



(21)申請案號：101135208

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 26 日

(51)Int. Cl. : C08J3/16 (2006.01)
C08F16/06 (2006.01)

C08G69/46 (2006.01)

(30)優先權：2011/09/27 日本
2012/03/23 日本PCT/JP2011/071954
2012-067571(71)申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)
日本

(72)發明人：齋藤真希子 SAITO, MAKIKO (JP) ; 竹崎宏 TAKEZAKI, HIROSHI (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

(56)參考文獻：

趙鑫等，"尼龍粉末的研究進展與應用"，化學推進劑與高分子材料，2005 年，第 3 卷第 1 期，第 28-30 頁。

張宏放等，"熱處理對尼龍 1010 結構影響研究"，高分子學報，1996 年 2 月，第 1 期，第 1-5 頁。

審查人員：鄭詠文

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：12 共 62 頁

(54)名稱

聚醯胺 1010 樹脂粒子及其製造方法

POLYAMIDE 1010 RESIN PARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

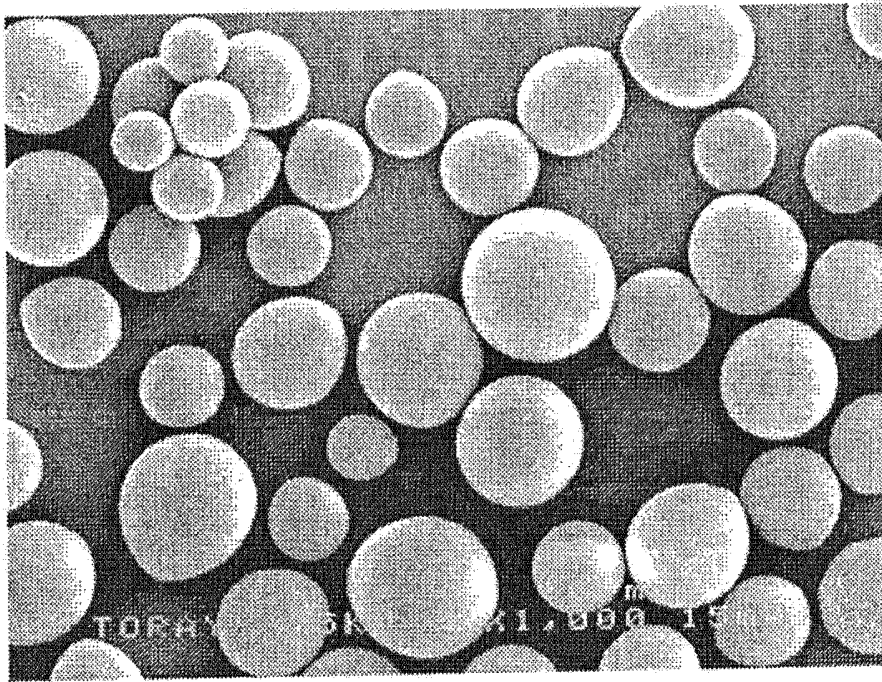
(57)摘要

在聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造中，能藉由在 100℃ 以上之溫度下實施乳液之形成，而得到具有高結晶性且真球度高的聚醯胺 1010 粒子。其中聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造係在將聚醯胺 1010 樹脂、除了它以外之聚合物 B、與有機溶媒溶解混合時，於相分離成以聚醯胺 1010 樹脂為主成分之溶液相、及以聚合物 B 為主成分的溶液相之二相的系統中，使其形成乳液後，讓它接觸聚醯胺 1010 樹脂的不良溶劑使聚醯胺 1010 樹脂析出。

In the production of polyamide 1010 resin particles, polyamide 1010 particles having high crystallinity and high sphericity can be obtained by carrying out the formation of the emulsion at a temperature above 100°C. The production comprises the following steps: in a system of phase-separating into two phases during dissolving and mixing a polyamide 1010 resin, a polymer B other than that, and an organic solvent, after forming emulsion, contacting it with a poor solvent of the polyamide 1010 resin to separate out the polyamide 1010 resin.

指定代表圖：

圖8



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於聚醯胺1010樹脂粒子以及其製造方法，更詳細來說，係關於表面平滑性優良，為真球狀且粉體流動性良好，且剛性優良之聚醯胺1010樹脂粒子，以及其製造方法。

【先前技術】

樹脂粒子係由樹脂所構成的粒子，一般係其直徑從數十nm到數百 μm 之大小的種類繁多的粒子。樹脂粒子與薄膜、纖維、射出成形品、擠出成形品等聚合物成形品不同，藉由利用比表面積大的特點與微粒的構造，能用於各種材料的改質、改良。

主要用途可舉出：化妝品的改質劑、調色劑用添加劑、塗料等流變改質劑、醫療用診斷檢查劑、對汽車材料、建築材料等成形品的添加劑等。特別是在近年，已成為利用樹脂粒子的微粒構造，組合雷射加工技術來製作客製化成形品的手法之快速成型、快速製造之原料來使用。

近年來，於以液晶顯示器為首的電子資訊材料等領域、化妝品、與塗料之領域中，對此樹脂微粒要求比現狀更進一步的耐熱性、耐溶劑性等特性，與粒徑分布更均勻之形態等，以及更高機能、高精密度的樹脂微粒。

而在樹脂微粒之中，聚醯胺粒子由於其素材的強度與適當的吸濕性等特徵，使其自古以來就被用在化妝品與塗料領域中，由近年保護地球環境的觀點來看，該原

料係使用源自生質的東西，加速了非石油原料化的動向，而特別是從素材的機能特性與原料的取得性的觀點來看，聚醯胺1010樹脂粒子倍受注目。

一般而言，聚醯胺1010樹脂粒子之製造法係使用將聚醯胺1010樹脂的丸粒加以機械粉碎之方法，但經由粉碎所得到的粒子的真球度低，就粒度分布廣的點來說有問題。

作為將其改良之方法，專利文獻1中提案讓聚醯胺樹脂與可溶於水之成分溶融混練，混練後，以水將可溶成分去除，來製造聚醯胺樹脂粒子之方法，但雖然可得到球狀粒子，卻殘留著粉體流動性的問題。

另外，以專利文獻2為代表，提案在醇類等溶媒中加熱聚醯胺樹脂來溶解於溶媒中，再邊降低溶媒溫度邊析出聚醯胺樹脂粒子之方法，但已揭示所得到的粒子為多孔質，就粉體流動性等的點來說，現狀為要求作為機能性微粒之進一步的改良技術(專利文獻2、3、4)。

另一方面，作為形成樹脂微粒之手法，已於專利文獻5提案將2種以上樹脂溶解，利用因高分子溶液的相分離現象所形成的乳液來製得樹脂粒子之方法，但對於結晶性聚合物之聚醯胺樹脂的粒子化尚有技術改良的必要。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本特開2007-277546號

[專利文獻2]日本特開2010-163618號

[專利文獻3]日本特開2011-218330號

[專利文獻4]日本特開2011-219756號

[專利文獻5]WO2009/142231號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

在到目前為止的聚醯胺1010樹脂粒子之製造方法中，聚醯胺1010樹脂粒子的流動性與滑動性等有问题，而在讓粒子成為多孔質之方法中，除了粉體流動性以外，機械強度也有問題，就在使用時發生粒子崩壞等的點來說有问题。

因此，本發明之課題係提供一種作成真球度高且結晶化度高之形狀且粉體流動性與剛性等機械特性優良之聚醯胺1010樹脂粒子。

[解決課題之手段]

為了完成上述課題，本案發明人等戮力研究的結果，完成下述發明。

即，本發明係：

(1)一種聚醯胺1010樹脂粒子，其特徵在於：平均粒徑為1~100 μm ，真球度為80以上，且由廣角X光散射測定得到的繞射角 2θ 係在24度有繞射峰。

(2)如(1)之聚醯胺1010樹脂粒子，其中由廣角X光散射測定得到的繞射角 2θ 係在20度與24度有繞射峰。

(3)如(1)或(2)之聚醯胺1010樹脂粒子，其中粉體的靜止角為30°以下。

(4)如(1)至(3)中任一項之聚醯胺1010樹脂粒子，其

中由微壓縮測試儀測得的粒子之壓縮彈性模數為1.6GPa以上。

(5)如(1)至(4)項中任一項之聚醯胺1010樹脂粒子，其中以分光光度計測定時的亮度之L值為70以上。

(6)一種聚醯胺1010樹脂粒子之製造方法，其特徵在於：該方法係在將聚醯胺1010樹脂、聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B、與有機溶媒溶解混合時，於相分離成以聚醯胺1010樹脂為主成分之溶液相、及以聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B為主成分的溶液相之二相的系統中，使其形成乳液後，讓它接觸聚醯胺1010樹脂的不良溶劑，使聚醯胺1010樹脂析出，在該方法中係在100℃以上的溫度下實施乳液之形成。

(7)如(6)之聚醯胺1010樹脂粒子之製造方法，其中聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B的SP值為 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。

(8)如(6)或(7)之聚醯胺1010樹脂粒子之製造方法，其中聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B在25℃對水的溶解度為1g/100g以上。

(9)如(6)至(8)中任一項之聚醯胺1010樹脂粒子之製造方法，其中聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B在其分子骨架中至少具有羥基、醚基、醯胺基、羧基中的任一種。

(10)如(6)至(9)中任一項之聚醯胺1010樹脂粒子之製造方法，其中聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B為聚乙烯醇類、羥烷基纖維素、聚烯烴二醇、聚乙烯吡咯啉酮、水溶性耐綸、聚丙烯酸中的任一種。

(11)如(6)至(10)中任一項之聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造方法，其中聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物 B 為聚乙烯醇類，且聚乙烯醇中的乙酸鈉含量為 0.1 質量%以下。

(12)如(6)至(10)中任一項之聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造方法，其中聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物為聚乙烯醇類，且在乳液形成時於系統中添加酸化化合物。

(13)如(12)之聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造方法，其中添加之酸化化合物為第一解離指數 (pK_{a1}) 在 4.5 以下的酸，且分解溫度在不良溶劑的沸點以上。

(14)如(12)或(13)之聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造方法，其中添加之酸化化合物為自檸檬酸、酒石酸、丙二酸、乙二酸、己二酸、順丁烯二酸、蘋果酸、鄰苯二甲酸、丁二酸、聚丙烯酸中所選出的 1 種以上。

(15)如(6)至(14)中任一項之聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造方法，其中有機溶媒的 SP 值為 $20(J/cm^3)^{1/2}$ 以上，且沸點為 $100^{\circ}C$ 以上。

(16)如(6)至(15)之聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造方法，其中有機溶媒為自 N-甲基吡咯啉酮、二甲基亞砷、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮中所選出的 1 種以上。

(17)如(6)至(16)之聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造方法，其中在乳液形成後，為了使聚醯胺 1010 樹脂析出，使其接觸不良溶劑之溫度係聚醯胺 1010 樹脂的降溫結晶化溫度以上之溫度。

(18)如(6)至(17)中任一項之聚醯胺 1010 樹脂粒子之

製造方法，其中在使聚醯胺1010樹脂析出後，進行固液分離，自除去了聚醯胺1010樹脂粒子之包含聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B成分的溶液，將不良溶劑去除，於所得到的溶液中再度添加聚醯胺1010樹脂，使其形成相分離成以聚醯胺1010樹脂為主成分之溶液相、及以聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B為主成分之溶液相的二相之系統，再次利用有機溶媒以及聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B。

● [發明之效果]

本發明之聚醯胺1010樹脂粒子除了為真球狀且具高結晶性，因粉體流動性與剛性優良，而在例如化妝品用途或塗料等領域，具滑順的觸感與優良的長期品質安定性，此外由於其具優良的高耐藥品性，藉由使用作為引擎等的滑動部件之潤滑劑的添加材料，在抑制滑動部件受損的同時還能長期維持滑動性等，為產業上有助益的材料。

● 【實施方式】

[實施發明之形態]

以下詳細說明本發明。

本發明之聚醯胺1010樹脂粒子的特徵在於：粒子的平均粒徑在 $1\sim 100\mu\text{m}$ ，且由廣角X光散射所得到的繞射角 2θ 在24度有繞射峰。

本發明之聚醯胺1010樹脂粒子為由聚醯胺1010樹脂所構成之粒子。聚醯胺1010樹脂係聚癸二酸癸二胺，為脂肪族二胺之1,10-癸二胺與脂肪族二羧酸之癸二酸聚

合而成。

聚醯胺 1010 樹脂能以以往習知的方法取得，例如能藉由以上述二胺與二羧酸的鹽為原料之熔融聚合、溶液聚合，還有以低分子量聚醯胺 1010 為原料之固相聚合等來製得。

為原料的癸二胺與癸二酸可自源自石油之原料、源自生質之原料經由化學轉換來取得，於本發明中無特別限制，但從保護地球環境的觀點來看，較佳為源自生質之原料。

聚醯胺 1010 樹脂的聚合度並無特別限制，但由所得到的樹脂粒子之剛性的觀點來看，以重量平均分子量而言，其下限為 1,000 以上，較佳為 5,000 以上，更佳為 10,000 以上，再更佳為 12,000 以上，特佳為 15,000 以上。而其上限為 1,000,000 以下，較佳為 500,000 以下，更佳為 100,000 以下，再更佳為 50,000 以下，特佳為 30,000 以下。此處，重量平均分子量係指使用六氟異丙醇作為溶媒，以凝膠滲透層析術 (GPC) 測定，以聚甲基丙烯酸甲酯換算而得的值。

本發明中聚醯胺 1010 樹脂粒子的平均粒徑係指 $1\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 之範圍，其較佳上限為 $80\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $60\mu\text{m}$ 以下，再更佳為 $50\mu\text{m}$ 以下，特佳為 $30\mu\text{m}$ 以下。而其下限為 $1.0\mu\text{m}$ 以上，較佳為大於 $1.0\mu\text{m}$ ，更佳為 $5\mu\text{m}$ 以上，再更佳為大於 $5\mu\text{m}$ ，特佳為 $10\mu\text{m}$ 以上，絕佳為大於 $10\mu\text{m}$ 。

其中，本發明之聚醯胺 1010 樹脂粒子的平均粒徑，

係由掃描式電子顯微鏡相片判定任意100個粒子的直徑，藉由求取其算術平均來算出。在上述相片中，在該粒子非真圓狀的情形，即，在如橢圓形的情形，以粒子的最大徑為其粒徑。為了正確測定粒徑，倍率係至少放大至500倍以上，較佳為放大至1000倍以上，再進行粒徑之測定。

又，本發明之聚醯胺1010樹脂粒子較佳為其粒子的粒度分布狹窄。粒度分布能以後述的數學式(2)中之粒徑分布係數來表示。本發明之聚醯胺1010樹脂粒子的粒度分布係數為3以下，較佳為2.5以下，更佳為2.0以下，再更佳為1.8以下，特佳為1.5以下，絕佳為1.3以下。而較佳下限未指定，但理論上其下限為1以上。

本發明中聚醯胺1010樹脂粒子具真球度高的特徵，並被認為由於真球度高，故展現良好的流動性。

本發明中真球度能以由掃描式電子顯微鏡相片測定任意30個粒子的短徑與長徑，依照下面數學式(1)所算出的值來表示，越接近100表示真球度越高。

[數學式(1)]

$$\text{真球度} = \frac{\sum_{i=1}^n (\text{短徑} / \text{長徑})}{n} \times 100$$

其中，取n：測定數30。

本發明之聚醯胺1010樹脂粒子的真球度為80以上，較佳為85以上，更佳為90以上，再更佳為95以上。較佳上限為100以下，但通常只要在90以下即可得到滑動性與

光滑的質感提升等充分的效果。在真球度小於80的情形，球變得接近橢圓形，無法得到光滑的觸感。

本發明之聚醯胺1010樹脂粒子具結晶性非常高的特徵，由於此特性使樹脂粒子的彈性模數具有比過去的樹脂粒子的彈性模數還高之特性。結晶性的高低程度能藉由進行粉末X線測定來判定，本發明之聚醯胺1010樹脂粒子係以使用銅原子(Cu)的K α 線之廣角X光散射測定，繞射角 2θ 於特徵的20度與24度具有繞射峰。

具體來說，以廣角X光散射所測得的繞射角 2θ 於24度的繞射峰，係在聚醯胺1010樹脂的結晶構造發達時所觀察到的特有繞射峰，而本聚醯胺1010樹脂粒子具有該繞射峰。

此外，本發明之聚醯胺1010樹脂粒子不僅結晶構造發達，其形狀由於真球度高，故流動性良好，同時具有粉體的靜止角低之特徵。

由本發明之聚醯胺1010樹脂粒子所形成的粉體之靜止角為30°以下，較佳為25°以下，更佳為20°以下，再更佳為15°以下。靜止角的下限並無特別限制，但係大於0°。

本發明之聚醯胺1010樹脂粒子由於結晶性高，其具有機械强度高，且彈性模數高的特徵。

本發明中，聚醯胺1010樹脂粒子的彈性模數為1.6 GPa以上，較佳為1.7 GPa以上，更佳為1.8 GPa以上，再更佳為1.9 GPa以上，特佳為2.0 GPa以上。

為了求取粒狀物質的彈性模數，係使用島津股份有

限公司製的微壓縮測試儀，透過使用赫茲的彈性理論，而可算出其彈性模數。

藉由具有如此之高的彈性模數，因對滑動部材等的適用範圍變廣，故以樹脂微粒來說為有用的材料。

本發明之聚醯胺1010樹脂粒子因結晶構造發達，光的反射除了在粒子界面的反射以外，因也會發生起因於粒子內部的結晶構造之反射，而有特別在以分光光度計測定時，讓表示亮度的L值提高的特徵。

表示亮度的L值較佳為70以上，再更佳為80以上，特佳為85以上。在L值小於70的情形下，著色的因素變大，在用於化妝品用途或塗料用途等的情形下，要變成任意的色彩會有困難。L值的較佳上限為100。

本發明之聚醯胺1010樹脂粒子具有表面平滑性的真球狀之特徵。此處所稱表面平滑性，係可從經由以掃描式電子顯微鏡相片作形態觀察所得到的粒子表面之相片，藉由計測能以目視判斷之凹凸數而定量化。每1個粒子較佳為20個以下，再更佳為10個以下。

又，上述表面平滑度係在以掃描式電子顯微鏡相片的1000~5000倍之倍率所觀察之區域中，觀測任意粒子的30個凹凸，由其平均值來決定。

於製造具如上述之良好特性的聚醯胺1010樹脂粒子時，可採用以下所示之方法。

本發明之聚醯胺1010樹脂粒子之製造方法的特徵在於：讓聚醯胺1010樹脂、聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B、與有機溶媒溶解混合，在相分離成以聚醯胺1010樹脂

為主成分之溶液相(以下，亦稱為聚醯胺1010樹脂溶液相)、與以聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B為主成分之溶液相(以下，亦稱為聚合物B溶液相)的二相之系統中，使其形成乳液後，藉由讓其接觸聚醯胺1010樹脂的不良溶劑，使聚醯胺1010樹脂析出。

本發明中，聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B可舉出熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂，而由為了形成溶液相而可溶解，並容易得到分離成二相之狀態的觀點來看，較佳為熱可塑性樹脂，由於容易得到分離成二相之狀態，作為本發明之聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B，其SP值以 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上為佳。

若為上述聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B，則聚合物B溶液相與聚醯胺1010樹脂溶液相容易形成相分離狀態，且在以後述的不良溶劑作析出時，因聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B不易產生析出，故不會對粒子形成造成不良影響。

此時，聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B的SP值較佳為 $21(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上，更佳為 $23(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上，再更佳為 $25(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上，特佳為 $28(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上，明顯更佳為 $30(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。

若聚醯胺1010樹脂與聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B兩者都能溶於有機溶媒，則無特別限制，但其SP值的差的上限較佳為 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下，更佳為 $15(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下，再更佳為 $10(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下。

此處所稱SP值係基於Fedor的估算法所計算而得，係

基於內聚能量密度與莫耳體積所計算而得(以下，亦稱為計算法。)(「SP值 基礎/應用與計算方法」山本秀樹著，情報機構股份有限公司，2005年3月31日發行)。

在無法以上述方法計算之情形，以對溶解度參數已知的溶媒是否溶解之判定的實驗法來算出SP值(以下，亦稱為實驗法。)，能代用上述計算法(「聚合物手冊 第4版(Polymer Handbook Fourth Edition)」J.Brand著，Wiley公司1998年發行)。

其中，聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B較佳為與後述之不良溶劑的親和性高者，作為其親和性的指標，能由對水的溶解度來判斷。聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B於25℃對水的溶解度，若定義成把對於100g的水溶解1g者記述為1g/100g，則較佳為1g/100g以上，更佳為2g/100g以上，再更佳為5g/100g以上，特佳為10g/100g以上，絕佳為15g/100g以上。若在此範圍內，則會提高與後述的不良溶劑之親和性，有利於本聚醯胺1010樹脂粒子製造法作業。

以聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B的高分子的種類而言，具體上較佳者係以在其分子骨架中具有羥基、醚基、醯胺基、羧基中至少一種者為佳。

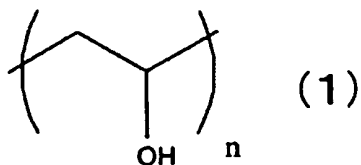
若具體例示聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B，則作為在其分子骨架中具有羥基者可舉出：聚乙烯醇類(完全皂化型或部分皂化型的聚(乙烯醇)、完全皂化型或部分皂化型的聚(乙烯醇-乙烯)共聚物等聚(乙烯醇-乙烯)共聚物類等)、聚(對乙烯基苯酚)、麥芽糖、纖維雙糖、乳糖

、蔗糖等雙醣類、纖維素以及其衍生物(羥烷基纖維素(羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、乙基羥乙基纖維素等)、纖維素、甲基纖維素、乙基纖維素、羧甲基乙基纖維素、羧甲基纖維素、羧甲基纖維素鈉、纖維素酯、聚葡萄糖胺糖等)、直鏈澱粉以及其衍生物、澱粉以及其衍生物、糊精、環糊精、藻酸鈉以及其衍生物等多糖類或其衍生物、明膠、酪蛋白、膠原蛋白、蛋白、絲纖維蛋白、角蛋白、血纖維蛋白、卡拉膠、硫酸軟骨素、阿拉伯膠、洋菜、蛋白質等；作為其分子骨架中具有醚基者可舉出：聚烯烴二醇、蔗糖脂肪酸酯、聚(氧乙烯脂肪酸酯)、聚(氧乙烯月桂脂肪酸酯)、聚(氧乙二醇單脂肪酸酯)、聚(氧乙烯烷基苯基醚)、聚(氧基烷基醚)、聚乙烯醚、聚乙烯醇縮甲醛等；作為其分子骨架中具有醯胺基者可舉出：聚乙烯吡咯啉酮、胺基聚(丙烯醯胺)、聚(丙烯醯胺)、聚(甲基丙烯醯胺)、“AQ耐綸(註冊商標)”(A-90、P-70、P-95、T-70；東麗股份有限公司製)等水溶性耐綸等；作為其分子骨架中具有羧基者可舉出：聚丙烯酸、聚丙烯酸鈉、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸鈉等；其它還可舉出：聚苯乙烯磺酸、聚苯乙烯磺酸鈉、氯化聚乙烯吡咯啉酮、聚(苯乙烯-順丁烯二酸)共聚物、聚烯丙胺、聚(氧乙烯胺)、聚(乙烯基吡啶)、聚胺磺酸、聚乙亞胺等合成樹脂。

較佳為聚乙烯醇類(完全皂化型或部分皂化型的聚(乙烯醇)、完全皂化型或部分皂化型的聚(乙烯醇-乙烯)共聚物等的聚(乙烯醇-乙烯)共聚物類)、纖維素衍生物(

羧甲基纖維素、羥烷基纖維素(羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、乙基羥乙基纖維素)、甲基纖維素、乙基纖維素、羧甲基乙基纖維素、羧甲基纖維素、羧甲基纖維素鈉、纖維素酯等)、聚烯烴二醇、蔗糖脂肪酸酯、聚(氧乙烷烷基苯基醚)、聚(氧基烷基醚)、聚乙烯吡咯啉酮、水溶性耐綸、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸，更佳為聚(乙烯醇)類(完全皂化型或部分皂化型的聚(乙烯醇)、完全皂化型或部分皂化型的聚(乙烯醇-乙烯)共聚物等的聚(乙烯醇-乙烯)共聚物類)、纖維素衍生物(羧甲基纖維素、羥烷基纖維素(羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、乙基羥乙基纖維素)、甲基纖維素、乙基纖維素、羧甲基乙基纖維素、羧甲基纖維素、羧甲基纖維素鈉、纖維素酯等)、聚烯烴二醇、聚乙烯吡咯啉酮、水溶性耐綸、聚丙烯酸，特佳為完全皂化型或部分皂化型的聚(乙烯醇)等的聚乙醇類、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素等的羥烷基纖維素、聚烯烴二醇、聚乙烯吡咯啉酮、水溶性耐綸、聚丙烯酸。

本發明中，作為聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B，絕佳為使用聚乙醇類。更詳細的說，聚乙醇類係指於分子內具有下述一般式(1)之結構的聚合物。



可舉出：聚(乙醇)(亦可為完全皂化型或部分皂化型的聚(乙醇)。下面亦簡稱為聚乙醇。)、聚(乙醇-乙烯)共聚物(亦可為完全皂化型或部分皂化型的聚(乙

烯醇-乙烯)共聚物)等，從溶解性的點來看較佳為聚乙烯醇。

聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物 B 的分子量，重量平均分子量較佳範圍為 1,000~100,000,000，更佳為 1,000~10,000,000，再更佳為 5,000~1,000,000，特佳為 10,000~500,000，最佳範圍係在 10,000~100,000。

此處所稱重量平均分子量，係指使用水作為溶媒，以凝膠滲透層析術(GPC)測定，以聚乙二醇換算而得之重量平均分子量。

在無法以水測定的情形係使用二甲基甲醯胺，在這樣也無法測定的情形係使用四氫呋喃，在這樣還無法測定的情形係使用六氟異丙醇。

聚乙烯醇類一般係在以乙酸乙烯酯為原料進行聚合後，經由在鹼性條件下加水分解，來生成聚乙烯醇，而在其中，通常會有一部分乙酸鈉作為不純物殘留，在市售品中通常也會含有 0.2 質量%左右。

本發明中，上述聚乙烯醇中所含的乙酸鈉，被發現會以某種形式影響，在聚醯胺 1010 樹脂溶解混合於有機溶媒形成乳液時，若溫度在 100℃ 以上則微粒會產生著色，聚乙烯醇會劣化而使回收利用性惡化。

亦即，為了讓聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物 B 的聚乙烯醇類，在 100℃ 以上之微粒化條件下亦能安定化，較佳減少存在於形成乳液之系統中的乙酸鈉量。作為達成此目的之方法，聚乙烯醇類較佳使用乙酸鈉含量少的聚乙烯醇。

在此情形使用之聚乙炔醇中的乙酸钠的量，相對於100質量份的聚乙炔醇，係0.1質量份以下，較佳為0.05質量份以下，再更佳為0.01質量份以下。

經由控制在此範圍內，即便於高溫下進行聚醯胺1010樹脂的微粒化，亦可抑制聚乙炔醇類因分解、交聯等而產生變質，故可安定化在高溫下的微粒化。又，較佳下限為0質量份。

為了得到乙酸钠含量少的聚乙炔醇類，可舉出例如：以甲醇、乙醇等有機溶媒洗淨之方法；在溶解於水等後，使其沉澱於聚乙炔醇類的不良溶劑再生成之再沉澱法；以超過濾法、離子交換樹脂或離子交換擔體等來去除之方法等。

此外，作為在乳液形成時，抑制乙酸钠的影響之其它方法，可舉出在形成乳液之系統中添加酸化合物之方法。藉此，可成為實質上不含乙酸钠之狀態。

使用於本發明之酸化合物具體來說可舉出：甲酸、乙酸、纈草酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、乙二酸、丙二酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、丙酮酸、丁二酸、聚丙烯酸等脂肪族羧酸；乳酸、乙醇酸、L-抗壞血酸、D-異抗壞血酸、蘋果酸、莽草酸、檸檬酸、羥基丁二酸、酒石酸等含有羥基之羧酸；苯甲酸、2-氟苯甲酸以及其位置異構物、2-氯苯甲酸以及其位置異構物、2-溴苯甲酸以及其位置異構物、2-硝基苯甲酸以及其位置異構物、2-甲基苯甲酸以及其位置異構物、苯氧乙

酸、桂皮酸、苯基丙二酸、鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、鄰羥苯甲酸等芳香族羧酸；甘胺酸、丙胺酸、纈胺酸、白胺酸、異白胺酸、絲胺酸、蘇胺酸、脯胺酸、離胺酸、天門冬胺酸、麩胺酸、半胱胺酸、甲硫胺酸、苯丙胺酸、酪胺酸、組胺酸、天門冬醯胺酸、麩醯胺酸、精胺酸、色胺酸、鳥胺酸、肌胺酸等胺基酸；甲磺酸、苯磺酸、對甲苯磺酸以及其位置異構物、對羥基苯磺酸以及其位置異構物等有機磺酸類；苯基膦酸、二苯基膦酸、磷酸二苯酯、1-萘基磷酸酯等有機磷酸類；硫酸鎂、氯化鎂、氯化銨、硫酸銨等由強酸與弱鹼基所構成的鹽類；鹽酸、硫酸、磷酸、硝酸、焦磷酸、三聚磷酸等無機酸等。此等係可使用1種或2種以上。

此等酸化化合物，在後述之製造步驟中，只要在為了形成乳液而開始加熱前，在任一階段加入均可，另外，亦可預先放入原料中再使用。

此時，酸化化合物的添加量，相對於使用之聚乙醇醇類中所含有的乙酸鈉，酸官能基的莫耳比較佳係在0.1~10倍莫耳之範圍，更佳係在0.2~8倍莫耳之範圍，再更佳係在0.3~5倍莫耳之範圍。

酸化化合物的添加量，相對於使用之聚乙醇醇類中所含有的乙酸鈉的量，在酸官能基的莫耳比過少的情形，會有聚乙醇醇類進行交聯、於微粒化步驟的粒徑控制性變差的傾向。又，在進行聚乙醇醇類的再利用時，第2次以後的粒徑控制性會有惡化的傾向。此外，由聚乙醇醇類的氧化所產生之預想的色調變化，微粒會有產生變

色的傾向。而在酸官能基的莫耳比過多的情形，由於酸所產生的影響，會有發生聚乙醇類的氧化/分解/交聯等的傾向。

於本發明之方法所使用的酸化合物，較佳使用酸化合物的第一解離指數(pK_{a1})在4.5以下者。

本發明之方法因係在 100°C 以上的高溫下實施，使用的酸化合物，耐熱溫度較佳為 100°C 以上。此時，耐熱溫度係指該酸化合物的分解溫度。

其中，作為具有 100°C 以上之耐熱溫度，且 pK_{a1} 在4.5以下的例子，可使用：L-抗壞血酸、D-異抗壞血酸、乳酸、蘋果酸、反丁烯二酸、鄰苯二甲酸、酒石酸、甲酸、檸檬酸、乙醇酸、鄰羥基苯甲酸、順丁烯二酸、丙二酸、戊二酸、乙二酸、己二酸、丁二酸、羥基丁二酸、聚丙烯酸、麩胺酸、天門冬胺酸、精胺酸、鳥胺酸、肌胺酸、半胱胺酸、絲胺酸、酪胺酸等胺基酸、鹽酸、硫酸、磷酸、硝酸、焦磷酸、三聚磷酸等無機酸。其中可較佳使用檸檬酸、酒石酸、丙二酸、乙二酸、己二酸、順丁烯二酸、蘋果酸、鄰苯二甲酸、丁二酸、聚丙烯酸。

此處 pK_a 係指在 25°C 的酸解離指數，為水溶液中酸化合物的解離常數的倒數之對數值。酸化合物的 pK_a 值可參照化學便覽(改訂3版，化學便覽 基礎編，日本化學會編，丸善股份有限公司出版，1984年發布)等。

pK_a 值從方便性的點來說，上述兩個方法之中，較佳為化學便覽記載者。

本發明中，以讓聚醯胺1010樹脂與聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B溶解之有機溶媒而言，係能溶解聚醯胺1010樹脂與所使用之聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B的有機溶媒，依各聚合物的種類來選擇。

具體例子可舉出：戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、正癸烷、正十二烷、正十三烷、環己烷、環戊烷等脂肪族烴系溶媒；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶媒；乙酸乙酯、乙酸甲酯等酯系溶媒、氯仿、溴仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、氯苯、2,6-二氯甲苯等鹵化烴系溶媒；丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮、甲基丁基酮等酮系溶媒；甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇等醇系溶媒；N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基亞砷、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、碳酸丙烯酯、磷酸三甲酯、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、環丁砜等非質子性極性溶媒、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸等羧酸溶媒、苯甲醚、乙醚、四氫呋喃、異丙醚、二噁烷、二甘醇二甲醚、二甲氧基乙烷等醚系溶媒，或彼等之混合物。較佳為芳香族烴系溶媒、脂肪族烴系溶媒、鹵化烴系溶媒、醇系溶媒、醚系溶媒、非質子性極性溶媒、羧酸溶媒。

再更佳係SP值為 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上者。此處SP值係指於「聚合物手冊 第4版(Polymer Handbook Fourth Edition)」J.Brand著，Wiley公司1998年發行)中第688-701頁所記載的值。

未記載於其中者係基於Fedor的估算法進行計算。此計算係基於內聚能量密度與莫耳體積所計算而得(以下

，亦稱為溶媒SP值之計算法。)(「SP值 基礎/應用與計算法」山本秀樹著，情報機構股份有限公司，2005年3月31日發行)。

其中較佳者係水溶性溶媒之醇系溶媒、非質子性極性溶媒、羧酸溶媒，明顯更佳係非質子性極性溶媒、羧酸溶媒。

本發明中，因係在100℃以上的高溫下實施乳液的形成，關於此等溶媒，同樣以耐熱性達100℃以上者為佳，其中較佳為在(100kPa)的沸點達100℃以上者。而在使用於常壓的沸點小於100℃的溶媒之情形，能藉由在耐壓容器內加壓來使用。若考慮到如此之狀況，就容易取得，且可與能較佳使用之水或醇系溶媒等的後述不良溶劑均勻混合的點來看，最佳為N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基亞碸、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。

此等有機溶媒可使用複數種，亦可混合使用，但就可得到粒徑比較小，且粒徑分布小之粒子的點來說，從避免使用完的溶媒在回收利用時的分離步驟之麻煩且減少製造上的製程負擔的觀點來看，較佳為單一種有機溶媒，再更佳係能將聚醯胺1010樹脂、以及聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B雙方溶解的單一種有機溶媒。

本發明中，聚醯胺1010樹脂的不良溶劑係指無法使聚醯胺1010樹脂溶解之溶媒。無法使聚醯胺1010樹脂溶解係聚醯胺1010樹脂對不良溶劑的溶解度為1質量%以下，更佳為0.5質量%以下，再更佳為0.1質量%以下。

本發明之製造方法中，雖使用聚醯胺1010樹脂的不良溶劑，但此不良溶劑較佳為聚醯胺1010樹脂的不良溶劑，且是溶解聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B之溶媒。藉此，能有效率地析出聚醯胺1010樹脂粒子。而較佳為能溶解聚醯胺1010樹脂以及聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B之溶媒，與聚醯胺1010樹脂的不良溶劑均勻混合的溶媒。

本發明中的不良溶劑依聚醯胺1010樹脂與聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B的組合而改變，若要具體例示，可舉出從戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、正癸烷、正十二烷、正十三烷、環己烷、環戊烷等脂肪族烴系溶媒；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶媒；乙酸乙酯、乙酸甲酯等酯系溶媒；氯仿、溴仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、氯苯、2,6-二氯甲苯等鹵化烴系溶媒；丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮、甲基丁基酮等酮系溶媒；甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇等醇系溶媒；二甲基亞砜、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、磷酸三甲酯、N-甲基-2-吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、環丁砜等非質子性極性溶媒；甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸等羧酸溶媒；苯甲醚、乙醚、四氫呋喃、異丙醚、二噁烷、二甘醇二甲醚、二甲氧基乙烷等醚系溶媒；及水之中所選出的至少1種溶媒。

從有效率地粒化聚醯胺1010樹脂之觀點來看，較佳為芳香族烴系溶媒、脂肪族烴系溶媒、醇系溶媒、醚系溶媒、水，特佳為醇系溶媒、水，最佳為水。

其中，本發明因係在 100°C 以上的溫度實施乳液之形成，在以常壓下的沸點小於 100°C 之溶媒來實施本發明的情形，或沸點為 100°C 以上但乳液之形成係在其沸點以上的溫度下實施之情形，可在耐壓容器內以加壓條件使用。

本發明中，藉由對聚醯胺1010樹脂適當選擇並組合聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B、將彼等溶解之有機溶媒以及聚醯胺1010樹脂的不良溶劑，能有效率地析出聚醯胺1010樹脂，得到聚醯胺1010樹脂粒子。

把聚醯胺1010樹脂、聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B、將彼等溶解之有機溶媒混合溶解而成的溶液，有必要相分離成以聚醯胺1010樹脂為主成分之溶液相，及以聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B為主成分之溶液相(以下亦稱為聚合物B溶液相。)之二相。此時，以聚醯胺1010樹脂為主成分之溶液相的有機溶媒，與以聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B為主成分之溶液相的有機溶媒可相同亦可不同，較佳在實質上為相同溶媒。

生成二相分離之狀態的條件，係依聚醯胺1010樹脂、聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B的種類、聚醯胺1010樹脂以及聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B的分子量、有機溶媒的種類、聚醯胺1010樹脂以及聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B的濃度、實施發明之溫度、壓力而不同。

為了得到容易成為相分離狀態之條件，聚醯胺1010樹脂與聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B的溶解度參數(以下亦稱為SP值)的差係以大者為較佳。

此時，SP值的差係 $1(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上，更佳為 $2(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上，再更佳為 $3(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上，特佳為 $5(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上，極佳為 $8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。若SP值在此範圍內，即可容易地相分離。

只要是聚醯胺 1010 樹脂與聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物 B 二者都能溶的有機溶媒，則無特別限制，SP值的差的上限較佳為 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下，更佳為 $15(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下，再更佳為 $10(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下。

此處所稱SP值係基於Fedor的估算法所計算而得，係基於內聚能量密度與莫耳體積所計算而得(以下，亦稱為計算法。)(「SP值 基礎/應用與計算方法」山本秀樹著，情報機構股份有限公司，2005年3月31日發行)。

藉由本方法，在無法計算的情形中，係藉由判定對溶解度參數已知的溶媒是否會溶解，以實驗法來算出SP值(以下亦稱為實驗法。)，以此來代用(「聚合物手冊 第4版(Polymer Handbook Fourth Edition)」J.Brand著，Wiley公司1998年發行)。

為了選擇成為相分離狀態之條件，可藉由作成觀察使聚醯胺 1010 樹脂、聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物 B 以及將彼等溶解之有機溶媒的 3 成分的比率變化的狀態之簡單的預備實驗，能由 3 成分相圖判別。

相圖的製作，係在以任意比例將聚醯胺 1010 樹脂、聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物 B 以及溶媒混合溶解，進行靜置時，於至少 3 點以上，較佳為 5 點以上，更佳為 10 點以上，判定是否產生界面來實施，藉由嚴格區分分離成

二相的區域以及成為一相的區域，而可識別出成為相分離狀態之條件。

此時，為了判定是否為相分離狀態，將聚醯胺1010樹脂、聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B，以欲實施本發明之溫度、壓力，在任意的調整聚醯胺1010樹脂、聚合物B以及溶媒的比後，將聚醯胺1010樹脂、聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B完全溶解，在溶解後進行充分攪拌，放置3日，確認是否在宏觀上相分離。但是，在變成了十分安定的乳液之情形，會有即使放置3日也不會產生宏觀上的相分離之情形。在此情形，係使用光學顯微鏡/相位差顯微鏡等，以在微觀上是否相分離來判定相分離。

相分離係藉由在有機溶媒中，分離成以聚醯胺1010樹脂為主之聚醯胺1010樹脂溶液相，及以聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B為主之聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B溶液相而形成。此時，聚醯胺1010樹脂溶液相，係分布成以聚醯胺1010樹脂為主成分的相，以聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B為主的聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B溶液相，係分布成以聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B為主成分的相(以下亦稱為聚合物B溶液相。)。此時，聚醯胺1010樹脂溶液相與聚合物B溶液相，依聚醯胺1010樹脂、聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B的種類與使用量而具有體積比。

作為能得到相分離之狀態，且在工業上可實施之濃度，相對於有機溶媒，聚醯胺1010樹脂、聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B的濃度，以能溶解於有機溶媒為限的範

圍內為前提，相對於總質量，較佳為分別為大於1質量%~50質量%，更佳為分別為大於1質量%~30質量%，再更佳為分別為2質量%~20質量%。

本發明中，聚醯胺1010樹脂溶液相與聚合物B溶液相的二相間的界面張力，由於兩相均為有機溶媒，其界面張力小，藉由此性質，因生成的乳液可維持安定，故讓粒徑分布變小。特別是在聚醯胺1010樹脂溶液相與聚合物B溶液相的有機溶媒為同一種時，此效果更為顯著。

本發明中，二相間的界面張力因界面張力過小，雖然無法以於通常使用之溶液中添加別種溶液來測定之懸滴法等直接測定，但藉由各相與空氣的表面張力來推算，而能估算出界面張力。再將各相與空氣的表面張力設為 r_1 、 r_2 時，該界面張力 $r_{1/2}$ 能以 $r_{1/2}=r_1-r_2$ 之絕對值來推算。此時，此 $r_{1/2}$ 的較佳範圍係大於0~10mN/m，更佳為大於0~5mN/m，再更佳為大於0~3mN/m，特佳為大於0~2mN/m。

使用如此進行所得到的相分離之系統，混合經相分離的液相，予以乳液化後，藉由使其接觸不良溶劑來製造聚醯胺1010樹脂粒子。

進行微粒化係在一般的反應槽實施乳液形成以及接觸不良溶劑之步驟(以下亦稱為微粒化步驟)。

本發明之製造聚醯胺1010樹脂粒子之方法中，就其工業上的操作面，從容易形成乳液來看，形成乳液之溫度係100℃以上。上限係聚醯胺1010樹脂以及聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B溶解並且相分離之溫度，只要能得到

聚醯胺 1010 樹脂粒子則無特別限制，通常在 $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之範圍，較佳為 $100^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $120^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ ，再更佳為 $120^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ ，特佳為 $120^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ ，最佳在 $120^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 之範圍。

聚醯胺 1010 樹脂粒子從提升材料特性的點來看，有要求粒度分布狹窄的情形。

而對於此種要求，在形成乳液後接著接觸不良溶劑之步驟(微粒化步驟)中的溫度控制是有效果的，該溫度通常係在 $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之範圍，較佳為 $100^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $120^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ ，再更佳為 $120^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ ，特佳為 $120^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ ，最佳為在 $120^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 之範圍。其中，從製造步驟之管理的容易度來看，較佳使其為與乳液形成溫度相同之溫度。

聚醯胺 1010 樹脂粒子依作為材料所使用之狀況，而有必須設計粒子的表面形狀之情形，特別是為了提升粉體流動性、提升粉體滑動性、及提升觸感等，表面形狀之控制特別重要，不僅是要粒度分布狹窄，還要求更高度的真球狀化之微粒。

面對如此的要求，本發明中為了使其粒子形狀真球化，藉由將乳液化步驟以及微粒化步驟的溫度如下述般進行控制，而可使其高度真球化。

即，藉由以比聚醯胺 1010 樹脂的熱特性之降溫結晶化溫度還高的溫度，來進行乳液形成以及接觸不良溶劑之步驟，以進行微粒化，可得到讓粒度分布更窄，且更高度真球狀化之微粒。

此處，降溫結晶化溫度係指以微差掃描熱量測定法(DSC法)所測定之結晶化溫度，即在從30℃至比該聚合物的熔點高30℃之溫度的溫度範圍，以20℃/分鐘的升溫速度升溫1次後，於保持1分鐘後，以20℃/分鐘降溫至0℃時，所觀測到的發熱峰的峰頂。

實施本發明的適當壓力，從工業上實現的觀點來看，係從常壓狀態至100氣壓(10.1MPa)之範圍，較佳為1氣壓(101.3kPa)~50氣壓(5.1MPa)之範圍，再更佳為1氣壓(101.3kPa)~30氣壓(3.0MPa)，特佳為1氣壓(101.3kPa)~20氣壓(2.0MPa)。

本發明中，微粒化係在高溫度領域，視情況也會在高壓下，由於具容易促進聚醯胺1010樹脂、聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B與有機溶媒的熱分解之狀態，故較佳在盡可能氧濃度低的狀態下進行。此時，反應槽的氣體環境的氧濃度較佳為5體積%以下，更佳為1體積%以下，更佳為0.1體積%以下，再更佳為0.01體積%以下，特佳為0.001體積%。

其中，因微量氧濃度的測定在實質上有困難，故氧濃度係由反應容器內的容積、惰性氣體的氧體積濃度、容器內的取代壓力及其次數所算出的理論值。

又，反應槽較佳使用惰性氣體。具體來說，係氮氣、氬氣、氫氣、二氧化碳，較佳為氮氣、氬氣。

又，從防止微粒化所使用之原料氧化劣化的觀點來看，亦可使用抗氧化劑來作為添加劑。

抗氧化劑係為了補足自由基之目的而添加，可舉出

：酚系抗氧化劑、硫系抗氧化劑、芳香胺系抗氧化劑、磷系抗氧化劑等。

這些抗氧化劑的具體例子可舉出：酚、氫醌、對甲氧基苯酚、苯醌、1,2-萘醌、對甲酚、鄰苯二酚、苯甲酸、羥基苯甲酸、鄰羥基苯甲酸、羥基苯磺酸、2,5-二叔丁基氫醌、6-叔丁基間甲酚、2,6-二叔丁基對甲酚、4-叔丁基鄰苯二酚、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、2-叔丁基氫醌、2-叔丁基-4-甲氧基苯酚等。

抗氧化劑的濃度雖未特別限定，但相對於聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B的質量，較佳為0.001~10質量%，再更佳為0.01~5質量%，最佳為0.05~3質量%。

藉由在此種條件下混合相分離系統狀態即可形成乳液。亦即，藉由對上面所得到的相分離溶液施加剪切力即可生成乳液。

以如上述之製造法所得到的微粒會變成粒徑分布極小的微粒，此係因在高溫進行乳液之形成之故，與未如此進行的情形相比，可得到更為均勻的乳液。

因此，為了在形成乳液時得到充分的剪切力，使用以往習知之方法來攪拌即足夠，可用使用攪拌葉片的液相攪拌法、使用雙軸連續混合機的攪拌法、使用均質機的混合法、超音波照射等一般習知的方法來混合。

特別是在使用攪拌葉片來攪拌的情形，也取決於攪拌葉片的形狀，攪拌速度較佳為50rpm~1,200rpm，更佳為100rpm~1,000rpm，再更佳為200rpm~800rpm，特佳為300~600rpm。

攪拌葉片具體來說可舉出：螺旋槳型、槳型、平槳型、渦輪型、雙錐型、單錐型、單螺帶型、雙螺帶型、螺旋型、螺旋帶型等，只要能對系統提供充分的剪切力，並不特別限定於此等中。另外，為了能有效率地進行攪拌，亦可於槽內設置擋流板。

此外，為了產生乳液，不僅是攪拌機，亦可使用乳化機、分散機等廣為一般所知的裝置。若要具體例示，可舉出：Homogenizer(IKA公司製)、Polytron(Kinematica公司製)、TK Auto Homo Mixer(特殊機化工業公司製)等批次式乳化機，Ebara Milder(荏原製作所公司製)、TK Filmix(特殊機化工業公司製)、TK Pipeline Homo Mixer(特殊機化工業公司製)、Colloid Mill(Kobeico Pantech公司製)、Slasher、Trigonal濕式微粉碎機(三井三池化工機公司製)、超音波均質機、靜態混合管等。

如此進行所得到的乳液接著供給到析出微粒的步驟。

為了得到聚醯胺1010樹脂粒子，藉由讓聚醯胺1010樹脂的不良溶劑與在前述步驟所製造之乳液接觸，以對應乳液直徑的直徑析出微粒。

不良溶劑與乳液的接觸方法，可使用將乳液倒入不良溶劑之方法，亦可使用將不良溶劑倒入乳液之方法，而較佳為將不良溶劑倒入乳液之方法。

此時，投入不良溶劑之方法只要能得到聚醯胺1010樹脂粒子則無特別限制，可為連續滴入法、分次添加法、一次添加法中的任一種方法，於添加不良溶劑時乳液

會凝聚/融合/合一，為了不要使粒徑分布變大，且不要變得容易生成超過 $1000\mu\text{m}$ 之塊狀物，較佳為連續滴入法、分次滴入法，為了在工業上有效率地實施，最佳為連續滴入法。

又，添加不良溶劑的時間係在10分鐘以上50小時以內，更佳為30分鐘以上10小時以內，再更佳為1小時以上5小時以內。

若在此範圍還短的時間實施，則伴隨著乳液的凝聚/融合/合一，會有粒徑分布變大，生成塊狀物的情形。又，在以此之上的長時間實施的情形，於考慮到工業上實施的情形係非現實的。

藉由在此時間範圍內進行，在自乳液轉換成聚醯胺1010樹脂粒子時，可抑制粒子間的凝聚，能得到粒徑分布小的聚醯胺1010樹脂粒子。

所添加的不良溶劑的量，依照乳液的狀態，較佳為相對於乳液總重量1質量份，為0.1質量份至10質量份，更佳為0.1質量份至5質量份，再更佳為0.2質量份至3質量份，特佳為0.2質量份至2質量份，最佳為0.2質量份至1.0質量份。

不良溶劑與乳液的接觸時間，只要是能析出微粒之充分的時間即可，但為了引起充分析出並得到有效率的生產性，係從不良溶劑添加結束後5分鐘至50小時，更佳為5分鐘以上10小時以內，再更佳為10分鐘以上5小時以內，特佳為20分鐘以上4小時以內，最佳為30分鐘以上3小時以內。

如此進行所製成的聚醯胺1010樹脂粒子分散液，再經由過濾、減壓過濾、加壓過濾、離心分離、離心過濾、噴霧乾燥等一般習知的方法作固液分離，可回收微粒粉體。

固液分離過的聚醯胺1010樹脂粒子視需要，經由以溶媒等進行洗淨，進行將附著或含有的雜質等去除，來進行精製。

本發明之方法中，以得到微粒粉體時進行的固液分離步驟所分離出的有機溶媒及聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B，能進行再度利用的回收利用化，為本發明之方法的有利點。

此時，在回收利用的基礎上，有機溶媒及聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B在一連串的微粒製造步驟中，抑制物質變化成為繼續安定製造的要件。若使用本發明之方法，因可抑制目前為止為課題的聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B的變化，即使進行有機溶劑及聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B的回收利用，每個製造批次的品質也不會有變化，而有能安定製造的優點。

於固液分離所得到的溶媒係聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B、有機溶媒以及不良溶劑的混合物。藉由自此溶媒除去不良溶劑，可作為乳液形成用溶媒而再利用。作為除去不良溶劑之方法，能以一般習知的方法進行，具體來說可舉出：簡單蒸餾、減壓蒸餾、精密蒸餾、薄膜蒸餾、萃取、膜分離等，較佳為使用簡單蒸餾、減壓蒸餾、精密蒸餾的方法。

進行簡單蒸餾、減壓蒸餾等蒸餾操作時，與聚醯胺 1010 樹脂粒子製造時相同，對系統施加熱，由於有會促進聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物 B 或有機溶媒的熱分解的可能性，較佳在盡可能無氧的狀態下進行，更佳為惰性氣體環境下進行。具體來說，較佳係在氮氣、氬氣、氬氣、二氧化碳之條件下實施。又，亦可再添加作為抗氧化劑的酚系化合物。

於回收利用時，較佳盡量去除不良溶劑，具體來說，不良溶劑的殘存量，相對於回收利用之有機溶媒及聚合物 B 的合計量，係 10 質量%以下，較佳為 5 質量%以下，更佳為 3 質量%以下，特佳為 1 質量%以下。在超過此範圍的情形，因聚醯胺 1010 樹脂粒子的粒徑分布變大，粒子凝聚等，而較不佳。

於回收利用使用之溶媒中的不良溶劑的量，能以一般習知的方法測定，能以氣相層析法、卡耳-費雪法等測定。

於去除不良溶劑的操作中，因在現實上有機溶媒、聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物 B 等會有損失，較佳適當的重新調整為初期的組成比。

像這樣由本發明所得到的聚醯胺 1010 樹脂粒子，與由以往之方法所得到的聚醯胺 1010 樹脂粒子相比，因粉體流動性優良而能得到光滑的觸感，並因聚醯胺 1010 樹脂的結晶發達而使亮度變高，以及因表面平滑性且為真球，而能較佳使用於化妝品用途與塗料的改質劑的用途。

由於這些原因，本發明所得到的聚醯胺1010樹脂粒子於產業上的各種用途極為有用，且能實際利用。具體來說可使用於：洗面乳、防曬乳、卸妝水、化妝水、乳液、美容液、面霜、冷霜、修臉潤膚露、刮鬍皂、吸油面紙、爽膚液等護膚製品添加劑，粉底、粉、粉底液、睫毛膏、蜜粉、油彩、眉筆、睫毛膏、眼線、眼影、眼影底膏、鼻影、口紅、彩妝、腮紅、染黑齒、指甲油、護甲油等化妝品或其改質劑，洗髮精、乾式洗髮精、潤絲精、護髮乳、洗髮護髮乳、護髮素、養髮液、髮膠、護髮油、髮蠟、染髮劑等護髮製品之添加劑，香水、古龍水、防臭劑、爽身粉、牙膏、漱口水、唇膏、肥皂等禮儀製品的添加劑，調色劑用添加劑、塗料等流變改質劑，醫療用診斷檢查劑、汽車材料、對建築材料等成形品的機械特性改良劑，薄膜、纖維等機械特性改良材料，快速成型、快速製造等樹脂成形體用原料，急驟成形(flash molding)用材料、塑溶膠用糊狀樹脂、粉狀阻隔材料、粉體的流動性改良材料、潤滑劑、橡膠配合劑、研磨劑、增黏劑、濾劑以及過濾助劑、凝膠化劑、凝聚劑、塗料用添加劑、吸油劑、脫模劑、塑膠膜/片的滑動性提升劑、抗結塊劑、光澤調整劑、消光整理劑、光擴散劑、表面高硬度提升劑、韌性提升材料等各種改質劑，液晶顯示裝置用間隔子、色譜用填充材料、化妝品粉底用基材/添加劑、微膠囊用助劑、藥物釋放系統/診斷藥等醫療用材料，香料/農藥的保持劑、化學反應用觸媒以及其擔體、氣體吸附劑、陶瓷加工用燒結材料、測定/分

析用標準粒子、食品工業分野用粒子、粉體塗料用材料、電子相片顯影用碳粉等。

此外，由以源自生質的原料所製造之聚醯胺1010樹脂所構成的聚醯胺1010樹脂粒子，因具有作為對環境低負荷之材料的特性，故能取代過去使用之聚合物微粒，而上述樹脂成形體、薄膜、纖維等具體用途可舉出例如：電子機器的殼體、OA機器的殼體、各種蓋子、各種齒輪、各種外殼、傳感器、LED燈、接頭、插座、電阻器、繼電器外殼、開關、各種端子板、插頭、印刷電路板、調諧器、揚聲器、麥克風、耳機、小型馬達、磁頭基板、電源模組、殼體、半導體、液晶，FDD托架、FDD機架、電刷架、拋物面天線、電腦相關部件等所代表之電氣/電子零件，電視部件、熨斗、吹風機、電鍋部件、微波爐部件、音響部件、雷射影碟(註冊商標)/CD等影音設備配件，攝影機、VTR、投影電視等攝影用鏡頭，檢影器、濾光片、稜鏡、菲涅耳透鏡等影像機器相關部件、照明部件、冰箱部件、空調部件、打字機部件、文字處理機部件等所代表之家庭、事務電氣製品部件、辦公室電腦相關部件、電話機相關部件、傳真機相關部件、影印機相關部件，各種光碟基板保護膜、光碟機讀取頭、光纖、光開關、光纖連接器等資訊機器相關部件、液晶顯示器、平面顯示器、電漿顯示器的導光板、菲涅耳透鏡、偏光板、偏光板保護膜、相位差膜、光擴散膜、視角擴大膜、反射膜、抗反射膜、防眩光薄膜、增亮膜、稜鏡板、觸控式面板用導光薄膜、洗淨用夾具、馬達

部件、打火機、打字機等所代表之機械相關部件，顯微鏡、雙筒望遠鏡、時鐘等所代表之光學機器、精密機械相關部件，燃料相關/排氣系統/吸氣系統的各種導管，浮潛進氣噴嘴、進氣歧管、燃料幫浦、保險絲用連接器、喇叭端子、電子部件絕緣板、燈座、反光燈、燈具殼體、機油濾清器以及點火裝置外殼等，對這些各種用途都極為有效。

[實施例]

以下基於實施例詳細說明本發明，但本發明並非限定於此。

(1)平均粒徑以及粒徑分布測定方法

聚醯胺 1010 樹脂粒子(以下亦稱為粒子)的個別粒徑係以掃描式電子顯微鏡(日本電子股份有限公司製掃描式電子顯微鏡 JSM-6301NF)在 1000 倍下觀察粒子，測定長度。又，在粒子不是真圓形的情形，取長徑為其粒徑。平均粒徑係由相片測定任意 100 個粒子直徑，求取其算術平均來算出。

顯示粒徑分布之粒徑分布係數係以上面所得到的個別粒子直徑的值基於下述數值變換式(2)來算出。

[數學式(2)]

$$Dn = \sum_{i=1}^n Ri / n$$

$$Dv = \sum_{i=1}^n Ri^4 / \sum_{i=1}^n Ri^3$$

$$PDI = Dv / Dn$$

又， Ri ：粒子個別粒子直徑、 n ：測定數100、 Dn ：數量平均粒徑、 Dv ：體積平均粒徑、 PDI ：粒徑分布係數。

(2) 廣角X光繞射光譜測定方法

使用Rigaku股份有限公司製RINT2100 Ultima/PC，測定X光繞射。測定條件如下所述。

X光光源：銅 $K\alpha$ 射線、管電壓：40kV、管電流：30mA

波長：1.54Å，掃描速度：3.0°/min

發射狹縫：1°、散射狹縫：1°、接收狹縫：0.15mm

(3) 真球度之測定

真球度係以掃描式電子顯微鏡觀察粒子，測定短徑與長徑，由任意粒子30個的平均依照前述數學式(1)來算出。前述數學式(1)中，取 n ：測定數30。

(4) 表面平滑性之評價

以掃描式電子顯微鏡(日本電子股份有限公司製掃描式電子顯微鏡JSM-6301NF)在1000倍下觀察粒子，依目視依下述基準判斷所得到的粒子表面的觀察相片。

A：表面平滑且幾乎沒凹凸。

B：表面平滑，但每1個粒子有10個以下的凹凸。

C：於表面每1個粒子有超過10個的凹凸。

D：表面不平滑。

(5)粉體流動性之評價

作為粉體流動性之評價，係進行靜止角之測定。靜止角的測定方法係從比水平面高6cm的位置使用漏斗讓5g的粒子自然落下，使粒子堆積於水平面，測定水平面與粒子粉體的稜線所形成的角度，以注入法進行靜止角之測定。靜止角大的粒子其粉體流動性差，靜止角小的粒子其流動性優良。在靜止角為 25° 以下的情形視為粉體流動性良好。

(6)粒子剛性之評價

使用島津製作所股份有限公司製微壓縮測試儀MCTW-500，以鑽石製平面壓頭($\phi=50\mu\text{m}$)，依負載速度一定的方式，以負載速度 0.3874mN/s ，於室溫 23°C 、濕度50%RH的標準室內測定粒子的彈性模數。

其中，粒子之彈性模數的計算係使用下式3以及式4，為了除去裝置架台(平台)以及壓頭的影響，而自下式3以及式4算出粒子彈性模數之 E_1 。

E_1 ：粒子的彈性模數(GPa)

E_2 ：裝置壓頭的彈性模數(1140GPa)

E_3 ：裝置架台(平台)的彈性模數(200GPa)

ν^1 ：粒子的蒲松比(設為0.4)

ν^2 ：裝置壓頭的蒲松比(0.07)

ν^3 ：裝置平台的蒲松比(0.3)

δ ：粒子壓縮時的壓縮位移(μm)

E^* ：測定對象與複合彈性模數(GPa)

R_1 ：粒子半徑(μm)

P ：負重(mN)

[數學式3]

$$\delta^3 = \frac{9}{16R_1} E^* P^2$$

[數學式4]

$$E^* = \left[\left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right)^{\frac{2}{3}} + \left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_3^2}{E_3} \right)^{\frac{2}{3}} \right]^{\frac{3}{2}}$$

其中，為了算出彈性模數，係使用彈性變形區域之粒子直徑的1-5%之變形區域的資料點來算出。

(7)體密度

將粒子靜靜的填充至10ml之量筒，測定量筒內粒子的重量，求取每單位體積的質量作為體密度。

(8)觸感

使用所得到的粒子，由8名小組成員實施感官評價。評價方法係把少量粒子(0.02g左右)放在一人的手背，以另一手的3支手指摩擦粒子，對「異物感」、「柔軟性」、「光滑性」等3項目作感官試驗。對各項目作如下述之評分後，取8人的平均分數依下述基準分級。

「異物感」

3分：無異物感

2分：有些許異物感

1分：有異物感

「柔軟性」

3分：柔軟的感覺

2分：些許柔軟的感覺

1分：硬的感覺

「光滑性」

3分：具光滑性

2分：具些許光滑性

1分：有突起部分

<判定基準>

9.0~6.5分為○

6.4~4.5分為△

4.4~3.0分為×

(9)亮度之測定

使用日本電色工業股份有限公司製的分光光度計SE-2000進行亮度L之測定。作為基準，係使用裝置附屬的標準白板($y=95.99$ 、 $x=94.04$ 、 $z=113.10$)。

(10)聚乙烯醇類中所包含之乙酸鈉的定量方法

依據記載於日本工業規格「聚乙烯醇試驗方法」(K6726-1994年度)中的乙酸鈉溶解滴定法進行測定。

參考例1<聚乙烯醇類中的乙酸鈉之洗淨1>

於1L的茄型燒瓶中，加入50g的聚乙烯醇(日本合成化學工業股份有限公司製G型Gohsenol(註冊商標)GM-14

，重量平均分子量 29,000，SP 值 $32.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ，乙酸鈉含量 0.23 質量%)，500ml 的甲醇，於室溫下攪拌 1 小時。然後以抽氣過濾(濾紙 5A， ϕ 90mm)來過濾。重複進行 2 次相同的操作，總計進行 3 次後，藉由在 80℃ 乾燥 10 小時，得到乙酸鈉含量少的聚乙烯醇。經定量所得到的聚乙烯醇中的乙酸鈉，其為 0.05 質量%。

實施例 1 < 聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造方法 >

於 1000ml 的耐壓玻璃高壓釜(TAIATSU TECHNO(股)Hyper-Glaster TEM-V1000N)中，加入 24.5g 的聚醯胺 1010(重量平均分子量 22,500，Hipro Polymers 公司製 Hiprolon(註冊商標)-200)，273.5g 的作為有機溶媒之 N-甲基-2-吡咯啉酮，42g 的作為聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物 B 之參考例 1 所製作的乙酸鈉少之聚乙烯醇(重量平均分子量 29,000，SP 值 $32.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)，進行 99 體積%以上的氮取代後，加熱至 180℃，至聚合物溶解為止進行 2 小時的攪拌。此時的氧濃度在計算上為 1% 以下。然後，經由輸液幫浦以 2.91g/分鐘的速度滴入 350g 作為不良溶劑之離子交換水。在加入了約 110g 的離子交換水的時點，系統變成白色。於全部的水加完後，攪拌同時加以降溫，過濾所得到的懸浮液，加入 700g 的離子交換水再漿化洗淨，對過濾所得之物在 80℃ 下進行 10 小時真空乾燥，得到 24.0g 的白色固體。在以掃描式電子顯微鏡觀察所得到的粉體時，聚醯胺 1010 樹脂粒子的粒子形狀為真球狀(圖 7)，平均粒徑為 7.5 μm ，粒徑分布係數為 1.12。對此聚醯胺 1010 樹脂粒子測定廣角 X 光繞射光譜時，繞射角 2 θ

於 20 度以及 24 度具有繞射峰(圖 1)。其中，本實施例所使用之聚醯胺 1010 的熔點係 207℃，熔解熱為 29.0J/g，降溫結晶化溫度為 144℃。SP 值係以計算法求取，為 $22.47(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。又，本系統的界面張力的估計值在 2mN/m 以下。對於不良溶劑的水，聚醯胺的溶解度(室溫)為 0.1 質量% 以下。

所得到的聚醯胺 1010 樹脂粒子之特性評價結果示於表 1。本實施例之聚醯胺 1010 樹脂粒子係真球狀且表面平滑性優良，並且粉體流動性、剛性優良。

測定粒化結束後的濾液中之聚乙稀醇的分子量時，重量平均分子量為 28,500，與使用前幾乎沒有變化。
實施例 2 < 添加酸的聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造方法 >

於 1000ml 的耐壓玻璃高壓釜(TAIATSU TECHNO(股)Hyper-Glaster TEM-V1000N)中，加入 35g 的聚醯胺 1010(重量平均分子量 22,500、Hipro Polymers 公司製 Hiprolon(註冊商標)-200)、273g 的作為有機溶媒之 N-甲基-2-吡咯啉酮、42g 的作為聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物 B 之聚乙稀醇(日本合成化學工業股份有限公司製 G 型 Gohsenol(註冊商標)GH-20，重量平均分子量 44,600，SP 值 $32.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)以及 0.21g 的 L-酒石酸，進行 99 體積% 以上之氮取代後，加熱至 180℃，至聚合物溶解為止進行 3 小時的攪拌。此時的氧濃度在計算上為 1% 以下。然後，經由輸液幫浦以 2.91g/分鐘的速度滴入 350g 作為不良溶劑之離子交換水。在加入了約 80g 的離子交換水的時點，系統變成白色。於全部的水加完後，攪拌同時加以降溫，

過濾所得到的懸浮液，加入700g的離子交換水再漿化洗淨，對過濾所得之物在80℃下進行10小時真空乾燥，得到34.5g的白色固體。在以掃描式電子顯微鏡觀察所得到的粉體時，聚醯胺1010樹脂粒子的粒子形狀為真球狀(圖8)，平均粒徑為15.8 μm ，粒徑分布係數為1.14。對此聚醯胺1010樹脂粒子測定廣角X光繞射光譜時，繞射角 2θ 於20度以及24度具有繞射峰(圖2)。其中，本實施例所使用之聚醯胺1010的熔點係207℃，熔解熱為29.0J/g，降溫結晶化溫度為144℃。又，本系統的界面張力的估計值在2mN/m以下。對於不良溶劑的水，聚醯胺的溶解度(室溫)為0.1質量%以下。

所得到的聚醯胺1010樹脂粒子之特性評價結果示於表1。本實施例之聚醯胺1010樹脂粒子係真球狀且表面平滑性優良，並且粉體流動性、剛性優良。

測定粒化結束後的濾液中之聚乙烯醇的分子量時，重量平均分子量為45,000，與使用前幾乎沒有變化。

實施例3<聚醯胺1010樹脂粒子之製造方法>

於1000ml之耐壓玻璃高壓釜(TAIATSU TECHNO(股)Hyper-Glaster TEM-V1000N)中，加入35g的聚醯胺1010(重量平均分子量22,500、Hipro Polymers公司製Hiproton(註冊商標)-200)、273g的作為有機溶媒之N-甲基-2-吡咯啉酮、及42g的作為聚醯胺1010樹脂以外之聚合物B之參考例1所製作的乙酸鈉少之聚乙烯醇(重量平均分子量29,000，SP值32.8(J/cm³)^{1/2})，進行99體積%以上的氮取代後，加熱至180℃，至聚合物溶解為止進行了2小時的

攪拌。此時的氧濃度在計算上為1%以下。然後，經由輸液幫浦以2.91g/分鐘的速度滴入350g作為不良溶劑之離子交換水。在加入了約110g的離子交換水的時點，系統變成白色。於全部的水加完後，攪拌同時加以降溫，過濾所得到的懸浮液，加入700g的離子交換水再漿化洗淨，對過濾所得之物在80℃下進行10小時真空乾燥，得到34.0g的白色固體。在以掃描式電子顯微鏡觀察所得到的粉體時，聚醯胺1010樹脂粒子的微粒形狀為真球狀(圖9)，平均粒徑為11.8 μm ，粒徑分布係數為1.21。此聚醯胺1010樹脂粒子的真球度為90，測定廣角X光繞射光譜時，繞射角 2θ 於20度以及24度具有繞射峰(圖3)。

其中，本實施例所使用之聚醯胺1010的熔點為207℃、溶解熱為29.0J/g，降溫結晶化溫度為144℃。SP值係以計算法求取，為22.47(J/cm³)^{1/2}。又，本系統的界面張力之估計值為2mN/m以下。對於不良溶劑的水，聚醯胺的溶解度(室溫)為0.1質量%以下。

所得到的聚醯胺1010樹脂粒子之特性評價結果示於表1。本實施例之聚醯胺1010樹脂粒子係真球狀且表面平滑性優良，並且粉體流動性、剛性優良。

測定粒化結束後的濾液中之聚乙烯醇的分子量時，重量平均分子量為28,500，與使用前幾乎沒有變化。

比較例1

依照專利文獻1(日本特開2007-277546號公報)之方法製造聚醯胺1010樹脂粒子。將24.0g的聚醯胺1010(重量平均分子量22,500，Hipro Polymers公司製Hiprolon(

註冊商標)-200)、40.0g的寡糖(Mitsubishi Shoji Foodtech公司製，還原澱粉糖化物PO-10)、16.0g的新戊四醇加入230℃之Laboplastmill，以50轉/分鐘的回轉速度進行5分鐘的熔融混煉。冷卻後，將所得到的塊狀物加至離子交換水中，以60℃洗淨，對過濾所得之物在80℃下進行10小時的真空乾燥，得到21.0g粉體狀的茶色固體。

在以掃描式電子顯微鏡觀察所得到的粉體時其為平滑表面之粒子形狀(圖10)，平均粒徑為7.0 μ m、粒徑分布係數為12.59。對此聚醯胺1010的粉體測定廣角X光繞射光譜時，繞射角2 θ 於20度發現繞射峰，但於24度未發現繞射峰(圖4)。所得到的聚醯胺1010樹脂粒子之特性評價結果示於表1。所得到的粒子亮度低且粉體流動性差。

比較例2

依照專利文獻2(特開2010-163618號公報)之方法製造聚醯胺1010樹脂粒子。於1000ml的耐壓玻璃高壓釜(TAIATSU TECHNO(股)Hyper-Glaster TEM-V1000N)中，加入56.5g的聚醯胺1010(重量平均分子量22,500、Hipro Polymers公司製Hiproton(註冊商標)-200)、280g的作為有機溶媒之乙醇，進行99體積%以上之氮取代後，加熱至155℃，用槳式攪拌葉片以250轉/分鐘的回轉速度，至聚合物溶解為止進行了1小時的攪拌。然後，在連續餾除乙醇的同時降溫至125℃，進行攪拌1小時。然後，於攪拌的同時在降溫至120℃的時點樹脂開始。於餾除乙醇的同時，在25分鐘後，在樹脂析出結束的時點，邊攪拌邊降溫，取出析出的粉體，於50℃下進行10小時的真空乾燥

，得到53g白色固體。在以掃描式電子顯微鏡觀察所得到的粉體時其為多孔質的變種粒子狀(圖11)，平均粒徑為 $149\mu\text{m}$ ，粒徑分布係數為30.7。對此聚醯胺1010的粉體測定廣角X光繞射光譜時，繞射角 2θ 於20度以及24度有繞射峰(圖5)，但平均粒徑、真球度在本發明所規定之範圍外。所得到的聚醯胺1010樹脂粒子之特性評價結果示於表1。所得到的粒子的表面粗糙，且粉體流動性差。

比較例3

使用SPEX公司製冷凍研磨機6750，讓16g的聚醯胺1010(重量平均分子量22,500，Hipro Polymers公司製Hiprolon(註冊商標)-200)在液態氮中，以粉碎時間2分鐘、衝擊機次數20次/秒、粉碎次數3次之條件作凍結粉碎，得到聚醯胺1010樹脂的粉體。以掃描式電子顯微鏡觀察所得到的粉體時其為形狀不一的粉體(圖12)，平均粒徑為 $434\mu\text{m}$ ，粒徑分布係數為2.15。對此聚醯胺1010的粉體測定廣角X光繞射光譜時，繞射角 2θ 於24度未發現繞射峰(圖6)。所得到的聚醯胺1010樹脂粉體之特性評價結果示於表1。所得到的粉體因非球狀而表面粗度大，且因粒徑不均勻而粉體流動性差。

[表 1]

		單位	實施例1	實施例2	實施例3	比較例1	比較例2	比較例3
平均粒徑		μm	7.5	15.8	11.8	7	149	434
粒徑分布係數			1.12	1.14	1.21	12.59	30.7	2.15
X光繞射峰	2θ	度	20	20	20	20	20	21
	2θ	度	24	24	24	-	24	-
真球度			92	90	90	80	61	55
表面平滑性	SEM相片目視		A	B	A	B	D	D
粉體流動性	靜止角	θ°	20	22	20	46	32	44
剛性	彈性模數	GPa	2.01	2.08	2.05	1.75	0.55	1.66
體密度		g/ml	0.43	0.45	0.45	0.28	0.37	0.46
觸感			○	○	○	○	×	×
亮度	L值		85	80	86	67	97	92

[產業上之可利用性]

本發明能適用於要求表面平滑性優良、為真球狀、粉體流動性良好、且剛性優良的聚醯胺1010樹脂粒子之所有用途。

【圖式簡單說明】

圖1為實施例1所製造之聚醯胺1010樹脂粒子的X光測定圖表。

圖2為實施例2所製造之聚醯胺1010樹脂粒子的X光測定圖表。

圖3為實施例3所製造之聚醯胺1010樹脂粒子的X光測定圖表。

圖4為比較例1所製造之聚醯胺1010樹脂粒子的X光測定圖表。

圖5為比較例2所製造之聚醯胺1010樹脂粒子的X光測定圖表。

圖6為比較例3所製造之聚醯胺1010樹脂粒子的X光測定圖表。

圖7為顯示以掃描式電子顯微鏡在倍率1000倍下觀察實施例1所製造之聚醯胺1010樹脂粒子之結果的圖。

圖8為顯示以掃描式電子顯微鏡在倍率1000倍下觀察實施例2所製造之聚醯胺1010樹脂粒子之結果的圖。

圖9為顯示以掃描式電子顯微鏡在倍率1000倍下觀察實施例3所製造之聚醯胺1010樹脂粒子之結果的圖。

圖10為顯示以掃描式電子顯微鏡在倍率1000倍下觀察比較例1所製造之聚醯胺1010樹脂粒子之結果的圖。

圖 11 為顯示以掃描式電子顯微鏡在倍率 100 倍下觀察比較例 2 所製造之聚醯胺 1010 樹脂粒子之結果的圖。

圖 12 為顯示以掃描式電子顯微鏡在倍率 30 倍下觀察比較例 3 所製造之聚醯胺 1010 樹脂粒子之結果的圖。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

PD1129016(5)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101135208

C08J 3/16 (2006.01)

※申請日：101.9.26 ※IPC 分類：

C08G 6P/46 (2005.01)

C08F 16/06 (2005.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

聚醯胺 1010 樹脂粒子及其製造方法

POLYAMIDE 1010 RESIN PARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING
THE SAME

二、中文發明摘要：

在聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造中，能藉由在 100℃ 以上之溫度下實施乳液之形成，而得到具有高結晶性且真球度高的聚醯胺 1010 粒子。其中聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造係在將聚醯胺 1010 樹脂、除了它以外之聚合物 B、與有機溶媒溶解混合時，於相分離成以聚醯胺 1010 樹脂為主成分之溶液相、及以聚合物 B 為主成分的溶液相之二相的系統中，使其形成乳液後，讓它接觸聚醯胺 1010 樹脂的不良溶劑使聚醯胺 1010 樹脂析出。

三、英文發明摘要：

In the production of polyamide 1010 resin particles, polyamide 1010 particles having high crystallinity and high sphericity can be obtained by carrying out the formation of the emulsion at a temperature above 100℃. The production comprises the following steps: in a system of phase-separating into two phases during dissolving and mixing a polyamide 1010 resin, a polymer B other than that, and an organic solvent, after forming emulsion, contacting it with a poor solvent of the polyamide 1010 resin to separate out the polyamide 1010 resin.

八、圖式：
圖1

實施例1

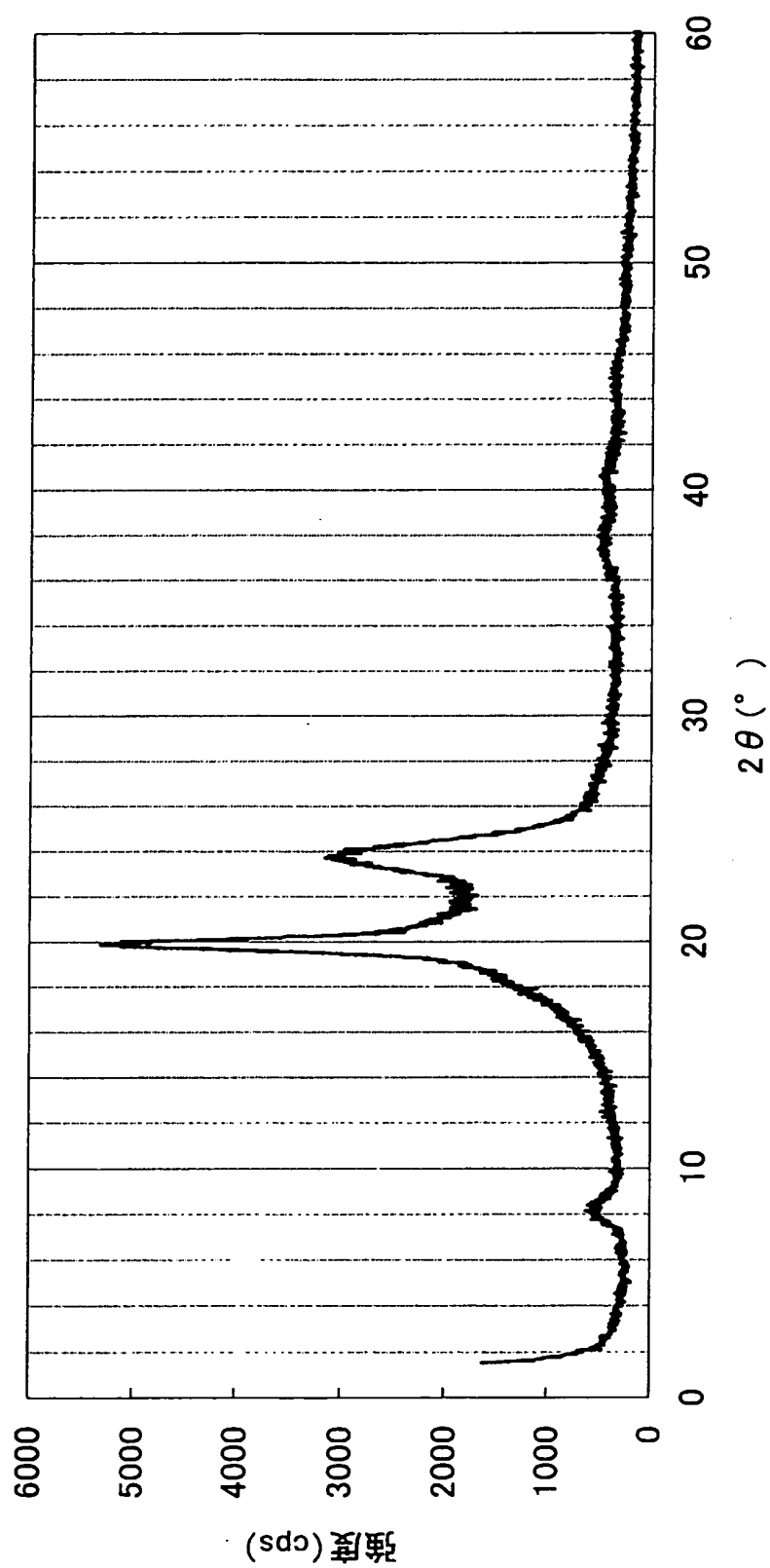


圖2

實施例2

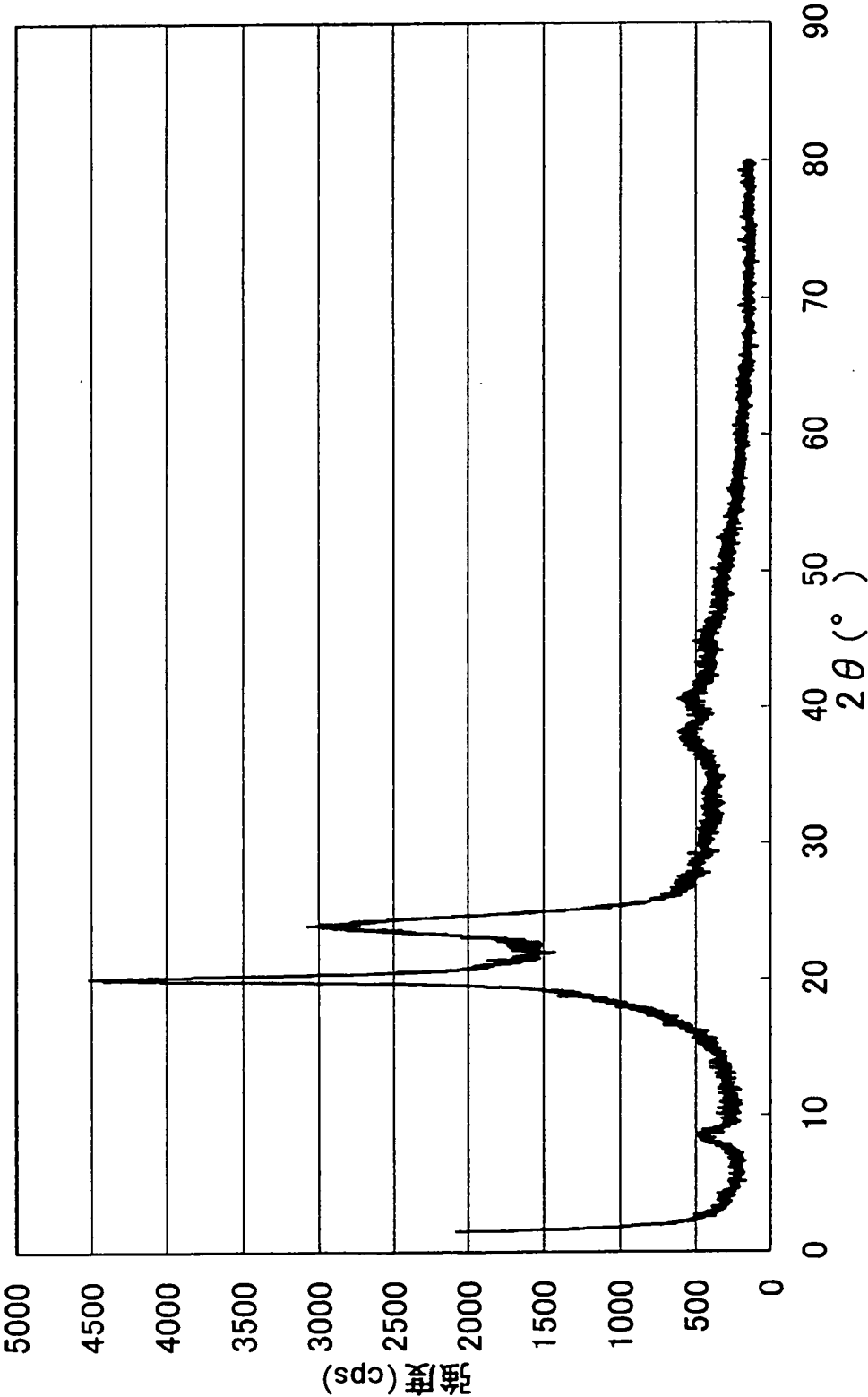


圖3

實施例3

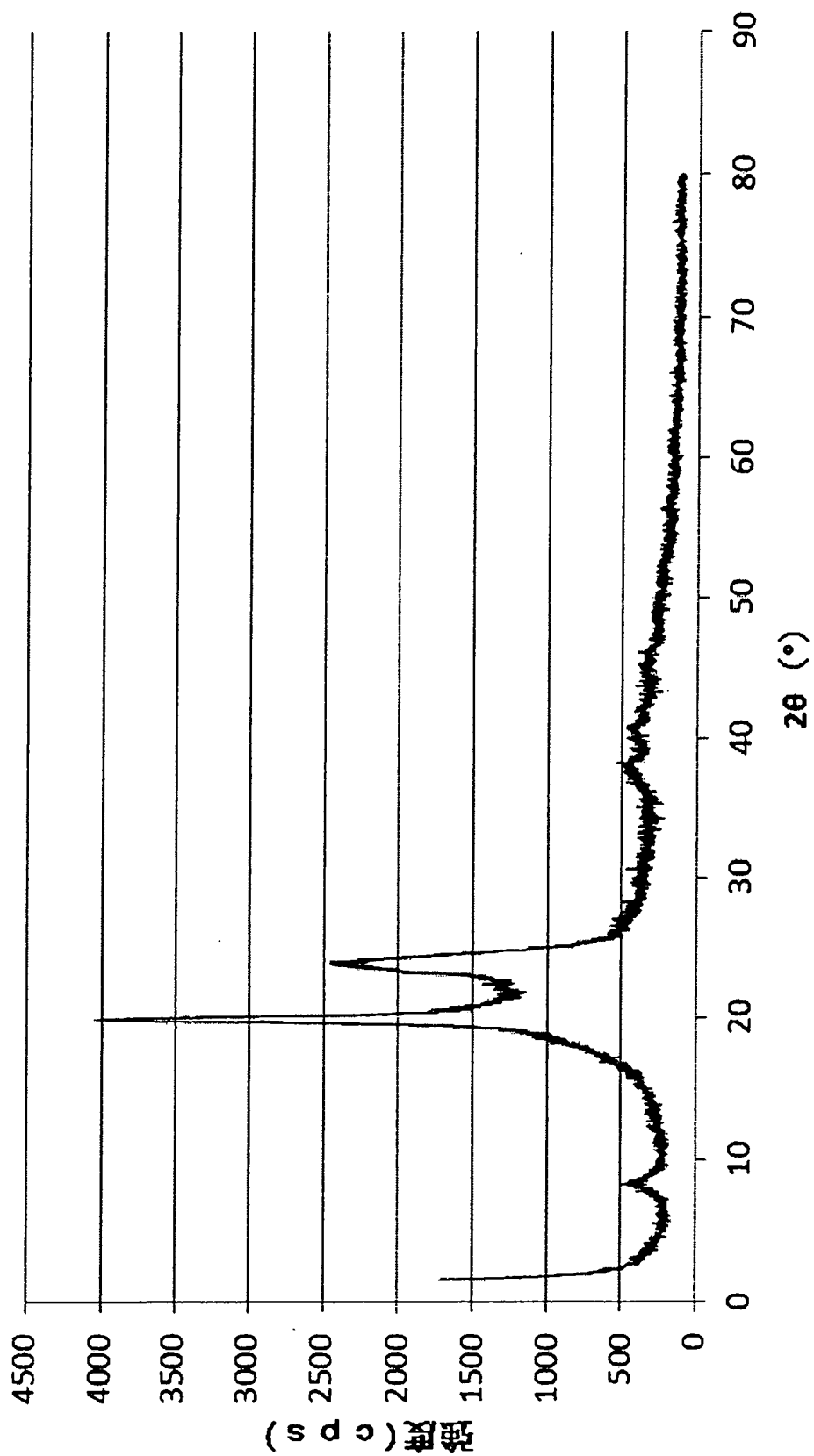


圖 4

比較例 1

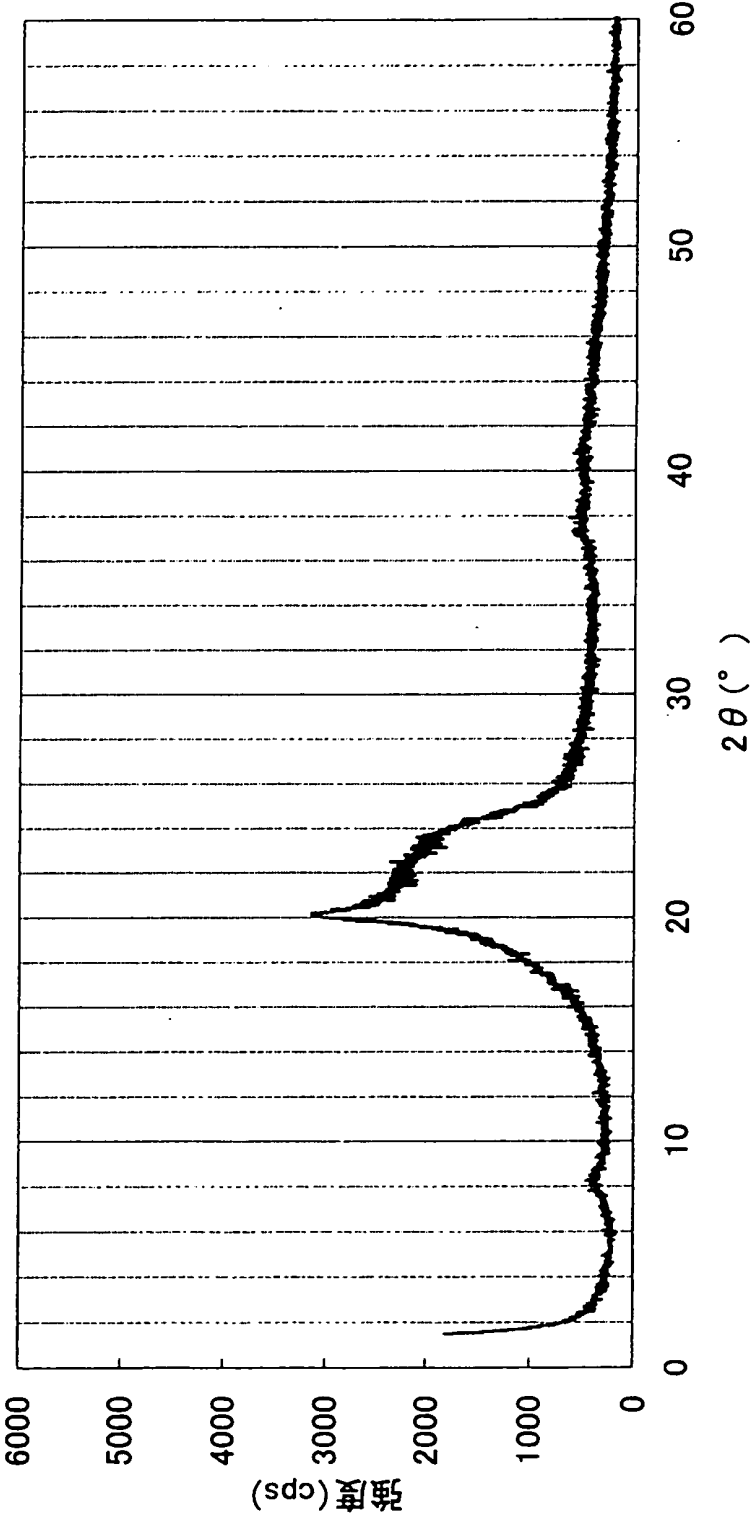


圖5

比較例2

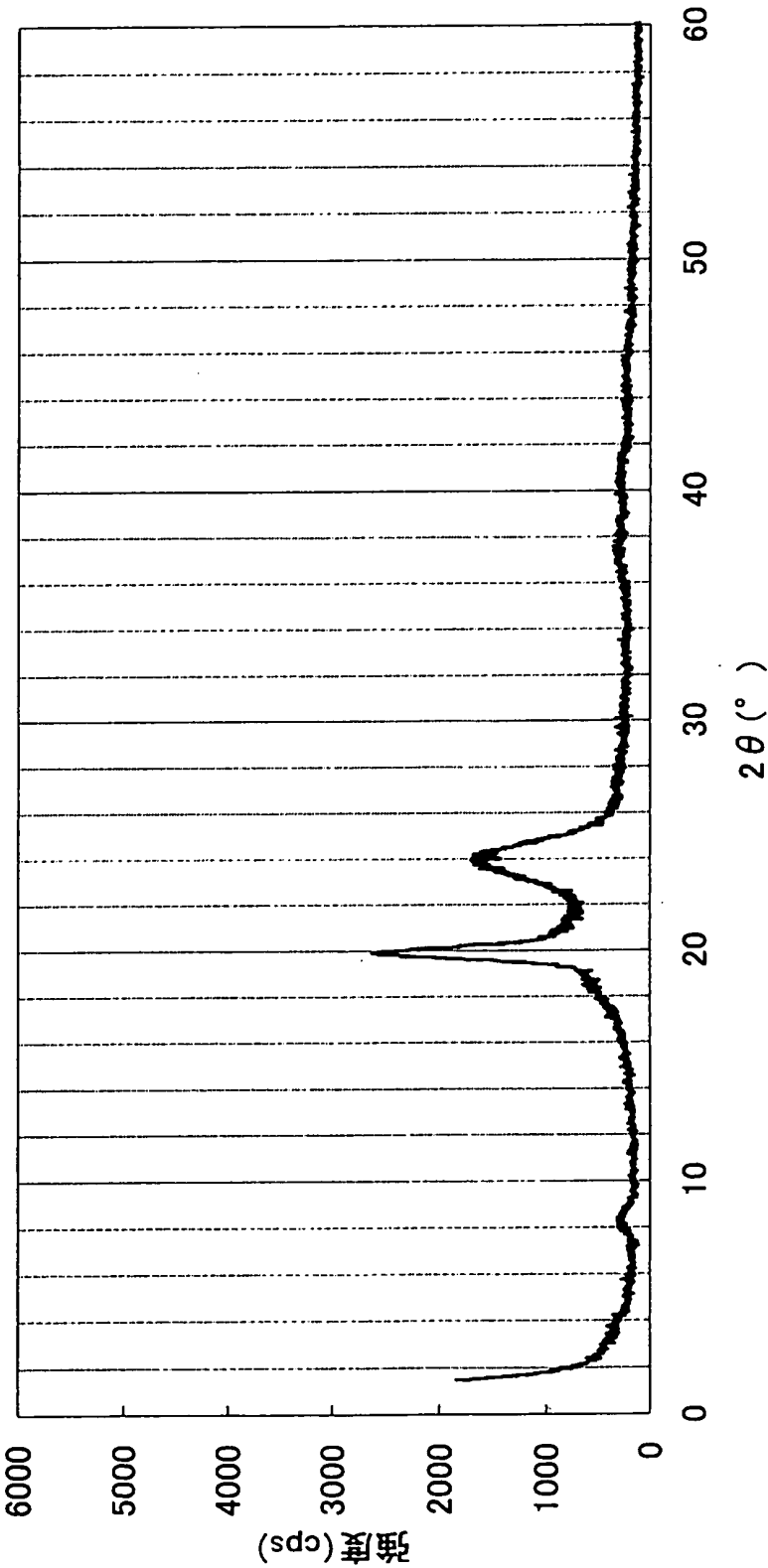
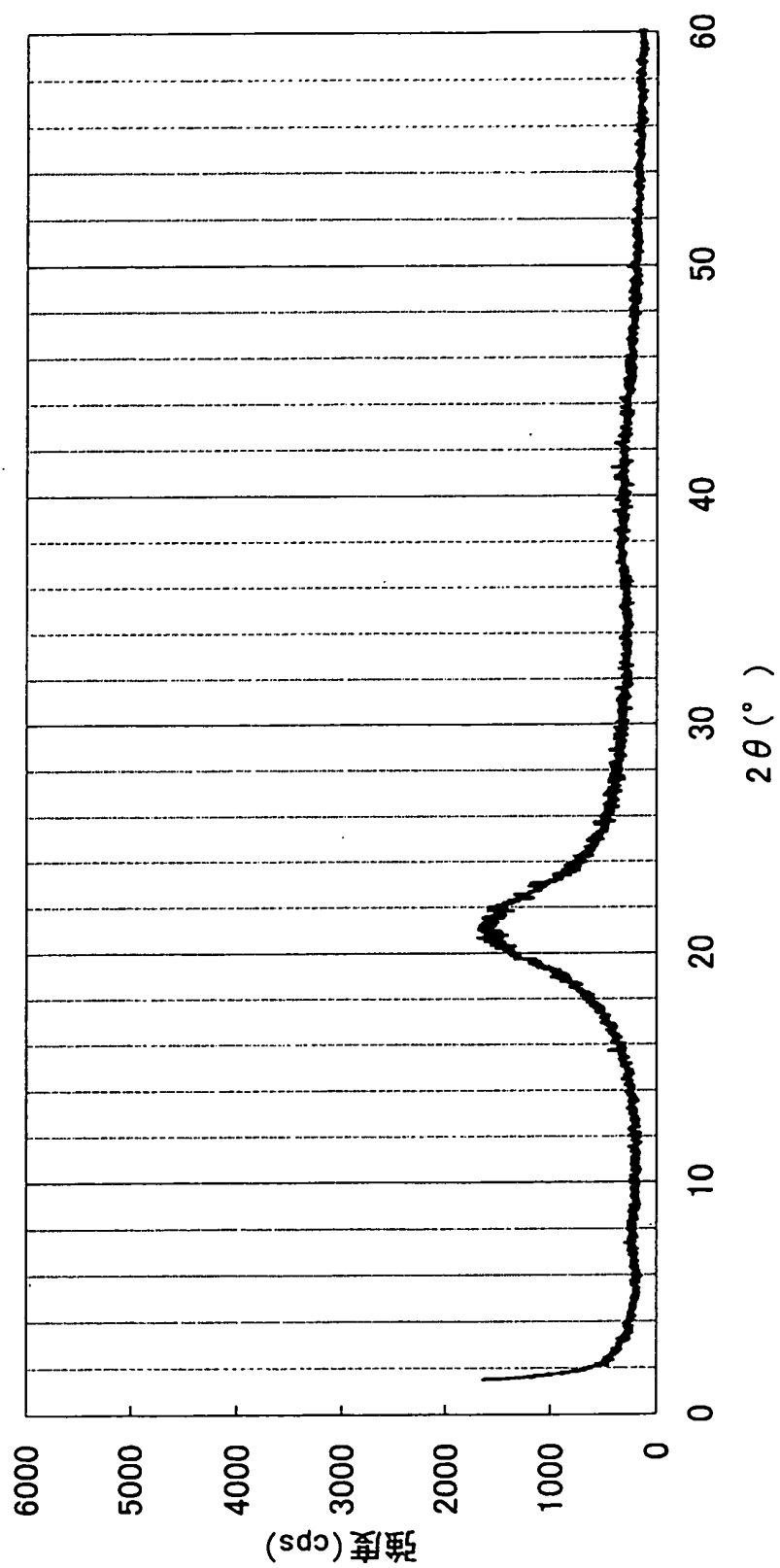


圖6

比較例3



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：圖 8。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種聚醯胺 1010 樹脂粒子，其特徵在於：平均粒徑為 $1\sim 100\mu\text{m}$ ，真球度為 80 以上，且由廣角 X 光散射測定得到的繞射角 2θ 係在 24 度有繞射峰。
2. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯胺 1010 樹脂粒子，其中由廣角 X 光散射測定得到的繞射角 2θ 係在 20 度與 24 度有繞射峰。
3. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯胺 1010 樹脂粒子，其中粉體的靜止角為 30° 以下。
4. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯胺 1010 樹脂粒子，其中由微壓縮測試儀測得的粒子之壓縮彈性模數為 1.6GPa 以上。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之聚醯胺 1010 樹脂粒子，其中以分光光度計測定時的亮度之 L 值為 70 以上。
6. 一種聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造方法，其特徵在於：該方法係在將聚醯胺 1010 樹脂、聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物 B、與有機溶媒溶解混合時，於相分離成以聚醯胺 1010 樹脂為主成分之溶液相、及以聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物 B 為主成分的溶液相之二相的系統中，使其形成乳液後，讓它接觸聚醯胺 1010 樹脂的不良溶劑，使聚醯胺 1010 樹脂析出，
在該方法中係在 100°C 以上的溫度下實施乳液之形成；
在乳液形成後，為了使聚醯胺 1010 樹脂析出，使其接觸不良溶劑之溫度係聚醯胺 1010 樹脂的降溫結晶化溫

度以上之溫度。

- 7.如申請專利範圍第 6 項之聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造方法，其中聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物 B 的 SP 值(溶解度參數值，Solubility Parameter Value)為 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。
- 8.如申請專利範圍第 6 項之聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造方法，其中聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物 B 在 25°C 對水的溶解度為 1g/100g 以上。
- 9.如申請專利範圍第 6 項之聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造方法，其中聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物 B 在其分子骨架中至少具有羥基、醚基、醯胺基、羧基中的任一種。
- 10.如申請專利範圍第 6 項之聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造方法，其中聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物 B 為聚乙醇類、羥烷基纖維素、聚烯烴二醇、聚乙烯吡咯啉酮、水溶性耐綸、聚丙烯酸中的任一種。
- 11.如申請專利範圍第 6 項之聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造方法，其中聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物 B 為聚乙醇類，且聚乙醇中的乙酸钠含量為 0.1 質量%以下。
- 12.如申請專利範圍第 6 項之聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造方法，其中聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物為聚乙醇類，且在乳液形成時於系統中添加酸化合物。
- 13.如申請專利範圍第 12 項之聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造方法，其中添加之酸化合物為第一解離指數(pKa1)在 4.5 以下的酸，且分解溫度在不良溶劑的沸點以上。

- 14.如申請專利範圍第 12 項之聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造方法，其中添加之酸化合物為自檸檬酸、酒石酸、丙二酸、乙二酸、己二酸、順丁烯二酸、蘋果酸、鄰苯二甲酸、丁二酸、聚丙烯酸中所選出的 1 種以上。
- 15.如申請專利範圍第 6 項之聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造方法，其中有機溶媒的 SP 值(溶解度參數值)為 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上，且沸點為 100°C 以上。
- 16.如申請專利範圍第 6 項之聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造方法，其中有機溶媒為自 N-甲基吡咯啉酮、二甲基亞砷、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮中所選出的 1 種以上。
- 17.如申請專利範圍第 6 至 16 項中任一項之聚醯胺 1010 樹脂粒子之製造方法，其中在使聚醯胺 1010 樹脂析出後，進行固液分離，自除去了聚醯胺 1010 樹脂粒子之包含聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物 B 成分的溶液，將不良溶劑去除，於所得到的溶液中再度添加聚醯胺 1010 樹脂，使其形成相分離成以聚醯胺 1010 樹脂為主成分之溶液相、及以聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物 B 為主成分之溶液相的二相之系統，再次利用有機溶媒以及聚醯胺 1010 樹脂以外之聚合物 B。