如，塗料及黏著劑）。在此具體實施例中，較佳為奈米複合物之聚合物具有 -80°C 至 50°C 範圍之玻璃轉移溫度。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））。

在本發明之另一個具體實施例中，提供含水性奈米複合物分散液之填隙劑與密封劑組合物。上述塗料組合物之各種成分、方法、及用途較佳地應用於這些含奈米複合物填隙劑及密封劑組合物。此外，填隙劑及密封劑組合物較佳為具有漿狀或膠狀稠度，而且較佳為具有土塗料高之黏度。因此，填隙劑及密封劑可依照由乳化聚合物製備填隙劑與密封劑技藝已知之一般調配，使用本發明之水性奈米

五、發明說明 (44)

複合物分散液製備。在此具體實施例中，填隙劑及密封劑可藉由依照此技藝已知之方法摻合填料與水性奈米複合物分散液而製備。

在本發明之一些具體實施例中，希望水性奈米複合物分散液有或未加入塑性劑或聚結劑(例如，塗料與黏著劑)在乾燥時形成膜。在這些具體實施例中，較佳為奈米複合物之聚合物具有 -80°C 至 10°C 範圍之玻璃轉移溫度。

在本發明之一個具體實施例中，製備含水性奈米複合物分散液之塗料組合物。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，較佳為奈米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、碳酸鈣、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。塗料組合物可藉塗料技藝已知之技術製備。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內，或可使用至少一種預

五、發明說明 (45)

先散之顏料。然後，可在低剪力攪拌下加入水性奈米複合物分散液與其他所需之塗料佐劑。或者，水性奈米複合物分散液可在選用顏料分散步驟中包括。塗料組合物方可含習知塗料佐劑，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奈米複合物分散液，塗料組合物方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化聚合物之額外乳化聚合物，其包括但不限於聚合顏料，如固體顆粒、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，這些額外聚合物可基於奈米複合物分散液中總乾燥聚合物重量之乾重以0-200%之含量存在。

塗料組合物之固體含量可為10%至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；視合不同塗佈方法之黏度相當不同。

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、空氣霧化噴潤、空氣幫助噴灑、無氣噴灑、高體積低壓噴滾、空氣幫助無氣噴灑、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；

五、發明說明 (46)

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。

在本發明之其他具體實施例中，意圖為含水性奈米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，較佳為奈米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，意圖為含水性奈米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，較佳為奈米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，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。

五、發明說明(47)

在本發明之另一個具體實施例中，意圖為含水性奈米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，較佳為奈米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、絲網等進行。

在本發明之其他具體實施例中，意圖為含水性奈米複合物分散液之非織物黏合劑。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，較佳為奈米複合物之聚合物具有 -60°C 至 50°C 範圍之玻璃轉移溫度。非織物黏合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製備。非織物黏合劑組合物一般塗佈於包括由纖維素纖維，如紙與螺縈；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，意圖為含水性奈米複

五、發明說明 (48)

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，較佳為奈米複合物之聚合物具有0℃至50℃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、輥塗器、擦拭等進行。

在本發明之另一個具體實施例中，意圖為含水性奈米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堆修改變者。在這些具體實施例中，較佳為奈米複合物之聚合物具有-50℃至50℃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(特別是蠟)，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，意圖為加入水性奈米複合物分散液及/或奈米複合物顆粒之數位影像組合物。在此使用之名詞“數位影像”通常有關可在基質上重製影像之組合物。用於數位影像組合物之適當塗佈器包括如全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Tg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

五、發明說明 (49)

數位影像組合物之粒度與Tg低之粒度及Tg。例如，噴墨應用之典型Tg值範圍為45°C至60°C，而電子照相應用之Tg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。

在本發明之另一個態樣，奈米複合物之乳化聚合物可藉多階段乳化聚合方法製備，其中以循序方式聚合至少兩個組合物不同之階段。此方法通常造成至少2種互不相容聚合物組合物之形成，因而造成聚合物顆粒內至少二相之形成。此顆粒由二或更多值各種幾何之相組成，例如，芯/殼或芯/鞘顆粒、殼相不完全地封包芯之芯/殼顆粒、具有多值芯之芯/殼顆粒、及交錯網路顆粒。在所有這些情形，顆粒之大部份表面積被至少一種外相佔據，及顆粒內部被至少一種內相佔據。多階段乳化聚合物之各階段可含相同之單體、界面活性劑、鏈轉移劑等，如以上乳化聚合物所揭示。在多階段聚合物顆粒之情形，為了本發明之目的，Tg可使用乳化聚合物之全部組合物計算，無關其中之階段或相數。用以製備此多階段乳化聚合物之聚合技術在此技藝為已知，例如，美國專利4,325,856；4,654,397；及4,814,373。

實例

實例1：具有2%黏土、分階段酸之可聚合或非移動性界面活性劑("NMS-1")

經以下之方法合成乳膠：將612.00克DI水、8.00克可聚合

五、發明說明 (50)

陰離子性界面活性劑(烯丙銨鹽；12.8%水溶液)、20.40克PGV黏土(“PGV”為伊利諾州Arlington Heights之Nanocor公司銷售之商標)、7.55克甲基丙烯酸、3.10克碳酸鈉加入空反應瓶。形成含426.60克水、19.90克可聚合烯丙銨陰離子性界面活性劑或伊利諾州Northfield之Stepan公司提供之非移動性界面活性劑(“NMS”)(12.8%水溶液)、662.00克丙烯酸丁酯、342.70克甲基丙烯酸甲酯、及7.55克甲基丙烯酸之單體乳液。將瓶內物加熱至85°C。將55.80克量單體乳液加入瓶以形成聚合物晶種。然後加入4.03克過硫酸銨(溶於28克水)以引發聚合。將單體乳液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5.58克硫酸亞鐵(0.15%水溶液)加入反應器。然後加入於20克水中之1.12克且70%氫過氧化第三丁基及於20.00克水中之0.56克且異抗壞血酸。溫度降至低於45°C。使用氫氧化銨(28%水溶液)將批料之pH提高至7.5，並且加入殺菌劑(具有6.20克水之4.77克KATHON LX(1.4%水溶液))。樣品經100篩目派組過濾以去除任何大片凝結物質。

實例2：具有5% PGV黏土、分階段酸之可聚合或非移動性界面活性劑(“NMS-1”)

經以下之方法合成乳膠：將612.00克DI水、8.00克可聚合陰離子性界面活性劑(烯丙銨鹽；12.8%水溶液)、51.00克PGV黏土(Na^+ 微晶高嶺石黏土)、7.55克甲基丙烯酸、與3.10克碳酸鈉加入空反應瓶。形成含426.60克水、19.90克

五、發明說明 (51)

可聚合烯丙銨陰離子性界面活性劑(12.8%水溶液)、662.00克丙烯酸丁酯、342.70克甲基丙烯酸甲酯、及7.55克甲基丙烯酸之單體乳液。將瓶內容物加熱至85℃。將55.80克量單體乳液加入瓶以形成聚合物晶種。然後加入4.03克過硫酸銨(溶於28克水)以引發聚合。將單體乳液進料至瓶中使得維持在85℃之反應器溫度。在完成單體進料後，將批料冷卻至65℃。在達到65℃時，將5.58克硫酸亞鐵(0.15%水溶液)加入反應器。然後加入於20克水中之1.12克量70%氫過氧化第三丁基及於20.00克水中之0.56克量異抗壞血酸。溫度降至低於45℃。使用氫氧化銨(28%水溶液)將批料之pH提高至7.5，並且加入殺菌可(具有6.20克水之4.77克KATHON LX (1.4%水溶液))。樣品經100篩目濾網過濾以去除任何大片凝結物質。

比較例3：無黏土、分階段酸之可聚合或非移動性界面活性劑(“NMS-1”)

經以下之方法合成乳膠：將612.00克DI水、8.00克可聚合烯丙銨陰離子性界面活性劑(12.8%水溶液)、755克甲基丙烯酸、與3.10克碳酸鈉加入空反應瓶。形成含426.60克水、19.90克可聚合烯丙銨陰離子性界面活性劑(12.8%水溶液)、662.00克丙烯酸丁酯、342.70克甲基丙烯酸甲酯、及7.55克甲基丙烯酸之單體乳液。將瓶內容物加熱至85℃。將55.80克量單體乳液加入瓶以形成聚合物晶種。然後加入4.03克過硫酸銨(溶於28克水)以引發聚合。將單體乳液進料至瓶中使得維持在85℃之反應器溫度。在完成單體進料

五、發明說明 (52)

後，將批料冷卻至65℃，及在達到65℃時，將5.58克硫酸亞鐵(0.15%水溶液)加入反應器。然後加入於20克水中之1.12克量70%氫過氧化第三丁基及於20.00克水中之0.56克量異抗壞血酸。溫度降至低於45℃。使用氫氧化銨(28%水溶液)將批料之pH提高至7.5，並且加入殺菌劑(具有6.20克水之4.77克KATHON LX (1.4%水溶液))。樣品經100篩目濾網過濾以去除任何大片凝結物質。

比較例4 (具有0%黏土、分階段酸之SDBS)

經以下之方法合成乳膠：將612.00克DI水、4.45克陰離子性界面活性劑(23.0%水溶液)、7.55克甲基丙烯酸、與3.10克碳酸鈉加入空反應瓶。形成含426.60克水、19.90克陰離子性界面活性劑(23.0%水溶液)、662.00克丙烯酸丁酯、342.70克甲基丙烯酸甲酯、及7.55克甲基丙烯酸之單體乳液。將瓶內容物加熱至85℃。將55.80量單體乳液加入瓶以形成聚合物晶種。然後加入4.03克過硫酸銨(溶於28克水)以引發聚合。將單體乳液進料至瓶中使得維持在85℃之反應器溫度。在完成單體進料後，將批料冷卻至65℃，及在達到65℃時，將5.58克硫酸亞鐵(0.15%水溶液)加入反應器。然後加入於20克水中之1.12克量70%氫過氧化第三丁基及於20.00克水中之0.56克量異抗壞血酸。溫度降至低於45℃。使用氫氧化銨(28%水溶液)將批料之pH提高至7.5，並且加入殺菌劑(具有6.20克水之4.77克KATHON LX (1.4%水溶液))。樣品經100篩目濾網過濾以去除任何大片凝結物質。

五、發明說明 (53)

將實例1至4之奈米複合物或聚合物製成未調配塗料之樣品膜，並且試驗最大張力強度及伸長百分比之張力性質。在 Tinius Olsen Benchtop Universal Testing Machine (賓州 Willow Grove之Tinius Olsen Testing Machine公司製造)收集各膜之試驗數據。以5.08公分/分鐘之速率拉開樣品膜。以試驗機器校正各樣品膜之膜厚、寬度、及重量。持有各樣品膜之鉗夾之起初距離為2.54公分。試驗在溫度22℃及濕度程度50%之控制環境室中進行。各膜之張力測量提供於以下表I。

表I：張力強度測量

實例	界面活性劑	%黏土	張力強度 _{最大}
1	可聚合 ¹	2	291
2	可聚合 ¹	5	325
3	可聚合 ¹	0	230
4	標準 ²	0	271

- (1)伊利諾州 Northfield之Stepan公司提供之可聚合界面活性劑NMS-1。
- (2)標準界面活性劑伊利諾州 Northfield之Stepan公司提供之SDBS，十二基苯磺酸鈉。

如表I所描述，比較例4，以標準界面活性劑製造之聚合物組合物，呈現比以可聚合界面活性劑製造之比較例4高之張力性質。然而，以可聚合界面活性劑製造之奈米複合物組合物隨黏土含量增加呈現張力強度改良。

實例5 (經TBA改良之黏土、分階段酸)

經以下之方法合成乳膠：將337.60克DI水、4.04克陰離子

裝
訂
線

五、發明說明 (54)

性界面活性劑(30%水溶液)、6.04克甲基丙烯酸、與2.48克碳酸鈉加入空反應瓶。形成含528.6克黏土(3.05%水性分散液)、255.3克水、11.7克氫氧化四丁銨(“TBA”)、528.0克丙烯酸丁酯、及272.0克甲基丙烯酸甲酯之單體乳液。將此混合物攪拌45分鐘後，將29.6克陰離子性界面活性劑(30%水溶液)與6.0克甲基丙烯酸加入乳液。將瓶內容物加熱至85℃。將44.80克量單體乳液加入瓶以形成聚合物晶種。然後加入4.03克過硫酸銨(溶於28克水)以引發聚合。將單體乳液進料至瓶中使得維持在85℃之反應器溫度。在完成單體進料後，將批料冷卻至65℃，而且在達到65℃時，將5.58克硫酸亞鐵(0.15%水溶液)加入反應器。然後加入於20克水中之1.12克量70%氫過氧化第三丁基及於20.00克水中之0.56克量異抗壞血酸。溫度降至低於45℃。使用氫氧化銨(28%水溶液)將批料之pH提高至7.5，並且加入殺菌劑(具有4.80克水之7.8克KATHON LX(1.4%水溶液))。樣品經100篩目濾網過濾以去除任何大片凝結物質。

參考例6 (0% PGV黏土、分階段酸)

經以下之方法合成乳膠：將122.40克DI水、1.01克陰離子性界面活性劑(30%水溶液)、1.51克甲基丙烯酸、與0.62克碳酸鈉加入空反應瓶。形成含158.60克水、132.00克丙烯酸丁酯、及68.00克甲基丙烯酸甲酯之單體乳液。將此混合物攪拌45分鐘後，將7.4克陰離子性界面活性劑(30%水溶液)與1.50克甲基丙烯酸加入乳液。將瓶內容物加熱至85℃。將11.20克量單體乳液加入瓶以形成聚合物晶種。然後加入

五、發明說明 (55)

0.80克過硫酸銨(溶於5.6克水)以引發聚合。將單體乳液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1.12克硫酸亞鐵(0.15%水溶液)加入反應器。然後加入於4.0克水中之0.22克量70%氫過氧化第三丁基及於4.00克水中之0.11克量異抗壞血酸。溫度降至低於45°C。使用氫氧化銨(28%水溶液)將批料之pH提高至7.5，並且加入殺菌劑(具有1.20克水之0.95克KATHON LX (1.4%水溶液))。樣品經100篩目濾網過濾以去除任何大片凝結物質。

參考例7 (2% Na⁺ PGV黏土、分階段酸)

經以下之方法合成乳膠：將122.40克DI水、1.01克陰離子性界面活性劑(30%水溶液)、1.51克甲基丙烯酸、與0.62克碳酸鈉加入空反應瓶。形成含158.60克PGV黏土(Na⁺微晶高嶺石；於水中2.5%)、132.00克丙烯酸丁酯、及68.00克甲基丙烯酸甲酯之單體乳液。將此混合物攪拌45分鐘後，將7.4克陰離子性界面活性劑(30%水溶液)與1.50克甲基丙烯酸加入乳液。將瓶內容物加熱至85°C。將11.20克量單體乳液加入瓶以形成聚合物晶種。然後加入0.80克過硫酸銨(溶於5.6克水)以引發聚合。將單體乳液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，而且在達到65°C時，將1.12克硫酸亞鐵(0.15%水溶液)加入反應器。然後加入於4.0克水中之0.22克量70%氫過氧化第三丁基及於4.0克水中之0.11克量異抗壞血酸。溫度降至低於45°C。使用氫氧化銨(28%水溶液)將批料之pH提

五、發明說明 (56)

高至 7.5，並且加入殺菌劑(具有 1.20 克水之 0.95 克 KATHON LX (1.4% 水溶液))。樣品經 100 篩目濾網過濾以去除任何大片凝結物質。

將實例 5 至 7 之奈米複合物製成未調配塗料之樣品膜，並且試驗最大張力強度及伸長百分比之張力性質。在 Tinius Olsen Benchtop Universal Testing Machine (賓州 Willow Grove 之 Tinius Olsen Testing Machine 公司製造) 收集各膜之試驗數據。以 5.08 公分/分鐘之速率拉開樣品膜。以試驗機器校正各樣品膜之膜厚、寬度、及重量。持有各樣品膜之鉗夾之起初距離為 2.54 公分。試驗在溫度 22℃ 及濕度程度 50% 之控制環境室中進行。各膜之張力測且提供於以下表 II。

表 II：張力強度測量

實例	界面活性劑	%黏土	張力強度 _{最大}
5	TBA	2	137 psi
6	--	0	120 psi
7	Na ⁺	2	170 psi

如表 II 所描述，實例 5，其中黏土稍經 TBA 改良之聚合物黏土奈米複合物組合物，呈現比以實例 6 高之張力性質。以可交換鈉製造之聚合物黏土奈米複合物組合物呈現試驗樣品之最高張力強度。

四、中文發明摘要(發明之名稱： 涉及稍經改質黏土的乳化聚合方法及包含該稍經改質黏土之組合物)

茲揭示一種利用各種乳化聚合步驟以製備水性奈米複合物分散液之方法。揭示之方法包括在至少部份地層離之稍經改質之黏土及聚合物分散液與至少部份地層離之稍經改質黏土分散液之混合物存在下原地聚合。揭示之奈米複合物分散液可用於製備各種材料，如塗料、黏著劑、填隙劑、密封劑、塑膠添加劑、及熱塑性樹脂。亦揭示製備聚合物奈米複合物粉末之方法及這些粉末作為塑膠樹脂與塑膠添加劑之用途。

英文發明摘要(發明之名稱： EMULSION POLYMERIZATION METHODS INVOLVING LIGHTLY MODIFIED CLAY AND COMPOSITIONS COMPRISING SAME)

Processes for utilizing various emulsion polymerization procedures for preparing aqueous nanocomposite dispersions are disclosed. The disclosed processes include both in-situ polymerizations in the presence of at least partially exfoliated, lightly modified clays as well as admixtures of polymer dispersions with at least partially exfoliated, lightly modified clay dispersions. The disclosed nanocomposite dispersions are useful for preparing a variety of materials, such as coatings, adhesives, caulks, sealants, plastics additives, and thermoplastic resins. Processes for preparing polymer nanocomposite powders and use of these powders as plastic resin and plastics additives are also disclosed.

申請日期	90.9.20
案 號	90123220
類 別	C08J 3/00

A4

C4

587083

82.7.1

(以上各欄由本局填註)

中文說明書替換本(92年7月)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	涉及稍經改質黏土的乳化聚合方法及包含該稍經改質黏土之組合物
	英 文	EMULSION POLYMERIZATION METHODS INVOLVING LIGHTLY MODIFIED CLAY AND COMPOSITIONS COMPRISING SAME
二、發明人	姓 名	1.丹尼斯 保羅 羅拉 DENNIS PAUL LORAH 2.羅布特 唯克特 斯蘭 ROBERT VICTOR SLONE
	國 籍	1,2均美國
	住、居所	1.美國賓州蘭斯達爾市希布那路1692號 2.美國賓州奎克頓市斯利皮哈羅路1605號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商羅門哈斯公司 ROHM AND HAAS COMPANY
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓州費勒德費亞市獨立大道西區100號
	代 表 人 姓 名	詹姆士 G. 謀諾斯 JAMES G. VOUROS

六、申請專利範圍

1. 一種製備水性聚合物黏土奈米複合物分散液之方法，其包含步驟：

提供第一水性反應混合物，其包含至少一種乙烯不飽和單體；

提供第二水性反應混合物，其包含具有至少一種經改質黏土之至少部份地層離之水性黏土分散液與至少一種乙烯不飽和單體；

組合第一水性反應混合物與第二水性反應混合物；及

聚合至少一部份該乙烯不飽和單體以形成水性聚合物黏土奈米複合物分散液。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中：

聚合第一或第二水性反應混合物之一以形成具有20至500奈米範圍顆粒直徑之第一階段乳化聚合物芯顆粒，該聚合物基於該奈米複合物分散液中總乾燥聚合物重量之乾重以10至99%之量存在；及

聚合其他水性反應混合物以形成圍繞該芯顆粒之第二階段乳化聚合物殼。

3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中：

選擇第一水性反應混合物之至少一種乙烯不飽和單體以提供具有低於或等於25℃之玻璃轉移溫度之橡膠狀第一階段芯聚合物顆粒；及

選擇第二水性反應混合物之至少一種乙烯不飽和單體以提供具有大於或等於25℃之玻璃轉移溫度之硬第

六、申請專利範圍

二階段殼聚合物顆粒。

4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中水性黏土分散液具有基於聚合物黏土奈米複合物之聚合物乾重為0.1至25重量%之黏土濃度。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中至少一種乙烯不飽和單體選自包括甲基丙烯酸C₁-C₁₈烷酯、丙烯酸C₁-C₁₈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)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、丙烯酸、伊康酸、甲基丙烯酸、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、丙烯脂、甲基丙烯腈、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、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、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

六、申請專利範圍

合。

6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中第一或第二水性反應混合物內之至少一種乙烯不飽和單體包含含酸單體。
7. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中含酸單體選自包括甲基丙烯酸酐、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。
8. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中50重量%或更少之含酸單體存在於第二水性反應混合物內，及其餘之含酸單體存在於第一水性反應混合物。
9. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中25重量%或更少之含酸單體存在於第二水性反應混合物內，及其餘之含酸單體存在於第一水性反應混合物。
10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中至少一種稍經改質之黏土選自包括綠土、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。
11. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中至少一種稍經改質之黏土經C₁至C₁₈修改劑修改。

六、申請專利範圍

12. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中至少一種稍經改質之黏土經可聚合界面活性劑修改。
13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中至少一種稍經改質之黏土在聚合步驟時修改。
14. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中黏土分散液包含氧化還原活性多價金屬離子。
15. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中將氧化劑加入黏土分散液。
16. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中將還原劑加入黏土分散液。
17. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中將氧化劑與還原劑加入黏土分散液。
18. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在聚合步驟時第二水性反應混合物係逐漸組合第一水性反應混合物。
19. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中聚合物黏土奈米複合物分散液內之聚合物之玻璃轉移溫度為 -80°C 至 50°C 之範圍。
20. 一種水性奈米複合物分散液，其依照根據申請專利範圍第1項之方法製備。
21. 根據申請專利範圍第20項之奈米複合物分散液，其係用於塗料中。
22. 根據申請專利範圍第20項之奈米複合物分散液，其係用於塑膠添加劑中。
23. 根據申請專利範圍第20項之奈米複合物分散液，其係

六、申請專利範圍

用於黏著劑中。

24. 一種芯-殼聚合物黏土奈米複合物組合物，其包含：

(a) 10至90份之第一階段芯聚合物，其中第一階段芯聚合物包含：

(i) 45至99.9重量%衍生自至少一種丙烯酸C₁-C₈烷酯單體之單位，

(ii) 0至35重量%衍生自異於至少一種丙烯酸C₁-C₈烷酯單體之至少一種乙烯不飽和可共聚合單體之單位，

(iii) 0.1至5重量%衍生自至少一種交聯劑或接枝交聯劑，及

(b) 90至10份之第二階段奈米複合物殼，其中第二階段奈米複合物殼包含：

(i) 0.1至25份至少部份地層離之稍經改良之黏土，及

(ii) 80至99.9份由至少一種乙烯不飽和單體聚合之聚合物。

25. 根據申請專利範圍第24項之芯-殼聚合物黏土奈米複合物，其係用於衝擊修改劑中。

26. 一種製備水性奈米複合物分散液之方法，其包含步驟：

提供包含多種具有範圍為20至500奈米之平均顆粒直徑之聚合物晶種之水性分散液，其中該聚合物晶種以基於該奈米複合物分散液中總乾燥聚合物重量之乾重

六、申請專利範圍

範圍為0.1至10%之量存在於該分散液；

將水性乳液加入該分散液，其中該水性乳液包含基於該奈米複合物中總乾燥聚合物重量之乾重為0.1至25%之至少一種稍經改質之黏土及至少一種乙烯不飽和單體；及

聚合該單體以形成聚合物黏土奈米複合物分散液。

27. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中該聚合物晶種包含基於聚合物晶種內之聚合物乾重為0.1%至200%之黏土。
28. 根據申請專利範圍第27項之方法，其中聚合物晶種內之黏土藉修改劑稍經改質。
29. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中該聚合物晶種在聚合該單體之相同反應器容器中形成。
30. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中將該聚合物晶種引入聚合該單體之相同反應器容器中。
31. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中聚合物奈米複合物分散液內之該聚合物之玻璃轉移溫度在-80℃至140℃之範圍。
32. 根據申請專利範圍第31項之方法，其中聚合物奈米複合物分散液內之該聚合物之玻璃轉移溫度在-80℃至50℃之範圍。
33. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中乳液內之至少一種乙烯不飽和單體包含含酸單體。
34. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中乳液係逐漸加

六、申請專利範圍

入分散液。

35. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中乳液包含氧化還原活性多價金屬離子。

36. 根據申請專利範圍第35項之方法，其中將氧化劑加入乳液。

37. 根據申請專利範圍第35項之方法，其中將還原劑加入乳液。

38. 根據申請專利範圍第35項之方法，其中將氧化劑與還原劑加入乳液。

39. 一種製備水性奈米複合物分散液之方法，包含：

摻合由至少一種乙烯不飽和單體聚合之水性乳化聚合物，及基於該乳化聚合物之乾重為0.1至25重量%之至少一種稍經改質之黏土。

40. 根據申請專利範圍第39項之方法，其中將該黏土預先分散於水中，其中黏土在水中至少部份地層離而提供水性黏土分散液。

41. 據申請專利範圍第39項之方法，其中將水性黏土分散液加熱至65°C之溫度。

42. 根據申請專利範圍第39項之方法，其中該聚合物之玻璃轉移溫度在-80°C至50°C之範圍。

43. 根據申請專利範圍第39項之方法，其中至少一種乙烯不飽和單體包含含酸單體。

44. 一種製備多個中空聚合物黏土奈米複合物顆粒之方法，其中此方法包含：

提供多階段乳化聚合物之水性乳液，其包含：

六、申請專利範圍

(a) 芯階段聚合物，其包含至少一種乙烯不飽和單體聚合單位與至少一種修改劑之水性聚合物黏土奈米複合物組合物，其中黏土在形成殼階段聚合物前稍經改質；及

(b) 殼階段聚合物，其包含至少一種乙烯不飽和單體聚合單位、及至少一種稍經改質之黏土；

以至少一種膨脹劑及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；

聚合單體形成在乾燥時變成中空之聚合物黏土奈米複合物顆粒。

45. 根據申請專利範圍第44項之方法，其中該多階段乳化聚合物之玻璃轉移溫度在 -80°C 至 140°C 之範圍。

46. 根據申請專利範圍第44項之方法，其中至少一種乙烯不飽和單體包含含酸單體。