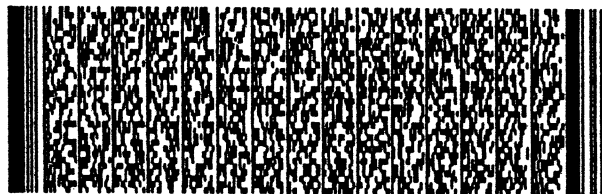


申請日期： 9/6/11	IPC分類
申請案號： 9111>607	CO9K 3/00, B01J 13/02

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	熱發泡性微球體及其製造方法
	英文	
二、 發明人 (共3人)	姓名 (中文)	1. 田崎 保浩 2. 淺井 源三 3. 佐竹 義克
	姓名 (英文)	1. 2. 3.
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP 2. 日本 JP 3. 日本 JP
	住居所 (中文)	1. 日本國福島縣磐城市錦町原田154-1 2. 日本國福島縣磐城市山田町西山59-4 3. 日本國福島縣磐城市中岡町1丁目1-15
	住居所 (英文)	1. 2. 3.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	1. 吳羽股份有限公司
	名稱或 姓名 (英文)	1. KUREHA CORPORATION
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中文)	1. 103-8552 日本國東京都中央區日本橋浜町三丁目3番2號 (本地址與前向貴局申請者不同)
	住居所 (營業所) (英文)	1. 3-3-2, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo 103-8552 Japan
	代表人 (中文)	1. 清輔 洋一
代表人 (英文)	1. Yoichi Kiyosuke	



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

日本 JP

2001/06/11 2001-174946

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

【技術領域】

本發明與具有發泡劑被封入於由聚合體形成之外殼內構造之熱發泡性微球體有關，詳言之，與無機物及/或有機物等其他材料之接合性優異之熱發泡性微球體及其製造方法有關。本發明之熱發泡性微球體適用於塗料、墨水領域及其他廣範之產業領域。

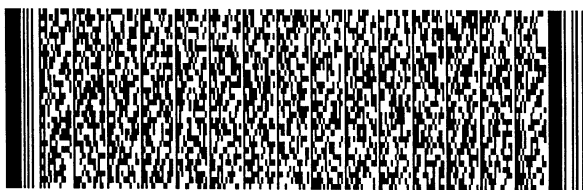
【習用技術】

熱發泡性微球體又稱熱膨脹性微膠囊，除發泡墨水之用途外現近企圖展開以輕量化為目的之塗料、塑膠填充劑等各種領域之用途。熱發泡性微球體一般為以聚合體將揮發性液體發泡劑微膠囊化。此種熱發泡性微球體通常以在水系介質中懸浮聚合至少含發泡劑及聚合性單體之聚合性混合物之方法製造。隨聚合反應之進行製成由生成之聚合體形成外殼，發泡劑則被包覆於該外殼中而具有被封入構造之熱發泡性微球體。

隨熱發泡性微球體用途領域之擴大及各用途領域需要高性能化，對熱發泡性微球體之要求水準亦跟著提高。

對熱發泡性微球體特性要求之一為加熱發泡時及其後因熔合引起發泡體粒子間之凝集(作用)需少或幾無凝集。對熱發泡性微球體特性要求之另一項為在乾燥時等之高溫接受熱經歷時亦能表現敏銳之發泡起始動作。

熱發泡性微球體除以未發泡狀態配合於墨水、塗料、塑膠等外亦有以發泡狀態使用。由於發泡體粒子為中空之塑膠氣球故極為輕量，如使用為塗料填充劑則可望使被塗



五、發明說明 (2)

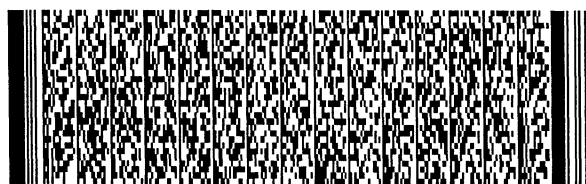
物輕量化。但如發泡體粒子間凝集時較難與塗料之基劑混合，甚至混合時發泡體粒子被破壞。

防止發泡體粒子間凝集之方法可考慮用無機微粒子被覆未發泡熱發泡性微球體表面。但均勻附著無機微粒子於熱發泡性微球體表面、並嚴格控制其附著量極為困難。如無法均勻附著無機微粒子於熱發泡性微球體表面則無法均勻發泡。無機微粒子之附著量少則無法充分防止加熱發泡時之熔合。無機微粒子之附著量多則難以完全發泡，最壞的情形甚至無法發泡。

熱發泡性微球體要求發泡敏銳且形成均勻形狀及大小之發泡體粒子。為此進行聚合性單體之選擇或懸浮聚合條件之改良等(如日本公開專利公報第平11-209504號)。但只在熱發泡性微球體表面附著無機微粒子時其發泡性之控制困難，並妨礙上述之各種優異特性。

已知在水系分散介質中以懸浮聚合法製造熱發泡性微球體時，如使用含有膠體二氧化矽等無機微粒子為分散安定劑之水系分散介質，則無機微粒子附著於製成之熱發泡性微球體表面。但無機微粒子與熱發泡性微球體之附著力小，故難以將防止發泡體粒子熔合之足夠量無機微粒子均勻且強力附著於熱發泡性微球體表面。於是在聚合完成後之回收步驟過濾、洗清反應混合物，則當做分散安定劑使用之無機微粒子之大部分變成含於濾液中。

先前附著於熱發泡性微球體表面之無機微粒子在洗清步驟或其後之處理步驟容易簡單脫離，故甚難嚴格控制無



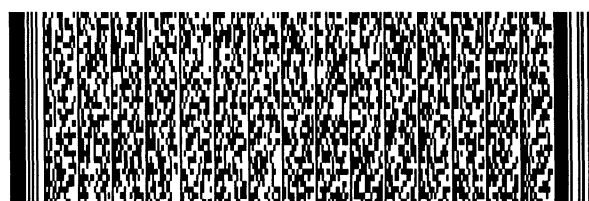
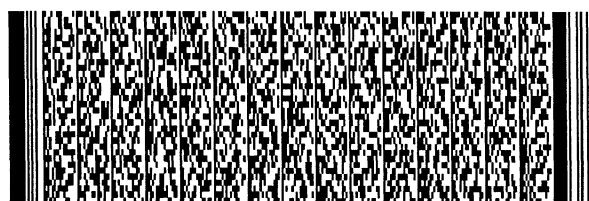
五、發明說明 (3)

機微粒子之附著量。再者使用膠體二氧化矽為分散安定劑時濾液因遊離之二氧化矽而變成白濁。白濁之濾液需要投入凝集劑沈澱後遠心分離除去無機微粒子，否則不能廢棄。附著於熱發泡性微球體表面之無機微粒子在其後之處理步驟脫離時成為起粉(塵)之原因，使工作環境惡化。

增大膠體二氧化矽等分散安定劑之量時可增多熱發泡性微球體表面之無機微粒子附著量。但濾液之白濁問題或在洗清步驟或其後處理步驟之無機微粒子脫離問題等並未解決。且如以此種方法增多熱發泡性微球體表面之無機微粒子附著量，則可能發生所得熱發泡性微球體之平均粒徑變小、粒徑分佈變大之問題。

另一方面業界需求表現敏銳發泡開始動作之熱發泡性微球體。熱發泡性微球體由其用途而分散於水性乳膠等水系分散介質中後再使用之情形。以塗布器等將含有熱發泡性微球體之水系分散液塗布於底材後乾燥、加熱發泡。此時為縮短乾燥時間而吹高溫熱風以乾燥。習用熱發泡性微球體因乾燥時高溫度所經歷之熱而其一部分在未達發泡溫度即發泡，整體表現廣域之發泡動作。其結果發泡體層之表面性及平滑性受損，引起實用上之問題。

已知熱發泡性微球體之發泡動作受外殼樹脂對溫度之彈性率之控制及受被封入外殼中發泡劑對溫度之蒸汽壓之控制(日本公開專利公報第2000-131859號)。但僅以此種習用技術，以乾燥時等之高溫度接受熱經歷，甚難獲得表現敏銳發泡開始動作之熱發泡性微球體。



五、發明說明 (4)

另外亦期望改良與其他材料接合性之熱發泡性微球體。熱發泡性微球體多數情形以未發泡狀態配合於墨水、塗料、塑膠等各種基劑中，隨後再加熱發泡，但如發泡體粒子與基劑之接合性差時，在物性上或外觀上易引起各種不便。此時外殼之變性技術成為非常重要。改進熱發泡性微球體之外殼，尤其提升其表面之接合性，即能改善與各種基劑之接合性。

再者能夠提升熱發泡性微球體外殼之接合性，就能均勻且強力附著無機微粒子於其表面並能嚴格密控制其附著量。進而能夠精密控制並設計熱發泡性微球體之發泡動作。再者能夠提供調製無機微粒子塗覆樹脂粒子表面形成之混合中空微小球粒或功能性添加劑之新的手段。但習用技術對於提升熱發泡性微球體外殼接合性之技術方法無任何提案。

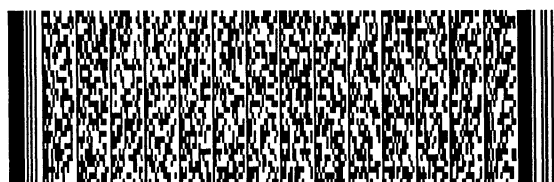
【發明提示】

本發明之目的在於提供改良與其他材料接合性之熱發泡性微球體及其製造方法。

又本發明之目的在於提供抑制發泡體粒子間熔合之熱發泡性微球體及其製造方法。

再本發明之目的在於提供在乾燥時等之高溫度接受熱經歷時亦能表現極敏銳發泡開始動作之熱發泡性微球體及其製造方法。

本發明之其他目的在於提供表面能夠強力接合其他材料因而能夠調製混合中空微小球粒或機能性添加劑之熱發



五、發明說明 (5)

泡性微球體及其製造方法。

本發明之另一其他目的為於懸浮聚合法之熱發泡性微球體製造方法中減輕或抑制無機微粒子當做分散安定劑使用而引起之廢水白濁問題。

本發明者等為達成上述課題而精心研究結果獲知發現於熱發泡性微球體，由聚合體形成之外殼如含有有機矽烷耦合劑等有機矽化合物時即能顯著提升與其他材料之接合性。

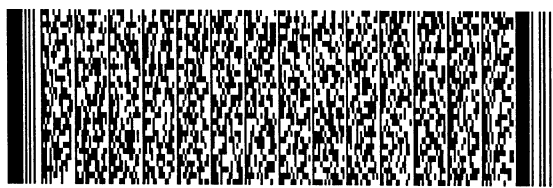
欲使由聚合體形成之外殼含有有機矽化合物，在以聚合性混合物之懸浮聚合法製造熱發泡性微球體之方法中，聚合性混合物於有機矽化合物存在下懸浮聚合即可。另外以懸浮聚合法製成之熱發泡性微球體用有機矽化合物表面處理之方法亦有效。

外殼含有有機矽化合物之熱發泡性微球體能夠將無機微粒子等均勻且強力附著於其表面並能嚴密控制其附著量。因此外殼含有有機矽化合物之熱發泡性微球體在不妨礙發泡特性下可防止發泡體粒子因熔合而凝集。

以懸浮聚合法製造熱發泡性微球體時，在含膠體二氧化矽等無機微粒子為分散安定劑之水系分散介質中進行懸浮聚合，則可將無機微粒子依照設計均勻且強力附著於外殼表面。且依此方法可減輕懸浮聚合後廢水之白濁問題。

本發明依據此等知識與見解而完成。

於是，依據本發明可提供：於具有由聚合體形成之外殼內封入發泡劑構造之熱發泡性微球體，該由聚合體形成



五、發明說明 (6)

之外殼含有機矽化合物為特徵之熱發泡性微球體。

又依據本發明可提供：於水系分散介質中懸浮聚合至少含發泡劑與聚合性單體之聚合性混合物，具有由該生成聚合體所形成之外殼內封入發泡劑構造之熱發泡性微球體之製造方法中，聚合性混合物在有機矽化合物存在下懸浮聚合為特徵之熱發泡性微球體製造方法。

再依據本發明可提供：於水系分散介質中懸浮聚合至少含發泡劑與聚合性單體之聚合性混合物，具有由該生成聚合體所形成外殼內封入發泡劑構造之熱發泡性微球體之製造方法中，聚合反應完成後回收之熱發泡性微球體表面以有機矽化合物處理為特徵之熱發泡性微球體製造方法。

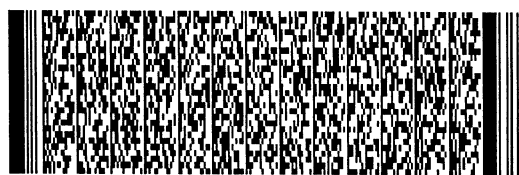
【實施發明之最佳形態】

1. 熱發泡性微球體

本發明之熱發泡性微球體具有由聚合體形成之外殼內封入發泡劑構造，該外殼含有機矽化合物。有機矽化合物如使用有機矽烷耦合劑時容易使有機矽化合物附著於外殼。具各種官能基之有機矽烷耦合劑均能取得，使用此等時容易使外殼以各種官能基化學修改(chemical modification)。

使用具有可能聚合官能基之有機矽烷耦合劑與形成外殼之聚合體共聚合即可形成含化學結合有機矽化合物之外殼。改變懸浮聚合法亦能製造有機矽烷耦合劑等有機矽化合物多數分佈於外殼表面之熱發泡性微球體。

本發明之熱發泡性微球體由於其外殼含有機矽化合



五、發明說明 (7)

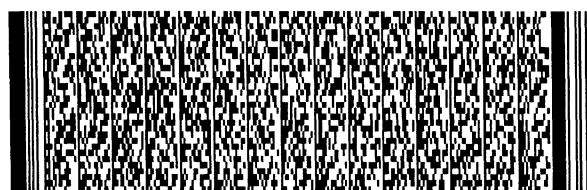
物，故可介此有機矽化合物使其他材料與外殼表面強力附著。例如介有機矽化合物使無機微粒子附著於外殼表面時可均勻且強力附著且其附著量亦能嚴密控制。此種附著無機微粒子之熱發泡性微球體可有效抑制其發泡體粒子之熔合。減少無機微粒子之附著量時可防止熱發泡性微球體本身之凝集，並提高與其他材料之接合性。

於本發明之熱發泡性微球體，如同前述，有機矽化合物以有機矽烷耦合劑較好，而以具有可能聚合官能基之有機矽烷耦合劑最好。其理由為使用有機矽烷耦合劑時能夠獲得與其他材料堅固之結合並能導入各種官能基進行所需變性。

本發明之熱發泡性微球體之平均粒徑並無特別限制，通常為 $3 \sim 100 \mu\text{m}$ ，但以 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 範圍較好。本發明之熱發泡性微球體之發泡劑含量通常為 $5 \sim 50$ 重量%，而以 $7 \sim 35$ 重量%較好。發泡劑有低沸點有機溶劑、加熱分解發生氣體之化合物等，其中低沸點有機溶劑較好。發泡劑由形成外殼聚合體之軟化溫度以下溫度變成氣體狀者中選取。

本發明之熱發泡性微球體之外殼通常由氣障性(gas barrier)與耐熱性優良之聚合體形成。具體而言可使用丙烯酸酯、甲基丙烯腈、偏氯乙烯、氯乙烯、苯乙烯等各種聚合性單體形成。其中偏氯乙烯共聚合體與甲基丙烯腈聚合體能夠高度平衡氣障性、耐溶劑性、耐熱性、發泡性等而較適合。

依據本發明，由使用聚合性單體之組合、控制其組成



五、發明說明 (8)

比例、及選擇發泡劑種類等而可製成表現各種發泡動作之熱發泡性微球體。

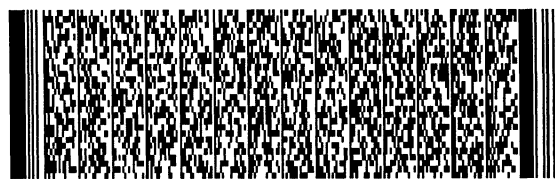
2. 熱發泡性微球體之製造方法

本發明之熱發泡性微球體為於水系分散介質中懸浮聚合至少含發泡劑與聚合性單體之聚合性混合物，具有由該生成聚合體所形成之外殼內封入發泡劑構造之熱發泡性微球體之製造方法中，該聚合性混合物在有機矽化合物存在下懸浮聚合而製成。

有機矽化合物以具有由乙烯基、甲基丙烯基、丙烯基、及烯丙基等所組成群中至少選取1種可能聚合之反應基者較好。此種聚合性有機矽化合物可以共聚合堅固化學結合於形成熱發泡性微球體外殼之聚合體而含於熱發泡性微球體外殼。

有機矽化合物存在下懸浮聚合聚合性混合物之具體方法有：(i) 懸浮聚合添加有機矽化合物之聚合性混合物；(ii) 在聚合途中添加有機矽化合物於含水系分散介質與聚合性混合物之聚合反應系後再繼續進行懸浮聚合；(iii) 上述2種方法之組合等。

此等方法中以(ii)在聚合途中添加有機矽化合物於含水系分散介質與聚合性混合物之聚合反應系後再繼續進行懸浮聚合之方法較好，而以聚合開始時、聚合途中、及聚合完成時聚合反應系之pH控制於7以下、較好6以下、最好5.5以下之方法較好。雖與所使用分散安定劑種類有關，但如聚合反應系之pH超過7時，大多數情形不能獲得充分



五、發明說明 (9)

效果。

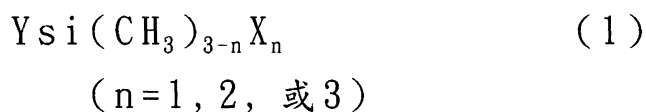
使有機矽化合物含於外殼之其他方法尚有以有機矽化合物處理懸浮聚合法製得之熱發泡性微球體表面。表面處理方法可採用乾式法、濕式法、噴霧法、整體摻合法等以有機矽烷耦合劑實施之一般性填料處理方法。

由聚合體形成之外殼含有有機矽化合物之本發明之熱發泡性微球體，可在其表面附著無機物及/或有機物等其他材料，據此可防止發泡體粒子之熔化及改變外殼表面性質。尤其無機物通常多可與有機矽化合物之有機官能基或矽烷醇基反應或相互作用故較適合。

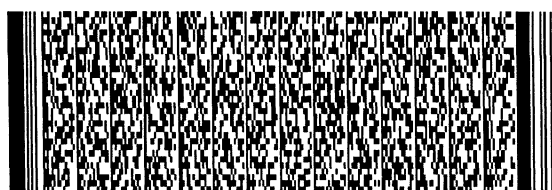
附著無機物及/或有機物等其他材料於外殼之方法有：(i)以懸浮聚合法聚合熱發泡性微球體時當做分散安定劑由最初即存在於聚合反應系；(ii)在聚合反應途中添加於聚合反應系；(iii)在聚合反應完成後添加；(iv)與製得之熱發泡性微球體摻合；(v)上述各種方法之組合等。

(1) 有機矽化合物：

使用於本發明之有機矽化合物即指具有機基之矽化合物，其中以有機矽烷耦合劑較好。矽烷耦合劑以下式(1)表示之有機矽化合物為代表性。

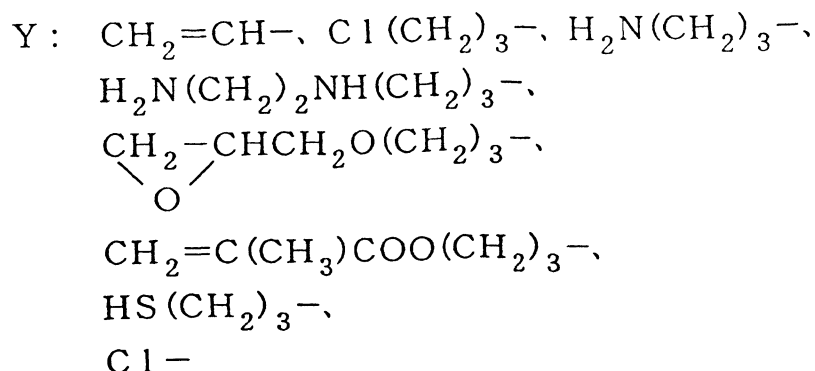


式(1)中Y為有機或無機官能基，如乙烯基、甲基丙烯基、丙烯基、烯丙基、環氧基、胺基、氫硫基、氯基、或

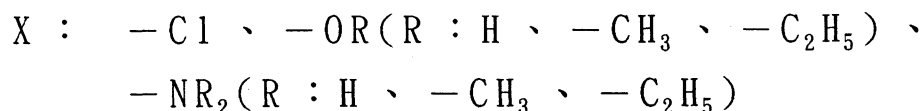


五、發明說明 (10)

具有此等基之官能基。Y之具體例如下列官能基。

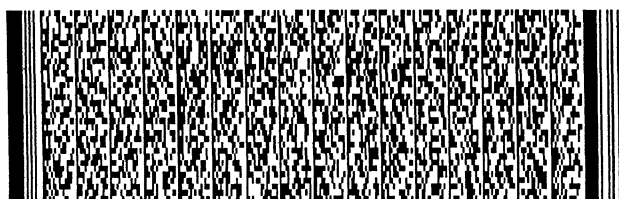


式(1)中X為氯原子等鹵素原子，-OR(R=氫原子、或甲基、乙基等低級烷基)，-NR₂(R=氫原子、或甲基、乙基等低級烷基)等，大多數情形為與矽原子結合之水解性基。X之具體例如下列之基。



具有可能聚合之反應基之有機矽化合物可舉例如具有乙烯基、甲基丙烯基、丙烯基、或烯丙基者。

較適合之有機矽化合物具體例可舉例如：3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯氧基丙基三(三甲基甲矽烷氧基)矽烷、乙烯三氯矽烷、乙烯三甲氧基矽烷、乙烯三乙氧基矽烷、乙烯三(2-甲氧乙氧)矽烷、乙烯三乙醯氧基矽烷、乙烯三(2-三甲基甲矽烷氧基)矽烷、烯丙基三甲基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-[N-烯丙基-N-(2-胺乙基)]胺丙基三甲氧基矽



五、發明說明 (11)

烷、3-(N-烯丙基-N-環氧丙基)胺丙基三甲氧基矽烷、3-(N-烯丙基-N-甲基丙烯醯)胺丙基三甲氧基矽烷、N,N-雙[3-(甲基二甲氧基甲矽烷基)丙基]甲基丙烯醯胺、N,N-雙[3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基]甲基丙烯醯胺、1-(甲基丙烯氧基丙基)-1,1,3,3,3-五甲基二矽氧烷、三甲氧基甲矽烷基乙基二環[2,2,1]戊烷等。

其中以具有3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷等可能聚合之反應基之有機矽烷耦合劑特別適合。此等有機矽化合物可單獨或2種以上組合使用。

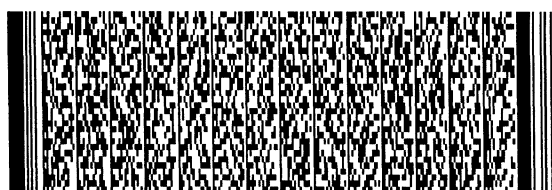
有機矽化合物含量以熱發泡性微球體總重量為基準，以0.005重量%以上較好，0.01重量%以上更好，0.015重量%以上最好。有機矽化合物含量過少時與其他材料之接合性提升效果不充分。

有機矽化合物含量之上限以5重量%較好，1重量%程度最好。有機矽化合物含量以0.01~5重量%較好，0.015~1重量%最好。有機矽化合物含量過多時其接合性提升效果飽和且不經濟。

(2) 無機物及/或有機物：

使用於本發明之無機物可舉例如二氧化矽、碳酸鈣、滑石、二氧化鈦、玻璃、高嶺土、雲母、霞石、合成矽酸、石英粉、矽石、矽藻土、硫酸鋇、輕(浮)石、及其他顏料等微粉體。又膠體二氧化矽、氫氧化鎂、磷酸鈣等膠體亦為無機物之例。無機物以此等無機微粒子較好。

又有機物以能與有機矽化合物之官能基或矽烷醇基反



五、發明說明 (12)

應或相互作用者較好。具體例如具有官能基或極性基之聚合物。此等有機物最好為微粒子。

此等無機物及/或有機物可單獨或2種以上組合使用。其中以能夠當做分散安定劑之膠體二氧化矽等較好。

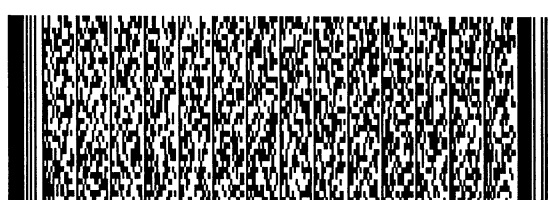
無機物及/或有機物含量(即附著量)以熱發泡性微球體總重量為基準，以0.01~50重量%較好，0.05~10重量%更好。無機物及/或有機物含量過少時防止熱發泡性微球體本身之凝集，但其外殼可能無法充分發揮接合性或其他功能。

以接合無機物及/或有機物防止發泡體粒子之熔合時，無機物及/或有機物含量(即附著量)以熱發泡性微球體總重量為基準，最好為1.5~15重量%程度。無機物及/或有機物含量過多時發泡困難。

(3) 發泡劑：

使用於本發明之發泡劑為通常於形成外殼之聚合體之軟化溫度以下之溫度變成氣體狀之物質。此種發泡劑以低沸點有機溶劑較適合，如乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、正丁烷、異丁烷、丁烯、異丁烯、正戊烷、異戊烷、新戊烷、2,2,4-三甲基戊烷、正己烷、異己烷、石油醚、庚烷等低分子量碳氫化合物； CCl_3F 等碳氯氟化合物；四甲基矽烷等四烷基矽烷等。此等可單獨或2種以上組合使用。

其中以異丁烷、正丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、庚烷、2,2,4-三甲基戊烷、石油醚、及其2種以上之混合物較好。又可依需要使用加熱後熱分解成氣體



五、發明說明 (13)

狀之化合物。

(4) 聚合性單體：

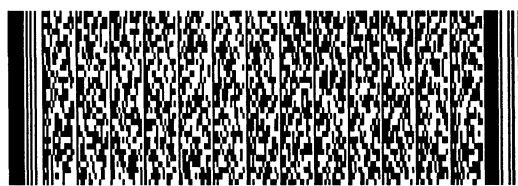
聚合性單體可舉例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、二環戊烯基丙烯酸酯等丙烯酸酯；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、異冰片基甲基丙烯酸酯等甲基丙烯酸酯；丙烯腈、甲基丙烯腈、偏氯乙烯、氯化乙烯、苯乙烯、醋酸乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯丁二烯、氯丁橡膠、丁二烯等。此等聚合性單體可單獨或2種以上組合使用。

形成熱發泡性微球體外殼之聚合體以熱可塑性且具氣障性者較好。由此觀點以偏氯乙烯(共)聚合體及(甲基)丙烯腈(共)聚合體較好。

偏氯乙烯(共)聚合體為以使用聚合性單體如單獨偏氯乙烯或偏氯乙烯與可能共聚合之乙烯類單體之混合物製成之(共)聚合體。與偏氯乙烯可能共聚合之單體如丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、苯乙烯、醋酸乙烯等。

偏氯乙烯(共)聚合體以使用聚合性單體(A)偏氯乙烯30~100重量%及(B)由丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、苯乙烯、醋酸乙烯等組成群中至少選取1種單體0~70重量%所製成之(共)聚合體較好。偏氯乙烯之共聚合比率低於30重量%以下時其氣障性過低故不適合。

又偏氯乙烯(共)聚合體可為(A1)偏氯乙烯40~80重量%，(B1)由丙烯腈、甲基丙烯腈等組成群中至少選取1種單



五、發明說明 (14)

體0~60重量%，及(B2)丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等組成群中至少選取1種單體0~60重量%之共聚合體。此種共聚合體較易設計(or設定)發泡溫度且容易達成高發泡倍率。

如需求耐溶劑性或高溫發泡性時以甲基丙烯腈(共)聚合體形成外殼較好。甲基丙烯腈(共)聚合體可舉例如甲基丙烯腈單獨當做聚合性單體或甲基丙烯腈與可能共聚合之乙烯類單體所製成之(共)聚合體。

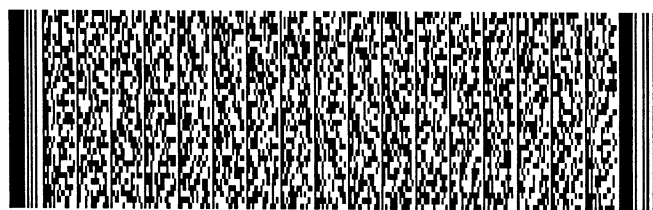
與甲基丙烯腈可能共聚合之乙烯類單體如偏氯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、醋酸乙烯等。

甲基丙烯腈(共)聚合體以使用聚合性單體(C)由丙烯腈、甲基丙烯腈等組成群中至少選取1種單體30~100重量%，(D)由偏氯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、醋酸乙烯等組成群中至少選取1種單體0~70重量%所製成之(共)聚合體較好。甲基丙烯腈之共聚合比率低於30重量%以下時其耐溶劑性或耐熱性不足。

甲基丙烯腈(共)聚合體可區分為甲基丙烯腈之使用比率大、發泡溫度較高之(共)聚合體與甲基丙烯腈之使用比率小、發泡溫度較低之(共)聚合體。

甲基丙烯腈之使用比率大之(共)聚合體如使用聚合性單體(C)由丙烯腈、甲基丙烯腈等組成群中至少選取1種單體80~100重量%，(D)由偏氯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、醋酸乙烯等組成群中至少選取1種單體0~20重量%所製成之(共)聚合體。

而甲基丙烯腈之使用比率小之(共)聚合體如使用聚合



五、發明說明 (15)

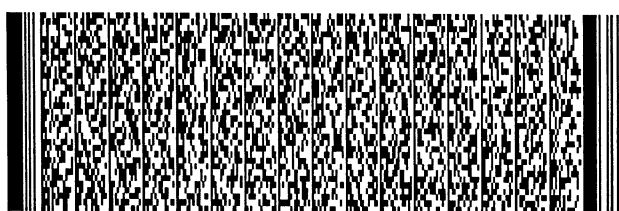
性單體(C)由丙烯腈、甲基丙烯腈等組成群中至少選取1種單體30重量%以上、80重量%以下，(D)由偏氯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、醋酸乙烯等組成群中至少選取1種單體20重量%以上、70重量%以下所製成之(共)聚合體。

又甲基丙烯腈(共)聚合體以使用聚合性單體(C1)由丙烯腈、甲基丙烯腈等組成群中至少選取1種單體51~100重量%，(D1)偏氯乙烯0~40重量%，及(D2)由丙烯酸酯、甲基丙烯酸等組成群中至少選取1種單體0~48重量%所製成之(共)聚合體較好。

外殼聚合體如需要不含偏氯乙烯之(共)聚合體時以使用聚合性單體(E)由丙烯腈、甲基丙烯腈等組成群中至少選取1種單體30~100重量%，及(F)由丙烯酸酯、甲基丙烯酸等組成群中至少選取1種單體0~70重量%所製成之甲基丙烯腈(共)聚合體較好。

又該甲基丙烯腈(共)聚合體以使用聚合性單體(E1)丙烯腈1~99重量%，(E2)甲基丙烯腈1~99重量%，及(F)由丙烯酸酯、甲基丙烯酸等組成群中至少選取1種單體0~70重量%所製成之甲基丙烯腈(共)聚合體較好。

又欲獲得加工性、發泡性、氣障性、耐溶劑性等特別優異之熱發泡性微球體時，其外殼之甲基丙烯腈(共)聚合體以使用聚合性單體(E1)丙烯腈20~80重量%，(E2)甲基丙烯腈20~80重量%，及(F)由丙烯酸酯、甲基丙烯酸等組成群中至少選取1種單體0~20重量%所製成之甲基丙烯腈



五、發明說明 (16)

(共) 聚合體較好。

(5) 交聯性單體：

為改進加工特性、發泡特性、耐溶劑性、耐熱性，在上述聚合性單體中可併用交聯性單體。交聯性單體通常使用具有2個以上碳—碳雙鍵之化合物。

具體之交聯性單體如二乙烯基苯、二甲基丙烯酸乙二醇、三甲基丙烯酸三羥甲基丙烷、3-丁二醇、季戊四醇甲基丙烯酸酯等。

交聯性單體使用比率以聚合性單體總重量為基準時通常為0.05~5重量%、最好0.1~3重量%。

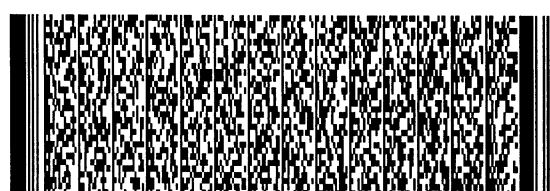
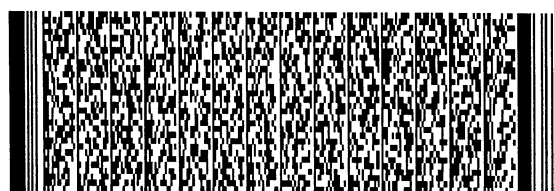
(6) 聚合起始劑：

聚合起始劑並無特別限制，在本領域通常被使用者均可使用，但以可溶於聚合性單體之油溶性聚合起始劑較好。具體例如二烷基過氧化物、二醯基過氧化物、過氧化酯、過氧化二碳酸酯、及偶氮化合物等。

聚合起始劑通常含於單體混合物中，但如須抑制早期聚合時，則於造粒步驟中或造粒步驟後，將其一部分或全部加入水系分散介質中而移行至聚合性混合物之液滴中。聚合起始劑使用量以水系分散介質為基準時通常為0.0001~3重量%之比率使用。

(7) 水系分散介質

懸浮聚合通常在含分散安定劑之水系分散介質中進行。分散安定劑可舉例如二氧化矽、氫氧化鎂等無機微粒子。其他亦可使用補助安定劑如二乙醇胺與脂肪族二羧酸



五、發明說明 (17)

之縮合生成物，聚乙烯吡咯酮，聚氧化乙烯，各種乳化劑等。分散安定劑通常以聚合性單體100重量部對0.1~20重量部之比例使用。

含分散安定劑之水系分散介質通常將分散安定劑或補助安定劑以脫離子水配合調製。聚合時水相之pH依使用分散安定劑或補助安定劑種類而適當決定。如使用膠體二氧化矽等二氧化矽為分散安定劑時在酸性環境下進行聚合。使水系分散介質成為酸性，可依需要加酸使水系之pH調整至7以下，pH6以下更好，pH3~4程度最好。氫氧化鎂、磷酸鈣等在酸性環境下溶解於水系分散介質之分散安定劑則在鹼性環境下進行聚合。

分散安定劑之較適合之一種組合有膠體二氧化矽與縮合生成物之組合。縮合生成物以二乙醇胺與脂肪族二羧酸之縮合生成物較好，尤其二乙醇胺與己二酸之縮合物及二乙醇胺與衣康酸之縮合物最好。縮合生成物之酸價以60以上95以下較好，65~90更好。如再添加氯化鈉、硫酸鈉等無機鹽時，較容易製成具有更均勻粒子形狀之熱發泡性微球體。無機鹽通常以食鹽適合使用。

膠體二氧化矽使用量依其粒子徑而異，但通常對聚合性單體100重量部為0.5~20重量部之比例，並以1~15重量部更好。縮合生成物通常以對聚合性單體100重量部為0.05~2重量部之比例使用。無機鹽則以對聚合性單體100重量部為0~100重量部之比例使用。

分散安定劑之其他較適合之組合有膠體二氧化矽與水



五、發明說明 (18)

溶性含氮化合物之組合。其中以膠體二氧化矽與聚乙炔吡咯酮之組合較好。再者其他較適合之組合有氫氧化鎂及/或磷酸鈣與乳化劑之組合。

分散安定劑亦可使用在水溶性多價金屬化合物(如氯化鎂)與氫氧化鹼金屬鹽(如氫氧化鈉)之水相中反應所得難水溶性金屬氫氧化物(如氫氧化鎂)之膠體。又磷酸鈣可使用在磷酸鈉與氯化鈣之水相中之反應生成物。

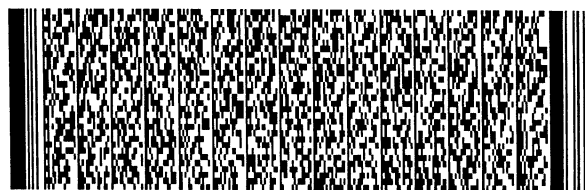
乳化劑通常不使用，但依需要可使用陰離子表面活性劑如二烷基磺基琥珀酸酯或聚環氧乙烷烷基(烯丙基)醚之磷酸酯等。

聚合輔助劑可在水系分散介質中存在由亞硝酸鹼金屬鹽、氯化錫、氯化亞錫、水溶性抗壞血酸類、及硼酸等組成群中至少選取一種化合物。於此等化合物存在下進行懸浮聚合，則聚合時聚合粒子間不引起凝集，聚合物不附著聚合罐壁，可有效消除聚合之發熱而安定製造熱發泡性微球體。

亞硝酸鹼金屬鹽中以亞硝酸鈉與亞硝酸鉀較易購得並較便宜故較適合。抗壞血酸類如抗壞血酸、抗壞血酸之金屬鹽、抗壞血酸酯等，其中以水溶性者較適合。

水溶性抗壞血酸類即指於23°C之溶解度為 $1\text{g}/100\text{cm}^3$ 以上者，以抗壞血酸及其鹼金屬鹽較好。其中以L-抗壞血酸(or維生素C)、抗壞血酸鈉較易購得、較便宜並作用效果較好故較適合。

此等化合物通常以對聚合性單體100重量部為0.001~



五、發明說明 (19)

1 重量部之比例使用，並以 0.01 ~ 0.1 重量部較好。

(8) 懸浮聚合

添加各成分於水系分散介質之順序為任意，但通常添加水與分散安定劑，並依需要添加輔助安定劑或輔助聚合劑，以調製含分散安定劑之水系分散介質。另一方面，聚合性單體及發泡劑可分別加入水系分散介質，在水系分散介質中整體化形成聚合性混合物(油性混合物)，但通常預先將兩者混合後加入水系分散介質中。聚合起始劑可預先添加於聚合性單體使用，但如有必要避免早期聚合時，則可添加聚合性單體與發泡劑之混合物於水系分散介質後，一面攪拌一面添加聚合起始劑，使在水系分散介質中整體化。聚合性混合物與水系分散介質之混合亦可在另一容器進行，以具有高剪力(or切力)之攪拌器或分散器攪拌後裝入聚合罐。攪拌混合聚合性混合物與水系分散介質，可在水系分散介質中調製聚合性混合物之液滴(即造、製粒)。液滴之平均粒徑最好與目標熱發泡性微球體之平均粒徑大約一致。

懸浮聚合通常將反應槽脫氣或以惰性氣體取代後升溫至 30 ~ 100 °C 進行。添加具有聚合反應性基之有機矽化合物於聚合性混合物中後進行聚合時，依常法進行聚合，即可使有機矽化合物含於由聚合體形成之外殼。在懸浮聚合途中添加有機矽化合物於聚合反應系時，通常於開始懸浮聚合後經過約 1 ~ 12 小時，最好於經過約 2 ~ 10 小時後添加有機矽化合物。在懸浮聚合途中添加有機矽化合物推想可



五、發明說明 (20)

提高外殼表面部分之有機矽化合物密度。

在懸浮聚合途中添加有機矽化合物於聚合反應系時，為保持聚合反應系之pH於7以下，加鹽酸等酸類以調整pH較好。尤其使用膠體二氧化矽等至少在酸性環境不溶於水系分散介質之無機微粒子為分散安定劑時，在聚合開始至聚合完成之間最好保持聚合反應系之pH於7以下，為此可在聚合途中添加酸類於聚合反應系以調整pH。

在聚合途中添加無機物及/或有機物時，通常於開始懸浮聚合後經過約1~12小時，最好於經過約2~10小時後添加無機物及/或有機物。此時可預先添加有機矽化合物於聚合性混合物中，或與無機物及/或有機物同時添加，或較無機物及/或有機物之添加先行添加。

懸浮聚合後之水相可以過濾、遠心分離、沈積等方法去除。熱發泡性微球體經過濾、洗清後乾燥。熱發泡性微球體在發泡劑不氣化程度之較低溫乾燥。回收之熱發泡性微球體依需要可用有機矽化合物進行表面處理，亦可附著無機物及/或有機物於其表面。再者亦可使用無機物以外之各種材料進行表面塗覆。

3. 用途

本發明之熱發泡性微球體以加熱發泡(熱膨脹)或以未發泡狀態使用於各領域。熱發泡性微球體利用其膨脹性使用於如汽車等塗料之填充劑、壁紙、發泡墨水之發泡劑(T恤等之浮雕花樣)、防縮劑等。

本發明之熱發泡性微球體利用發泡增加體積，以塑



五、發明說明 (21)

膠、塗料、各種材料之輕量化或多孔化、附加各種功能性(如滑動性、絕(隔)熱性、緩衝性、隔音性等)之目的使用。

本發明之熱發泡性微球體適合利用於需要表面性或平滑性之塗料、壁紙、墨水領域。又本發明之熱發泡性微球體適合利用於需要與矩陣樹脂接合性之用途。再者本發明之熱發泡性微球體可利用於中空微小樹脂製微球體表面被無機物及/或有機物被覆之機能性添加劑。

【實施例】

以下列舉實施例與比較例具體說明本發明。其中各種物性等之測定方法如下。

<測定方法>

(1)發泡倍率：

取熱發泡性微球體0.7g放入齒輪式烘箱中以既定溫度(發泡溫度)加熱2分鐘使其發泡。所得發泡體裝入計量料筒中測定體積，以未發泡時熱發泡性微球體之體積除以發泡體之體積，計算得發泡倍率。此時將發泡倍率由70℃以間隔5℃升溫加熱，以獲得最大發泡倍率溫度時之該發泡倍率定義為最大發泡倍率。

(2)黏合劑中之發泡特性：

對含乙烯·醋酸乙烯共聚合體(EVA)之EVA系水性乳液(濃度55重量%)之EVA5重量部加熱發泡性微球體1重量部調製成塗布液。此塗布液用具有200 μ m間隙之塗布機塗布於銅版紙(or塗料紙)雙面後放入烘箱中乾燥。



五、發明說明 (22)

使用外殼樹脂之玻璃轉脆溫度 100°C 以上熱發泡性微球體時，以 90°C 乾燥5分鐘；如使用外殼樹脂之玻璃轉脆溫度為 70°C 以上 100°C 以下熱發泡性微球體時，以 60°C 乾燥5分鐘。

其次放入設定為既定溫度之烘箱中加熱2分鐘。此時將發泡倍率由 70°C 以間隔 5°C 升溫加熱，以大多數粒子發泡之溫度定義為發泡開始溫度。另在未達發泡開始溫度之加熱溫度發泡之粒子定義為異常發泡粒子。異常發泡粒子有無存在以光學顯微鏡觀察未達發泡開始溫度加熱之塗布膜表面以確認。

(3) 平均粒徑及粒徑分布：

使用日本島津製作所製粒徑分布測定器SALD-3000J測定。

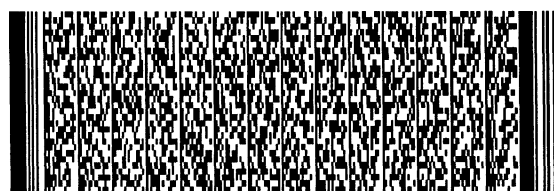
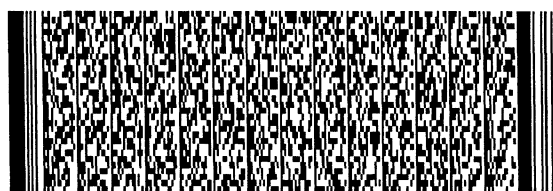
〔比較例1〕

(1) 調製水系分散介質

混合膠體二氧化矽5.5g、二乙醇胺-己二酸縮合生成物(酸價=78mgKOH/g) 0.825g、亞硝酸鈉0.132g、水594.38g，調製得水系分散介質600g。添加鹽酸使該水系分散介質之pH為3.2。

(2) 調製聚合性混合物

混合丙烯腈110g、甲基丙烯酸甲酯110g、乙二醇二甲基丙烯酸酯0.44g、戊烷39.6g、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)1.32g，調製得聚合性混合物。單體成分之重量%為丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯=50/50。



五、發明說明 (23)

(3) 調製液滴

上述調製成之水系分散介質與聚合性混合物以均質機攪拌混合，在水系分散介質中調製聚合性混合物之微小液滴。

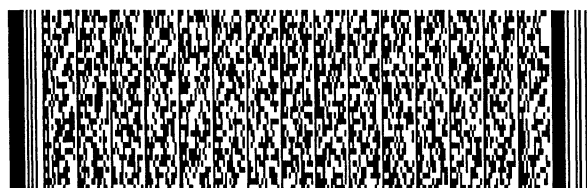
(4) 懸浮聚合

將含有聚合性混合物之微小液滴之水系分散介質裝入附攪拌機之聚合罐(1.5L)中，用溫水浴器保持53℃反應22小時。反應完成後得pH6.3之反應混合物。過濾·水洗此反應混合物，並重複2次此操作後乾燥，回收得平均粒徑14 μm 之熱發泡性微球體。

最初之濾液為乳白色，以100倍水稀釋時仍為強烈白(色混)濁。第2次之濾液亦為白濁，第3次之濾液亦未達可直接廢棄之透明液。回收此等濾液，投入凝集劑使懸浮粒子沈澱後遠心分離，分離成固體成分與透明廢液。於工業生產，為防止公害，須要廢液之白濁去除步驟，故經濟負擔較大。

(5) 熱發泡性微球體

如以上述製得之熱發泡性微球體所含二氧化矽量為0.8重量%，相當於進料量之39重量%。發泡該熱發泡性微球體時其發泡粒子間表現高度熔合。發泡溫度145℃之發泡倍率為40倍。調查黏合劑中之發泡動作時在大多數粒子發泡之溫度(145℃)以下之加熱溫度發現有許多發泡粒子(即異常發泡粒子)。亦即表現非常廣域之發泡開始動作。使用表現此種發泡開始動作之熱發泡性微球體於需要表面性



五、發明說明 (24)

或平滑性之塗料、壁紙、墨水等領域時，損失表面性或平滑性，引起實用性能方面之問題。

〔實施例1〕

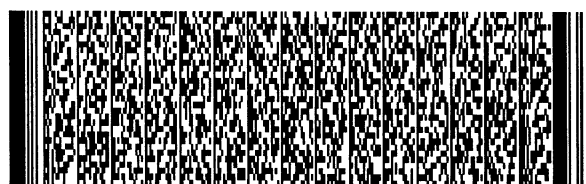
於比較例1之懸浮聚合製程(4)，在聚合開始經6小時後添加具可能聚合反應基之有機矽烷耦合劑3-甲基丙烯醯氧丙基二甲氧基矽烷0.2g於聚合罐(即聚合反應系)。再於聚合開始經7小時後添加鹽酸於聚合罐以調整聚合反應系之pH為3.0。如此於比較例1之懸浮聚合製程(4)，除添加有機矽烷耦合劑與鹽酸外，其他均與比較例1相同方法製造熱發泡性微球體。

反應完成後反應混合物之pH為4.5。此反應混合物過濾、水洗，再重複2次此操作後乾燥，回收得平均粒徑14 μm 之熱發泡性微球體。最初之濾液為透明無白濁，調整pH後即可廢棄。

如以上述製得之熱發泡性微球體所含二氧化矽量為2.0重量%，相當於進料量之約全量含於熱發泡性微球體。發泡該熱發泡性微球體時其發泡粒子間之熔合甚少並未發現高度凝集作用。發泡溫度145 $^{\circ}\text{C}$ 之發泡倍率為40倍。調查黏合劑中之發泡動作時在大多數粒子發泡之溫度(140 $^{\circ}\text{C}$)以下之加熱溫度幾無異常發泡粒子，因此該熱發泡性微球體表現敏銳之發泡開始動作。

〔實施例2〕

除於比較例1之聚合性混合物調製步驟(2)添加具可能聚合反應基之有機矽烷耦合劑3-甲基丙烯醯氧丙基二甲



五、發明說明 (25)

氧基矽烷0.2g以調製含有機矽烷耦合劑之聚合性混合物，及於其次之液滴調製步驟(3)在以均質機攪拌混合水系分散介質與聚合性混合物之前添加鹽酸以調整pH為3.0後造粒聚合性混合物之微小液滴外，其他均與比較例1相同方法製造熱發泡性微球體。

反應完成後反應混合物之pH為5.5。此反應混合物中因生成若干量凝集物故用200篩號篩去除凝集物。隨後過濾。水洗反應混合物，並重複2次此操作後乾燥，回收得平均粒徑 $14\ \mu\text{m}$ 之熱發泡性微球體。最初之濾液僅有些微白濁，但第2次及第3次之濾液則無白濁。

如以上述製得之熱發泡性微球體所含二氧化矽量為2.0重量%，相當於進料量之約全量含於熱發泡性微球體。發泡該熱發泡性微球體時其發泡粒子間之熔合甚少且未發現高度凝集作用。發泡溫度 $145\ ^\circ\text{C}$ 之發泡倍率為40倍。調查黏合劑中之發泡動作時在大多數粒子發泡之溫度($140\ ^\circ\text{C}$)以下之加熱溫度幾無異常發泡粒子，因此該熱發泡性微球體表現敏銳之發泡開始動作。

〔實施例3〕

除不進行實施例1之聚合開始經7小時後添加鹽酸於聚合罐以調整聚合反應系pH之操作外，其他均與實施例1相同方法製造熱發泡性微球體。反應完成後反應混合物之pH為5.8。過濾。水洗反應混合物，並重複2次此操作後乾燥，回收得平均粒徑 $14\ \mu\text{m}$ 之熱發泡性微球體。最初之濾液僅有些微白濁，但第2次及第3次之濾液則無白濁。



五、發明說明 (26)

如以上述製得之熱發泡性微球體所含二氧化矽量為2.0重量%，相當於進料量之約全量含於熱發泡性微球體。發泡該熱發泡性微球體時其發泡粒子間之熔合甚少且未發現高度凝集作用。發泡溫度145°C之發泡倍率為40倍。調查黏合劑中之發泡動作時在大多數粒子發泡之溫度(140°C)以下之加熱溫度幾無異常發泡粒子，因此該熱發泡性微球體表現敏銳之發泡開始動作。

〔實施例4〕

於比較例1之懸浮聚合步驟(4)，在聚合開始經6小時後添加具可能聚合反應基之有機矽烷耦合劑3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷0.2g於聚合罐(即聚合反應系)。再於聚合開始經7小時後添加鹽酸於聚合罐以調整聚合反應系之pH為3.0。如此於比較例1之懸浮聚合步驟(4)，除添加有機矽烷耦合劑與鹽酸外，其他均與比較例1相同方法製造熱發泡性微球體。

反應完成後反應混合物之pH為4.5。此反應混合物過濾、水洗，再重複2次此操作後乾燥，回收得平均粒徑14 μm 之熱發泡性微球體。最初之濾液為透明無白濁，調整pH後即可廢棄。

如以上述製得之熱發泡性微球體所含二氧化矽量為2.0重量%，相當於進料量之約全量含於熱發泡性微球體。發泡該熱發泡性微球體時其發泡粒子間之熔合甚少並未發現高度凝集作用。發泡溫度145°C之發泡倍率為40倍。調查黏合劑中之發泡動作時在大多數粒子發泡之溫度(140°C)



五、發明說明 (27)

以下之加熱溫度幾無異常發泡粒子，因此該熱發泡性微球體表現敏銳之發泡開始動作。

〔實施例5〕

於比較例1之懸浮聚合步驟(4)，在聚合開始經6小時後添加具可能聚合反應基之有機矽烷耦合劑3-甲基丙烯醯氧丙基二甲氧基矽烷0.6g於聚合罐(即聚合反應系)。再於聚合開始經7小時後添加鹽酸於聚合罐以調整聚合反應系之pH為3.0。如此於比較例1之懸浮聚合步驟(4)，除添加有機矽烷耦合劑與鹽酸外，其他均與比較例1相同方法製造熱發泡性微球體。

反應完成後反應混合物之pH為4.2。此反應混合物過濾、水洗，再重複2次此操作後乾燥，回收得平均粒徑15 μm 之熱發泡性微球體。最初之濾液為透明無白濁，調整pH後即可廢棄。如以上述製得之熱發泡性微球體所含二氧化矽量為2.0重量%，相當於進料量之約全量含於熱發泡性微球體。

發泡該熱發泡性微球體時其發泡粒子間之熔合甚少並未發現高度凝集作用。發泡溫度145 $^{\circ}\text{C}$ 之發泡倍率為42倍。調查黏合劑中之發泡動作時在大多數粒子發泡之溫度(140 $^{\circ}\text{C}$)以下之加熱溫度幾無異常發泡粒子，因此該熱發泡性微球體表現敏銳之發泡開始動作。

使用此種表現敏銳發泡開始動作之熱發泡性微球體於需要表面性或平滑性之塗料、壁紙、墨水等領域時，確認表面性或平滑性非常優異。



五、發明說明 (28)

〔比較例2〕

(1) 調製水系分散介質

混合膠體二氧化矽4g、二乙醇胺-己二酸縮合生成物(酸價=78mgKOH/g) 0.5g、亞硝酸鈉0.12g、水595.38g，調製得水系分散介質600g。添加鹽酸使該水系分散介質之pH為3.2。

(2) 調製聚合性混合物

混合丙烯腈120g、甲基丙烯酸甲酯60g、丙烯酸甲酯20g、乙二醇二甲基丙烯酸酯0.4g、異戊烷22g、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)1.2g，調製得聚合性混合物。單體成分之重量%為丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯=60/30/10。

(3) 調製液滴

上述調製成之水系分散介質與聚合性混合物以均質機攪拌混合，在水系分散介質中調製聚合性混合物之微小液滴。

(4) 懸浮聚合

將含有聚合性混合物之微小液滴之水系分散介質裝入附攪拌機之聚合罐(1.5L)中，用溫水浴器保持53°C反應22小時。反應完成後得pH5.9之反應混合物。過濾、水洗此反應混合物，並重複2次此操作後乾燥，回收得平均粒徑16 μ m之熱發泡性微球體。

最初之濾液為乳白色，以100倍水稀釋時仍為強烈白濁。第2次之濾液亦為白濁，第3次之濾液亦未達可直接廢



五、發明說明 (29)

棄之透明液。回收此等濾液，投入凝集劑使懸浮粒子沈澱後遠心分離，分離成固體成分與透明廢液。

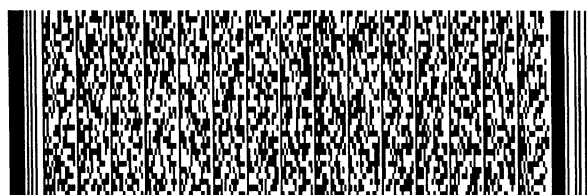
(5) 熱發泡性微球體

如以上述製得之熱發泡性微球體所含二氧化矽量為0.6重量%，相當於進料量之34重量%。發泡該熱發泡性微球體時其發泡粒子間表現高度熔合。發泡溫度140℃之發泡倍率為46倍。調查黏合劑中之發泡動作時在大多數粒子發泡之溫度(135℃)以下之加熱溫度發現有許多發泡粒子(即異常發泡粒子)。亦即表現非常廣域之發泡開始動作。使用表現此種發泡開始動作之熱發泡性微球體於需要表面性或平滑性之塗料、壁紙、墨水等領域時，損失表面性或平滑性，引起實用性能方面之問題。

〔實施例6〕

於比較例2之懸浮聚合步驟(4)，在聚合開始經6小時後添加具可能聚合反應基之有機矽烷耦合劑3-甲基丙烯醯氧丙基二甲氧基矽烷0.1g於聚合罐(即聚合反應系)。再於聚合開始經7小時後添加鹽酸於聚合罐以調整聚合反應系之pH為3.0。如此於比較例2之懸浮聚合步驟(4)，除添加有機矽烷耦合劑與鹽酸外，其他均與比較例2相同方法製造熱發泡性微球體。

反應完成後反應混合物之pH為4.2。此反應混合物過濾、水洗，再重複2次此操作後乾燥，回收得平均粒徑17 μm 之熱發泡性微球體。最初之濾液為透明無白濁，調整pH後即可廢棄。



五、發明說明 (30)

如以上述製得之熱發泡性微球體所含二氧化矽量為1.7重量%，相當於進料量之約全量含於熱發泡性微球體。發泡該熱發泡性微球體時其發泡粒子間之熔合甚少並未發現高度凝集作用。發泡溫度140℃之發泡倍率為50倍。調查黏合劑中之發泡動作時在大多數粒子發泡之溫度(135℃)以下之加熱溫度幾無異常發泡粒子，因此該熱發泡性微球體表現敏銳之發泡開始動作。

〔實施例7〕

除於比較例2之聚合性混合物調製步驟(2)添加具可能聚合反應基之有機矽烷耦合劑3-甲基丙烯醯氧丙基二甲氧基矽烷0.1g以調製含有機矽烷耦合劑之聚合性混合物，及於其次之液滴調製步驟(3)在以均質機攪拌混合水系分散介質與聚合性混合物之前添加鹽酸以調整pH為3.0後造粒聚合性混合物之微小液滴外，其他均與比較例2相同方法製造熱發泡性微球體。

反應完成後反應混合物之pH為5.5。此反應混合物中因生成若干量凝集物故用200篩號篩去除凝集物。隨後過濾。水洗反應混合物，並重複2次此操作後乾燥，回收得平均粒徑16 μm 之熱發泡性微球體。最初之濾液僅有些微白濁，但第2次及第3次之濾液則無白濁。

如以上述製得之熱發泡性微球體所含二氧化矽量為1.7重量%，相當於進料量之約全量含於熱發泡性微球體。發泡該熱發泡性微球體時其發泡粒子間之熔合甚少且未發現高度凝集作用。發泡溫度140℃之發泡倍率為47倍。調查



五、發明說明 (31)

黏合劑中之發泡動作時在大多數粒子發泡之溫度(135℃)以下之加熱溫度幾無異常發泡粒子，因此該熱發泡性微球體表現敏銳之發泡開始動作。

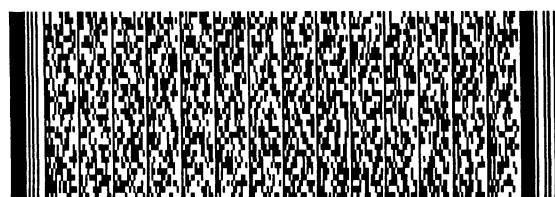
〔實施例8〕

於比較例2之懸浮聚合步驟(4)，在聚合開始經6小時後添加具可能聚合反應基之有機矽烷耦合劑3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷0.5g於聚合罐(即聚合反應系)。再於聚合開始經7小時後添加鹽酸於聚合罐以調整聚合反應系之pH為3.0。如此於比較例2之懸浮聚合步驟(4)，除添加有機矽烷耦合劑與鹽酸外，其他均與比較例2相同方法製造熱發泡性微球體。

反應完成後反應混合物之pH為4.0。此反應混合物過濾、水洗，再重複2次此操作後乾燥，回收得平均粒徑17 μm 之熱發泡性微球體。最初之濾液為透明無白濁，調整pH後即可廢棄。

如以上述製得之熱發泡性微球體所含二氧化矽量為1.7重量%，相當於進料量之約全量含於熱發泡性微球體。發泡該熱發泡性微球體時其發泡粒子間之熔合甚少並未發現高度凝集作用。發泡溫度140℃之發泡倍率為50倍。調查黏合劑中之發泡動作時在大多數粒子發泡之溫度(135℃)以下之加熱溫度幾無異常發泡粒子，因此該熱發泡性微球體表現敏銳之發泡開始動作。

使用此種表現敏銳發泡開始動作之熱發泡性微球體於需要表面性或平滑性之塗料、壁紙、墨水等領域時，確認



五、發明說明 (32)

表面性或平滑性非常優異。

[比較例3]

(1) 調製水系分散介質

混合膠體二氧化矽16.5g、二乙醇胺-己二酸縮合生成物(酸價=78mgKOH/g) 1.65g、食鹽169.8g、亞硝酸鈉0.11g、水368.94g, 調製得水系分散介質557g。添加鹽酸使該水系分散介質之pH為3.2。

(2) 調製聚合性混合物

混合丙烯腈147.7g、甲基丙烯腈68.2g、甲基丙烯酸甲酯4.4g、三甲基丙烯酸三氫甲基丙烷0.66g、正戊烷26.2g、石油醚15g、2,2'-偶氮異丁腈1.2g, 調製得聚合性混合物。單體成分之重量%為丙烯腈/甲基丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯=67/31/2。

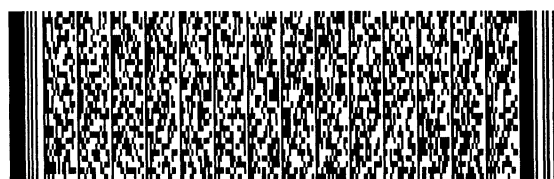
(3) 調製液滴

上述調製成之水系分散介質與聚合性混合物以均質機攪拌混合, 在水系分散介質中調製聚合性混合物之微小液滴。

(4) 懸浮聚合

將含有聚合性混合物之微小液滴之水系分散介質裝入附攪拌機之聚合罐(1.5L)中, 用溫水浴器保持60°C反應20小時。反應完成後得pH5.9之反應混合物。過濾、水洗此反應混合物, 並重複數次此操作後乾燥, 回收得平均粒徑28 μm 之熱發泡性微球體。

(5) 熱發泡性微球體



五、發明說明 (33)

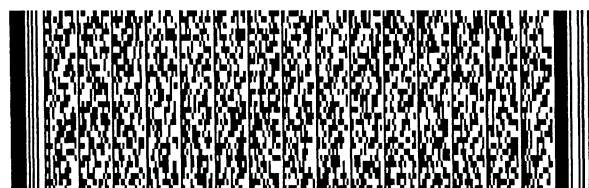
如以上述製得之熱發泡性微球體所含二氧化矽量為5.5重量%。調製此熱發泡性微球體之5%水漿液(slurry)，以攪拌機攪拌處理該水漿液60分鐘時，水漿液產生由熱發泡性微球體遊離之二氧化矽引起之白濁。此後由水漿液回收之熱發泡性微球體所含二氧化矽量減低為1.3重量%。發泡該熱發泡性微球體時其發泡粒子間表現高度熔合。

發泡溫度170℃之發泡倍率為55倍。調查黏合劑中之發泡動作時在大多數粒子發泡之溫度(140℃)以下之加熱溫度發現有許多發泡粒子(即異常發泡粒子)。亦即表現非常廣域之發泡開始動作。使用表現此種發泡開始動作之熱發泡性微球體於需要表面性或平滑性之塗料、壁紙、墨水等領域時，損失表面性或平滑性，引起實用性能方面之問題。

〔實施例9〕

於比較例3之懸浮聚合步驟(4)，在聚合開始經6小時後添加具可能聚合反應基之有機矽烷耦合劑3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷0.2g於聚合罐(即聚合反應系)。再於聚合開始經7小時後添加鹽酸於聚合罐以調整聚合反應系之pH為3.0。如此於比較例3之懸浮聚合步驟(4)，除添加有機矽烷耦合劑與鹽酸外，其他均與比較例2相同方法製造熱發泡性微球體。反應完成後反應混合物之pH為4.2。此反應混合物過濾，水洗，並重複數次此操作後乾燥，回收得平均粒徑28 μm 之熱發泡性微球體。

如以上述製得之熱發泡性微球體所含二氧化矽量為5.



五、發明說明 (34)

5 重量%。調製此熱發泡性微球體之5%水漿液，以攪拌機攪拌處理該水漿液60分鐘時，水漿液殆無產生白濁。此後由水漿液回收之熱發泡性微球體所含二氧化矽量為5.4重量%，與處理前比較幾無改變。

發泡該熱發泡性微球體時其發泡粒子間無熔合現象。發泡溫度170°C之發泡倍率為55倍。調查黏合劑中之發泡動作時在大多數粒子發泡之溫度(140°C)以下之加熱溫度幾無異常發泡粒子，因此該熱發泡性微球體表現敏銳之發泡開始動作。

使用此種表現敏銳發泡開始動作之熱發泡性微球體於需要表面性或平滑性之塗料、壁紙、墨水等領域時，確認表面性或平滑性非常優異。

〔實施例10〕

於比較例3之懸浮聚合步驟(4)，在聚合開始經6小時後添加具可能聚合反應基之有機矽烷耦合劑3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷0.3g及膠體二氧化矽5.5g於聚合罐(即聚合反應系)。再於聚合開始經7小時後添加鹽酸於聚合罐以調整聚合反應系之pH為3.0。如此於比較例3之懸浮聚合步驟(4)，除同時添加有機矽烷耦合劑及膠體二氧化矽及添加鹽酸外，其他均與比較例3相同方法製造熱發泡性微球體。反應完成後反應混合物之pH為4.2。此反應混合物過濾、水洗，並重複數次此操作後乾燥，回收得平均粒徑28 μm 之熱發泡性微球體。

如以上述製得之熱發泡性微球體所含二氧化矽量為7.



五、發明說明 (35)

7重量%。調製此熱發泡性微球體之5%水漿液，以攪拌機攪拌處理該水漿液60分鐘時，水漿液僅約略產生白濁。此後由水漿液回收之熱發泡性微球體所含二氧化矽量為7.4重量%，與處理前比較幾無改變。

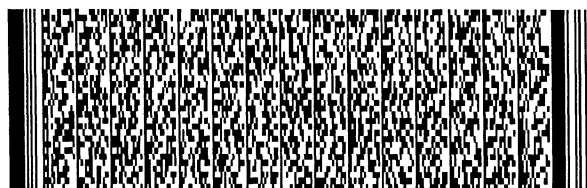
發泡該熱發泡性微球體時其發泡粒子間無熔合現象。發泡溫度170°C之發泡倍率為55倍。調查黏合劑中之發泡動作時在大多數粒子發泡之溫度(140°C)以下之加熱溫度幾無異常發泡粒子，因此該熱發泡性微球體表現敏銳之發泡開始動作。

使用此種表現敏銳發泡開始動作之熱發泡性微球體於需要表面性或平滑性之塗料、壁紙、墨水等領域時，確認表面性或平滑性非常優異。

〔比較例4〕

於比較例3之懸浮聚合步驟(4)，在聚合開始經6小時後添加膠體二氧化矽5.5g於聚合罐(即聚合反應系)。再於聚合開始經7小時後添加鹽酸於聚合罐以調整聚合反應系之pH為3.0。如此於比較例3之懸浮聚合步驟(4)，除追加添加膠體二氧化矽及添加鹽酸外，其他均與比較例3相同方法製造熱發泡性微球體。反應完成後反應混合物之pH為4.5。此反應混合物過濾、水洗，並重複數次此操作後乾燥，回收得平均粒徑 $27\mu\text{m}$ 之熱發泡性微球體。

最初之濾液為乳白色，以100倍水稀釋時仍為強烈白濁。第2次之濾液亦為白濁，第3次之濾液亦未達可直接廢棄之透明液。



五、發明說明 (36)

如以上述製得之熱發泡性微球體所含二氧化矽量為5.8重量%，與比較例3之二氧化矽含量並無大差異，由此可知於聚合開始後僅追加膠體二氧化矽時，二氧化矽膠體並不附著於熱發泡性微球體。

調製此熱發泡性微球體之5%水漿液，以攪拌機攪拌處理該水漿液60分鐘時，水漿液僅約略產生白濁。此後由水漿液回收之熱發泡性微球體所含二氧化矽量減低為1.4重量%。

發泡該熱發泡性微球體時其發泡粒子間無熔合現象。發泡溫度170°C之發泡倍率為55倍。調查黏合劑中之發泡動作時在大多數粒子發泡之溫度(140°C)以下之加熱溫度幾無異常發泡粒子，因此該熱發泡性微球體表現敏銳之發泡開始動作。

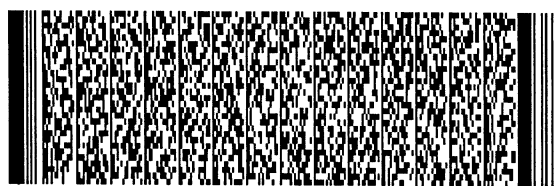
使用此種表現敏銳發泡開始動作之熱發泡性微球體於需要表面性或平滑性之塗料、壁紙、墨水等領域時，確認表面性或平滑性非常優異。

〔比較例5〕

於比較例3之調製乳化液滴步驟後，在聚合開始時追加膠體二氧化矽5.5g以外，其他均與比較例3相同方法製造熱發泡性微球體。如此製得之熱發泡性微球體平均粒徑減小為20 μm ，發泡溫度170°C之發泡倍率亦降為40倍。因此僅增加膠體二氧化矽量不能保持平均粒徑。

〔比較例6〕

(1) 調製水系分散介質



五、發明說明 (37)

取固體成分40重量%之膠體二氧化矽22g溶解於脫離子水770g中。隨後再溶解二乙醇胺-己二酸縮合生成物0.8g、亞硝酸鈉0.13g，並添加鹽酸調整pH為3.2，調製得水系分散介質。

(2) 調製聚合性混合物

調製由偏氯乙烯123.2g、丙烯腈85.8g、甲基丙烯酸甲酯11g、三甲基丙烯酸三煙甲基丙烷0.33g、2,2'-偶氮雙二甲基戊腈1.1g、及丁烷35.2g組成之聚合性混合物。單體成分之重量%為偏氯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯=56/39/5。

(3) 調製液滴

上述調製成之水系分散介質與聚合性混合物以均質機攪拌混合，在水系分散介質中調製聚合性混合物之微小液滴。

(4) 懸浮聚合

將含有聚合性混合物之微小液滴之水系分散介質裝入附攪拌機之聚合罐(1.5L)中，用溫水浴器保持50°C反應22小時。反應完成後得pH5.9之反應混合物。過濾、水洗此反應混合物，並重複數次此操作後乾燥，回收得平均粒徑14 μm 之熱發泡性微球體。

(5) 熱發泡性微球體

如以上述製得之熱發泡性微球體所含二氧化矽量為3.3重量%。調製此熱發泡性微球體之5%水漿液，以攪拌機攪拌處理該水漿液60分鐘時，水漿液產生由熱發泡性微球體



五、發明說明 (38)

遊離之二氧化矽引起之白濁。此後由水漿液回收之熱發泡性微球體所含二氧化矽量減低為2.4重量%。

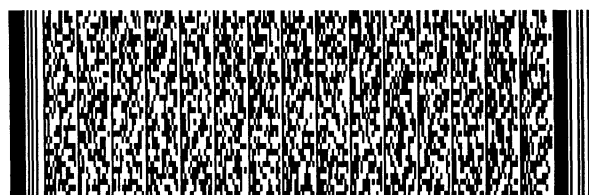
發泡該熱發泡性微球體時其發泡粒子間表現高度熔合。發泡溫度130℃之發泡倍率為50倍。調查黏合劑中之發泡動作時在大多數粒子發泡之溫度(80℃)以下之加熱溫度發現有許多發泡粒子(即異常發泡粒子)。亦即表現非常廣域之發泡開始動作。

使用表現此種發泡開始動作之熱發泡性微球體於需要表面性或平滑性之塗料、壁紙、墨水等領域時，損失表面性或平滑性，確認引起實用性能方面之問題。

〔實施例11〕

於比較例6之懸浮聚合步驟(4)，在聚合開始經6小時後添加具可能聚合反應基之有機矽烷耦合劑3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷0.2g於聚合罐(即聚合反應系)。再於聚合開始經7小時後添加鹽酸於聚合罐以調整聚合反應系之pH為3.0。如此於比較例6之懸浮聚合步驟(4)，除添加有機矽烷耦合劑及鹽酸外，其他均與比較例6相同方法製造熱發泡性微球體。反應完成後反應混合物之pH為3.5。此反應混合物過濾、水洗，並重複數次此操作後乾燥，回收得平均粒徑14 μm之熱發泡性微球體。

如以上述製得之熱發泡性微球體所含二氧化矽量為3.3重量%。調製此熱發泡性微球體之5%水漿液，以攪拌機攪拌處理該水漿液60分鐘時，水漿液幾無產生白濁。此後由水漿液回收之熱發泡性微球體所含二氧化矽量為3.2重量



五、發明說明 (39)

%，與處理前比較幾無改變。發泡該熱發泡性微球體時其發泡粒子間無熔合現象。

發泡溫度 130°C 之發泡倍率為50倍。調查黏合劑中之發泡動作時在大多數粒子發泡之溫度(80°C)以下之加熱溫度幾無異常發泡粒子，因此該熱發泡性微球體表現敏銳之發泡開始動作。使用此種表現敏銳發泡開始動作之熱發泡性微球體於需要表面性或平滑性之塗料、壁紙、墨水等領域時，確認表面性或平滑性非常優異。

【產業上利用之可能性】

依據本發明可提供提升與其他材料之接合性之熱發泡性微球體及其製造方法。依據本發明可提供發泡體粒子間之熔合被抑制之熱發泡性微球體及其製造方法。又依據本發明可提供雖在乾燥時等之高溫度接受熱經歷亦能表現敏銳發泡動作之熱發泡性微球體及其製造方法。

再者，依據本發明可提供能夠在表面強力接合其他材料，因此能夠調製混合中空微小球或機能性添加劑之熱發泡性微球體及其製造方法。依據本發明之製造方法可減輕或抑制當做分散安定劑使用之無機微粒子引起之廢水白濁問題。因此本發明之製造方法為對環境溫和之方法。本發明之熱發泡性微球體可使用為塑膠、塗料、墨水、各種材料之添加劑而利用於廣範之技術領域。



圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明之名稱：熱發泡性微球體及其製造方法)

一種熱發泡性微球體，具有由聚合體形成之外殼內封入發泡劑之構造，且該外殼含有機矽化合物；在水系分散介質中懸浮聚合至少含發泡劑與聚合性單體之聚合性混合物以製造具有由該生成聚合體形成之外殼內封入發泡劑構造之熱發泡性微球體之製造方法中，聚合性混合物在有機矽化合物存在下懸浮聚合之熱發泡性微球體之製造方法。

英文發明摘要 (發明之名稱：)



六、申請專利範圍

1. 一種具有由聚合體形成之外殼內封入發泡劑構造之熱發泡性微球體，其特徵為該由聚合體形成之外殼含有機矽化合物，且該外殼表面更含有附著於其表面之無機物或有機物或其混合物。

2. 如申請專利範圍第1項之熱發泡性微球體，其中之有機矽化合物為有機矽烷耦合劑。

3. 如申請專利範圍第1項之熱發泡性微球體，其中之有機矽化合物為具有由乙烯基、甲基丙烯基、丙烯基、及烯丙基等組成群中至少選取1種可能聚合之反應基之有機矽化合物。

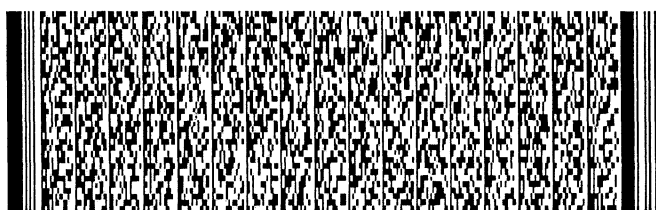
4. 如申請專利範圍第1項之熱發泡性微球體，其中之由聚合體形成之外殼以(i)有機矽化合物附著於該外殼表面；(ii)有機矽化合物混入該外殼中；(iii)該聚合體與有機矽化合物之化學結合；或(iv)上述3種之組合；等方式含有機矽化合物。

5. 如申請專利範圍第1項之熱發泡性微球體，其中之有機矽化合物含量為以熱發泡性微球體總量為基準之0.005~5重量%。

6. 如申請專利範圍第1項之熱發泡性微球體，其中之無機物或有機物均為平均粒徑10 μm 以下之微粒子。

7. 如申請專利範圍第6項之熱發泡性微球體，其中平均粒徑10 μm 以下之微粒子為膠體二氧化矽。

8. 一種具有由聚合體形成之外殼內封入發泡劑構造之熱發泡性微球體，其中之由聚合體形成之外殼為由偏氯乙



六、申請專利範圍

烯(共)聚合體及(甲基)丙烯腈(共)聚合體組成群中選取之聚合體形成，且外殼內含有有機矽化合物。

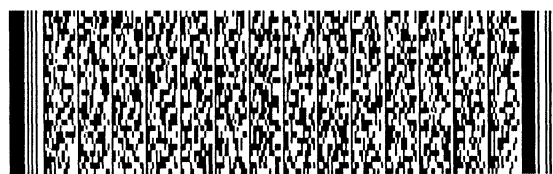
9. 一種在水系分散介質中懸浮聚合至少含發泡劑與聚合性單體之聚合性混合物以製造具有由該生成聚合體形成之外殼內封入發泡劑構造之熱發泡性微球體製造方法，其特徵為在有機矽化合物存在下懸浮聚合聚合性混合物，且在聚合途中添加有機矽化合物於含水系分散介質與聚合性混合物之聚合反應系後再繼續懸浮聚合時，於聚合開始、聚合途中、及聚合完成時之聚合反應系pH控制為7以下。

10. 如申請專利範圍第9項之製造方法，其中之有機矽化合物為有機矽烷耦合劑。

11. 如申請專利範圍第9項之製造方法，其中之有機矽化合物為具有由乙烯基、甲基丙烯基、丙烯基、及烯丙基等組成群中至少選取1種可能聚合之反應基之有機矽化合物。

12. 一種在水系分散介質中懸浮聚合至少含發泡劑與聚合性單體之聚合性混合物以製造具有由該生成聚合體形成之外殼內封入發泡劑構造之熱發泡性微球體製造方法，其中在含有由無機微粒子形成之分散安定劑之水系分散介質中，於有機矽化合物存在下，懸浮聚合聚合性混合物，聚合完成後回收由生成聚合體形成之外殼表面附著無機微粒子之熱發泡性微球體製造方法。

13. 如申請專利範圍第12項之製造方法，其中在含由至少在酸性環境下不溶於水系分散介質之無機微粒子形成



六、申請專利範圍

之分散安定劑之水系分散介質中懸浮聚合聚合性混合物時，於聚合開始、聚合途中、及聚合完成時之聚合反應系pH控制為7以下之製造方法。

14. 如申請專利範圍第12項之製造方法，其中之無機微粒子為膠體二氧化矽。

15. 一種在水系分散介質中懸浮聚合至少含發泡劑與聚合性單體之聚合性混合物以製造具有由該生成聚合體形成之外殼內封入發泡劑構造之熱發泡性微球體製造方法，其中在有機矽化合物存在下懸浮聚合聚合性混合物時，在聚合途中添加無機物或有機物或其混合物於聚合反應系後再繼續懸浮聚合，聚合反應完成後回收由生成聚合體形成之外殼表面附著無機物或有機物或其混合物之熱發泡性微球體製造方法。

16. 一種在水系分散介質中懸浮聚合至少含發泡劑與聚合性單體之聚合性混合物以製造具有由生成聚合體形成之外殼內封入發泡劑構造之熱發泡性微球體製造方法，其特徵為聚合反應完成後回收之熱發泡性微球體表面以有機矽烷偶合劑處理。

17. 一種在水系分散介質中懸浮聚合至少含發泡劑與聚合性單體之聚合性混合物以製造具有由該生成聚合體形成之外殼內封入發泡劑構造之熱發泡性微球體製造方法，其中在含由無機微粒子形成之分散安定劑之水系分散介質中懸浮聚合聚合性混合物，聚合反應完成後，將回收之熱發泡性微球體表面以有機矽化合物處理，而回收由生成聚

六、申請專利範圍

合體形成之外殼表面附著無機微粒子之熱發泡性微球體製造方法。

18. 一種在水系分散介質中懸浮聚合至少含發泡劑與聚合性單體之聚合性混合物以製造具有由該生成聚合體形成之外殼內封入發泡劑構造之熱發泡性微球體製造方法，其中聚合反應完成後，回收之熱發泡性微球體表面以有機矽化合物處理，同時以無機物或有機物或其混合物進行表面處理。

19. 一種在水系分散介質中懸浮聚合至少含發泡劑與聚合性單體之聚合性混合物以製造具有由該生成聚合體形成之外殼內封入發泡劑構造之熱發泡性微球體製造方法，其中之聚合性單體為，由含有(a)偏氯乙烯與可能與偏氯乙烯共聚合之乙烯類單體之混合物，及(b)(甲基)丙烯腈與可能與(甲基)丙烯腈共聚合之乙烯類單體之混合物組成群中選取之單體混合物的聚合性混合物懸浮聚合，聚合反應完成後，回收之熱發泡性微球體表面以有機矽化合物處理者。

