



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219459 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100134700

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl. : **C08J3/14 (2006.01)**

B32B27/36 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/28 日本

2010-217158

2011/03/18 日本

2011-060298

(71)申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72)發明人：越後裕司 ECHIGO, YUJI (JP)；淺野到 ASANO, ITARU (JP)；小林博 KOBAYASHI, HIROSHI (JP)；竹崎宏 TAKEZAKI, HIROSHI (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：2 共 89 頁

(54)名稱

聚合物微粒及其製造方法

POLYMER PARTICLES AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)摘要

本發明提供一種聚合物微粒之製造方法，其特徵為：於將聚合物 A 與聚乙醇醇類及有機溶劑溶解混合時相分離成以聚合物 A 為主成分之溶液相及以聚乙醇醇類為主成分的溶液相兩相的系中，於 100°C 以上形成乳化液後，使接觸聚合物 A 之不良溶劑，藉此使聚合物 A 析出，並提供以該方法製造之聚合物微粒。含有高耐熱之聚合物，並能將各種聚合物之微粒以高品質且安定地製造，能以簡便方法安定獲得粒徑分布窄的微粒。尤其，本發明之微粒為適於用在薄型液晶顯示器的反射板的凹凸形成的材料。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219459 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100134700

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl. : **C08J3/14 (2006.01)**

B32B27/36 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/28 日本

2010-217158

2011/03/18 日本

2011-060298

(71)申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72)發明人：越後裕司 ECHIGO, YUJI (JP)；淺野到 ASANO, ITARU (JP)；小林博 KOBAYASHI, HIROSHI (JP)；竹崎宏 TAKEZAKI, HIROSHI (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：2 共 89 頁

(54)名稱

聚合物微粒及其製造方法

POLYMER PARTICLES AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)摘要

本發明提供一種聚合物微粒之製造方法，其特徵為：於將聚合物 A 與聚乙醇醇類及有機溶劑溶解混合時相分離成以聚合物 A 為主成分之溶液相及以聚乙醇醇類為主成分的溶液相兩相的系中，於 100°C 以上形成乳化液後，使接觸聚合物 A 之不良溶劑，藉此使聚合物 A 析出，並提供以該方法製造之聚合物微粒。含有高耐熱之聚合物，並能將各種聚合物之微粒以高品質且安定地製造，能以簡便方法安定獲得粒徑分布窄的微粒。尤其，本發明之微粒為適於用在薄型液晶顯示器的反射板的凹凸形成的材料。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於聚合物微粒及其製造方法，更詳言之，係關於以粒徑分布窄且簡便地製造聚醯胺、聚酯等高耐熱之聚合物微粒的方法，以及以該方法所製造之聚合物微粒。

【先前技術】

聚合物微粒係包含聚合物而成的微粒，一般而言其為直徑從數十nm到數百 μm 的多樣化的微粒。聚合物微粒與膜、纖維、射出成形品、擠壓成形品等聚合物成形品不同，由其比表面積大之觀點，或藉由利用微粒的構造，而用於各種材料的改質、改良。主要用途，例如：化粧品的改質劑、碳粉用添加劑、塗料等的流變性改質劑、醫療用診斷檢查劑、汽車材料、建築材料等成形品的添加劑等。尤其近年來，開始有活用聚合物微粒的微粒構造，與雷射加工技術組合而當做製作客製成形品的方法即快速原型設計、快速製造的原料。

再者，近年來，於包含液晶顯示器在內的電子資訊材料等領域中，對於聚合物微粒追求耐熱性、耐溶劑性高且粒徑分布更均勻的聚合物微粒。

本案發明人等率先發現聚合物微粒的製造方法：藉由將2種聚合物溶解於溶劑，並使由包含其各自的相而成的乳化液接觸不良溶劑，而生成聚合物微粒(專利文獻1)。

該方法可輕易調節乳化液徑，且具有其粒徑分布窄

的特徵，同時對於廣泛的聚合物種類微粒化係有效方法，且為獲得高耐熱聚合物微粒的有效方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]國際專利WO2009-142231號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

至今為止的方法，係揭示將不同種的聚合物溶於溶劑，使形成乳化液後，藉由使接觸不良溶劑而形成微粒，但是將高耐熱聚合物，尤其是結晶性聚合物予以微粒化時，於形成乳化液的階段，會有系之黏度增高，粒度分布增廣等之傾向等課題。

本發明之課題在於提供一種聚合物微粒之製造方法，其係將2種聚合物溶於溶劑，並使包含各自之相而成的乳化液接觸不良溶劑，藉此生成聚合物微粒，能穩定製造粒徑分布更小的高品質聚合物微粒，以及提供以該方法所製造之聚合物微粒。

[解決課題之手段]

為了達成上述課題，本案發明人等經過努力探討，結果完成以下發明。

亦即，本發明係：

(1) 一種聚合物微粒之製造方法，其特徵為：在將聚合物A與聚合物B與有機溶劑溶解混合時係相分離成以聚合物A為主成分之溶液相以及以聚合物B為主成分之溶液相的兩相的系中，形成乳化液後，使接觸聚合物A

之不良溶劑，而使聚合物A析出，其中，乳化液之形成係於100℃以上的溫度實施。

(2) 如(1)之聚合物微粒之製造方法，其中聚合物A為具有100℃以上的熔點的結晶性熱塑性樹脂。

(3) 如(1)或(2)之聚合物微粒之製造方法，其中，聚合物A為在其分子主鏈骨架中含有選自於醯胺單元、酯單元、硫醚單元、碳酸酯單元中至少1種構造單元的結晶性熱塑性樹脂。

(4) 如(1)至(3)中任一項之聚合物微粒之製造方法，其中聚合物A為選自於聚醯胺、聚酯、聚苯硫醚中的結晶性熱塑性樹脂。

(5) 如(1)至(4)中任一項之聚合物微粒之製造方法，其中聚合物B之SP值為 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。

(6) 如(1)至(5)中任一項之聚合物微粒之製造方法，其中聚合物B於25℃對水的溶解度為1g/100g以上。

(7) 如(1)至(6)中任一項之聚合物微粒之製造方法，其中聚合物B在其分子骨架中具有羥基、醚基、醯胺基、羧基。

(8) 如(1)至(7)中任一項之聚合物微粒之製造方法，其中聚合物B為聚乙醇類、羥基烷基纖維素、聚烯烴基二醇(polyalkylene glycol)、聚烯基吡咯啉酮、水溶性尼龍、聚丙烯酸。

(9) 如(1)至(8)中任一項之聚合物微粒之製造方法，其中聚合物B為聚乙醇類，且聚乙醇中的乙酸钠含量為0.1質量%以下。

(10) 如(1)至(8)中任一項之聚合物微粒之製造方法，其中聚合物B為聚乙烯醇類，且於乳化液形成時在系中添加酸化合物。

(11) 如(10)之聚合物微粒之製造方法，其中添加之酸化合物係第1解離指數(pKa1)為4.5以下的酸，且分解溫度為不良溶劑之沸點以上。

(12) 如(10)或(11)之聚合物微粒之製造方法，其中添加之酸化合物係選自於檸檬酸、酒石酸、丙二酸、草酸、己二酸、馬來酸、蘋果酸、鄰苯二甲酸、琥珀酸、聚丙烯酸中1種以上。

(13) 如(1)至(12)中任一項之聚合物微粒之製造方法，其中有機溶劑之SP值為 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上且沸點為 100°C 以上。

(14) 如(1)至(13)中任一項之聚合物微粒之製造方法，其中有機溶劑係選自於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1種以上。

(15) 如(1)至(14)中任一項之聚合物微粒之製造方法，其中乳化液形成後，為使聚合物析出，與不良溶劑接觸的溫度為聚合物A之降溫結晶化溫度以上的溫度。

(16) 如(1)至(15)中任一項之聚合物微粒之製造方法，其中於聚合物A析出後，進行固液分離，並從不含聚合物A微粒的含聚合物B成分的溶液中去除不良溶劑，並於獲得之溶液中再度添加聚合物A，而形成相分離成以聚合物A為主成分的溶液相以及以聚合物B為主成分的溶

液相兩相的系，並再利用有機溶劑及聚合物B。

(17) 一種聚合物微粒，其係依照如(1)至(16)中任一項之聚合物微粒之製造方法所製造。

(18) 一種聚合物微粒，其特徵為：其係彎曲彈性率大於500MPa、3000MPa以下的含醚鍵的熱塑性樹脂。

(19) 如(18)之聚合物微粒，其中，平均粒徑為 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。

[發明之效果]

依照本發明之聚合物微粒之製造方法，能安定製造高品質的含有高耐熱聚合物的各種聚合物微粒，能以簡便方法以高品質安定地獲得粒徑分布窄的微粒。尤其，本發明中，微粒係適用於形成薄型液晶顯示器使用的反射板的凹凸的材料。

【實施方式】

[實施發明之形態]

以下更詳細說明本發明。

本發明係一種聚合物微粒之製造方法，其特徵為：於使聚合物A與聚合物B及有機溶劑溶解混合，並相分離成以聚合物A為主成分的溶液相(以下有時稱為聚合物A溶液相)以及以聚合物B(聚乙烯醇類)為主成分的溶液相(以下有時稱為聚合物B溶液相)之兩相的系，於 100°C 以上形成乳化液後，使接觸聚合物A之不良溶劑，藉此使聚合物A析出。

上述中，「使聚合物A與聚合物B及有機溶劑溶解混合，而相分離成以聚合物A為主成分的溶液相以及以聚合

物B為主成分的溶液相兩相之系」，係指當混合聚合物A與聚合物B及有機溶劑時，分離成主要含有聚合物A之溶液相以及主要含有聚合物B之溶液相兩相之系。

藉由使用如此相分離之系，可於相分離的條件下混合、乳化並形成乳化液。

又，上述中，關於聚合物是否溶解，可於實施本發明之溫度，亦即將聚合物A與聚合物B溶解混合而分離為兩相時的溫度，對於有機溶劑是否溶解超過1質量%來判別。

該乳化液，可以為聚合物A溶液相成為分散相、聚合物B溶液相成為連續相，並且使該乳化液接觸聚合物A之不良溶劑，藉此使聚合物A從乳化液中的聚合物A溶液相析出，並且獲得由聚合物A構成的聚合物微粒。

本發明之製造方法中，只要能使用聚合物A、聚合物B、溶解該等之有機溶劑及聚合物A之不良溶劑獲得本發明之聚合物微粒即可，其組合無特別限制，但本發明中，聚合物A係指高分子聚合物，較佳為係非天然存在的合成聚合物，更佳為非水溶性聚合物，其例例如：熱塑性樹脂、熱固性樹脂。

熱塑性樹脂，具體而言，例如：乙烯基系聚合物、聚酯、聚醯胺、聚伸芳基醚、聚伸芳基硫醚、聚醚砜、聚砜、聚醚酮、聚醚醚酮、聚胺酯、聚碳酸酯、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚縮醛、矽酮及該等之共聚物等。

乙烯基系聚合物，係將乙烯基系單體進行均聚合或

共聚合而獲得者。該乙烯基系聚合物，可為於橡膠質聚合物存在下，使乙烯基系單體(可為選自於苯乙烯等芳香族乙烯基系單體、氰化乙烯基系單體、其他乙烯基系單體等者)或其混合物進行接枝共聚合而成的含有橡膠的接枝共聚物，或其與乙烯基系聚合物之組成物之類的含有橡膠質聚合物之乙烯基系聚合物。

若具體例示該等乙烯基系聚合物，例如：聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚(丙烯腈-苯乙烯-丁二烯)樹脂(ABS)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯腈、聚丙烯醯胺、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸甲酯、環狀聚烯烴等。

將本發明之方法應用在乙烯基系聚合物時，利用乳化聚合法的粒子化，可在得到粒徑分布小的粒子有困難的領域的尺寸，亦即平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以上，較佳態樣為 $20\mu\text{m}$ 以上的尺寸，獲得粒徑分布窄的粒子。又，此時的上限通常為 $1000\mu\text{m}$ 以下。

尤其，若將本發明應用在上述含有橡膠質聚合物之乙烯基系聚合物，會獲得接枝共聚物(子粒子)分散在乙烯基系聚合物之基質中，為子粒子分散構造的粒子且粒徑分布小的聚合物微粒，為尤佳。如此者的具體例，例如：含有橡膠之接枝共聚物分散於聚(丙烯腈-苯乙烯)樹脂之基質中而成的聚(丙烯腈-苯乙烯-丁二烯)樹脂(ABS樹脂)。

聚酯例如：以多元羧酸或其酯形成性衍生物與多元醇或其酯形成性衍生物當做構造單元的聚合物、以羥基

羧酸或內酯當做構造單元的聚合物，及該等之共聚物。

聚酯之具體例，例如：聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚對苯二甲酸環己烷二亞甲基酯(polycyclohexane dimethylene terephthalate)、聚對苯二甲酸己二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚間苯二甲酸乙二醇酯/對苯二甲酸酯、聚間苯二甲酸丙二醇酯/對苯二甲酸酯、聚間苯二甲酸丁二醇酯/對苯二甲酸酯、聚對苯二甲酸乙二醇酯/萘二甲酸酯、聚對苯二甲酸丙二醇酯/萘二甲酸酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯/萘二甲酸酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯/癸烷二羧酸酯、聚對苯二甲酸乙二醇酯/對苯二甲酸環己烷二亞甲基酯)、聚醚酯(聚對苯二甲酸乙二醇酯/聚乙二醇、聚對苯二甲酸丙二醇酯/聚乙二醇、聚對苯二甲酸丁二醇酯/聚乙二醇、聚對苯二甲酸乙二醇酯/聚四亞甲基二醇、聚對苯二甲酸丙二醇酯/聚四亞甲基二醇、聚對苯二甲酸丁二醇酯/聚四亞甲基二醇、聚對苯二甲酸乙二醇酯/間苯二甲酸酯/聚四亞甲基二醇、聚對苯二甲酸丙二醇酯/間苯二甲酸酯/聚四亞甲基二醇、聚對苯二甲酸丁二醇酯/間苯二甲酸酯/聚四亞甲基二醇等)、聚對苯二甲酸乙二醇酯/琥珀酸酯、聚對苯二甲酸丙二醇酯/琥珀酸酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯/琥珀酸酯、聚對苯二甲酸乙二醇酯/己二酸酯、聚對苯二甲酸丙二醇酯/己二酸酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯/己二酸酯、聚對苯二甲酸乙二醇酯/癸二酸酯、聚對苯二甲酸丙二醇酯/癸二酸酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯

/癸二酸酯、聚對苯二甲酸乙二醇酯/間苯二甲酸酯/己二酸酯、聚對苯二甲酸丙二醇酯/間苯二甲酸酯/己二酸酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯/間苯二甲酸酯/琥珀酸酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯/間苯二甲酸酯/己二酸酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯/間苯二甲酸酯/癸二酸酯、雙酚A/對苯二甲酸、雙酚A/間苯二甲酸、雙酚A/對苯二甲酸/間苯二甲酸、聚甘醇酸、聚乳酸、聚(3-羥基丁酸)、聚(3-羥基戊酸)、聚丁內酯、聚己內酯等。

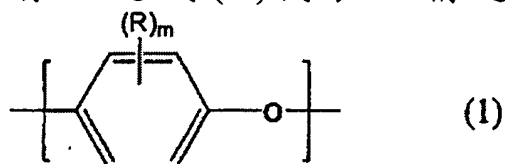
上述中，較佳為使用具有醚鍵的熱塑性樹脂即聚醚酯，該等以“HYTREL(註冊商標)”(東麗杜邦公司製、杜邦公司製)等而市售，稱為所謂聚酯彈性體。

聚醯胺，例如：3員環以上的內醯胺、可聚合的胺基羧酸、二元酸與二胺或此等之鹽，或此等之混合物之縮聚獲得之聚醯胺。

如此的聚醯胺，例如：聚己醯胺(尼龍6)、聚六亞甲基己二醯胺(尼龍66)、聚五亞甲基己二醯胺(尼龍56)、聚四亞甲基癸二醯胺(尼龍410)、聚五亞甲基癸二醯胺(尼龍510)、聚六亞甲基癸二醯胺(尼龍610)、聚十亞甲基癸二醯胺(尼龍1010)、聚十一烷醯胺(尼龍11)、聚十二烷醯胺(尼龍12)、聚五亞甲基對苯二甲醯胺(尼龍5T)、聚六亞甲基對苯二甲醯胺(尼龍6T)、聚十二亞甲基對苯二甲醯胺(尼龍10T)、4,4'-二胺基二環己基甲烷與十二烷二酸之共聚物(例如：“TROGAMID(註冊商標)”CX7323、Daicel nivonic公司製)等結晶性聚醯胺，非晶性之聚醯胺，例如：3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷與間苯二甲酸與

12-胺基十二烷酸的共聚物(例如,“Grilamid(註冊商標)”TR55, EMS公司製)、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷與十二烷二酸的共聚物(例如:“Grilamid(註冊商標)”TR90, EMS公司製)、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷與間苯二甲酸與12-胺基十二烷酸的共聚物與3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷與十二烷二酸的共聚物的混合物(例如“Grilamid(註冊商標)”TR70LX, EMS公司製)等。

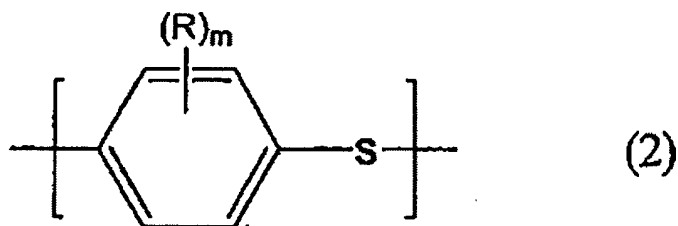
聚伸芳基醚, 係指芳基以醚鍵連接成的聚合物, 例如具有以通式(1)代表之構造者。



此時, 在芳香環上也可具有或不具有取代基R, 其取代基數m為1以上4以下。取代基較佳為例如: 甲基、乙基、丙基等碳數1~6之飽和烴基、乙烯基、烯丙基等不飽和烴基、氟原子、氯原子、溴原子等鹵基、胺基、羥基、硫醇基、羧基、羧基脂肪族烴酯基等。

聚芳醚之具體例, 例如: 聚(2,6-二甲基苯醚)。

聚芳基硫醚, 係指芳基以硫醚鍵連接成的聚合物, 例如具有以通式(2)表示之構造者。

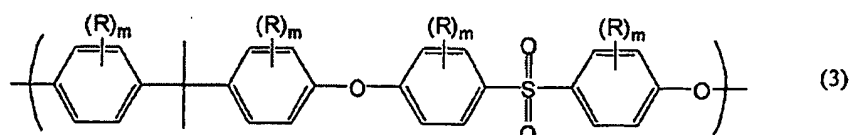


此時, 在芳香環上, 可以具有或不具有取代基, 其

取代基數 m 為 1 以上 4 以下。取代基較佳為例如：甲基、乙基、丙基等飽和烴基、乙烯基、烯丙基等不飽和烴基、氟原子、氯原子、溴原子等鹵基、胺基、羥基、硫醇基、羧基、羧基脂肪族烴酯基等。又，上述通式(2)之對苯硫醚單元也可替代成間伸苯基單元、鄰伸苯基單元，或該等之共聚物。

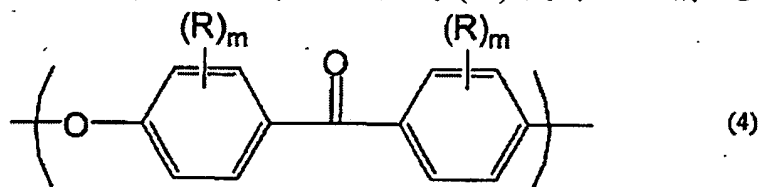
聚芳基硫醚之具體例，例如：聚苯硫醚。

聚砜，較佳為例如具有以通式(3)代表之構造者。



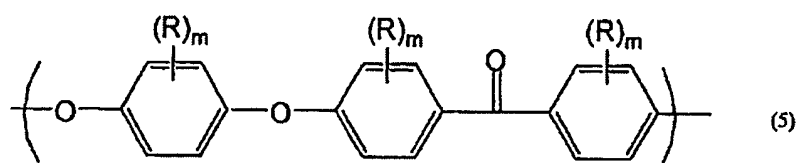
(式中之 R ，代表碳數 1~6 之烷基或碳數 6~8 之芳基， m 代表 0~4 之整數。)

聚醚酮，係指具有醚鍵與羰基之聚合物。具體而言，較佳者例如具有以通式(4)代表之構造者。



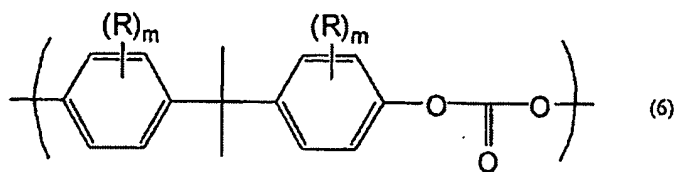
(式中之 R ，代表碳數 1~6 之烷基或碳數 6~8 之芳基， m 代表 0~4 之整數。)

聚醚酮之中，具有以通式(5)表示之構造者，特別稱為聚醚醚酮。



(式中之 R ，代表碳數 1~6 之烷基或碳數 6~8 之芳基， m 代表 0~4 之整數。)

聚碳酸酯係指具有碳酸酯基之聚合物，較佳者例如具有以通式(6)表示之構造者。



(式中之R，代表碳數1~6之烷基或碳數6~12之芳基，m代表0~4之整數。)

具體例，例如：不具有Rm的取代基之雙酚A以碳酸酯鍵縮聚成的聚合物、萘二醇以碳酸酯鍵縮聚成的聚合物、聯伸苯基二醇以碳酸酯鍵縮聚成的聚合物、二伸苯基硫醚二醇以碳酸酯鍵縮聚成的聚合物、二伸苯基二硫醚二醇以碳酸酯鍵縮合成的聚合物等。又，也可將聚碳酸酯與前述聚酯共聚合。

聚醯胺醯亞胺，係指具有醯亞胺鍵及醯胺鍵的聚合物。

聚醯亞胺，係指具有醯亞胺鍵的聚合物。尤其，該系中以熱塑性聚醯亞胺較佳，具體而言，例如：1,2,4,5-苯四羧酸酐與4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯之縮聚物，或3,3',4,4'-聯苯四羧酸酐與1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯的縮聚物。

聚醚醯亞胺，係指在分子內具有醚鍵與醯亞胺鍵的聚合物，具體例，例如：藉由將4,4'-[異亞丙基雙(對伸苯氧基)]二苯二甲酸二酐與間苯二胺縮聚而獲得之聚合物等。

本發明中，聚合物A也可使用熱固性樹脂，具體而言

，例如：環氧樹脂、苯并呋喃樹脂、乙烯基酯樹脂、不飽和聚酯樹脂、胺酯樹脂、苯酚樹脂、三聚氰胺樹脂、馬來醯亞胺樹脂、氰酸酯樹脂及脲樹脂等。

該等之中，環氧樹脂從耐熱性、黏著性高之觀點，為較佳。環氧樹脂，例如：由分子內具有羥基之化合物與表氯醇獲得之環氧丙醚型環氧樹脂、由分子內具有胺基之化合物與表氯醇獲得之環氧丙胺型環氧樹脂、由分子內具有羧基之化合物與表氯醇獲得之環氧丙酯型環氧樹脂、由將分子內具有雙鍵之化合物氧化而獲得之脂環環氧樹脂，或分子內混雜有選自於該等之中2種以上的類型的基團的環氧樹脂等。

又，可以將環氧樹脂與硬化劑組合使用。可以與環氧樹脂組合使用的硬化劑，例如：芳香族胺、脂肪族胺、聚醯胺胺、羧酸酐及路易士酸錯合物、酸系硬化觸媒、鹼系硬化觸媒等。

本發明中，聚合物A中的較佳樹脂，為高耐熱性之聚合物，且玻璃轉移溫度或熔點超過100℃之樹脂。

若具體例示，例如：聚醚砜、聚碳酸酯、聚醯胺、聚苯醚、聚醚醯亞胺、聚苯硫醚、聚烯烴、聚砜、聚酯、非晶性聚芳酯、聚醯胺醯亞胺、聚醚酮、聚醚醚酮、環氧樹脂等，其中較佳為具有100℃以上之熔點的結晶性熱塑性樹脂，又以結晶性較高者為佳。結晶性高之樹脂，例如更佳者為：在其分子主鏈骨架中具有醯胺單元者、具有酯單元者、具有硫醚單元者、具有碳酸酯單元的結晶性熱塑性樹脂。尤其，較佳為例如：聚醯胺、聚酯

、聚苯硫醚。結晶性熱塑性樹脂，對於本方法中的粒子形成有利，為達成本發明目的的理想態樣。

上述聚合物A可使用1種以上。

該等較佳的樹脂的熱及/或機械性質優異。以該等當做原料於本方法進行粒子化時，獲得的微粒的粒徑分布窄、操作性優異，因此可獲得高品質的聚合物微粒，於無法使用習知微粒的用途也可適用之觀點為較佳。

聚合物A之分子量，較佳為以重量平均分子量計為1,000~100,000,000，更佳為1,000~10,000,000，又更佳為5,000~1,000,000，尤佳為10,000~500,000的範圍，最佳的範圍為10,000~100,000的範圍。

在此所指的重量平均分子量，係指使用二甲基甲醯胺當做溶劑，以凝膠滲透層析(GPC)進行測定，並以聚苯乙烯換算得到的重量平均分子量。

就無法以二甲基甲醯胺測定的情形，使用四氫呋喃，也無法測定時，使用六氟異丙醇，以六氟異丙醇仍無法測定時，使用2-氯萘進行測定。

本發明中，就聚合物A而言，從本發明係使微粒於與不良溶劑接觸時析出之要旨的觀點，較佳為不溶於不良溶劑者，較佳為不溶於後述不良溶劑之聚合物，尤其非水溶性聚合物為佳。

在此，非水溶性聚合物係指對水溶解度為1質量%以下，較佳為0.5質量%以下，更佳為0.1質量%以下的聚合物。

結晶性熱塑性樹脂，係指在聚合物內部的結晶相與

非晶相之中，具有結晶部分者，該等可利用差示掃描熱量測定法(DSC法)判別。亦即，係指於DSC測定中，受測定熔解熱者。熔解熱之值為1J/g以上，較佳為2J/g以上，更佳為5J/g以上，又更佳為10J/g以上之聚合物較佳。此時，DSC測定，係指從30℃至比起該聚合物之熔點超過30℃的溫度間的溫度範圍內，以20℃/min的升溫速度一次升溫後，保持1分鐘，之後以20℃/min降溫至0℃，保持1分鐘後，再度以20℃/min升溫時所測定到的熔解熱。

本發明中，聚合物B其SP值為 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上為宜。

若為上述聚合物B，容易形成聚合物B相與聚合物A相的相分離狀態，而且於後述利用不良溶劑析出時，不易發生聚合物B析出，所以不會對於粒子形成造成不良影響。

此時，聚合物B之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，又更佳為 $25(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上，尤佳為 $28(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上，極佳為 $30(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。

聚合物A與聚合物B兩者若能溶於有機溶劑即可，不特別限制，SP值之差異的上限，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，又更佳為 $10(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下。

在此所指SP值係依據Fedor的推算法計算得到者，係依據凝集能量密度與莫耳分子容積計算得到者(以下有時稱為計算法)(「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，平成17年3月31日發行)。

依照本方法無法計算時，溶解度參數係依照對於已

知溶劑是否溶解而判定的實驗法計算SP值(以下有時也稱為實驗法)，並以此代用(「Polymer handbook Fourth Edition」，J. Brand著，Wiley公司1998年發行)。

其中，聚合物B較佳為與後述不良溶劑之親和性高者，其親和性之指標可利用對水的溶解度判斷。當聚合物B對水的溶解度，係將以25℃、對水100g溶解1g者表示記載並定義為1g/100g時，較佳為1g/100g以上，更佳為2g/100g以上，又更佳為5g/100g以上，尤佳為10g/100g以上，特佳為15g/100g以上。若為該範圍，與後述不良溶劑的親和性高，於本發明之聚合物微粒製造方法中有利。

聚合物B之高分子之種類，具體而言較佳者為在其分子骨架中具有羥基、醚基、鹽胺基、羧基者。

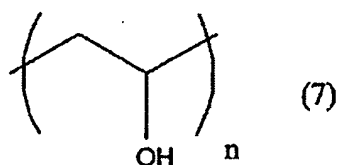
若具體例示聚合物B，其分子骨架中具有羥基者例如：聚乙醇醇類(完全鹼化型或部分鹼化型之聚(乙醇醇)、完全鹼化型或部分鹼化型之聚(乙醇醇-乙烯)共聚物等聚(乙醇醇-乙烯)共聚物類等)、聚(對乙烯基苯酚)、麥芽糖、纖維二糖、乳糖、蔗糖等雙糖類、纖維素及其衍生物(羥基烷基纖維素(羥基乙基纖維素、羥基丙基纖維素、乙基羥基乙基纖維素等)、纖維素、甲基纖維素、乙基纖維素、羧基甲基乙基纖維素、羧基甲基纖維素、羧基甲基纖維素鈉、纖維素酯、幾丁聚糖等)、直鏈澱粉及其衍生物、澱粉及其衍生物、糊精、環糊精、藻酸鈉及其衍生物等多糖類或其衍生物、明膠、酪蛋白、膠原蛋白、白蛋白、絲心蛋白(fibroin)、角質素、血纖維蛋白(fibrin)

、鹿角菜膠、軟骨素硫酸、阿拉伯膠、瓊脂、蛋白質等，其分子骨架中具有醚基者，例如：聚烯烴基二醇、蔗糖脂肪酸酯、聚(氧化乙烯脂肪酸酯)、聚(氧化乙烯月桂脂脂肪酸酯)、聚(氧化乙二醇單脂肪酸酯)、聚(氧化乙烷基苯醚)、聚(氧化烷醚)、聚乙烯醚、聚乙烯基甲縮醛等，其分子骨架中具有醯胺基者，例如：聚乙烯基吡咯啉酮、胺基聚(丙烯醯胺)、聚(丙烯醯胺)、聚(甲基丙烯醯胺)、“AQ nylon(註冊商標)”(A-90、P-70、P-95、T-70; 東麗股份有限公司製)等水溶性尼龍等，其分子骨架中具有羧基者，例如聚丙烯酸、聚丙烯酸鈉、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸鈉等，此外，例如：聚苯乙烯磺酸、聚苯乙烯磺酸鈉、聚乙烯基氯化吡咯啉、聚(苯乙烯-馬來酸)共聚物、聚烯丙胺、聚(氧乙烯胺)、聚(乙烯基吡啶)、聚胺基磺、聚乙烯亞胺等合成樹脂。

較佳為聚乙烯醇類(完全鹼化型或部分鹼化型之聚(乙烯醇)、完全鹼化型或部分鹼化型之聚(乙烯醇-乙烯)共聚物等聚(乙烯醇-乙烯)共聚物類)、纖維素衍生物(羧基甲基纖維素、羥基烷基纖維素(羥基乙基纖維素、羥基丙基纖維素、乙基羥基乙基纖維素)、甲基纖維素、乙基纖維素、羧基甲基乙基纖維素、羧基甲基纖維素、羧基甲基纖維素鈉、纖維素酯等)、聚烯烴基二醇、蔗糖脂肪酸酯、聚(氧乙烷基苯醚)、聚(氧烷基醚)、聚乙烯基吡咯啉酮、水溶性尼龍、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸，更佳為聚(乙烯醇)類(完全鹼化型或部分鹼化型之聚(乙烯醇)、完全鹼化型或部分鹼化型之聚(乙烯醇-乙烯)共聚物等

之聚(乙烯醇-乙烯)共聚物類)、纖維素衍生物(羧基甲基纖維素、羥基烷基纖維素(羥基乙基纖維素、羥基丙基纖維素、乙基羥基乙基纖維素)、甲基纖維素、乙基纖維素、羧基甲基乙基纖維素、羧基甲基纖維素、羧基甲基纖維素鈉、纖維素酯等)、聚烯烴基二醇、聚乙烯基吡咯啉酮、水溶性尼龍、聚丙烯酸，尤佳為完全鹼化型或部分鹼化型的聚(乙烯醇)等聚乙醇類、羥基乙基纖維素、羥基丙基纖維素等羥基烷基纖維素、聚烯烴基二醇、聚乙烯基吡咯啉酮、水溶性尼龍、聚丙烯酸。

本發明中，聚合物B特佳為使用聚乙醇類。更詳言之，聚乙醇類，係指於分子內具有通式(7)之構造者。



例如：聚(乙醇)(完全鹼化型或部分鹼化型之聚(乙醇)亦可。有時也單純稱為聚乙醇)、聚(乙醇-乙烯)共聚物(完全鹼化型或部分鹼化型之聚(乙醇-乙烯)共聚物亦可)等，但從溶解性之觀點，聚乙醇較佳。

聚合物B之分子量，較佳為，以重量平均分子量計，為1,000~100,000,000，更佳為1,000~10,000,000，又更佳為5,000~1,000,000，尤佳為10,000~500,000的範圍，最佳範圍為10,000~100,000的範圍。

在此所指重量平均分子量，係指使用水當做溶劑時，以凝膠滲透層析(GPC)進行測定，並以聚乙二醇換算得

到的重量平均分子量。

以水無法測定時，使用二甲基甲醯胺，還是無法測定時，使用四氫呋喃，仍無法測定時，使用六氟異丙醇。

聚乙烯醇類，一般係使用乙酸乙烯酯當做原料進行聚合後，於鹼性條件下水解，而生成聚乙烯醇，其中，通常會有一部分乙酸鈉殘留成為雜質，市售品也通常會含有約0.2質量%。

本發明中發現，上述聚乙烯醇中所含的乙酸鈉會以某個形式影響，當與聚合物A溶解混合於有機溶劑而形成乳化液時，若其溫度為100℃以上，則微粒會著色，或聚乙烯醇劣化而回收性惡化。

亦即，為了使係聚合物B之聚乙烯醇類即使在100℃以上的微粒化條件仍能安定，宜將存在於形成乳化液之系中的乙酸鈉量減少。為此的方法，較佳為將乙酸鈉含量少的聚乙烯醇當做聚乙烯醇類使用。

於此情形使用的聚乙烯醇中的乙酸鈉，其量相對於聚乙烯醇100質量份，為0.1質量份以下，較佳為0.05質量份以下，更佳為0.01質量份以下。

藉由控制在該範圍，即使於高溫下實施聚合物之微粒化，也能抑制聚乙烯醇類因為分解、交聯等而變質，可安定實施於高溫下的微粒化。

又，較佳的下限為0質量份。

為了獲得乙酸鈉含量少的聚乙烯醇類，例如，以甲醇、乙醇等有機溶劑洗滌的方法，或溶於水等後，使沉

澱於聚乙烯醇類的不良溶劑而使其生成的再沉澱法、超過濾法、利用離子交換樹脂或離子交換擔體等去除之方法等。

又，形成乳化液時，抑制乙酸钠之影響的其他方法，例如於形成乳化液之系中添加酸化合物之方法。藉此，可成為實質上不含乙酸钠的狀態。

本發明使用的酸化合物，具體而言例如：甲酸、乙酸、顯草酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、草酸、丙二酸、富馬酸、馬來酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、丙酮酸、琥珀酸、聚丙烯酸等脂肪族羧酸、乳酸、甘醇酸、L-抗壞血酸、異抗壞血酸、蘋果酸、莽草酸(shikimic acid)、檸檬酸、羥基琥珀酸、酒石酸等含有羥基的羧酸、苯甲酸、2-氟苯甲酸及其位置異構物、2-氯苯甲酸及其位置異構物、2-溴苯甲酸及其位置異構物、2-硝基苯甲酸及其位置異構物、2-甲苯甲酸及其位置異構物、苯氧基乙酸、桂皮酸、苯基丙二酸、鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、水楊酸等芳香族羧酸、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、天冬醯胺酸、麩醯胺酸、精胺酸、色胺酸、鳥胺酸、肌胺酸等等的胺基酸、甲烷磺酸、苯磺酸、對甲苯磺酸及其位置異構物、對羥基苯磺酸及其位置異構物等有機磺酸類、苯基膦酸、二苯基次膦酸、磷酸二苯酯、磷酸-1-萘酯等有機磷酸類、硫酸鎂、氯化鎂、氯化銨、硫酸

鉍等由強酸與弱鹼構成的鹽、鹽酸、硫酸、磷酸、硝酸、焦磷酸、三聚磷酸等無機酸等。該等可使用1種或2種以上。

該等酸化合物只要是在後述製造步驟中，用於形成乳化液的加熱開始之前加入即可，可在任意階段添加，又，也可在原料中預先放入使用。

此時，酸化合物之添加量，相對於使用之聚乙醇醇類所含有的乙酸鈉，就酸官能基的莫耳比而言，為0.1~10倍莫耳的範圍較佳，更佳為0.2~8倍莫耳的範圍，又更佳為0.3~5倍莫耳的範圍。

酸化合物之添加量相對於使用的聚乙醇醇類中所含之乙酸鈉之量，若酸官能基之莫耳比過少時，聚乙醇醇類的交聯會進行，於微粒化步驟中的粒徑控制會有惡化的傾向。又，再利用聚乙醇醇類時，第2次後的粒徑控制性會有惡化的傾向。再者，從推測係由於聚乙醇醇類的氧化造成的色調變化，會有發生微粒變色的傾向。又，酸官能基之莫耳比過多時，由於酸所致的影響，會有發生聚乙醇醇類氧化、分解、交聯等的傾向。

本發明之方法使用的酸化合物，宜使用酸化合物的第1解離指數(pKa1)為4.5以下者。

本發明之方法，由於係在100℃以上的高溫下實施，故較佳為耐熱溫度為100℃以上者。此時，耐熱溫度係指該酸化合物之分解溫度。

其中，具有100℃以上的耐熱溫度且pKa1為4.5以下者，例如：L-抗壞血酸、異抗壞血酸、乳酸、蘋果酸、

富馬酸、鄰苯二甲酸、酒石酸、甲酸、檸檬酸、甘醇酸、水楊酸、馬來酸、丙二酸、戊二酸、草酸、己二酸、琥珀酸、羥基琥珀酸、聚丙烯酸、麩胺酸、天冬胺酸、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、三聚磷酸等無機酸可使用。其中，較佳為使用檸檬酸、酒石酸、丙二酸、草酸、己二酸、馬來酸、蘋果酸、鄰苯二甲酸、琥珀酸、聚丙烯酸。

在此， pK_a 係指於 25°C 之解離指數，為在水溶液中的酸化合物的解離常數的倒數的對數值。關於酸化合物的 pK_a 值，可參考化學便覽(改訂3版，化學便覽基礎篇，日本化學會編，丸善股份有限公司出版，昭和59年發刊)等。

pK_a 值從便利性的觀點，使用化學便覽記載者較佳。

溶解聚合物A與聚合物B的有機溶劑，係能溶解聚合物A、聚合物B的有機溶劑，可視各聚合物的種類選擇。

具體例，例如：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劑、苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑、乙酸乙酯、乙酸甲酯等酯系溶劑、氯仿、溴仿、二氯甲苯、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劑、丙酮、甲乙酮、甲基異丁酮、甲丁酮等酮系溶劑、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇等醇系溶劑、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基亞碲、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、碳酸丙烯酯、三甲基磷酸、1,3-

二甲基-2-咪唑啉酮、環丁砜等非質子性極性溶劑、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸等羧酸溶劑、苯甲醚、二乙醚、四氫呋喃、二異丙醚、二噁烷、二甘二甲醚(diglyme)、二甲氧基乙烷等醚系溶劑，或該等之混合物。較佳為，芳香族烴系溶劑、脂肪族烴系溶劑、鹵化烴系溶劑、醇系溶劑、醚系溶劑、非質子性極性溶劑、羧酸溶劑。

更佳者，為SP值為 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上者。在此所指SP值係於Wiley公司1998年發行之J.Brand著之「Polymer Handbook Fourth Edition」的第688-701頁記載之值。

該處所未記載者，係依據Fedor推算法計算。該計算係根據凝集能量密度與莫耳分子容積為基礎計算者(以下有時也稱為溶劑SP值之計算法)(「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，平成17年3月31日發行)。

其中較佳者，為係水溶性溶劑的醇系溶劑、非質子性極性溶劑、羧酸溶劑，特佳者為非質子性極性溶劑、羧酸溶劑。

本發明中，由於乳化液形成係在 100°C 以上的高溫實施，故該等溶劑亦以耐熱性為 100°C 以上者較佳，其中，於常壓(100kPa)的沸點為 100°C 以上者較佳。又，使用於常壓的沸點低於 100°C 的溶劑時，可藉由於耐壓容器內加壓以使用。若考慮如此的狀況，從取得容易、且可溶解廣範圍的聚合物的觀點，對於聚合物A的應用範圍廣，且能與較佳當做水或醇系溶劑等後述不良溶劑的溶劑均勻混合的觀點，最佳為N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基亞砜、

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。

該等有機溶劑也可使用多種，也可混合使用，但從可獲得粒徑較小且粒徑分布窄的粒子的觀點、可避開使用完畢的溶劑回收時的分離步驟的煩雜、減少製造上的過程負荷的觀點，使用單一有機溶劑較佳，更佳為溶解聚合物A及聚合物B兩者的單一有機溶劑。

本發明中，聚合物A的不良溶劑，係指不能溶解聚合物A的溶劑。不能溶解溶劑，係指聚合物A對於不良溶劑的溶解度為1質量%以下，較佳為0.5質量%以下，更佳為0.1質量%以下。

本發明之製造方法中，係使用聚合物A之不良溶劑，該不良溶劑較佳為聚合物A的不良溶劑以及溶解聚合物B之溶劑。藉此，能以良好效率使以聚合物A構成的聚合物微粒析出。又，較佳為溶解聚合物A及聚合物B的溶劑與聚合物A的不良溶劑，為能均勻混合的溶劑。

本發明中的不良溶劑，可視聚合物A之種類、理想使用的聚合物A、B兩者之種類而有各種變化，具體而言，例如選自於戊烷、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劑、苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑、乙酸乙酯、乙酸甲酯等酯系溶劑、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劑、丙酮、甲乙酮、甲基異丁酮、甲丁酮等酮系溶劑、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇等醇系溶劑、二甲基

亞砒、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、三甲基磷酸、N-甲基-2-吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、環丁砒等非質子性極性溶劑、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸等羧酸溶劑、苯甲醚、二乙醚、四氫呋喃、二異丙醚、二噁烷、二甘二甲醚、二甲氧基乙烷等醚系溶劑、水當中至少1種之溶劑等。

從使聚合物A有效率地粒子化的觀點，較佳為芳香族烴系溶劑、脂肪族烴系溶劑、醇系溶劑、醚系溶劑、水，最佳為醇系溶劑、水，尤佳為水。

又，本發明由於係在100℃以上的溫度實施乳化液形成，因此以於常壓的沸點低於100℃等的溶劑實施本發明時，或即使沸點為100℃以上但乳化液形成係於其沸點以上的溫度實施時，可於耐壓容器內、於加壓條件使用。

本發明中，藉由適當選擇聚合物A、聚合物B、溶解該等之有機溶劑及聚合物之不良溶劑，可以有效率地使聚合物A析出而獲得聚合物微粒。

將聚合物A、B、溶解該等之有機溶劑混合溶解而成的液體，必需相分離成以聚合物A為主成分的溶液相以及以聚合物B為主成分的溶液相兩相。於此時，以聚合物A為主成分的溶液相的有機溶劑，與以聚合物B為主成分的有機溶劑，可為相同也可不同，但較佳為實質上相同的溶劑。

生成兩相分離的狀態的條件，取決於聚合物A、B之種類、聚合物A、B之分子量、有機溶劑之種類、聚合物A、B之濃度、欲實施發明之溫度、壓力而有所不同。

為了獲得容易成為相分離狀態的條件，聚合物A與聚合物B之溶解度參數(以下有時稱為SP值)的差異較大為佳。

此時，SP值之差為 $1(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上，較佳為 $2(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上，更佳為 $3(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上，尤佳為 $5(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上，極佳為 $8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。若SP值為該範圍，容易相分離。

只要是聚合物A與聚合物B兩者可溶解於有機溶劑，即不特別限定，但SP值之差的上限較佳為 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下，更佳為 $15(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下，又更佳為 $10(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下。

在此所指SP值係依據Fedor推算法計算者，係根據凝集能量密度與莫耳分子容積為基礎計算者(以下有時也稱為計算法)(「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，平成17年3月31日發行)。

依據該方法無法計算時，溶解度參數係依照對於已知溶劑是否溶解而判定的實驗法計算SP值(以下有時也稱為實驗法)，並以此代用(「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的條件，可以利用改變聚合物A、聚合物B及溶解該等之有機溶劑的三成分的比例的狀態觀察，製作簡單的預備實驗，由三成分的相圖進行判別。

相圖之製作，係將聚合物A、B及溶劑以任意比例混合溶解，並靜置時，於至少3點以上，較佳為5點以上，更佳為10點以上實施是否產生界面的判定，藉由區別分

離成兩相的區域及為一相的區域，可找出成為相分離狀態的條件。

此時，為了判定是否為相分離狀態，係將聚合物A、B於欲實施本發明之溫度、壓力，調整為任意之聚合物A、B及溶劑之比後，使聚合物A、B完全溶解，於溶解後進行充分攪拌，放置3日，確認巨觀上是否相分離。但是，於成為充分安定的乳化液時，有時即使放置3日也不會發生巨觀上的相分離。於此情形，使用光學顯微鏡、位相差顯微鏡等，以微觀上是否相分離來判別相分離。

第1圖係以聚醯胺(Daicel nivonic公司製“TROGAMID(註冊商標)”CX7323)當做聚合物A、以聚乙烯醇(PVA，日本合成化學工業股份有限公司製，“GOHSENOL(註冊商標)”GM-14)當做聚合物B、以N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)當做有機溶劑，於180℃之三成分相圖之例，黑色圓形代表未相分離之點，空心圓形代表相分離之點。從該黑色圓形之點與白色圓形之點，可以輕易推定未相分離之區域以及相分離(相分離為兩相)之區域。於該3成分圖中相分離為2相之區域的成分比率實施本發明。

具體而言，從第1圖所示之3成分相圖，推定未相分離之區域與相分離之區域的邊界線係如實線，於邊界線的下方的成分比率實施本發明。

相分離係由於在有機溶劑中分離成以聚合物A為主之聚合物A溶液相以及以聚合物B為主之聚合物B溶液相而形成。於此時，聚合物A溶液相係以聚合物A為主而分

配之相，聚合物B溶液相係以聚合物B為主而分配之相。於此時，聚合物A溶液相與聚合物B溶液相，具有因應聚合物A、B之種類以及使用量的體積比。

就可獲得相分離之狀態且於工業上可實施之濃度而言，前提在於聚合物A、B相對於有機溶劑之濃度係可溶解於有機溶劑的範圍內，但相對於總質量，較佳為各為超過1質量%~50質量%，更佳為各為超過1質量%~30質量%，又更佳為各為2質量%~20質量%。

本發明中，聚合物A溶液相與聚合物B溶液相之兩相間之界面張力，由於兩相均為有機溶劑，故其界面張力小，由其性質，可安定維持生成之乳化液，因此粒徑分布似乎會減小。尤其，當聚合物A相與聚合物B相之有機溶劑為相同時，其效果為顯著。

本發明中，兩相間的界面張力，由於界面張力過小，無法利用在通常使用的溶液中加入異種溶液而測定的懸滴法等直接測定，但可藉由從各相之與空氣的表面張力進行推算，而估計界面張力。當各相之與空氣之表面張力定為 r_1 、 r_2 時，其界面張力 $r_{1/2}$ 可以用 $r_{1/2}=r_1-r_2$ 的絕對值推算。此時，該 $r_{1/2}$ 的較佳範圍為大於0至10mN/m，更佳為大於0至5mN/m，又更佳為大於0至3mN/m，尤佳為大於0至2mN/m。

使用如此方式獲得之相分離之系，將已相分離之液相混合，使乳化後，接觸不良溶劑，藉此製造聚合物微粒。

進行微粒化時，係於通常的反應槽中進行乳化液形

成及與不良溶劑接觸之步驟(以下有時也稱為微粒化步驟)。

本發明係將高耐熱聚合物微粒化之方法，於其工業的操作面，從乳化液形成的容易度的觀點，形成乳化液之溫度為 100°C 以上。上限係聚合物A、B溶解並相分離之溫度，只要能獲得所望之微粒即不特別限制，通常為 $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之範圍，較佳為 $100^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $120^{\circ}\text{C}\sim 260^{\circ}\text{C}$ ，又更佳為 $120^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ ，尤佳為 $120^{\circ}\text{C}\sim 220^{\circ}\text{C}$ ，最佳為 $120^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的範圍。

使用聚合物微粒當做材料時，視使用之環境，有時要求粒徑分布更窄。

對於如此的要求，於形成乳化液後接續的接觸不良溶劑的步驟(微粒化步驟)中，溫度控制為有效，其溫度通常為 $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的範圍，較佳為 $100^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $120^{\circ}\text{C}\sim 260^{\circ}\text{C}$ ，又更佳為 $120^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ ，尤佳為 $120^{\circ}\text{C}\sim 220^{\circ}\text{C}$ ，最佳為 $120^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的範圍。其中，從製造步驟的管理容易度的觀點，較佳為與乳化液形成溫度為相同溫度。

聚合物微粒視當做材料使用時的狀況，有時必需設計粒子的表面形狀，尤其為了提高粉體的流動性或提高粉體的滑動性，或提升觸感，控制表面形狀為重要，有時不僅要求粒度分布窄，還會要求更高度正球狀化的微粒。

針對如此的需求，本發明的微粒化法，為了使其粒子形狀正球化，可藉由控制乳化液化步驟及微粒化步驟之溫度如下，而更為高度地正球化。

亦即，於高於聚合物A之熱特性即降溫結晶化溫度的溫度實施乳化液形成及與不良溶劑接觸之步驟，並進行微粒化，藉此可獲得粒度分布更窄且更為高度正球化的微粒。

在此，降溫結晶化溫度，係指以差示掃描熱量測定法(DSC法)所測定之結晶化溫度，係指以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升溫速度於 30°C 至比起該聚合物之熔點超過 30°C 的溫度的溫度範圍一次升溫後，保持1分鐘後，以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降溫至 0°C 時，觀測到的發熱峰部的峰頂。

實施本發明之適合壓力，從工業的實現性的觀點，為常壓狀態至100大氣壓(10.1MPa)的範圍，較佳為1大氣壓(101.3kPa)~50大氣壓(5.1MPa)的範圍，又更佳為1大氣壓(101.3kPa)~30大氣壓(3.0MPa)，尤佳為1大氣壓(101.3kPa)~20大氣壓(2.0MPa)。

本發明中，微粒化為高溫度區，視情形也有可能在高壓下，所以處於容易促進聚合物A、聚合物B或有機溶劑熱分解的狀態，故宜於氧濃度儘量低的狀態進行。此時，反應槽的氣體氛圍的氧濃度，較佳為5體積%以下，更佳為1體積%以下，又更佳為0.1體積%以下，再更佳為0.01體積%以下，尤佳為0.001體積%以下。

又，由於微量氧濃度之測定實質上有困難，因此氧濃度係從反應容器內之容積、鈍性氣體之氧體積濃度、容器內之取代壓力及其次數而以理論上計算者。

又，反應槽使用鈍性氣體較佳。具體而言，為氮氣、氬氣、氫氣、二氧化碳，較佳為氮氣、氬氣。

又，從防止微粒化使用的原料的氧化劣化的觀點，也可添加抗氧化劑為添加劑並使用。

抗氧化劑，係以捕捉自由基的目的而添加，例如：苯酚系抗氧化劑、硫系抗氧化劑、芳香族胺系抗氧化劑、硫系抗氧化劑、磷系抗氧化劑等。

該等抗氧化劑之具體例，例如：苯酚、氫醌、對甲氧基苯酚、苯醌、1,2-萘醌、甲酚、兒茶酚、苯甲酸、羥基苯甲酸、水楊酸、羥基苯磺酸、2,5-二-第三丁基氫醌、6-第三丁基-間甲酚、2,6-二-第三丁基-對甲酚、4-第三丁基兒茶酚、2,4-二甲基-6-第三丁基苯酚、2-第三丁基氫醌、2-第三丁基-4-甲氧基苯酚等。

抗氧化劑的濃度不特別限定，但相對於聚合物B之質量，較佳為0.001~10質量%，更佳為0.01~5質量%，最佳為0.05~3質量%。

藉由於如此的條件下混合相分離系狀態，使乳化液形成。亦即，藉由對於上述獲得之相分離溶液施加剪切力，而生成乳化液。

該製造法獲得之微粒，為粒徑分布極小的微粒，但係原因在於藉由於高溫進行乳化液之形成，而能夠獲得比起未如此時更為均勻的乳化液之原故。該傾向於使用溶解聚合物A、B兩者之單一溶劑，且聚合物A使用高耐熱性之聚合物，尤其結晶性之聚合物時為顯著。為此，為了獲得形成乳化液所需之充分剪切力，使用以往習知之方法攪拌即已足夠，可使用利用攪拌翼的液相攪拌法、利用連續雙軸混合機之攪拌法、利用均質機的混合法

、超音波照射法等通常習知的方法進行混合。

尤其，利用攪拌翼攪拌時，雖視攪拌翼形狀而不同，但攪拌速度較佳為50rpm~1,200rpm，更佳為100rpm~1,000rpm，又更佳為200rpm~800rpm，尤佳為300~600rpm。

又，攪拌翼具體而言，例如：螺旋槳型、輪葉型、平面槳型、輪機型、雙錐型、單錐型、單帶型、雙帶型、螺桿型、螺旋帶型等，但只要是能對系施以充分剪切力，則不特別限定於該等。又，為了有效率地實施攪拌，也可於槽內設置擾動板等。

又，為了生成乳化液，不一定只能使用攪拌機，也可使用乳化機、分散機等一般廣為人知的裝置。具體例示，例如均質機(IKA公司製)、Polytron(Kinematica公司製)、TK自動均質機(特殊機化工業公司製)等批式乳化機、Ebara milder(荏原製作所製)、TK FILMIX、TK PIPELINEHOMOMIXER(特殊機化工業公司製)、COLLOIDMIL(神鋼Pantech公司製)、THRASHER、三方濕式微粉碎機(三井三池化工機公司製)、超音波均質機、靜力混合機等。

如此獲得的乳化液，接著可提供於使目的微粒析出的步驟。

為了獲得聚合物A之樹脂微粒，可藉由使對於聚合物A為不良溶劑之溶劑與前述步驟製造的乳化液接觸，而以因應於乳化液徑的直徑析出目的之樹脂微粒。

不良溶劑與乳化液接觸之方法，可採用於不良溶劑

中添加乳化液之方法，也可採用於乳化液中添加不良溶劑之方法，但較佳為於乳化液中添加不良溶劑之方法。

於此時，投入不良溶劑之方法，只要能獲得本發明製造之聚合物微粒即不特別限定，可為連續滴加法、分次添加法、一次添加法任一者，但為了於不良溶劑添加時不發生乳化液凝集、熔著、合一且粒徑分布增大，或容易生成超過 $1000\mu\text{m}$ 的塊狀物，較佳為連續滴加法、分次添加法，為了於工業上有效率地實施，最佳者為連續滴加法。

又，添加不良溶劑之時間，為10分鐘以上50小時以內，更佳為30分鐘以上10小時以內，又更佳為1小時以上5小時以內。

若於較該範圍為短的時間實施，則有時伴隨乳化液凝集、熔著、合一，粒徑分布會增大，且生成塊狀物。又，於較該範圍為長的時間實施時，於考慮工業化實施時，為不實用的。

藉由在該時間範圍內實施，當從乳化液轉換為樹脂微粒時，可抑制粒子間凝集，可獲得粒徑分布小的聚合物微粒。

添加之不良溶劑之量，取決於乳化液狀態而異，但較佳為相對於乳化液總重量1質量份，添加0.1質量份至10質量份，更佳為0.1質量份至5質量份，又更佳為0.2質量份至3質量份，尤佳為0.2質量份至2質量份，最佳為0.2質量份至1.0質量份。

不良溶劑與乳化液之接觸時間，只要是對於微粒析

出為充足的時間即可，但為了引起足夠的析出且獲得有效率的生產性，宜為添加不良溶劑後5分鐘至50小時，更佳為5分鐘以上10小時以內，又更佳為10分鐘以上5小時以內，尤佳為20分鐘以上4小時以內，特佳為30分鐘以上3小時以內。

以如此方式製作的聚合物微粒分散液，可藉由過濾、減壓過濾、加壓過濾、離心分離、離心過濾、噴霧乾燥等通常習知的方法進行固液分離，回收微粒粉體。

經固液分離之聚合物微粒，視需要可以用溶劑等洗滌，藉此除去附著或含有的雜質等，以進行精製。

本發明之方法中，可再度活用獲得微粒粉體時進行的固液分離步驟所分離的有機溶劑及聚合物B進行回收為有利之點。

此時，於回收方面，抑制有機溶劑及聚合物B在一連串的微粒製造步驟中發生物質變化係持續安定製造的要件。若使用本發明之方法，可以抑制至今為止為課題的聚合物B的變化，因此即使回收有機溶劑以及聚合物B，也能在每批製造批次無品質變化，具有能安定製造的優點。

固液分離獲得之溶劑，為聚合物B、有機溶劑及不良溶劑的混合物。藉由從該溶劑去除不良溶劑，可以再利用為乳化液形成用之溶劑。除去不良溶劑之方法，可以用通常習知的方法進行，具體而言，例如單蒸餾、減壓蒸餾、精密蒸餾、薄膜蒸餾、萃取、膜分離等，較佳為利用單蒸餾、減壓蒸餾、精密蒸餾的方法。

進行單蒸餾、減壓蒸餾等蒸餾操作時，與聚合物微粒製造時同樣，由於可能會使系受熱，造成促進聚合物B或有機溶劑之熱分解，故宜於儘量無氧的狀態進行，更佳為於鈍性氣體氛圍下進行。具體而言，於氮氣、氬氣、氫氣、二氧化碳條件下實施較佳。又，也可更添加苯酚系化合物當做抗氧化劑。

回收時宜儘量去除不良溶劑，但具體而言，不良溶劑之殘存量相對於回收之有機溶劑及聚合物B之合計量，為10質量%以下，較佳為5質量%以下，更佳為3質量%以下，尤佳為1質量%以下。超過該範圍時，微粒之粒徑分布會增大，或粒子凝集，故為不佳。

回收使用的溶劑中的不良溶劑的量，可以用通常習知的方法測定，可以用氣相層析法、卡爾費雪法等測定。

於去除不良溶劑之操作中，現實上有時會損耗有機溶劑、聚合物B等，因此宜適當再調整起始之組成比。

以如此方式獲得之微粒之粒徑，通常為1000 μm 以下，依照較佳態樣，可製造500 μm 以下，依照更佳態樣，為300 μm 以下，更佳為100 μm 以下，尤佳態樣為50 μm 以下者。下限通常可製造50nm以上者，較佳態樣為100nm以上，更佳態樣為500nm以上，又更佳態樣為1 μm 以上，尤佳態樣為10 μm 以上者。

又，本發明獲得之微粒之粒徑分布，比起於低於100 $^{\circ}\text{C}$ 形成乳化液之情形，粒徑分布指數較小。在許多情形，可製造粒徑分布指數為3以下者，較佳態樣為2以下

，更佳態樣為1.5以下，尤佳態樣為1.2以下，最佳態樣為1.1以下者。又，較佳下限為1。本發明中，應特別記載的是藉由於100℃以上形成乳化液，比起於低於100℃進行的情形，可製作具有更小的粒徑分布指數的微粒之點。該效果於製造高耐熱性之聚合物，尤其結晶性熱塑性樹脂之微粒時尤其顯著，藉此可簡便地製造結晶性熱塑性樹脂微粒之中的粒度分布窄的微粒。

微粒之平均粒徑，可以從掃描型電子顯微鏡照片指定任意100個粒子直徑，求取其算術平均而計算。上述照片中，不是正圓狀時，亦即為如橢圓狀時，係以粒子之最大徑當做其粒徑。為了正確測定粒徑，於至少1000倍以上，較佳為5000倍以上的倍率進行測定。

粒徑分布指數，係依據以下數值變換式變換上述獲得之粒子直徑之值而決定。

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

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

$$PDI = Dv / Dn$$

又，Ri：各粒子之粒徑，n：測定數100，Dn：數量平均粒徑，Dv：體積平均粒徑，PDI：粒徑分布指數。

該方法係經由包含聚合物A溶液相及聚合物B溶液相而成的乳化液的微粒製造法，由於係於高溫下利用聚

合物溶液，故尤適於製造至今為止難以製造的具有高耐熱性聚合物，亦即玻璃轉移溫度或熔點為 100°C 以上的聚合物微粒。

但是，本發明之製造法雖然是用於製造高耐熱之聚合物A之微粒的技術，但不一定限於高耐熱的聚合物A微粒。亦即，本發明也可適用於雖然成為耐熱性之指標的玻璃轉移溫度或熔點比較低，於低於 100°C 時聚合物A對於溶劑的溶解性不足，需要於高溫溶解的樹脂等。是以，聚合物之中，針對玻璃轉移溫度或熔點為 50°C 以上者也可適用，較佳為 100°C 以上者，又更佳為 150°C 以上者為佳，其上限，從溶解性的觀點，針對 400°C 以下者為佳。

尤其，近年來有許多用途要求微粒的粒徑分布減小，同時材質高耐熱化，乙烯基系聚合物一般係進行交聯或使用特殊單體以解決該課題，但是本發明不需要特別設計聚合物，仍可以原來的聚合物設計將高耐熱性的聚合物微粒化，故為理想的。

在此所指玻璃轉移溫度，係指使用差示掃描熱量法(DSC法)，以升溫速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，從 30°C 加溫至比起預測的玻璃轉移溫度高 30°C 的溫度，保持1分鐘後，以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降溫條件先冷卻至 0°C ，保持1分鐘後，再度以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升溫條件測定時觀察到的玻璃轉移溫度(T_g)。又，熔點係指第2度升溫時顯示溶解熱量時的峰頂溫度。

又，本發明中，適於獲得聚醚砜、聚碳酸酯、乙烯基系聚合物、聚醯胺、聚醚醯亞胺、聚苯醚、聚苯硫醚

、聚烯烴、聚矽、聚酯、聚醚酮、聚醚醚酮等之類的熱塑性樹脂之聚合物微粒，更佳為聚醯胺、聚酯、聚苯硫醚之類的結晶性熱塑性樹脂之聚合物微粒，尤佳為高耐熱性之聚合物微粒。

如此以本發明之方法製作的微粒，可獲得粒徑分布小的粒子，聚合物的微粒化，或以良好品質、安定製造尤其耐熱性優異的聚合物的微粒，因此在產業上、各種用途可極實用地利用。

尤其，本發明之微粒其粒度分布窄，材質選擇容易，因此適用於液晶顯示器等使用的導光板及反射板間的間隔件。其中，於使用 CCFL 或 LED 的側光側的背光所用的反射板用途，當由於框體的凹凸造成對於導光板與反射板之間施加按壓力時或產生靜電時，會使導光板與反射板之間發生貼合，其結果會減弱印刷在導光板表面的凹凸，或亮燈時於液晶顯示器發生部分有白點的不良現象，為防止此情形，有時會在反射板等表面塗布含有粒子的塗液以賦予凹凸，此時的粒子以本發明之有機粒子(塑膠粒)為理想的。

如此的有機粒子可以用本發明之方法製造，其中尤其包含醚鍵之熱塑性樹脂而成者，由於含有醚鍵，有機粒子與黏結劑樹脂間的親和性會增加並防止脫落，故非常優異。

含有醚鍵的熱塑性樹脂，例如聚醚樹脂或聚醚與其他樹脂共聚合而形成的樹脂等。具體而言，例如：聚甲醛(polyoxymethylene)、甲醛樹脂(formal resin)、聚苯醚

、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚酮酮、聚醚砜、聚苯砜、聚醚鹽亞胺、聚醚酯、聚醚酯鹽胺、聚醚鹽胺、含有螺二醇之聚酯等，從透明性、再生性之觀點，聚醚酯、含有螺二醇之聚酯較佳。尤佳為可以用聚合比率調整彈性率的聚醚酯。聚醚酯之具體例，有例如各種商品名，例如杜邦公司，或東麗杜邦股份有限公司的「HYTREL」(註冊商標)、Ticona公司之「RITEFLEX」(註冊商標)及DSM公司之「ARNITEL」(註冊商標)等，有許多公司在販售。

本用途使用的有機粒子的材料即熱塑性樹脂，其彎曲彈性率較佳為大於500MPa、3000MPa以下。彎曲彈性率的上限為3000MPa以下，較佳為2500MPa以下，又更佳為2000MPa以下。又，彎曲彈性率的下限，為大於500MPa的範圍，但是更佳為550MPa以上，又更佳為600MPa以上，尤佳為800MPa以上，特佳為1000MPa以上。本發明的彎曲彈性率，係指以ASTM-D790-98測定之值。此時之測定，係使用將構成有機粒子的熱塑性樹脂於90℃熱風乾燥3小時以上的丸粒，使用射出成形機(日精樹脂工業製NEX-1000)，於缸筒溫度240℃、模具溫度50℃的成形條件成形而獲得，製成127×12.7×6.4mm的彎曲試片當做樣本。若彎曲彈性率小於上述範圍，當塗布於白色膜上當做反射板而納入液晶顯示器時，有時會產生白點。若彎曲彈性率大於上述範圍，導光板與反射板互相磨擦時，有時會損傷導光板。為了調整熱塑性樹脂之彎曲彈性率為上述範圍內，例如適當調整上述聚醚酯樹脂中之長鏈

之聚烯烴基二醇之共聚合量即可。又，杜邦公司或東麗杜邦股份有限公司之「HYTREL」系列中，HYTREL 7247(東麗杜邦股份有限公司製)或HYTREL 8238(杜邦公司製)就具有醚鍵之熱塑性樹脂而言可達成上述範圍內的彎曲彈性率。

使用於上述反射板等用途的有機粒子的數量平均粒徑，較佳為 $3\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $4\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下，又更佳為 $5\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下。若小於 $3\mu\text{m}$ ，塗布於反射膜並納入液晶顯示器時有時會產生白點，又，若大於 $60\mu\text{m}$ ，有時粒子會脫落。又，從對於板表面賦予凹凸，且防止與其他板發生層間貼附的觀點，以 $1\mu\text{m}$ 以上較佳， $2\mu\text{m}$ 以上更佳。其上限取決於用途，但就電子資訊設備使用的材料而言，一般為 $100\mu\text{m}$ 以下較佳。

本發明之包含具有醚鍵之熱塑性樹脂而成的微粒，其粒徑分布指數為 $1\sim 3$ 較佳。更佳為 $1\sim 2$ ，最佳為 $1\sim 1.5$ 。藉由使粒徑分布指數為上述範圍，於反射板推壓到導光板的狀況下，僅會有部分粒徑大的粒子密合於導光板且粒子變形，藉此可防止容易產生白點。又，粒子分布指數大於上述範圍時(亦即含有大型粒子時)，於塗布步驟會發生麥勒棒(meyer bar)的粒子阻塞，有時會產生塗布條紋，有時從塗布外觀之觀點為不佳。使粒徑分布指數為上述範圍之方法，於藉由前述形成乳化液、添加不良溶劑而獲得微粒之方法中，較佳為使用實施乳化液形成及微粒化步驟之溫度為 100°C 以上者。

上述反射板等使用之疊層膜，通常係包含含有基材

膜及至少設置在其中一表面之黏結劑樹脂及有機粒子的塗布層而成。

有機粒子在塗布層中由黏結劑樹脂被覆較佳。藉由使有機粒子為黏結劑樹脂所被覆，不易脫落。為了使有機粒子為黏結劑樹脂被覆，宜為有機粒子為含醚鍵之熱塑性樹脂，塗液所含黏結劑樹脂為水溶性樹脂。其中，較佳為含有選自於磺酸基、羧酸基、羥基及此等之鹽中至少1種之官能基的樹脂。更佳為將具有羧酸基及/或羧酸基鹽之單體共聚合而成的樹脂。又，針對被覆狀態，可藉由粒子剖面的SEM或TEM確認。此時藉由使用釺染色等可更明確地確認。

若上述黏結劑樹脂為水溶性，則後述基材膜與有機粒子的親和性良好，且成為表面的凹凸狀態與塗布厚度的均衡性良好的狀態，可形成有機粒子的脫落少的塗布層。又，藉由使黏結劑樹脂為水溶性樹脂，能以黏結劑樹脂與有機粒子溶於水及分散於水的塗液狀態使用。當然，也可將預先個別將黏結劑樹脂與有機粒子溶於水或分散於水者任意混合使用。藉由使用用了水的塗液，由於可利用線上塗布法進行塗布，從省成本的觀點亦為較佳。使具有上述官能基之單體與黏結劑樹脂共聚合之方法，可採用習知的方法。水溶性樹脂從選自於由聚酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚胺酯樹脂構成的群組中至少1種形成較佳，為聚酯樹脂或丙烯酸樹脂更佳。黏結劑樹脂與基材膜的密合性良好，且透明為佳，上述樹脂可以滿足該等特性。該等水溶性樹脂可從DIC(股)製的製品名

WATERSOL(註冊商標)或高松油脂(股)的 PESRESIN 等取得。

又，形成塗布層的黏結劑樹脂中，在不妨礙發明效果的範圍內可添加各種添加劑。添加劑例如可使用抗氧化劑、交聯劑、螢光增白劑、抗靜電劑、偶聯劑等。

本發明之有機粒子適於當做反射板使用，但是於此時該反射板的基材膜不特別限定，可為透明也可不透明。透明膜例如：聚酯膜、聚烯烴膜、聚苯乙烯膜、聚醯胺膜等，從成形的容易度的觀點，聚酯膜較佳。又，不透明的膜例如日本特開平 4-239540 號公報、日本特開 2004-330727 號公報等例示之白色膜，或日本特開平 6-305019 號公報等例示的聚苯硫醚膜等。

該粒子當做液晶顯示器之反射板使用時，為具有疊層構造之疊層膜較佳，疊層膜為包含基材膜以及至少在其一表面設置之含有黏結劑樹脂及有機粒子的塗布層而成者較佳。

塗布層之形成方法，除了於經雙軸延伸後的基材塗布塗液的方法(離線塗布法)以外，尚有於塗布塗液後延伸膜而進行熱處理之方法(線上塗布法)。從塗布層與基材膜之密合性以及省成本的觀點，線上塗布法較佳。線上塗布法，例如在未延伸膜表面塗布塗液後於雙軸方向延伸之方法，或在單軸延伸膜表面塗布塗液後在與先前的單軸延伸方向為交叉的方向(例如與單軸延伸方向為垂直的方向)進一步進行延伸之方法等，但以後者較佳。

如此而獲得之反射板，由於本發明之粒子之效果，

當於使用 CCFL 或 LED 之側光方式背光使用的用途，由於框體之凹凸而對於導光板與反射板之間施加按壓力時或產生靜電時，可以防止導光板與反射板之間由於貼附而造成導光板表面所印刷的凹凸減弱，或亮燈時的液晶顯示器有部分發生白點而產生不良現象。

[實施例]

以下基於實施例詳細說明本發明，但本發明不限於該等。

(1) 平均粒徑及粒徑分布測定方法

微粒各別的粒徑，係以掃描型電子顯微鏡(日本電子股份有限公司製掃描型電子顯微鏡 SEM-6301NF)以 1000 倍觀察微粒，並測量長度。又，粒子非正圓時，以長徑當做其粒徑測定。平均粒徑係從照片測定任意 100 個粒子直徑，並求其算術平均而計算。

代表粒徑分布之粒徑分布指數，係將上述獲得之各粒子直徑的值依據下列數值變換式而計算。

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

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

$$PDI = Dv / Dn$$

又，Ri：各粒子之粒子直徑、n：測定數 100、Dn：數量平均粒徑、Dv：體積平均粒徑、PDI：粒徑分布指數。

(2) 界面張力之測定法

使用協和界面科學股份有限公司自動接觸角計DM-501當做裝置，在熱板上，針對聚合物A溶液相、聚合物B溶液相，從各相與空氣之間的表面張力的關係，以各相之表面張力的結果為 r_1 、 r_2 ，從其差(r_1-r_2)的絕對值計算界面張力。

(3)聚乙烯醇類的分子量測定

重量平均分子量係使用凝膠滲透層析法，與聚乙二醇獲得的校正曲線對比而計算分子量。

裝置：島津製作所(股)製LC-10A系列

管柱：昭和電工(股)製GF-7MHQ 2支

移動相：10mmol/L 溴化鋰水溶液

流速：1.0ml/min

檢測：差示折射率計

管柱溫度：40℃

(4)差示掃描熱量測定

使用差示掃描熱量計(精工儀器(股)製 Robot DSC RDC 220)，於氮氣氛圍下以前述方法測定。

(5)溶劑中之水分測定

測定回收溶劑中之水分時，係使用卡爾費雪法(機種名：水分測定機 CA-06 三菱化學公司製)測定。

(6)聚乙烯醇類所含之乙酸鈉之定量方法

依日本工業規格「聚乙烯醇試驗方法」(K6726-1994年度)記載之乙酸鈉溶解滴定法測定。

參考例1<聚乙烯醇類中之乙酸鈉之洗滌1>

將聚乙烯醇(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%) 12g 加到 Soxhlet 萃取裝置中的圓筒濾紙(直徑 26cm×高 13cm)，以甲醇 150ml 加熱回流 8 小時。將獲得之聚乙烯醇於加熱真空乾燥機於 80℃ 乾燥 10 小時，藉此獲得乙酸鈉之含量少的聚乙烯醇。定量獲得之聚乙烯醇中的乙酸鈉，結果為 0.01 質量%。

參考例 2<聚乙烯醇類中之乙酸鈉之洗滌 2>

於 1L 梨形燒瓶中，加入聚乙烯醇(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%) 50g、甲醇 500ml，於室溫下攪拌 1 小時。之後，以抽吸過濾(濾紙 5A、 ϕ 90mm)分濾。接著進行 2 次同樣操作共計進行 3 次後，於 80℃ 乾燥 10 小時，藉此獲得乙酸鈉含量少的聚乙烯醇。定量獲得之聚乙烯醇中之乙酸鈉，結果為 0.05 質量%。

參考例 3<聚乙烯醇類中之乙酸鈉之洗滌 3>

於 1L 梨形燒瓶中，加入聚乙烯醇(日本合成化學工業股份有限公司製 A 型“GOHSENOL(註冊商標)”AL-06R 重量平均分子量 11,000，SP值 $32.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、乙酸鈉含量 0.23 質量%) 50g、甲醇 500ml，於室溫下攪拌 1 小時。之後，以抽吸過濾(濾紙 5A、 ϕ 90mm)分濾。接著進行 2 次同樣操作共計進行 3 次後，於 80℃ 乾燥 10 小時，藉此獲得乙酸鈉含量少的聚乙烯醇。定量獲得之聚乙烯醇中之乙酸鈉，結果為 0.04 質量%。

參考例 4<聚 乙 烯 醇 類 中 之 乙 酸 鈉 之 洗 滌 4>

於 1L 梨形燒瓶中，加入聚 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)”GL-05 重量平均分子量 11,000，SP 值 $32.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、乙 酸 鈉 含 量 0.23 質 量 %)50g、甲 醇 500ml，於室溫下攪拌 1 小時。之後，以抽吸過濾(濾紙 5A、 $\phi 90\text{mm}$)分濾。接著進行 2 次同樣操作共計進行 3 次後，於 80°C 乾燥 10 小時，藉此獲得乙 酸 鈉 含 量 少 的 聚 乙 烯 醇。定量獲得之聚 乙 烯 醇 中 之 乙 酸 鈉，結果為 0.05 質 量 %。

參考例 5<聚 乙 烯 醇 類 中 之 乙 酸 鈉 之 洗 滌 5>

於 1L 梨形燒瓶中，加入聚 乙 烯 醇(和光純藥學工業股份有限公司製 PVA-1500 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 0.20 質 量 %)50g、甲 醇 500ml，於室溫下攪拌 1 小時。之後，以抽吸過濾(濾紙 5A、 $\phi 90\text{mm}$)分濾。接著進行 2 次同樣操作共計進行 3 次後，於 80°C 乾燥 10 小時，藉此獲得乙 酸 鈉 含 量 少 的 聚 乙 烯 醇。定量獲得之聚 乙 烯 醇 中 之 乙 酸 鈉，結果為 0.05 質 量 %。

實施例 1<使用 乙 酸 鈉 含 量 少 之 聚 乙 烯 醇 之 聚 醯 胺 微 粒 之 製 造 方 法 >

於 1000ml 的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加當做聚合物 A 之聚醯胺(重量平均分子量 17,000，Daicel nivonic 公司製，“TROGAMID(註冊商標)”CX7323)35g、當做有機溶劑的 N-甲 基 -2-吡 咯 啉 酮 (SP 值 $23.1(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)287g、當做聚合

物B之於參考例1製作之乙酸鈉含量少的聚乙烯醇28g，以99體積%以上的氮氣進行取代後，加熱至180℃，攪拌2小時至聚合物溶解為止。此時，氧濃度由計算為1%以下。之後，經由輸液泵浦以2.92g/min的速度滴加當做不良溶劑的350g離子交換水，於加了約200g離子交換水的時點，系變成白色。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於80℃真空乾燥10小時，獲得白色固體34.0g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀的微粒形狀，為平均粒徑24.0μm，粒徑分布指數1.11的聚醯胺微粒。又，本實施例使用的聚醯胺之熔點為250℃、熔解熱為23.7J/g，未檢測到降溫結晶化溫度。SP值由計算法為 $23.3(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。又，該系之界面張力之推算值為2mN/m以下。聚醯胺對於為不良溶劑之水的溶解度(室溫)為0.1質量%以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙烯醇的分子量，結果重量平均分子量為28,800，與使用前幾無變化。

實施例2<使用乙酸鈉含量少之聚乙烯醇之製造方法2>

於1000ml的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加當做聚合物A之聚醯胺(重量平均分子量17,000，Daicel nivonic公司製，“TROGAMID(註冊商標)”CX7323)35g、當做有機溶劑的N-甲基-2-吡咯啉酮287g、當做聚合物B之於參考例2製作之乙酸鈉含量少的聚乙烯醇28g，以99體積%以上的氮氣進行取代後，加熱至180℃，攪拌2小時至聚合物溶解為

止。此時，氧濃度由計算為1%以下。之後，經由輸液泵浦以2.92g/min的速度滴加當做不良溶劑的350g離子交換水，於加了約200g離子交換水的時點，系變成白色。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於80℃真空乾燥10小時，獲得白色固體34.0g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀的微粒形狀，為平均粒徑24.8 μ m，粒徑分布指數1.23的聚醯胺微粒。又，該系之界面張力之推算值為2mN/m以下。聚醯胺對於為不良溶劑之水的溶解度(室溫)為0.1質量%以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙烯醇的分子量，結果重量平均分子量為29,100，與使用前幾無變化。

實施例3<利用酸添加之聚醯胺微粒之製造方法>

於1000ml的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加當做聚合物A之聚醯胺(重量平均分子量17,000，Daicel nivonic公司製，“TROGAMID(註冊商標)”CX7323)28g、當做有機溶劑的N-甲基-2-吡咯啉酮301g、當做聚合物B之聚乙烯醇21g(日本合成化學工業股份有限公司製，“GOHSENOL(註冊商標)”，GM-14，重量平均分子量29,000，SP值32.8(J/cm³)^{1/2}，乙酸鈉含量0.23質量%)，添加當做酸的酒石酸(pKa1=2.82，熱分解溫度275℃)0.21g(酸官能基量相對於乙酸鈉為4.74倍莫耳)，以99體積%以上的氮氣進行取代後，加熱至180℃，攪拌2小時至聚合物溶解為止。此

時，氧濃度由計算為1%以下。之後，經由輸液泵浦以2.92g/min的速度滴加當做不良溶劑的350g水，於加了約200g離子交換水的時點，系變成白色。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於80℃真空乾燥10小時，獲得白色固體27.0g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀的微粒形狀，為平均粒徑77.5 μm ，粒徑分布指數2.00的聚醯胺微粒。又，該系之界面張力之推算值為2mN/m以下。聚醯胺對於為不良溶劑之水的溶解度(室溫)為0.1質量%以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙烯醇的分子量，結果重量平均分子量為28,200，與使用前幾無變化。

實施例4<非晶聚醯胺微粒之製造方法>

於1000ml的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加當做聚合物A之聚醯胺(重量平均分子量12,300，EMS公司製“Grilamid(註冊商標)”TR55)35g、當做有機溶劑的N-甲基-2-吡咯啉酮287g、當做聚合物B之於參考例2製作之乙酸鈉含量少的聚乙烯醇28g(重量平均分子量29,000，SP值32.8(J/cm³)^{1/2})，以99體積%以上的氮氣進行取代後，加熱至180℃，攪拌2小時至聚合物溶解為止。此時，氧濃度由計算為1%以下。之後，經由輸液泵浦以2.92g/min的速度滴加當做不良溶劑的350g離子交換水，於加了約200g離子交換水的時點，系變成白色。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水700g，進行

再漿體化洗滌，將經分濾者於80℃真空乾燥10小時，獲得白色固體33.8g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀的微粒形狀，為平均粒徑20.6 μm ，粒徑分布指數1.19的聚醯胺微粒。又，該實施例使用之聚醯胺不具有熔點，未觀測到熔解熱。SP值依照計算法求取，為23.3(J/cm³)^{1/2}。又，該系之界面張力之推算值為2mN/m以下。聚醯胺對於為不良溶劑之水的溶解度(室溫)為0.1質量%以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙烯醇的分子量，結果重量平均分子量為28,500，與使用前幾無變化。

實施例5<尼龍1010微粒之製造方法>

於1000ml的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加當做聚合物A之聚醯胺1010(重量平均分子量38,000，Arkema公司製“Rilsan(註冊商標)”AESNOTL-44)35g、當做有機溶劑的N-甲基-2-吡咯啉酮273g、當做聚合物B之於參考例2製作之乙酸鈉含量少的聚乙烯醇42g(重量平均分子量29,000，SP值32.8(J/cm³)^{1/2})，以99體積%以上的氮氣進行取代後，加熱至180℃，攪拌2小時至聚合物溶解為止。此時，氧濃度由計算為1%以下。之後，經由輸液泵浦以2.91g/min的速度滴加當做不良溶劑的350g離子交換水，於加了約110g離子交換水的時點，系變成白色。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於80℃真空乾燥10小時，獲得白色固體34.0g。以掃描型電子顯

微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀的微粒形狀，為平均粒徑 $11.8\mu\text{m}$ ，粒徑分布指數1.21的聚醯胺微粒。又，該實施例使用之聚醯胺之熔點為 207°C ，熔解熱容量為 29.0J/g ，降溫結晶化溫度為 144°C 。SP值依照計算法求取，為 $22.47(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。又，該系之界面張力之推算值為 2mN/m 以下。聚醯胺對於為不良溶劑之水的溶解度(室溫)為0.1質量%以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙烯醇的分子量，結果重量平均分子量為28,500，與使用前幾無變化。

實施例6<尼龍610微粒之製造方法>

於1000ml的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加當做聚合物A之聚醯胺610(重量平均分子量37,000，東麗股份有限公司製“Amilan(註冊商標)”CM2001)42g、當做有機溶劑的N-甲基-2-吡咯啉酮266g、當做聚合物B之於參考例3製作之乙酸鈉含量少的聚乙烯醇42g(重量平均分子量11,000，SP值 $32.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)，以99體積%以上的氮氣進行取代後，加熱至 180°C ，攪拌2小時至聚合物溶解為止。此時，氧濃度由計算為1%以下。之後，經由輸液泵浦以 2.91g/min 的速度滴加當做不良溶劑的350g離子交換水，於加了約50g離子交換水的時點，系變成白色。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於 80°C 真空乾燥10小時，獲得白色固體41.0g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀的微粒形狀，為平均

粒徑 $5.4\mu\text{m}$ ，粒徑分布指數 5.25 的聚醯胺微粒。又，該實施例使用之聚醯胺之熔點為 225°C ，熔解熱容量為 53.2J/g ，降溫結晶化溫度為 167°C 。SP 值依照計算法求取，為 $23.60(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。又，該系之界面張力之推算值為 2mN/m 以下。聚醯胺對於為不良溶劑之水的溶解度(室溫)為 0.1 質量% 以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙烯醇的分子量，結果重量平均分子量為 28,500，與使用前幾無變化。

實施例 7<尼龍 11 微粒之製造方法>

於 1000ml 的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加當做聚合物 A 之聚醯胺 11(重量平均分子量 38,000，Arkema 公司製“Rilsan (註冊商標)”BMNO)24.5g、當做有機溶劑的 N-甲基-2-吡咯啉酮 301g、當做聚合物 B 之於參考例 2 製作之乙酸鈉含量少的聚乙烯醇 24.5g(重量平均分子量 11,000，SP 值 $32.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)，以 99 體積% 以上的氮氣進行取代後，加熱至 180°C ，攪拌 2 小時至聚合物溶解為止。此時，氧濃度由計算為 1% 以下。之後，經由輸液泵浦以 $2.9\text{g}/\text{min}$ 的速度滴加當做不良溶劑的 350g 離子交換水，於加了約 50g 離子交換水的時點，系變成白色。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水 700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於 80°C 真空乾燥 10 小時，獲得白色固體 24.1g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀的微粒形狀，為平均粒徑 $10.5\mu\text{m}$ ，粒徑分布指數 1.40 的聚醯胺微粒。又，該

實施例使用之聚醯胺之熔點為 196°C ，熔解熱容量為 25.8J/g ，降溫結晶化溫度為 144°C 。SP值依照計算法求取，為 $22.04(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。又，該系之界面張力之推算值為 2mN/m 以下。聚醯胺對於為不良溶劑之水的溶解度(室溫)為 0.1 質量%以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙烯醇的分子量，結果重量平均分子量為 $28,500$ ，與使用前幾無變化。

實施例8<尼龍12微粒之製造方法>

於 1000ml 的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加當做聚合物A之聚醯胺12(重量平均分子量 $38,000$ ，Arkema公司製“Rilsan(註冊商標)”AESNOTL-44) 17.5g 、當做有機溶劑的N-甲基-2-吡咯啉酮 315g 、當做聚合物B之於參考例4製作之乙酸鈉含量少的聚乙烯醇 17.5g (重量平均分子量 $11,000$ ，SP值 $32.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)，以 99 體積%以上的氮氣進行取代後，加熱至 180°C ，攪拌 2 小時至聚合物溶解為止。此時，氧濃度由計算為 1% 以下。之後，經由輸液泵浦以 $2.91\text{g}/\text{min}$ 的速度滴加當做不良溶劑的 350g 離子交換水，於加了約 50g 離子交換水的時點，系變成白色。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水 700g ，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於 80°C 真空乾燥 10 小時，獲得白色固體 17.0g 。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀的微粒形狀，為平均粒徑 $3.8\mu\text{m}$ ，粒徑分布指數 2.98 的聚醯胺微粒。又，該實施例使用之聚醯胺之熔點為 183°C ，熔解熱容量為 27.3J/g

，降溫結晶化溫度為 138°C 。SP值依照計算法求取，為 $21.70(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。又，該系之界面張力之推算值為 $2\text{mN}/\text{m}$ 以下。聚醯胺對於為不良溶劑之水的溶解度(室溫)為 0.1 質量%以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙醇醇的分子量，結果重量平均分子量為 $28,500$ ，與使用前幾無變化。

實施例9<利用酸添加之聚醯胺微粒之製造方法>

於 1000ml 的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加當做聚合物A之聚醯胺CX7323(重量平均分子量 $17,000$ ，Daicel nivonic公司製) 21g 、當做有機溶劑的N-甲基-2-吡咯啉酮 287g 、當做聚合物B的聚乙醇醇 42g (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 $32.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)，及酒石酸 0.21g ，以 99 體積%以上的氮氣進行取代後，加熱至 180°C ，攪拌 4 小時至聚合物溶解為止。此時，氧濃度由計算為 1% 以下。之後，經由輸液泵浦以 $2.91\text{g}/\text{min}$ 的速度滴加當做不良溶劑的 350g 離子交換水，於加了約 30g 離子交換水的時點，系變成白色。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水 700g ，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於 80°C 真空乾燥 10 小時，獲得白色固體 20.0g 。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀的微粒形狀，為平均粒徑 $22.4\mu\text{m}$ ，粒徑分布指數 1.15 的聚醯胺微粒。又，該系之界面張力之推算值為 $2\text{mN}/\text{m}$ 以下。聚醯胺對於為不良溶劑之水的溶解度(室溫

)為0.1質量%以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙烯醇的分子量，結果重量平均分子量為28,500，與使用前幾無變化。

實施例10<利用酸添加之聚醯胺微粒之製造方法>

於1000ml的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加當做聚合物A之聚醯胺CX7323(重量平均分子量17,000，Daicel nivonic公司製)28g、當做有機溶劑的N-甲基-2-吡咯啉酮290.5g、當做聚合物B的聚乙烯醇31.5g(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 $32.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)，及L-酒石酸0.16g，以99體積%以上的氮氣進行取代後，加熱至180℃，攪拌4小時至聚合物溶解為止。此時，氧濃度由計算為1%以下。之後，經由輸液泵浦以2.91g/min的速度滴加當做不良溶劑的350g離子交換水，於加了約30g離子交換水的時點，系變成白色。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於80℃真空乾燥10小時，獲得白色固體27.5g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀的微粒形狀，為平均粒徑 $32.6\mu\text{m}$ ，粒徑分布指數1.18的聚醯胺微粒。又，該系之界面張力之推算值為2mN/m以下。聚醯胺對於為不良溶劑之水的溶解度(室溫)為0.1質量%以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙烯醇的分子量，結果重量平均分子量為29,500，與使用前幾無變化。

實施例 11<利用酸添加之聚醯胺微粒之製造方法>

於 1000ml 的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加當做聚合物 A 之聚醯胺 CX7323(重量平均分子量 17,000，Daicel nivonic 公司製)10.5g、當做有機溶劑的 N-甲基-2-吡咯啉酮 297.5g、當做聚合物 B 的聚乙醇醇 42.0g(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 $32.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)，及 L-酒石酸 0.21g，以 99 體積 % 以上的氮氣進行取代後，加熱至 180℃，攪拌 4 小時至聚合物溶解為止。此時，氧濃度由計算為 1% 以下。之後，經由輸液泵浦以 2.91g/min 的速度滴加當做不良溶劑的 350g 離子交換水，於加了約 30g 離子交換水的時點，系變成白色。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水 700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於 80℃ 真空乾燥 10 小時，獲得白色固體 9.8g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀的微粒形狀，為平均粒徑 14.6 μm ，粒徑分布指數 1.11 的聚醯胺微粒。又，該系之界面張力之推算值為 2mN/m 以下。聚醯胺對於為不良溶劑之水的溶解度(室溫)為 0.1 質量 % 以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙醇醇的分子量，結果重量平均分子量為 28,500，與使用前幾無變化。

實施例 12<聚酯彈性體微粒之製造方法>

於 1000ml 的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加聚酯彈性體“HYTREL

(註冊商標)”7247(東麗杜邦股份有限公司製，重量平均分子量29,000，彎曲彈性率600MPa)28g、N-甲基-2-吡咯啉酮(關東化學股份有限公司製)304.5g、聚乙烯醇17.5g(和光純藥工業股份有限公司製，PVA-1500，重量平均分子量29,000：以甲醇洗滌使乙酸鈉含量減低為0.05質量%者)，進行氮氣取代後，加熱至180℃，攪拌4小時至聚合物溶解為止。之後，經由輸液泵浦以2.92g/min的速度滴加當做不良溶劑的350g離子交換水。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於80℃真空乾燥10小時，獲得白色固體26.5g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀的微粒形狀，平均粒徑5.5 μ m，粒徑分布指數1.12。又，將該白色固體以雷射粒度分布計(島津製作所股份有限公司製，SALD-2100)分析，結果體積平均粒徑為5.5 μ m，粒徑分布指數為1.12。該聚酯彈性體之熔點為218℃，熔解熱容量為24.3J/g，降溫結晶化溫度為157℃。SP值依計算法為19.5(J/cm³)^{1/2}。又，該系之界面張力之推算值為2mN/m以下。該聚酯彈性體對於為不良溶劑之水的溶解度(室溫)為0.1質量%以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙烯醇的分子量，結果重量平均分子量為29,500，與使用前幾無變化。

又，將本實施例獲得之粒子(白色固體)以雷射粒度分布計(島津製作所股份有限公司製SALD-2100)分析，結果體積平均粒徑為5.5 μ m，粒徑分布指數為1.22。

實施例 13<聚酯彈性體微粒之製造方法>

於 1000ml 的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中,添加聚酯彈性體“HYTREL (註冊商標)”7247(東麗杜邦股份有限公司製,重量平均分子量 29,000)28g、N-甲基-2-吡咯啉酮(關東化學股份有限公司製)308g、聚乙烯醇 14g(和光純藥工業股份有限公司製, PVA-1500, 重量平均分子量 29,000: 以甲醇洗滌使乙酸鈉含量減低為 0.05 質量%者), 進行氮氣取代後, 加熱至 180℃, 攪拌 4 小時至聚合物溶解為止。之後, 經由輸液泵浦以 2.92g/min 的速度滴加當做不良溶劑的 350g 離子交換水。完成全量水的添加後, 於攪拌狀態降溫, 將獲得之懸浮液過濾, 添加離子交換水 700g, 進行再漿體化洗滌, 將經分濾者於 80℃ 真空乾燥 10 小時, 獲得白色固體 25.5g。以掃描型電子顯微鏡觀察該固體, 結果為正球狀的微粒, 平均粒徑 8.6 μ m, 粒徑分布指數 1.22。又, 該系之界面張力之推算值為 2mN/m 以下。該聚酯彈性體對於為不良溶劑之水的溶解度(室溫)為 0.1 質量%以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙烯醇的分子量, 結果重量平均分子量為 29,800, 與使用前幾無變化。

又, 將本實施例獲得之粒子(白色固體)以雷射粒度分布計(島津製作所股份有限公司製 SALD-2100)分析, 結果體積平均粒徑為 8.6 μ m, 粒徑分布指數為 1.22。

實施例 14<聚酯彈性體微粒之製造方法>

於 1000ml 的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)

hiperglaster TEM-V1000N)中，添加聚酯彈性體“HYTREL (註冊商標)”7247(東麗杜邦股份有限公司製，重量平均分子量29,000)28g、N-甲基-2-吡咯啉酮(關東化學股份有限公司製)301g、聚乙烯醇10.5g(和光純藥工業股份有限公司製，PVA-1500，重量平均分子量29,000：以甲醇洗滌使乙酸钠含量減低為0.05質量%者)，進行氮氣取代後，加熱至180℃，攪拌4小時至聚合物溶解為止。之後，經由輸液泵浦以2.92g/min的速度滴加當做不良溶劑的350g離子交換水。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於80℃真空乾燥10小時，獲得白色固體26.0g。以掃描型電子顯微鏡觀察該固體，結果為正球狀的微粒，平均粒徑12.6 μm ，粒徑分布指數1.22。又，該系之界面張力之推算值為2mN/m以下。該聚酯彈性體對於為不良溶劑之水的溶解度(室溫)為0.1質量%以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙烯醇的分子量，結果重量平均分子量為27,500，與使用前幾無變化。

又，將本實施例獲得之粒子(白色固體)以雷射粒度分布計(島津製作所股份有限公司製SALD-2100)分析，結果體積平均粒徑為12.5 μm ，粒徑分布指數為1.28。

實施例15<聚酯彈性體微粒之製造方法>

於1000ml的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加聚酯彈性體“HYTREL (註冊商標)”8238(杜邦股份有限公司製，重量平均分子量

27,000，彎曲彈性率1100MPa)17.5g、N-甲基-2-吡咯啉酮315g、參考例5製作之乙酸鈉少的聚乙烯醇17.5g(和光純藥工業股份有限公司製，PVA-1500，重量平均分子量29,000：以甲醇洗滌使乙酸鈉含量減低為0.05質量%者)，進行氮氣取代後，加熱至180℃，攪拌4小時至聚合物溶解為止。之後，經由輸液泵浦以2.92g/min的速度滴加當做不良溶劑的350g離子交換水。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於80℃真空乾燥10小時，獲得白色固體14.9g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀的微粒，為平均粒徑4.3 μm ，體積平均粒徑5.4 μm ，粒徑分布指數1.25的聚酯彈性體微粒。

以掃描型電子顯微鏡觀察，結果為正球狀微粒。該聚酯彈性體之熔點為224℃，熔解熱容量為25.8J/g，該聚酯彈性體之降溫結晶化溫度為161℃。SP值依計算法為 $19.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。

該聚酯彈性體對於為不良溶劑之水的溶解度(室溫)為0.1質量%以下。該系之界面張力之推算值為2mN/m以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙烯醇的分子量，結果重量平均分子量為28,500，與使用前幾無變化。

實施例16<聚酯彈性體微粒之製造方法>

於1000ml的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加聚酯彈性體“HYTREL

(註冊商標)”8238(杜邦股份有限公司製，重量平均分子量27,000)33.25g、N-甲基-2-吡咯啉酮299.25g、參考例5製作之乙酸鈉少的聚乙烯醇17.5g(和光純藥工業股份有限公司製，PVA-1500，重量平均分子量29,000：以甲醇洗滌使乙酸鈉含量減低為0.05質量%者)，進行氮氣取代後，加熱至180℃，攪拌4小時至聚合物溶解為止。之後，經由輸液泵浦以2.92g/min的速度滴加當做不良溶劑的350g離子交換水。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於80℃真空乾燥10小時，獲得白色固體28.3g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀的微粒，為平均粒徑12.0 μ m，體積平均粒徑14.7 μ m，粒徑分布指數1.23的聚酯彈性體微粒。以掃描型電子顯微鏡觀察，結果為正球狀微粒。該系之界面張力之推算值為2mN/m以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙烯醇的分子量，結果重量平均分子量為29,500，與使用前幾無變化。

實施例17<聚酯彈性體微粒之製造方法>

於配備螺旋帶型攪拌翼之反應容器中，添加對苯二甲酸48.0份、1,4-丁二醇42.0份及重量平均分子量約3000的聚四亞甲基二醇10.0份、四丁氧基鈦0.01份及單正丁基單羥基氧化錫0.005份，於190~225℃加熱3小時，一面將反應水排出至系外一面進行酯化反應。於反應混合物中追加添加四正丁基鈦酸酯0.06份，添加“Irganox”1098(Chiba Japan(股)製受阻酚系抗氧化劑)

0.02份後，升溫至245℃，其次花費50分鐘將系內的壓力減壓至30Pa，於此條件下實施2小時50分聚合，獲得脂肪族聚醚酯共聚物(D1)。熔點為226℃，重量平均分子量為28,000，彎曲彈性率為1800MPa。

於1000ml的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加聚醚酯共聚物(D1)33.25g、N-甲基-2-吡咯啉酮299.25g、參考例5製作之乙酸鈉少的聚乙烯醇17.5g(和光純藥工業股份有限公司製，PVA-1500，重量平均分子量29,000：以甲醇洗滌使乙酸鈉含量減低為0.05質量%者)，進行氮氣取代後，加熱至180℃，攪拌4小時至聚合物溶解為止。之後，經由輸液泵浦以2.92g/min的速度滴加當做不良溶劑的350g離子交換水。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於80℃真空乾燥10小時，獲得白色固體28.3g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀的微粒，為平均粒徑12.0μm，體積平均粒徑14.7μm，粒徑分布指數1.23的聚醚酯共聚物而成的聚酯彈性體微粒。以掃描型電子顯微鏡觀察，結果為正球狀微粒。該系之界面張力之推算值為2mN/m以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙烯醇的分子量，結果重量平均分子量為29,500，與使用前幾無變化。

實施例18<聚酯彈性體微粒之製造方法>

於配備螺旋帶型攪拌翼之反應容器中，添加對苯二甲酸26.7份、1,4-丁二醇23.3份及重量平均分子量約3000

的聚四亞甲基二醇50.0份、四丁氧基鈦0.01份及單正丁基單羥基氧化錫0.005份，於190~225℃加熱3小時，一面將反應水排出至系外一面進行酯化反應。於反應混合物中追加添加四正丁基鈦酸酯0.06份，添加“Irganox”1098 (Chiba Japan(股)製受阻酚系抗氧化劑)0.02份後，升溫至245℃，其次花費50分鐘將系內的壓力減壓至30Pa，於此條件下實施2小時50分聚合，獲得脂肪族聚醚酯共聚物(D2)。熔點為210℃，重量平均分子量為28,000，彎曲彈性率為450MPa。

其次，於1000ml的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加聚醚酯共聚物(D2)33.25g、N-甲基-2-吡咯啉酮299.25g、參考例5製作之乙酸鈉少的聚乙烯醇17.5g(和光純藥工業股份有限公司製，PVA-1500，重量平均分子量29,000：以甲醇洗滌使乙酸鈉含量減低為0.05質量%者)，進行氮氣取代後，加熱至180℃，攪拌4小時至聚合物溶解為止。之後，經由輸液泵浦以2.92g/min的速度滴加當做不良溶劑的350g離子交換水。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於80℃真空乾燥10小時，獲得白色固體28.3g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀的微粒，為包含平均粒徑12.0 μ m，粒徑分布指數1.23的聚醚酯共聚物而成的聚酯彈性體微粒。以掃描型電子顯微鏡觀察，結果為正球狀微粒。該系之界面張力之推算值為2mN/m以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙烯醇的分子量，結果重量平均分子量為29,500，與使用前幾無變化。

實施例19<聚酯彈性體微粒之製造方法>

於1000ml的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加聚酯彈性體(“HYTREL”(註冊商標)8328，杜邦股份有限公司製，重量平均分子量27,000，彎曲彈性率1100MPa)14.6g、N-甲基-2-吡咯啉酮300g、參考例5製作之乙酸鈉少的聚乙烯醇17.5g(和光純藥工業股份有限公司製，PVA-1500，重量平均分子量29,000：以甲醇洗滌使乙酸鈉含量減低為0.05質量%者)，進行氫氣取代後，加熱至180℃，攪拌4小時至聚合物溶解為止。之後，經由輸液泵浦以2.92g/min的速度滴加當做不良溶劑的350g離子交換水。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於80℃真空乾燥10小時，獲得白色固體12.4g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀的微粒，為平均粒徑1.5 μ m，粒徑分布指數1.21的聚酯彈性體微粒。該系之界面張力之推算值為2mN/m以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙烯醇的分子量，結果重量平均分子量為27,500，與使用前幾無變化。

實施例20<聚酯彈性體微粒之製造方法>

於1000ml的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加聚酯彈性體(“HYTREL”(註冊商標)8328，杜邦股份有限公司製，重

量平均分子量27,000，彎曲彈性率1100MPa)15.2g、N-甲基-2-吡咯啉酮300g、參考例5製作之乙酸鈉少的聚乙烯醇17.5g(和光純藥工業股份有限公司製，PVA-1500，重量平均分子量29,000：以甲醇洗滌使乙酸鈉含量減低為0.05質量%者)，進行氮氣取代後，加熱至180℃，攪拌4小時至聚合物溶解為止。之後，經由輸液泵浦以2.92g/min的速度滴加當做不良溶劑的350g離子交換水。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於80℃真空乾燥10小時，獲得白色固體12.9g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀的微粒，為平均粒徑2.2 μ m，粒徑分布指數1.22的聚酯彈性體微粒。該系之界面張力之推算值為2mN/m以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙烯醇的分子量，結果重量平均分子量為26,500，與使用前幾無變化。

實施例21<利用酸添加之聚酯彈性體微粒之製造方法>

於1000ml的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加聚酯彈性體(“HYTREL”(註冊商標)8328，杜邦股份有限公司製，重量平均分子量27,000)24.5g、N-甲基-2-吡咯啉酮308g、當做聚合物B之聚乙烯醇17.5g(日本合成化學工業股份有限公司製，“GOHSENOL(註冊商標)”，GM-14，重量平均分子量29,000，SP值32.8(J/cm³)^{1/2}，乙酸鈉含量0.23質量%)、當做酸之酒石酸(pKa1=2.82，熱分解溫度275℃)0.21g(酸官能基量相對於乙酸鈉為4.74倍莫耳)，進

行氮氣取代後，加熱至 180°C ，攪拌2小時至聚合物溶解為止。之後，經由輸液泵浦以 2.92g/min 的速度滴加當做不良溶劑的 350g 離子交換水。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水 700g ，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於 80°C 真空乾燥10小時，獲得白色固體 23.9g 。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀的微粒，為平均粒徑 $23.4\mu\text{m}$ ，粒徑分布指數1.25的聚酯彈性體微粒。

以掃描型電子顯微鏡觀察的結果為正球狀微粒。

該聚酯彈性體對於為其不良溶劑之水的溶解度(室溫)為 0.1 質量%以下。該系之界面張力之推算值為 2mN/m 以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙烯醇的分子量，結果重量平均分子量為 $28,500$ ，與使用前幾無變化。

實施例22<於降溫結晶化溫度以下之聚酯彈性體微粒之製造方法>

於 1000ml 的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加聚酯彈性體(“HYTREL”(註冊商標)7247，東麗杜邦股份有限公司製，重量平均分子量 $29,000$) 17.5g 、N-甲基-2-吡咯啉酮 315.0g 、參考例5製作之乙酸鈉少的聚乙烯醇 17.5g (和光純藥工業股份有限公司製，PVA-1500，重量平均分子量 $29,000$ ：以甲醇洗滌使乙酸鈉含量減低為 0.05 質量%者)，進行氮氣取代後，加熱至 180°C ，攪拌4小時至聚合物溶解為止。之後，降溫至 140°C ，經由輸液泵浦以 2.92g/min 的速

度滴加當做不良溶劑的350g離子交換水。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於80℃真空乾燥10小時，獲得白色固體17.0g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為多孔質的微粒，為平均粒徑9.3 μm ，體積平均粒徑粒徑11.8 μm ，粒徑分布指數1.27的聚酯彈性體微粒。

以掃描型電子顯微鏡觀察的結果，為多孔質狀微粒。該聚酯彈性體之熔點為224℃，該聚酯彈性體之降溫結晶化溫度為161℃。該系之界面張力之推算值為2mN/m以下。測定粒子化結束後的濾液中的聚乙烯醇的分子量，結果重量平均分子量為29,800，與使用前幾無變化。

實施例23<於降溫結晶化溫度以下之聚酯彈性體微粒之製造方法>

於1000ml的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加聚酯彈性體(“HYTREL”(註冊商標)8238，杜邦股份有限公司製，重量平均分子量27,000)17.5g、N-甲基-2-吡咯啉酮315.0g、參考例5製作之乙酸鈉少的聚乙烯醇17.5g(和光純藥工業股份有限公司製，PVA-1500，重量平均分子量29,000：以甲醇洗滌使乙酸鈉含量減低為0.05質量%者)，進行氮氣取代後，加熱至180℃，攪拌4小時至聚合物溶解為止。之後，降溫至140℃，經由輸液泵浦以2.92g/min的速度滴加當做不良溶劑的350g離子交換水。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加

離子交換水700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於80℃真空乾燥10小時，獲得白色固體17.2g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為多孔質的微粒，為平均粒徑16.4 μm ，體積平均粒徑19.3 μm ，粒徑分布指數1.28的聚酯彈性體微粒。以掃描型電子顯微鏡觀察的結果，為多孔質狀微粒。該聚酯彈性體之熔點為224℃，該聚酯彈性體之降溫結晶化溫度為161℃。該系之界面張力之推算值為2mN/m以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙醇的分子量，結果重量平均分子量為28,800，與使用前幾無變化。

實施例24<利用回收溶劑之聚醯胺微粒之製造方法>

將實施例1獲得之濾液於氮氣氛圍下，於80℃、50kPa的減壓條件下餾去水，進行至以水分測定機(三菱化學股份有限公司製水分測定機CA-06)測定之含水率成為1質量%以下。此時的水分量為0.45質量%，以凝膠滲透層析定量殘留液中為聚合物B之聚乙醇，結果聚乙醇之濃度為8.2質量%。殘留的殘留液當中的305g(內含N-甲基-2-吡咯啉酮280g，聚乙醇25g)加到1000ml的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，並添加當做聚合物A之聚醯胺(重量平均分子量17,000，Daicel nivonic公司製“TROGAMID(註冊商標)”CX7323)35.0g、當做聚合物B之聚乙醇3.0g(和光純藥工業股份有限公司製PVA-1500，重量平均分子量29,000，SP值32.8(J/cm³)^{1/2}、乙酸鈉含有率0.2%)(若假定回收的聚乙醇中的乙酸鈉與添加前相同，則計算回收的分量與新

添加的分量合計在聚乙醇中所含之乙酸钠之含有率為約0.03%)、當做有機溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮7.0g，取代成99體積%以上的氮氣後，加熱至180℃，攪拌2小時至聚合物溶解為止。此時，氧濃度依計算為1%以下。之後，經由輸液泵浦以2.92g/min的速度滴加當做不良溶劑的350g離子交換水。於添加了約200g離子交換水之時點，系變成白色。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於80℃真空乾燥10小時，獲得白色固體33.6g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀之微粒，為平均粒徑23.8 μm ，粒徑分布指數1.14的聚醯胺微粒，獲得具有與實施例1大致同等之平均粒徑、粒徑分布及產率者。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙醇的分子量，結果重量平均分子量為29,400，可知可以回收使用。亦即可稱得上即使回收使用也能安定地製造。

實施例25<使用通常之PVA之聚醯胺微粒之製造方法>

於1000ml的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加當做聚合物A之聚醯胺(重量平均分子量17,000，Daicel evonik公司製“TROGAMID(註冊商標)”CX7323)35g、當做有機溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮287g、當做聚合物B之聚乙醇28g(日本合成化學工業股份有限公司製“GOHSENOL(註冊商標)”GM-14，重量平均分子量29,000，乙酸钠含量0.23質量%，SP值32.8(J/cm³)^{1/2})，進行99體積%以上的氮氣取

代後，加熱至180℃，攪拌2小時至聚合物溶解為止。此時，氧濃度，依計算為1%以下。之後經由輸液泵浦以2.92g/min的速度滴加當做不良溶劑的350g離子交換水。於已添加約200g的離子交換水的時點，系變成白色。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於80℃真空乾燥10小時，獲得著色為灰色的固體34.0g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀的微粒形狀，為平均粒徑15.0 μm ，粒徑分布指數1.11的聚醯胺微粒。又，本實施例使用之聚醯胺之熔解熱為23.7J/g，SP值依實驗法求取，為23.3(J/cm³)^{1/2}。

又，另外將該有機溶劑與聚合物A、聚合物B於180℃下溶解，並靜置觀察，可知：於該系中，以體積比3/7(聚合物A溶液相/聚合物B溶液相(體積比))分離為兩相，該系之界面張力之推算值為2mN/m以下。聚醯胺對於為不良溶劑之水的溶解度(室溫)為0.1質量%以下。

測定粒子化結束後的濾液中的聚乙醇醇的分子量，結果重量平均分子量為41,800，分子量增加。獲得之濾液變色成為褐色。與實施例1比較，由於聚乙醇醇之分子量增加，故濾液難再利用，但是可獲得粒度分布窄的微粒。

實施例26<使用通常之PVA之聚醯胺微粒之製造方法>

於1000ml的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加當做聚合物A之聚醯胺(重量平均分子量17,000，Daicel evonik公司製

“TROGAMID(註冊商標)”CX7323)35g、當做有機溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮287g、當做聚合物B之聚乙烯醇28g(和光純藥工業股份有限公司製PVA-1500，重量平均分子量29,000，SP值 $32.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ，乙酸鈉含有率0.2%)，於空氣氛圍下(氧濃度約20%)的狀態，與外部隔絕，加熱至 180°C ，攪拌2小時至聚合物溶解為止。之後經由輸液泵浦以2.92g/min的速度滴加當做不良溶劑的350g離子交換水。於已添加約200g的離子交換水的時點，系變成白色。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於 80°C 真空乾燥10小時，獲得褐色的固體34.0g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀的微粒形狀，為平均粒徑 $15.2\mu\text{m}$ ，粒徑分布指數1.30的聚醯胺微粒。又，本實施例使用之聚醯胺之熔解熱為 $23.7\text{J}/\text{g}$ ，SP值依實驗法求取，為 $23.3(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。

又，另外將該有機溶劑與聚合物A、聚合物B於 180°C 下溶解，並靜置觀察，可知：於該系中，以體積比3/7(聚合物A溶液相/聚合物B溶液相(體積比))分離為兩相，該系之界面張力之推算值為 $2\text{mN}/\text{m}$ 以下。聚醯胺對於為不良溶劑之水的溶解度(室溫)為0.1質量%以下。

粒子化結束後之濾液變化為褐色，測定聚乙烯醇之分子量，結果顯示重量平均分子量為80,000。

與實施例1比較，由於聚乙烯醇之分子量增加，故濾液難再利用，但是可獲得粒度分布窄的微粒。

比較例1<於低於 100°C 製造聚酯彈性體微粒之方法>

於 1000ml 的耐壓玻璃高壓釜(耐壓硝子工業(股)hiperglaster TEM-V1000N)中，添加聚酯彈性體“HYTREL (註冊商標)”7247(東麗杜邦股份有限公司製，重量平均分子量 29,000)3.5g、N-甲基-2-吡咯啉酮 343.0g、於參考例 5 製作之乙酸鈉含量少的聚乙烯醇 3.5g(和光純藥工業股份有限公司製 PVA-1500，重量平均分子量 29,000：以甲醇洗滌減低乙酸鈉含量為 0.05 質量%者)，進行氮氣取代後，加熱至 180℃，攪拌 4 小時至聚合物溶解為止。之後，降溫至 80℃，經由輸液泵浦以 2.92g/min 的速度滴加當做不良溶劑的 350g 離子交換水。完成全量水的添加後，於攪拌狀態降溫，將獲得之懸浮液過濾，添加離子交換水 700g，進行再漿體化洗滌，將經分濾者於 80℃ 真空乾燥 10 小時，獲得白色的固體 3.30g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為多孔質的微粒。以掃描型電子顯微鏡計算平均粒徑，結果得到體積平均粒徑 55.6 μ m、粒徑分布指數 20.0 的聚酯彈性體微粒。獲得之微粒為約 10 μ m 的微粒的凝集體，該方法雖可獲得微粒本身，但是比起實施例 12、13 等獲得者，品質並非十分完美。

實施例 27(使用包含含有醚鍵之熱塑性樹脂而成的聚合物微粒的反射板)

(1)塗料之製備

將下列材料以 [1] 至 [4] 的順序調和塗液的原料，以萬能攪拌機攪拌 10 分鐘，製備成塗布層形成塗液。

[1]精製水

[2]材料 A：<聚酯系黏結劑樹脂>

將 PESRESIN A-215E(高松油脂(股)製，30重量%溶液：含有羧酸基及羥基。)以精製水稀釋，製備25重量%溶液。

[3]材料B：<界面活性劑>

使用「Novec」(註冊商標)FC-4430(菱江化學(股)製，5重量%溶液)。

[4]有機粒子分散液

於有機粒子添加精製水，並調整有機粒子為40質量%者當做有機粒子分散液。

又，使用之有機粒子如下。

(i)實施例14

(ii)實施例15

(iii)實施例16

(iv)實施例17

(v)對比用粒子①：以下列方法製備彈性率低的粒子並使用。

於100ml的4口燒瓶中，添加(“HYTREL(註冊商標)”3046，東麗杜邦股份有限公司製，重量平均分子量23,000，彎曲彈性率20MPa)3.5g、當做有機溶劑的N-甲基-2-吡咯啉酮43g、聚乙烯醇(日本合成化學工業股份有限公司製“GOHSENOL(註冊商標)”，GL-05)3.5g，加熱至90℃，攪拌至聚合物溶解。系溫度回到80℃後，一面以450rpm攪拌，一面經由輸液泵浦以0.41g/min的速度滴加當做不良溶劑的50g離子交換水。完成全量的水的添加後，攪拌30分鐘，將獲得之懸浮液過濾，以離子交換水100g

洗滌，於80℃進行10小時真空乾燥，獲得白色固體3.1g。以掃描型電子顯微鏡觀察獲得之粉體，結果為正球狀之微粒，為數量平均粒徑13.2 μm ，體積平均粒徑15.4 μm ，粒徑分布指數1.17的聚醚酯共聚物微粒。利用掃描型電子顯微鏡觀察，結果為正球狀微粒。

(vi)對比用粒子②：使用不含醚鍵之以下者。

Techpolymer MBX-8(交聯PMMA粒子，數量平均粒徑8 μm ，體積平均粒徑11.7 μm ，粒徑分布指數1.46)(積水化成品工業(股)製)混合於精製水而成的40重量%溶液的水分散體。粒子內不含醚鍵。

又，[1]~[4]的摻合比率如表1。

[表 1]

	塗液組成(重量份)								
	[1] 精製水	[2] 材料 A	[3] 材料 B	[4]有機粒子分散液					
				實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	對比用 粒子 1	對比用 粒子 2
評價例 1	80.5	4.3	0.2	15.0					
評價例 2	67.3	17.1	0.6			15.0			
評價例 3	40.7	42.8	1.5			15.0			
評價例 4	49.6	34.2	1.2		15.0				
評價例 5	67.3	17.1	0.6				15.0		
比較評價例 1	67.3	17.1	0.6					15.0	
比較評價例 2	67.3	17.1	0.6						15.0

(2)製膜

將PET80重量份與環狀烯烴共聚物樹脂20重量份的混合物於180℃的溫度真空乾燥3小時後，供給予擠壓機A，於280℃的溫度進行熔融擠壓。又，將PET100重量份以180℃的溫度真空乾燥3小時後，供給予擠壓機B，以280℃的溫度進行熔融擠壓。將來自擠壓機A、B的各樹脂於厚度方向以B/A/B的順序疊層的方式使合流後，導入T型模

口。

其次，從T型模口內，擠壓成片狀而形成熔融疊層片，將該熔融疊層片於保持表面溫度為 25°C 的滾筒上，以靜電施加法使密合冷卻固化而獲得未延伸疊層膜。此時，以接觸滾筒之膜面為背面，接觸空氣之片為「表」面。接著，將該未延伸疊層膜以加熱至溫度 80°C 的輥(預熱輥)群組預熱後，利用輥的周速差，於長邊方向進行3.5倍延伸，以溫度 25°C 的輥群組冷卻，獲得單軸延伸膜。

再者，繼續對於單軸延伸膜之「表」面於空氣中施以電暈放電處理，於其處理面以使用線棒之桿塗法塗布上述塗布層形成塗液，使塗布厚度為 $15\mu\text{m}$ 。

將塗布有上述塗布層形成塗液的單軸延伸膜的兩端以夾具握持的狀態，引導到拉幅機內的預熱 100°C 的預熱區並乾燥後，接著連續地於 100°C 的預熱區於與長邊方向垂直的方向(橫方向)延伸3.5倍。再者，於拉幅機的熱處理區施以 190°C 的熱處理，再於 190°C 於橫方向施以6%的鬆弛處理後，再均勻緩緩放冷後捲繞而獲得在厚度 $188\mu\text{m}$ 的膜上設有厚度 200nm 的塗布層的白色疊層膜。B層的膜厚為 $10\mu\text{m}$ 。

(3)膜特性評價

膜之特性評價係依以下方法實施。

(3.1)有機粒子之塗膜內被覆狀態的確認

將疊層膜於剖面方向以切片機切出厚度 $70\sim 100\text{nm}$ 的切片，以四氧化鈦染色。將經染色的切片使用穿透型電子顯微鏡“TEM2010”(日本電子(股)製)放大 $500\sim$

10,000倍觀察並由拍攝的剖面照片，確認有機粒子的塗膜內被覆狀態，以如下方式判定。

塗膜被覆粒子的全部時：A

塗膜被覆粒子的八成以上時：B

塗膜被覆粒子的四成以上時：C

塗膜被覆粒子少於四成時：D

(3.2)顯示器白點評價

將於AUO公司製LED顯示器(T240HW01)的背光單元納入有疊層膜的畫面設置成使為水平並開燈。以既定重量的重物推壓畫面中央時，

無重物而產生白點時評為F

0.5kg的重物產生白點時評為E

1.0kg的重物產生白點時評為D

1.5kg的重物產生白點時評為C

2.0kg的重物產生白點時評為B

2.0kg的重物未產生白點時評為A

又，使用之背光係側光型背光，具有導光板及光源(LED)，且光源位在導光板的邊緣部。該白點評價中，例如第2圖的白點評價例，未發生白點(white spot)時(第2圖(A)與發生白點(white spot)時(第2圖(B))，可以明確區別。

(3.3)塗布外觀

針對評價例及比較評價例獲得之疊層膜，以螢光燈反射光觀察外觀。評價基準為：

A：未觀察到塗布斑、未塗布處。

B：觀察到一部分塗布斑、未塗布處，但是於AUO公司製LED顯示器(T240HW01)的背光單元納入有疊層膜的畫面設置成使為水平並開燈時，未觀察到斑。

C：觀察到塗布斑、未塗布處，但是於AUO公司製LED顯示器(T240HW01)的背光單元納入有疊層膜的畫面設置成使為水平並開燈時，僅觀察到少許斑。

D：由於塗布斑、未塗布處，外觀顯著受損。

定A~B為良好，D為不可。

(3.4)粒子之密合性評價

於底面4cm×4cm的SUS塊(重300g)的底面以雙面膠貼附市售的Toraysee MK布(註冊商標，東麗(股)製)。將上述SUS塊在疊層膜的塗布面上滑動10次，當做刮擦試驗。

比較刮擦試驗前後的光澤度。光澤度係使用數位變角光澤度計UGV-5B(SUGATEST(股)製)，依JIS Z-8741(1997)從白色疊層膜之塗覆層側測定。又，測定條件為：入射角=60度、受光角=60度。樣本數定為n=5，測定各別的光澤度，並計算平均值。又，拍攝表面SEM照片，並觀察脫落痕跡，(粒子數+脫落痕跡)共計觀察100點，

無脫落痕跡時評為A

5點以下有脫落痕跡時評為B

10點以下有脫落痕跡時評為C

30點以下有脫落痕跡時評為D

超過30點有脫落痕跡時評為E

(3.1)~(3.4)的膜特性的評價結果如表2所示。

[表 2]

	粒子材料 物性	特性評價					
		有機粒子 之 被覆狀態	顯示器 白點評價	塗布 外觀	粒子之密合性評價		
					刮擦試驗前 之光澤度	刮擦試驗後 之光澤度	脫落痕跡之 觀察結果
評價例 1	600	B	C	A	74	79	B
評價例 2	1100	A	A	A	74	79	A
評價例 3	1100	A	A	B	63	63	A
評價例 4	1100	A	B	A	75	76	A
評價例 5	1800	A	A	A	74	76	A
比較評價例 1	20	A	E	A	76	87	A
比較評價例 2	3100	D	D	D	71	120	E

可知實施例 14、15、16、17製作的粒子，使用於反射板時，均顯示良好的性能。由該結果可知，以彎曲彈性率大於500MPa、為3000MPa以下的含醚鍵的熱塑性樹脂為特徵的聚合物微粒的效果高。

[產業利用性]

如以上以本發明之方法製作之微粒，可獲得粒徑分布窄的粒子，或聚合物之微粒化，尤其可生產耐熱性優異的聚合物微粒，且為安定的生產方法，因此容易實現工業化生產。該等耐熱性微粒之具體用途，例如：溢流式成型(flash molding)用材料、快速原型設計、快速製造用材料、塑膠溶膠用糊劑樹脂、粉阻擋材、粉體之流動性改良材、潤滑劑、橡膠摻合劑、研磨劑、增黏劑、濾劑及過濾輔助劑、凝膠化劑、凝集劑、塗料用添加劑、吸油劑、離型劑、塑膠膜·片之滑動性提升劑、阻塞防止劑、光澤調節劑、消光加工劑、光擴散劑、表面高硬度

提高劑、韌性提高材等各種改質劑、液晶顯示器用間隔件、層析用充填材、化粧品粉底霜用基材・添加劑、微膠囊用輔助劑、藥物傳遞系統・診斷藥等醫療用材料、香料・農藥之保持劑、化學反應用觸媒及其載持體、氣體吸附劑、陶瓷加工用燒結材、測定分析用之標準粒子、食品工業領域用之粒子、粉體塗料用材料、電子照片顯影用碳粉。本方法就製造該等有前景的材料的技術而言具有高利用可能性。

【圖式簡單說明】

第1圖顯示於180℃，聚醯胺(Daicel nivonic公司製「TROGAMID(註冊商標)」，CX7323)與聚乙烯醇(PVA(日本合成化學工業(股)製，「GOHSENOL(註冊商標)」，GM-14))與N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)的3成分相圖。

第2圖係顯示顯示器白點(white spot)評價例之圖，例示了無白點的情形(A)以及有白點的情形(B)。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

PD1118159(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：100134700

※申請日：100.9.27

※IPC 分類：

C08J3/14 (2006.01)
B22B27/36 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

聚合物微粒及其製造方法

POLYMER PARTICLES AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明提供一種聚合物微粒之製造方法，其特徵為：於將聚合物A與聚乙烯醇類及有機溶劑溶解混合時相分離成以聚合物A為主成分之溶液相及以聚乙烯醇類為主成分的溶液相兩相的系中，於100℃以上形成乳化液後，使接觸聚合物A之不良溶劑，藉此使聚合物A析出，並提供以該方法製造之聚合物微粒。含有高耐熱之聚合物，並能將各種聚合物之微粒以高品質且安定地製造，能以簡便方法安定獲得粒徑分布窄的微粒。尤其，本發明之微粒為適於用在薄型液晶顯示器的反射板的凹凸形成的材料。

三、英文發明摘要：

Provided are a method of producing polymer particles and polymer particles produced by the method characterized in that after forming an emulsion at 100°C or more by dissolving and mixing a polymer A, a polyvinyl alcohols and organic solvent and consisting of two separate phases system, namely a solution phase mainly composed of the polymer A and a solution phase mainly composed of the polyvinyl alcohols a poor solvent of the polymer A is brought into contact with the emulsion, thereby precipitating the polymer A. It is able to produce various particles and high heat resistance particles in high quality and stability and to stably obtain particles with narrow particles diameter distribution by a simple method. Particles of the present invention is a suitable material for forming roughness of reflecting board which is used in flat liquid crystal display.

七、申請專利範圍：

- 1.一種聚合物微粒之製造方法，其係於將聚合物A與聚合物B及有機溶劑混合溶解時會相分離成以聚合物A為主成分的溶液相及以聚合物B為主成分的溶液相兩相之系中，形成乳化液後，使接觸聚合物A之不良溶劑，並使聚合物A析出，

其特徵為：乳化液之形成係於100℃以上的溫度實施。

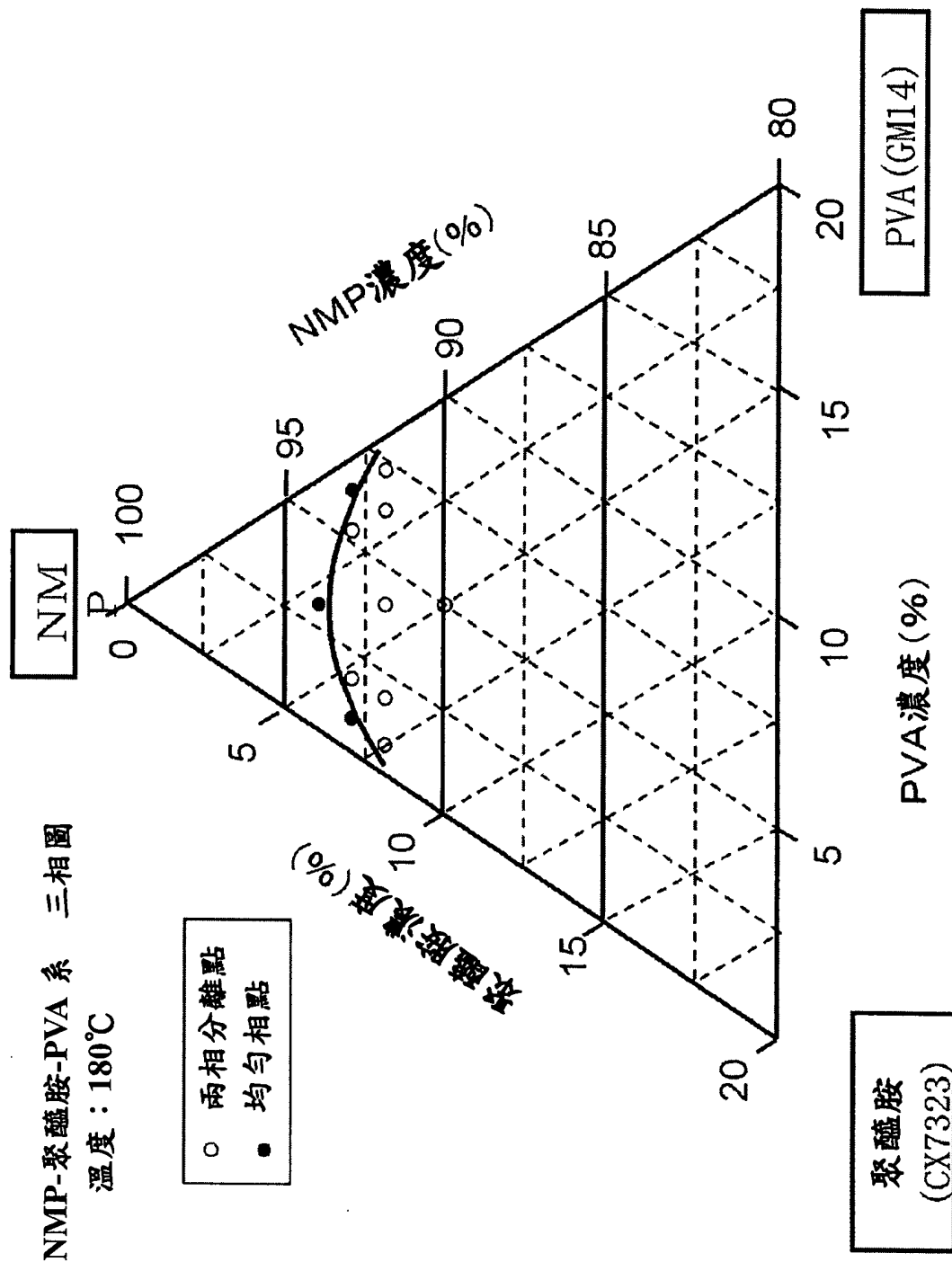
- 2.如申請專利範圍第1項之聚合物微粒之製造方法，其中該聚合物A為具有100℃以上的熔點的結晶性熱塑性樹脂。
- 3.如申請專利範圍第1項之聚合物微粒之製造方法，其中該聚合物A係在其分子主鏈骨架中含有選自於醯胺單元、酯單元、硫醚單元、碳酸酯單元中的至少1種構造單元的結晶性熱塑性樹脂。
- 4.如申請專利範圍第1項之聚合物微粒之製造方法，其中該聚合物A為選自於聚醯胺類、聚酯類、聚苯硫醚類的結晶性熱塑性樹脂。
- 5.如申請專利範圍第1項之聚合物微粒之製造方法，其中該聚合物B之SP值為 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。
- 6.如申請專利範圍第1項之聚合物微粒之製造方法，其中該聚合物B於25℃對水的溶解度為1g/100g以上。
- 7.如申請專利範圍第1項之聚合物微粒之製造方法，其中該聚合物B在其分子骨架中具有羥基、醚基、醯胺基、羧基。

- 8.如申請專利範圍第1項之聚合物微粒之製造方法，其中該聚合物B為聚乙醇類、羥基烷基纖維素、聚烯烴基二醇、聚烯基吡咯啉酮、水溶性尼龍、聚丙烯酸中任一者。
- 9.如申請專利範圍第1項之聚合物微粒之製造方法，其中該聚合物B為聚乙醇類，且聚乙醇中之乙酸钠含量為0.1質量%以下。
- 10.如申請專利範圍第1項之聚合物微粒之製造方法，其中該聚合物B為聚乙醇類，且形成乳化液時於系中添加酸化化合物。
- 11.如申請專利範圍第10項之聚合物微粒之製造方法，其中添加之酸化化合物為第1解離指數(pKa1)為4.5以下的酸，且分解溫度為不良溶劑之沸點以上。
- 12.如申請專利範圍第10項之聚合物微粒之製造方法，其中添加之酸化化合物為選自於檸檬酸、酒石酸、丙二酸、草酸、己二酸、馬來酸、蘋果酸、鄰苯二甲酸、琥珀酸、聚丙烯酸中1種以上。
- 13.如申請專利範圍第1項之聚合物微粒之製造方法，其中有機溶劑之SP值為 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上，且沸點為 100°C 以上。
- 14.如申請專利範圍第1項之聚合物微粒之製造方法，其中有機溶劑選自於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1種以上。

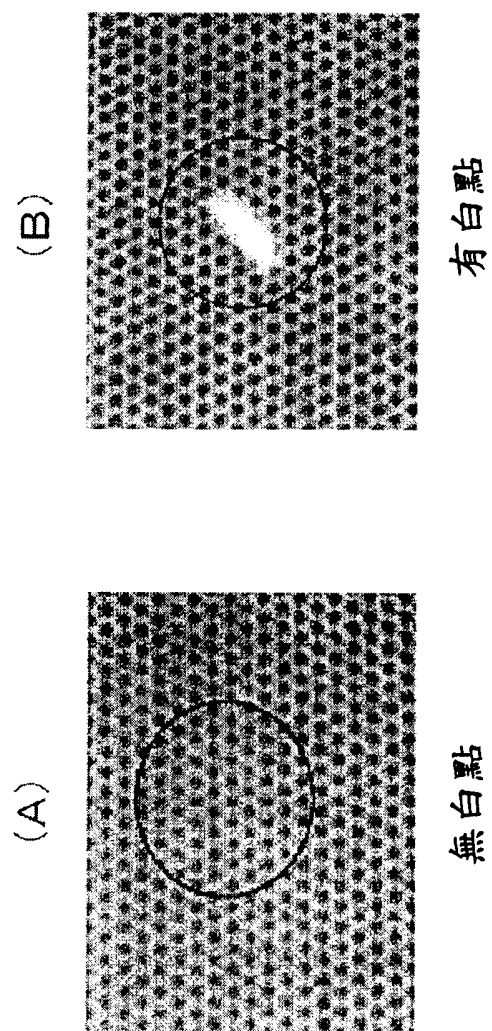
- 15.如申請專利範圍第1項之聚合物微粒之製造方法，其中乳化液形成後，為了使聚合物析出，使與不良溶劑接觸之溫度為聚合物A之降溫結晶化溫度以上之溫度。
- 16.如申請專利範圍第1項之聚合物微粒之製造方法，其中使聚合物A析出後，進行固液分離，並從不含聚合物A微粒之含聚合物B之溶液去除不良溶劑，並於獲得之溶液中再度添加聚合物A，形成相分離成以聚合物A為主成分的溶液相以及以聚合物B為主成分的溶液相兩相的系，將有機溶劑及聚合物B予以再利用。
- 17.一種聚合物微粒，係依照如申請專利範圍第1至16項中任一項之聚合物微粒之製造方法所製造。
- 18.一種聚合物微粒，其特徵為：係彎曲彈性率為大於500MPa、3000MPa以下之含醚鍵的熱塑性樹脂。
- 19.如申請專利範圍第18項之聚合物微粒，其中平均粒徑為 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。

八、圖式：

第 1 圖



第 2 圖



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(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。