

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

公告本

※申請案號：94126767

※申請日期：94年08月08日

※IPC分類：B02C17/10, 19/06, C08J3/12

一、發明名稱：

C08L1/00, 89/00

(中) 改性粉末，含有該改性粉末之液狀組成物，成型體，及改性粉末之製造方法

(英) Modifying powder, liquid compositions and molded products
containing the modifying powder, and method for producing the
modifying powder

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 出光技優股份有限公司

(英) IDEMITSU TECHNOFINE CO., LTD.

代表人：(中) 1. 市原博雄

(英) 1. ICHIHARA, HIROO

地址：(中) 日本國東京都墨田區橫網一丁目六番一號

(英) 6-1, Yokoami 1-chome, Sumida-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 大山茂

(英) OYAMA, SHIGERU

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2004/08/10 ; 2004-233838 有主張優先權2. 日本 ; 2004/08/10 ; 2004-233839 有主張優先權

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

公告本

※申請案號：94126767

※申請日期：94年08月08日

※IPC分類：B02C17/10, 19/06, C08J3/12

一、發明名稱：

C08L1/00, 89/00

(中) 改性粉末，含有該改性粉末之液狀組成物，成型體，及改性粉末之製造方法

(英) Modifying powder, liquid compositions and molded products
containing the modifying powder, and method for producing the
modifying powder

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 出光技優股份有限公司

(英) IDEMITSU TECHNOFINE CO., LTD.

代表人：(中) 1. 市原博雄

(英) 1. ICHIHARA, HIROO

地址：(中) 日本國東京都墨田區橫網一丁目六番一號

(英) 6-1, Yokoami 1-chome, Sumida-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本

JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 大山茂

(英) OYAMA, SHIGERU

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2004/08/10 ; 2004-233838 有主張優先權2. 日本 ; 2004/08/10 ; 2004-233839 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於改性粉末、含有該改性粉末之液狀組成物、成型體、及改性粉末之製造方法。

【先前技術】

先前技術係在塗料、油墨、纖維處理劑、橡膠、塑膠成型品、合成皮革、纖維等各種製品中，進行藉由添加特定的改性材而提昇各種特性。

爲了在製品中添加如此的改性材，使用粉碎改性材的原料而成爲改性粉末者。

如此的改性粉末，可使用絹絲纖維蛋白的粉末（絹絲纖維蛋白粉末）等之絲粉末（粉末狀的絲（絹）），藉由添加如此的絲粉末可賦予製品具有絹（絲）特有的質感、及油墨受理性能及吸放濕性等之各種特性，如此之製品已知有例如藉由使合成樹脂中含有絹絲纖維蛋白粉末而製造出的含有絹絲纖維蛋白粉末的人工皮革等。

用於得到如此的絲粉末之方法，提案了各種製造方法，但是例如合成樹脂、及構成油墨、塗料等之水系、溶劑系的液狀媒介物摻進絲粉末之組成物作爲產業用途而製品化時，因爲對熱可塑性樹脂的分散性、及對溶劑系及水系等之液狀媒介物的分散性被認爲很重要，故必須控制其性狀。另一方面，雖然進行了對於應控制性狀之作爲原料絲的絹絲纖維蛋白施以化學處理及加熱、加壓處理等而得到絹

(2)

絲纖維蛋白粉末之方法，但產生所得到的絹絲纖維蛋白的粉末的分散性不足，此外無法維持絹（絲）特有的質感等問題，因此近年來著重於藉由磨粉機等之粉碎處理方法控制所得到的絲粉末的平均粒徑而持續檢討。

用於得到絹絲纖維蛋白等的絲粉末之方法，已知有使用球磨機及噴射磨之方法。

但是用球磨機粉碎絹絲纖維蛋白時，製造平均粒徑 $10\mu\text{m}$ 以下的粉末，必須從大直徑至小直徑依順變更球磨機，而會有粉碎時間變得非常長，加上粉末著色的疑慮等問題。

此外，用噴射磨粉碎絹絲纖維蛋白時，因為粉碎物的形狀會變成纖維狀，摻進溶劑系樹脂及水系樹脂中則會有造成黏度上昇而不易摻進的問題，像這樣僅用如上述的單一機械粉碎所得到的絹絲纖維蛋白的粉末，因為粒子的大小不一致，而有無法得到具有均均大小的絹絲纖維蛋白的粉末的問題。

相對於此，用於得到適合作為改性材的絹絲纖維蛋白的粉末之方法，例如提供用多階段的粉碎方法粉碎絹絲纖維蛋白而得到平均粒徑 $10\mu\text{m}$ 以下的絹絲纖維蛋白之製造方法（例如文獻 1：日本特開平 6-339924 號公報、申請專利範圍第 1 項、段落 0012），此製造方法係使用球磨機作為第 2 階段的粉碎方法，而粉碎時間定於 20 小時以下，使用噴射磨作為第 3 階段的粉碎方法，此外粉碎處理中或粉碎處理後中藉由實施 β 化處理而得到絹絲纖維蛋白的微粉末

(3)

另一方面，改性粉末使用以紙漿為原料之纖維素粉末為代表的多醣類粉末（粉末狀的多醣類），藉由添加如此的多醣類粉末可得到賦予、提昇製品油墨受理性能吸放濕性等各種特性的各種製品，例如使用於化妝品及健康食品、各種合成樹脂製品的填充材等各種領域。

用於得到如此的多醣類粉末之方法，雖然提案各種的製造方法，但是例如合成樹脂、及構成油墨、塗料等之水系、溶劑系的液狀媒介物摻進纖維素粉末之組成物作為產業用途而製品化時，因為對熱可塑性樹脂的分散性、及對溶劑系及水系等之液狀媒介物的分散性被認為很重要，故必須控制其性狀，特別是著重於多醣類粉末的平均粒徑的控制而持續進行檢討。

用於得到纖維素等的多醣類粉末之方法，已知有使用球磨機及噴射磨之方法，但是如此之纖維素等的粉碎亦會有與上述用於得到絲粉末之粉碎同樣問題。

對於此問題，用於得到適合作為改性材的多醣類粉末之方法，例如提供進行將多醣類等用圓筒型球磨機等以 20 小時以下粉碎之第 1 粉碎步驟，接下來進行將此第 1 粉碎步驟的粉碎物用噴射磨粉碎之第 2 粉碎步驟之多醣類粉末之製造方法（例如文獻 2：日本特開平 9-99251 號公報、申請專利範圍第 1 項、段落 0023）。

但是藉由文獻 1 中所揭示的方法所得到的絹絲纖維蛋白的微粉末（絲粉末）係將平均粒徑控制於 $10\mu\text{m}$ 以下而達

(4)

成，但此微粉末相對於樹脂溶液以高比率摻合時，會造成黏度上昇，特別是使用於與油墨及表面處理劑等其它的填充料組合時，會有無法充分發揮絹絲纖維蛋白的微粉末所具備的諸特性，加入後經摻合的樹脂溶液等黏度太高，則會產生噴霧塗裝時無法形成優良的液滴而使塗裝面的外觀變差、書寫受理油墨領域無法具有充分的油墨吸收性能等問題，例如塗料等的表面處理領域主要使用照相凹版塗覆法等，但是塗平性差而無法得到優良的塗覆面，因此尋求改善。

但是藉由文獻 2 中所揭示的方法所得到的有機粉末，係將平均粒徑控制於 $10\mu\text{m}$ 以下而達成，但此多醣體粉末相對於樹脂溶液以高比率摻合時，會造成黏度上昇，特別是使用於與油墨及表面處理劑等其它的填充料組合，會有無法充分發揮多醣類粉末所具備的諸特性，加入後所摻合的樹脂溶液等黏度太高則會產生噴霧塗裝時無法形成優良的液滴而使塗裝面的外觀變差、書寫受理油墨領域無法具有充分的油墨吸收性能等問題，例如塗料等的表面處理領域主要使用照相凹版塗覆法等，但是塗平性差而無法得到優良的塗覆面，因此尋求改善。

所以本發明的目的在於提供對於成型加工用的樹脂材料、及作為構成油墨及塗料等之水系、溶劑系的液狀組成物的基材之樹脂溶液的分散性優異、可以高含量被含有之多醣類粉末，含有該多醣類粉末之液狀組成物，及多醣類粉末之製造方法。

(5)

所以本發明目的係提供對於成型加工用的樹脂材料、及作為構成油墨及塗料等之水系、溶劑系的液狀組成物的基材之樹脂溶液的分散性優異、可以高含量被含有之改性粉末，含有該改性粉末之液狀組成物、成型體、及改性粉末之製造方法。

【發明內容】

● 本發明的改性粉末係將絲原料以乾式粉碎而成的粉末（絲粉末），平均粒徑 $10\mu\text{m}$ 以下、吸油量 $130\text{ml}/100\text{g}$ 以下，經由依據 JIS K5400 的粒度量規的分散度評估之粒徑為 $80\mu\text{m}$ 以下。

如此之本發明的改性粉末係具有絹（絲）特有的質感，對於成型加工用的樹脂材料及作為構成塗料等之液狀組成物的基材之樹脂溶液而言為分散性優異者，可以高含量含於如此的液狀組成物及成型物中。

● 因此例如將本發明的改性粉末添加於油墨時，因為以高含量含於油墨基材中，故可同時提供具有絹（絲）特有的質感，及油墨受理性能優異之油墨。

此外，本發明的改性粉末係將上述絲原料定為絹絲纖維蛋白為佳，藉此可得到使上述效果奏效的絹絲纖維蛋白粉末。

又本發明的改性粉末若該吸油量為 $60\sim 100\text{ml}/100\text{g}$ ，經由依據 JIS K5400 的粒度量規的分散度評估之粒徑為 $20\sim 70\mu\text{m}$ ，則可更確實地使上述效果奏效，故較佳。

(6)

而且由含有本發明的改性粉末之液狀組成物、及含有本發明的改性粉末之樹脂材料及／或彈性體所成的成型體，因為源自絲的改性粉末可適當的分散，以高濃度被含有，故可提供可有效的發揮本發明的改性粉末可奏效的效果，例如具備絹（絲）特有的質感且摻合於油墨時的油墨受理性能、作為皮革表面處理劑摻合時改善皮革的質感、此外摻合於合成皮革的胺基甲酸乙酯層時可賦予類似天然皮革的觸感、吸濕性等諸特性。

本發明的改性粉末係將多醣體以乾式粉碎所成的粉末（第 1 多醣類粉末），其特徵為平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以下、油墨黏度為低於 $15\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

如此之本發明，對於成型加工用的樹脂材料及作為構成塗料等之液狀組成物的基材之樹脂溶液而言為分散性優異者，可以高含量含於如此的液狀組成物及成型物中。

因此例如將本發明的多醣類粉末添加於油墨時，因為以高含量含於油墨基材中，故可提供油墨受理性能優異之油墨。

此外，本發明的改性粉末係將多醣類粉碎所成的粉末（第 2 多醣類粉末），其特徵為平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以下、吸油量為 $85\text{ ml}/100\text{g}$ 以下，此處之第 2 多醣類粉末與上述的第 1 多醣類粉末比較下，藉由將吸油量定於特定範圍取代油墨黏度而可享受到與上述第 1 多醣類粉末同樣的效果。

本發明的改性粉末亦可為黏度為低於 $15\text{ Pa}\cdot\text{s}$ （第 1

(7)

多醣類粉末)、且吸油量為 85 ml/100g 以下(第 2 多醣類粉末),藉由兼具如此的兩者條件,可使上述的效果發揮到最大極限。

本發明的改性粉末,上述多醣類由纖維素所成爲佳。

依據本發明,因爲特別指定作爲粉碎對象的多醣類種類,可提供使上述效果奏效的纖維素粉末。

此外含有本發明的改性粉末之液狀組成物、及含有本發明的改性粉末之樹脂材料及/或彈性體所成的成型體,因爲源自多醣類的改性粉末可適當的分散,以高濃度含有,故可提供可有效的發揮本發明的改性粉末可奏效的效果,例如具備絹(絲)特有的質感且摻合於油墨時的油墨受理性能、作爲皮革表面處理劑摻合時改善皮革的質感、此外摻合於合成皮革的胺基甲酸乙酯層時可賦予類似天然皮革的觸感、吸濕性等諸特性。

本發明改性粉末之製造方法,係改性材原料經粉碎而得到改性粉末之改性粉末的製造方法,其特徵爲具備將改性原料用乾式機械的粉碎方法進行粉碎而得到粉碎物之第 1 粉碎步驟,及將第 1 粉碎步驟所得到的粉碎物用噴射磨粉碎成平均粒徑達 $10\mu\text{m}$ 以下之微粉末之第 2 粉碎步驟,而該第 1 粉碎步驟之粉碎處理時間爲 40 小時以上。

如此之本發明的改性粉末之製造方法,第 1 粉碎步驟中可對被粉碎物之改性材原料(絹絲纖維蛋白等之絲原料或纖維素等之多醣類)賦予充份的衝擊力、壓縮力及剪斷力,此外,藉由將所得到的粉碎物在第 2 粉碎步驟用噴射磨

(8)

更粉碎至平均粒徑達 $10\mu\text{m}$ 以下的微粉末，可充份進行粉碎物間的衝突及被粉碎物與噴射磨壁面之衝突，因此可有效率的得到被粉碎至所希望的形狀及大小的改性粉末。

再加上因為將第 1 粉碎步驟中的粉碎處理時間定為 40 小時以上，使上述的本發明的以絲為原料的改性粉末具有好的條件，亦即可簡單且有效率的得到吸油量及依據 JIS K5400 的粒度量規的分散度評估之粒徑（粒度量規的粒徑）在所希望的範圍（吸油量： $130\text{ml}/100\text{g}$ 以下、粒度量規的粒徑： $80\mu\text{m}$ 以下）的改性粉末。

此外，將第 1 粉碎步驟中的粉碎處理時間定為 40 小時以上，使上述的本發明的以多醣類為原料的改性粉末具有好的條件，亦即可簡單且有效率的得到吸油量及油墨黏度在所希望的範圍（油墨黏度：低於 $15\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、吸油量： $85\text{ml}/100\text{g}$ 以下）的多醣類粉末。

本發明的改性粉末之製造方法係使用球磨機作為上述乾式粉碎處理為佳。

球磨機特別是採用圓筒型球磨機較佳。

依據本發明，因為採用球磨機作為乾式機械的粉碎方法，可有效率地對被粉碎物之絲原料賦予衝擊力、壓縮力、剪斷力等。

而且若使用圓筒型球磨機作為球磨機，因為可大量生產改性粉末，再加上可適當的得到微粒狀的改性粉末，故佳。

本發明的改性粉末之製造方法，使用絲原料作為該改

(9)

性材原料，經粉碎的該絲原料的平均粒徑或平均纖維長度較佳為 $100\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ 。

依據本發明，因為將粉碎對象的絹絲纖維蛋白等之平均粒徑（纖維狀時為纖維長）定於特定的範圍，故可簡單的實施粉碎處理，同時可容易的將所得到的絲粉末控制在平均粒徑 $10\mu\text{m}$ 以下。

本發明的改性粉末之製造方法，使用絲原料入為改性材原料時，在該第 1 粉碎步驟中及／或該第 1 粉碎步驟後該第 2 粉碎步驟前進行 β 化處理為佳。

依據本發明，因為於第 2 階段的粉碎步驟之第 1 粉碎步驟中、及第 1 粉碎步驟後第 2 粉碎步驟前進行 β 化處理（將絹絲纖維蛋白等浸漬於所定的處理用液體中，為了增大 β 構造的比率之處理），因此提高所得到的絲粉末的結晶化度、吸油量亦變小，故可使絲粉末均勻的分散於溶劑系樹脂溶液、水系樹脂溶液等。

本發明的改性粉末之製造方法，係使用多醣類作為該改性材原料，經粉碎的該多醣類的平均粒徑為 $20\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ 為佳。

依據本發明，因為將粉碎對象的多醣類的平均粒徑定於特定的範圍，故可簡單的實施粉碎處理，此外可輕易的將所得到的多醣類粉末控制在平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以下。

〔發明之最佳實施型態〕

〔第 1 實施型態〕

(10)

本實施型態的改性粉末，係使用所定的絲原料作為改性材原料，將其經乾式粉碎所得到的絲粉末。

粉碎對象之絲原料係使用絹絲纖維蛋白，特別是可使用含有 80 質量%絹絲纖維蛋白、較佳為 90 質量%以上者，此處絹絲纖維蛋白（有時亦只稱為「絲纖維蛋白」）係絹為主成份之纖維狀蛋白質，可藉由將生絲用溫水（或含酵素的溫水）精練後去除絲膠蛋白而簡單的獲得。

此等的絹絲纖維蛋白等之絲原料的形狀，並沒有特別的限制，可使用粗粉末狀者，若使用粗粉末狀者時，以平均粒徑或平均纖維長較佳為 $100\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ ，特別佳為 $100\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ 。若平均粒徑或平均纖維長為 $100\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ ，可簡單的實施粉碎處理，此外使所得到的絲粉末輕易的控制的平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以下。

此外，使用粗粉末狀的絹絲纖維蛋白作為絲原料時，例如將生絲浸漬於溫水（或含酵素的溫水）精練後去除絲膠蛋白，將所得到的纖維狀蛋白質的絹絲纖維蛋白用所定的粉碎方法（例如回轉葉片式球磨機及剪切葉片型球磨機等）製造成平均粒徑或纖維長為 $100\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ 的粗粉末狀的絹絲纖維蛋白，此亦可作為絲原料使用。

當進行此精練時，較佳精練至含有 80 質量%絹絲纖維蛋白，較佳為 90 質量%以上。

本發明的絲粉末係粉碎如此的絲原料使平均粒徑成為 $10\mu\text{m}$ 以下，成為 $2 \sim 8\mu\text{m}$ 為佳。絲粉末的平均粒徑大於 $10\mu\text{m}$ ，因為塗膜會出現凹凸，使用於人造皮革的表面處

(11)

理時，因為會有在表面留下粗糙感，故不適合作為油墨及塗料等之改性材使用。

本發明的絲粉末，上述的平均粒徑，再加上吸油量為 130ml/100g 以下，較佳為 60~100ml/100g，特別佳為 80~100ml/100g。吸油量大於 130ml/100g，則因為含有絲粉末的油墨及塗料等的黏度高，而使將塗料塗佈於被塗佈物變難，考慮作為塗料的實用性，以高含量含於此等中很困難。另一方面，吸油量小於 60ml/100g，則使其含於油墨及塗料等的水系、溶劑系樹脂材料時，此等的黏度會比所需要更小，例如會有發生用其它方法添加增黏劑之額外步驟的情況。

此外，絲粉末的吸油量，例如可使用依據 JIS K5101 所測定的值。

而且本發明的絲粉末依據 JIS K5400 的粒度量規的分散度評估之粒徑（以下有時只稱為「粒度量規的粒徑」）為 80 μm 以下，該粒徑較佳為 20~70 μm ，該粒徑大於 80 μm 則對於塗膜（通常為厚度約 10 μm ）產生凹凸，易發生外觀不佳，此外使用於人造皮革時，會有表面的粗糙感變強而有損使用感之情況。

另一方面，粒徑小於 20 μm ，則會有混合於樹脂及油墨基材、塗料基材時易凝集而產生操作困難的狀況。

此外，藉由控制該粒度量規的粒徑，可排除粉末（powder）中的微量的大粒子的存在，可控制在特定的平均粒徑無法完全控制的粒徑。

(12)

本發明的絲粉末因為同時在平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以下、吸油量為 $130\text{ml}/100\text{g}$ 以下、經由依據 JIS K5400 的粒度量規的分散度評估之粒徑為 $80\mu\text{m}$ 以下之特定範圍，故可提供對於成為構成成型用加工用的樹脂材料及塗料等之液狀組成物的基材之樹脂溶液具有優良的分散性，對於如此的液狀組成物及成型體可以高含量摻合之絲粉末。

此外，本發明的絲粉末滿足上述的平均粒徑、吸油量、粒度量規的分散度評估之粒徑之粒徑必要條件，同時絲粉末中的含水率 $3\text{wt}\%$ 以下為佳，特別佳為 $2\text{wt}\%$ 以下，如此一來含有本發明的絲粉末的樹脂組成物經由塗覆而製膜時，可抑制因為上述組成物中所含有的水分所造成的發泡現象（不佳現象）。

經由塗覆之製膜方法，係將混合氯乙烯樹脂（PVC）等之樹脂粉末與可塑劑之糊狀的混合粉末，使用刮刀塗覆機的塗覆裝置塗佈在脫模紙上，在一次加熱藉由可塑劑使樹脂粉末膨潤後使溶膠糊膠化，在二次加熱熔融而製膜之製法。塗覆裝置除了上述的刮刀塗覆機之外，亦可使用雙輥筒塗覆機（comma coater）等類似的塗覆方式。

一般而言藉由塗覆之製膜方法，因為與壓延製膜方法及擠壓製膜法不同，無加熱脫氣步驟，不易使用如絲粉末之富於吸濕性的材料，故本發明的絲粉末可謂實用性價值高者。

所以即使將本發明的絲粉末添加於塑膠成型品、合成皮革、塗料、油墨、纖維、不織布、織編物、纖維處理劑

(13)

、橡膠等之各種製品時，可產生優異的分散性的特性，可以高含量含於此等中，可有效率的賦予絲粉末所具備的絹（絲）獨特質感，及吸放濕性及優良的觸感、抗電靜性等之各種特性，可簡單的製造得到此等特性受到提昇的製品。

此外，特別是本發明的絲粉末因為相對於水系及溶劑系的液狀基材之分散性優異，故使用於此等的液狀基材時可發揮最大極限的效果，例如將絲粉末添加於油墨時，因為可以高含量含於油墨基材，故可提供具有絹（絲）特有的質感，同時具有墨水受理性、優良觸感之油墨。

上述的效果係藉由使絲粉末的吸油量為 60 ~ 100ml/100g，經由依據 JIS K5400 的粒度量規的分散度評估之粒徑為 20 ~ 70 μ m，而更確實得到發揮。

然而要得到具有如此的平均粒徑、吸油量及粒度量規所測量的粒徑之絲粉末，可藉由將絲原料用習知的粉碎方法粉碎而調製，例如由下述所述的第 1 粉碎步驟及第 2 粉碎步驟所成的 2 階段的粉碎步驟進行粉碎為佳。

〔第 1 粉碎步驟〕

第 1 粉碎步驟中，將改性材原料（本實施形態為絲原料）用乾式機械的粉碎方法進行粉碎處理，此乾式機械的粉碎方法可使用例如圓筒式球磨機、振動球磨機、行星式球磨機等之各種球磨機，及管式球磨機、棒磨機、微粉碎用錘磨機等之習知的粉碎方法。

(14)

本發明中以使用球磨機為佳，特別佳為使用圓筒式球磨機，若採用球磨機作為乾式機械的粉碎方法，對被粉碎的絹（絲）可有效率的賦予衝擊力、壓縮力、剪斷力等，而且若採用圓筒式球磨機作為球磨機，可大量生產絲粉末，再加上可抑制粉末的著色，可得到適合的微粒狀的絲粉末。

此處第 1 粉碎步驟將粉碎處理時間定為 40 小時以上，較佳為 40~70 小時，粉碎時間短於 40 小時，則所得到的絲粉末的吸油量及粒度量規的粒徑變大，會有很難得到所希望的範圍（吸油量：130ml/100g 以下、粒度量規的粒徑：80 μ m 以下）絲粉末的情況。另一方面，將粉碎處理時間定為 40 小時以上，則因為用比較長的時間而改變了被粉碎的絲原料的表面凹凸、表面對油的浸濕性、表面的結晶化度等，結果可使吸油量變小、可適當的將吸油量控制在上述範圍。

另一方面，欲降低吸油量，可像這樣藉由球磨機等的乾式機械的粉碎方法進行長時間處理（40 小時以上），但粉碎處理時間太長則會有被粉碎的粉碎物產生凝集的狀況，相反的會有平均粒徑會變大，而吸油量及油墨黏度反而變大的狀況，此外，第 2 粉碎步驟中用噴射磨的粉碎性亦會降低。所以粉碎處理時間定於約 40~70 小時為佳，又若定於該範圍內，可抑制所得到的絲粉末的變色（以白色度而言可維持於 80 以上），又絲粉末的生產性亦可維持在高狀態，故佳。

(15)

此外，第 1 粉碎步驟的處理時間短於 40 小時，則第 2 粉碎步驟結束後所得到的絲粉末的粒度量規的分散度評估之粒徑超過 $80\mu\text{m}$ 的情況多，結果使要以高濃度含於油墨及塗料變困難，假若既使可以高濃度含有時，會發生塗佈此油墨及塗料的面上殘留粗糙感之問題。

另一方面，第 1 粉碎步驟的時間太長時，例如超過 70 小時則粉碎物凝集而形成 2 次粒子，相反的會有使粒度量規的粒徑超過 $80\mu\text{m}$ 的情況，考慮此問題，粉碎處理時間定為約 40~70 小時為佳。

[第 2 粉碎步驟]

第 2 粉碎步驟中，將第 1 粉碎步驟所得到的粉碎物用噴射磨（亦稱為噴射粉碎機）進一步進行粉碎處理，該噴射磨可使用噴嘴吸入型（縱型、橫型）、噴嘴內吸入型、衝突壁型、噴射氣流衝突型、流動層型、複合型等之先前技術習知的噴射磨。

此外第 2 粉碎步驟所使用的噴射磨的氣壓及供給量、及風量等之各條件，係可依所粉碎的絲原料的種類、及所得到的絲粉末的規格決定。

此外，第 2 粉碎步驟所使用的噴射磨以閉合電路設置具備旋風器及氣流式分級裝置等之分級能力之裝置，若將粒度較大的粉末粒子分級後去除，可有效率的得到均勻粒徑的絲粉末，可將最大粒徑及平均粒徑抑制於最小。

此處第 1 粉碎步驟係將粉末對象的絲原料粉碎至其平

(16)

均粒徑達到約 $12\sim 30\mu\text{m}$ ，而於第 2 粉碎步驟係將第 1 粉碎步驟的粉碎物粉碎至其平均粒徑達到約 $10\mu\text{m}$ 以下的微粉末，較佳為粉碎成 $8\mu\text{m}$ 以下的微粉末為止，而得到絲粉末。

此外，所得到的絲粉末的最大粒徑並沒有特別的限制，但約 $32\mu\text{m}$ 以下為佳，更佳為 $24\mu\text{m}$ 以下。

只要像這樣藉由 2 階段的粉碎步驟進行粉碎，可將絲原料粉碎至平均粒徑 $10\mu\text{m}$ 以下的細粒，除了可輕易得到適合作為改質材使用的大小的絲粉末，將第 1 粉碎步驟中的粉碎處理時間定為 40 小時以上，可簡單且有效率的得到吸油量及粒度量規的粒徑達到所希望的範圍（吸油量： $130\text{ml}/100\text{g}$ 以下、粒度量規的粒徑： $80\mu\text{m}$ 以下）的改性粉末。此外，絲原料的形狀粉碎至粒狀，既使將所得到的絲粉末含於溶劑系樹脂及水系樹脂，黏度亦不易上昇，可作為改質材輕易的含於各種製品中。

此外，對於粉碎對象的絲原料，因為第 1 粉碎步驟係藉由圓筒型球磨機等經由衝擊、壓縮及剪斷而施以粉碎，第 2 粉碎步驟藉由噴射磨經由自我衝突及與粉碎機壁面的衝突而施以粉碎，可輕易的得到由任一種粉碎步驟皆無法得到之具有均勻形狀及大小的絲粉末，再加上因為僅用圓筒型球磨機及噴射磨等的機械性粉碎方法進行絲原料的粉末化，故不需要施以化學的處理，可維持絹（絲）原本的特性（質感等），同時可用簡單的步驟得到所希望的形狀及大小的絲粉末，可降低製造成本。而且因為第 1 粉碎步

(17)

驟所使用的圓筒型球磨機等適合用於平均粒徑較大的被粉碎物的粉碎，而第 2 粉碎步驟所使用的噴射磨適合使用於平均粒徑較小的被粉碎物的粉碎，將粉碎步驟依此順序進行，可有效率的進行絲原料的粉碎，可迅速且輕易的得到具有所希望的形狀及大小的絲粉末。

而且藉由在第 1 粉碎步驟使用圓筒型球磨機，可對被粉碎物之改性材原料賦予充份的衝擊力、壓縮力及剪斷力，此外，藉由在第 2 粉碎步驟用噴射磨，可充份進行粉碎物間的衝突及被粉碎物與噴射磨壁面之衝突，因此可有效率的得到被粉碎至所希望的形狀及大小的絲粉末。

[β 化處理]

又於粉碎步驟中，若進行 β 化處理，提高所得到的絲粉末的結晶化度、吸油量亦變小，而較佳為藉由使其成為天然纖維的 70% 以上的結晶化度而製造製品時，可使絲粉末均勻的分散於溶劑系樹脂溶液、水系樹脂溶液等，結果可簡單的製造得到維持絹（絲）特有的質感，同時吸放濕性、透濕性及優良的觸感、且抗電靜性功能亦優異之製品。

此 β 化處理係絹絲纖維蛋白等浸漬於所定的處理用液體中，為了增大 β 構造的比率之處理之處理，此處之處理用液體可使用有機溶劑及中性鹽水溶液，有機溶劑的具體例可列舉甲醇、乙醇等之醇類、丙酮等，中性鹽水溶液的具體例可列舉氯化鈉、氯化鉀、硫酸鈉、硫酸銨、硝酸鈉等

(18)

此 β 化處理係可在上述第1粉碎步驟、第2粉碎步驟之任一步驟中，或在其之後至少進行1次，必要時亦可進行2次以上，特別是在第1粉碎步驟中一起進行，或第1粉碎步驟後第2粉碎步驟前進行為佳。

[製品型態]

本發明的絲粉末可含於所定液狀的基材中作為液狀組成物使用，本發明的絲粉末因為平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以下、吸油量為 $130\text{ml}/100\text{g}$ 以下、經由依據JIS K5400的粒度量規的分散度評估之粒徑為 $80\mu\text{m}$ 以下，故相對於水系及溶劑系的液狀基材之分散性優異，可以高含量含於該液狀組成物中，液狀組成物可列舉塗料、油墨、表面處理劑、纖維處理劑、各種化妝品等，相對於液狀基材的絲粉末的含量並沒有特別限制，但可達到40~70質量%的高含量，例如液狀組成物為油墨時，因為可以高含量含於油墨基材中，故可提供墨水受理性能優異的油墨。

此外本發明的絲粉末亦可含於樹脂材料及彈性體而成型為所希望的形狀，此處含有絲粉末之樹脂材料及彈性體，可列舉熱塑性樹脂（聚氯乙烯等聚乙烯系樹脂、聚丙烯、聚乙烯等之聚烯烴系樹脂，聚苯乙烯、丙烯酸樹脂、聚對苯二甲酸乙二醇酯等之聚酯樹脂，聚醯胺系樹脂等）、熱硬化性樹脂（醇酸樹脂、胺基樹脂、環氧樹脂、聚胺基甲酸乙酯樹脂、苯酚樹脂等）、環氧系樹脂、聚酯系樹脂

(19)

、胺基甲酸乙酯樹脂等之紫外線硬化性樹脂及各種熱塑性彈性體等。本發明的絲粉末如上述，因為特定的平均粒徑，同時吸油量亦在特定範圍，對由樹脂材料及彈性體所成的所定形狀的成型體分散性亦優異，絲粉末對該成型體，亦可與對於上述液狀的基材的含量相同的含量含有。

此外，由此等的樹脂及彈性體所得到的成型體，可列舉例如合成皮革、人造皮革、建材、地板材料、壁材等，而作為得到此等成型體的方法並沒有特別的限制，可使用先前技術習知的成型方法。

又上述說明的型態係表示本發明其中之一的形態，本發明並不限定於上述的實施形態，在可達成本發明的目的及效果的範圍內改變及改良，當然亦包含於本發明的內容，此外，實施本發明時之具體的構造及形狀等，在可達成本發明的目的及效果的範圍內，毫無問題地可為其它的構造及形狀。

例如上述的實施形態係列舉絹絲纖維蛋白作為粉碎對象的絲原料，但並限定於此，亦可使用其它的絲原料。

適用於第 1 粉碎步驟的乾式機械的粉碎方法，列舉圓筒式球磨機、振動球磨機、行星式球磨機等之各種球磨機、及管式球磨機、棒磨機、微粉碎用錘磨機等之習知的粉碎方法，但並不限定於此，亦可使用其它的乾式機械的粉碎方法。

其它於實施本發明之具體的構造及形狀等，只要可達成本發明的目的之範圍，可為其它的構造。

(20)

〔第 2 實施形態〕

本實施型態的改性粉末，係使用多醣類作為改性材原料，將其經乾式粉碎所得到的多醣類粉末。

粉碎對象之多醣類原料可列舉纖維素、甲殼質、殼聚糖等，特別佳為使用纖維素。

此等的多醣類的形狀，並沒有特別的限制，可使用粗粉末狀者，若使用粗粉末狀者時，以平均粒徑或平均纖維長較佳為 $20\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ ，特別佳為 $20\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 。若平均粒徑或平均纖維長為 $20\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ ，可簡單的實施粉碎處理，此外使所得到的絲粉末輕易的控制的平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以下。

本發明的多醣類粉末係粉碎如此的多醣類使平均粒徑成為 $10\mu\text{m}$ 以下，成為 $2 \sim 8\mu\text{m}$ 為佳。多醣類粉末的平均粒徑大於 $10\mu\text{m}$ ，因為塗膜會出現凹凸，使用於人造皮革的表面處理時，因為會有在表面留下粗糙感，故不適合作為油墨及塗料等之改性材使用。

本發明的第 1 多醣類粉末係上述的平均粒徑，加上油墨黏度為低於 $15\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，較佳為低於 $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。油墨黏度 $15\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上，因為含有多醣類粉末的油墨及塗料等的黏度高，不易將塗料塗佈於被塗佈物上，若慮作為塗料的實用性，則以高含量含於此等中有困難。

此外多醣類粉末的油墨黏度，可依據後述的〔試驗 3〕的（油墨黏度的測量）所表示的內容而測量。

(21)

而本發明的第 2 多醣類粉末係上述的平均粒徑，加上吸油量為 85ml/100g 以下，較佳為 80ml/100g 以下。吸油量大於 85ml/100g，則與上述油墨黏度太大時同樣，因為含有多醣類粉末的油墨及塗料等的黏度高，不易將塗料塗佈於被塗佈物上，若慮作為塗料的實用性，則以高含量含於此等中有困難。

此外多醣類粉末的吸油量，可使用例如依據 JIS K5101 所測量之值。

如此的本發明的多醣類粉末，因為平均粒徑為 10 μ m 以下、同時油墨黏度為低於 15 Pa·s、或吸油量為 85ml/100g 以下之特定範圍，故可提供對成為構成成型用加工用的樹脂材料及塗料等之液狀組成物的基材之樹脂溶液具有優良的分散性，對於如此的液狀組成物及成型體可以高含量摻合之多醣類粉末。

所以將本發明的絲粉末既使添加於塑膠成型品、合成皮革、塗料、油墨、纖維、不織布、織編物、纖維處理劑、橡膠等之各種製品時，可產生優異的分散性的特性，可以高含量含於此等中，可有效率的賦予多醣類粉末所具備的吸放濕性及優良的觸感、抗電靜性等之各種特性，可簡單的製造得到此等特性受到提昇的製品。

此外，特別是本發明的多醣類粉末因為相對於水系及溶劑系的液狀基材之分散性優異，故使用於此等的液狀基材時可發揮最大極限的效果，例如將多醣類粉末添加於油墨時，因為可以高含量含於油墨基材，故可提供具有墨水

(22)

受理性、優良觸感之油墨。

如此的本發明的多醣類粉末，油墨黏度為低於 15 Pa · s、且吸油量為 85ml/100g 為佳，具備如此的油墨黏度及吸油量之多醣類粉末，對成為構成成型用加工用的樹脂材料及塗料等之液狀組成物的基材之樹脂溶液具有更上一層優良的分散性，可實施以高含量含於此等中。

然而要得到具有如此的平均粒徑、吸油量及油墨黏度之多醣類粉末，可藉由將作為原料之多醣類用習知的粉碎方法粉碎而調製，例如由下述所述的第 1 粉碎步驟及第 2 粉碎步驟所成，2 階段的粉碎步驟進行粉碎為佳。

[第 1 粉碎步驟]

第 1 粉碎步驟中，將改性材原料（本實施形態為多醣類原料）用乾式機械的粉碎方法進行粉碎處理，此乾式機械的粉碎方法可使用例如圓筒式球磨機、振動球磨機、行星式球磨機等之各種球磨機，及管式球磨機、棒磨機、微粉碎用錘磨機等之習知的粉碎方法。

本發明中以使用球磨機為佳，特別佳為使用圓筒式球磨機，若採用球磨機作為乾式機械的粉碎方法，對被粉碎的多醣類可有效率的賦予衝擊力、壓縮力、剪斷力等，而且若採用圓筒式球磨機作為球磨機，可大量生產多醣類粉末，再加上可抑制粉末的著色，可得到適合的微粒狀的絲粉末。

此處第 1 粉碎步驟將粉碎處理時間定為 40 小時以上

(23)

，較佳為 60~90 小時，粉碎時間短於 40 小時，則所得到的多醣類粉末的吸油量及油墨黏度變大，會有很難得到所希望的範圍（油墨黏度：低於 $15\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、吸油量： $85\text{ml}/100\text{g}$ 以下）多醣類粉末的情況。另一方面，將粉碎處理時間定為 40 小時以上，則因為用比較長的時間而改變了被粉碎的絲原料的表面凹凸、表面對油的浸濕性、表面的結晶化度等，結果可使吸油量、油墨黏度變小、可適當的將吸油量控制在上述範圍。

另一方面，欲降低吸油量及油墨黏度，可像這樣藉由球磨機等的乾式機械的粉碎方法進行長時間處理（40 小時以上），但粉碎處理時間太長則會有被粉碎的粉碎物產生凝集的狀況，相反的會有平均粒徑會變大，而吸油量及油墨黏度反而變大的狀況，所以粉碎處理時間定於約 60~90 小時為佳，又若定於該範圍內，可抑制所得到的多醣類粉末的變色，又多醣類粉末的生產性亦可維持在高狀態，故佳。

〔第 2 粉碎步驟〕

第 2 粉碎步驟中，將第 1 粉碎步驟所得到的粉碎物用噴射磨（亦稱為噴射粉碎機）進一步進行粉碎處理，該噴射磨可使用噴嘴吸入型（縱型、橫型）、噴嘴內吸入型、衝突壁型、噴射氣流衝突型、流動層型、複合型等之先前技術習知的噴射磨。

此外第 2 粉碎步驟所使用的噴射磨的氣壓及供給量、

(24)

及風量等之各條件，係可依所粉碎的多醣類的種類、及所得到的多醣類粉末的規格決定。

此外，第 2 粉碎步驟所使用的噴射磨以閉合電路設置具備旋風器及氣流式分級裝置等之分級能力之裝置，若將粒度較大的粉末粒子分級後去除，可有效率的得到均勻粒徑的多醣類粉末，可將最大粒徑及平均粒徑抑制於最小。

此處第 1 粉碎步驟係將粉末對象的多醣類粉碎至其平均粒徑達到約 $10\sim 20\mu\text{m}$ ，特別佳為粉碎至約 $10\sim 15\mu\text{m}$ 。而於第 2 粉碎步驟係將第 1 粉碎步驟的粉碎物粉碎至其平均粒徑達到約 $10\mu\text{m}$ 以下的微粉末，。

此外，所得到的多醣類粉末的最大粒徑並沒有特別的限制，但約 $32\mu\text{m}$ 以下為佳，更佳為 $24\mu\text{m}$ 以下。

只要像這樣藉由 2 階段的粉碎步驟進行粉碎，可將多醣類粉碎至平均粒徑 $10\mu\text{m}$ 以下的細粒，除了可輕易得到適合作為改質材使用的大小的多醣粉末，將第 1 粉碎步驟中的粉碎處理時間定為 40 小時以上，可簡單且有效率的得到吸油量及油墨黏度達到所希望的範圍（油墨黏度：低於 $15\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、吸油量： $85\text{ml}/100\text{g}$ 以下）的多醣類粉末。此外，多醣類的形狀粉碎至粒狀，因為所得到的多醣類粉末為不含纖維狀者，故即使將所得到的多醣類粉末含於溶劑系樹脂及水系樹脂，黏度亦不易上昇，可作為改質材輕易的含於各種製品中。

此外，對於粉碎對象的多醣類，因為第 1 粉碎步驟係藉由圓筒型球磨機等經由衝擊、壓縮及剪斷而施以粉碎，

(25)

第 2 粉碎步驟藉由噴射磨經由自我衝突及與粉碎機壁面的衝突而施以粉碎，可輕易的得到由任一種粉碎步驟皆無法得到具有均勻形狀及大小的多醣類粉末，再加上因為僅用圓筒型球磨機及噴射磨等的機械的粉碎方法進行絲原料的粉末化，故不需要施以化學的處理，可維持多醣類原本的特性，同時可用簡單的步驟得到所希望的形狀及大小的多醣類粉末，可降低製造成本。而且因為第 1 粉碎步驟所使用的圓筒型球磨機等適合用於平均粒徑較大的被粉碎物的粉碎，而第 2 粉碎步驟所使用的噴射磨適合使用於平均粒徑較小的被粉碎物的粉碎，將粉碎步驟依此順序進行，可有效率的進行多醣類的粉碎，可迅速且輕易的得到具有所希望的形狀及大小的多醣類粉末。

而且藉由在第 1 粉碎步驟使用圓筒型球磨機，可對被粉碎物之改性材原料賦予充份的衝擊力、壓縮力及剪斷力，此外，藉由在第 2 粉碎步驟用噴射磨，可充份進行粉碎物間的衝突及被粉碎物與噴射磨壁面之衝突，因此可有效率的得到被粉碎至所希望的形狀及大小的多醣類粉末。

[製品型態]

本發明的多醣類粉末可含於所定液狀的基材中作為液狀組成物使用，本發明的多醣類粉末因為平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以下、所定的油墨黏度（低於 $15\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）及吸油量為（ $85\text{ml}/100\text{g}$ 以下），故摻合多醣類粉末的油墨及塗料等之黏度亦不會變高，塗料對被塗物的塗佈性佳，因為可

(26)

以高含量含於塗料等之液狀的基材中，故佳。

此處之液狀組成物可列舉例如塗料、油墨、表面處理劑、纖維處理劑、各種化妝品等，相對於液狀基材的多醣類粉末的含量並沒有特別限制，但若同為液狀的基材，可摻合比先前技術的多醣類更多，可賦予基材更高狀態效果之多醣類粉末所具有的吸放濕性、書寫受理性等優異的各特性。

此外本發明的多醣類粉末亦可含於樹脂材料及彈性體而成型為所希望的形狀，此處含有多醣類粉末之樹脂材料及彈性體，可列舉熱塑性樹脂（聚氯乙烯等聚乙烯系樹脂、聚丙烯、聚乙烯等之聚烯烴系樹脂，聚苯乙烯、丙烯酸樹脂、聚對苯二甲酸乙二醇酯等之聚酯樹脂，聚醯胺系樹脂等）、熱硬化性樹脂（醇酸樹脂、胺基樹脂、環氧樹脂、聚胺基甲酸乙酯樹脂、苯酚樹脂等）、環氧系樹脂、聚酯系樹脂、胺基甲酸乙酯樹脂等之紫外線硬化性樹脂及各種熱塑性彈性體等。本發明的絲粉末如上述，因為特定的平均粒徑，同時油墨黏度吸油量亦在特定範圍，對由樹脂材料及彈性體所成的所定形狀的成型體分散性亦優異，多醣類粉末對該成型體，亦可與對上述液狀的基材的含量相同的含量含有。

此外，由此等的樹脂及彈性體所得到的成型體，可列舉例如合成皮革、人造皮革、建材、地板材料、壁材等，而作為得到此等成型體的方法並沒有特別的限制，可使用先前技術習知的成型方法。

(27)

又上述說明的型態係表示本發明其中之一的形態，本發明並不限定於上述的實施形態，在可達成本發明的目的及效果的範圍內改變及改良，當然亦包含於本發明的內容，此外，實施本發明時之具體的構造及形狀等，在可達成本發明的目的及效果的範圍內，毫無問題地可為其它的構造及形狀。

例如上述的實施形態係列舉絹纖維素、甲殼質、殼聚糖作為粉碎對象的多醣類，但並限定於此，亦可使用其它的多醣類原料。

適用於第 1 粉碎步驟的乾式機械的粉碎方法，列舉圓筒式球磨機、振動球磨機、行星式球磨機等之各種球磨機、及管式球磨機、棒磨機、微粉碎用錘磨機等之習知的粉碎方法，但並不限定於此，亦可使用其它的乾式機械的粉碎方法。

其它於實施本發明之具體的構造及形狀等，只要可達成本發明的目的之範圍，可為其它的構造。

【實施方式】

實施例

以下列舉實施例及比較例，更具體的說明本發明，但本發明並不拘限於實施例等之內容。

以下的實施例 1～實施例 6 係關於基於上述第 1 實施型態之絲粉末。

(28)

〔實施例 1〕

絲粉末的製造 (1)

(1) 藉由球磨機之第 1 粉碎步驟：

將原料生絲浸漬於溫水後去除絲膠蛋白，而成爲絹絲纖維蛋白的生絲，將此絹絲纖維蛋白的生絲用剪切葉片型球磨機 (VM-32: ORIENT (股) 製)，製成平均纖維長爲 2mm 的的短纖維。

將 70kg 的此短纖維的絹絲纖維蛋白作爲絲原料，用乾式機械的粉碎方法的圓筒型球磨機 (MAKINO (股) 製、容量 2.2m^3)、球珠量爲 1.2t、粉碎處理時間爲 48 小時，得到絹絲纖維蛋白的粉碎物，此外，球珠爲使用陶瓷製者。

(2) β 化處理步驟：

(1) 所得到的絹絲纖維蛋白的粉碎物放進 200ml 容量的不鏽鋼製容器中，接下來注入甲醇，以室溫在甲醇中浸漬粉碎物 1 小時，進行粉碎物的 β 化處理， β 化處理後自容器取出絹絲纖維蛋白的粉碎物後使其乾燥。

(3) 藉由噴射磨之第 2 粉碎步驟

(2) 之經 β 化處理的絹絲纖維蛋白的粉碎物，用噴射磨 (單軌噴射磨: (股) SEISIN 企業製)，用氣壓 0.7MPa、供給量 2kg/hr、風量 2.8m^3 /分鐘的條件進行粉碎處理，而得到本發明的絲粉末 (絹絲纖維蛋白粉末)。

〔實施例 2〕

絲粉末的製造 (2)

(29)

除了實施例中不進行(2) β 化處理以外，其餘使用與實施例 1 同樣的方法，得到本發明的絲粉末（絹絲纖維蛋白粉末）。

[實施例 3]

絲粉末的製造 (3)

除了將實施例中的第 1 粉碎步驟的粉碎處理時間由 48 小時變更爲 80 小時以外，其餘使用與實施例 1 同樣的方法，得到本發明的絲粉末（絹絲纖維蛋白粉末）。此外，所得到的絲粉末雖然只是輕微，但被認定有稍微的著色。

[比較例 1]

絲粉末的製造 (4)

除了將實施例中的第 1 粉碎步驟的粉碎處理時間由 48 小時變更爲 30 小時、供給量由 2 kg/hr 變更爲 1 kg/hr 以外，其餘使用與實施例 1 同樣的方法，得到本發明的絲粉末（絹絲纖維蛋白粉末）。

此外，將此等實施例 1~3 及比較例 1 的 2 個粉碎步驟中的製造條件列示於表 1。

(製造條件)

(30)

表 1

粉碎步驟等	規格	單位	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1
第 1 粉碎步驟 (球磨機)	球磨機容積	m ³	2.2	2.2	2.2	2.2
	球珠量	t	1.2	1.2	1.2	1.2
	粉碎處理時間	時間	48	48	80	30
β 化處理	處理時間	時間	1	無	1	1
第 2 粉碎步驟 (噴射磨)	空氣壓力	MPa	0.7	0.7	0.7	0.7
	供給量	kg/hr	2	2	2	1
	風量	m ³ /分	2.8	2.8	2.8	2.8

〔 試驗 1 〕

關於上述的實施例及比較例所得到的絲粉末，用下述方法測量粒徑、容積密度、吸油量、及粒度量規的粒徑，然後比較／評估，結果列示於表 2。

(粒徑的測量)

用雷射回轉式粒度分析計 (SK LASERPRO 7000S : (股) SEISIN 企業製、分散劑乙醇、分散條件 超音波 60 秒) 測量最大粒徑及平均粒徑。

(容積密度的測量)

使用粉末物性測試機 (Multitester) (MT-100 (股) SEISIN 企業製)，將振實次數定於 500 次測量振實密度，定此為容積密度。

(吸油量的測量)

依據 JIS K5101 而測量，亦即量取 5g 之實施例及比

(31)

較例所得到的絲粉末，放進 100ml 容量的容器中，用吸液管在絲粉末的中央部位各滴下 4~5 滴的亞麻仁油，每滴一次將整體用金屬刮刀充分混練。

重覆進行滴下-混練，只要前次變成油灰狀，就每次滴下 1 滴的亞麻仁油，直到表面的混練狀態成為畫螺旋狀的狀態（表面出現光澤的狀態）時結束，評量所滴下的亞麻仁油量（ml）。

然後將滴下的亞麻仁油的量換算成相對於每 100g 絲粉末之量，將其定為吸油量。

（粒度量規的粒度的測量）

依據 JIS K5400，實施用粒度量規的分散度評估，測量粒徑。

（測量結果）

表 2

項目		單位	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1
粒徑	平均粒徑	μm	5.6	6.2	5.8	6.8
	最大粒徑	μm	32	32	32	77
容積密度	振實密度	g/ml	0.50	0.48	0.52	0.41
吸油量		ml/100g	89	128	85	170
粒度量規的粒徑		μm	45	40	42	>100(註)

由表 2 的結果可得知，第 1 粉碎步驟中藉由球磨機的粉碎時間為 40 小時以上之實施例 1~實施例 3 所得到的

(32)

絲粉末，其平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以下，而且吸油量為 $130\text{ml}/100\text{g}$ 以下，再加上粒度量規的粒徑亦為 $80\mu\text{m}$ 以下。

如此之實施例 1~實施例 3 所得到的絲粉末，因為平均粒徑再加吸油量及粒度量規的粒徑為如此之性狀，故對於成為構成成型加工用的樹脂材料及塗料等之液狀組成物的基材之樹脂溶液具有優異的分散性，可以高含量被含有。

此外，比較第 1 粉碎步驟後進行了 β 化處理的實施例 1，與未進行 β 化處理的實施例 2，實施例 1 所得到的絲粉末的吸油量比較小 ($89\text{ml}/100\text{g}$)，確認出經由實施 β 化處理可使結晶化提高、抑制於低吸油量。

此外，第 1 粉碎步驟的粉碎處理時間定為 80 小時，而第 1 粉碎步驟後進行 β 化處理之實施例 3，與實施例 1 及實施例 2 所得到的絲粉末比較，雖然被確認有產生若干的著色，但吸油量小，而且粒度量規的粒徑亦無太大差異。

另一方面，經由第 1 粉碎步驟中比處理時間比 40 小時更短之比較例 1 所得到的絲粉末，雖然平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以下，但是吸油量大於 $130\text{ml}/100\text{g}$ ($170\text{ml}/100\text{g}$)，而且粒子成纖維狀者，粒度量規的粒徑亦超過 $100\mu\text{m}$ ，所以預測即使添加於水系及溶劑系的樹脂材料等，因為分散性不佳，故要以高含量被含有很困難。

將含有本發明的絲粉末之樹脂組成物經由塗覆而製膜

(33)

時，爲了抑制因爲組成物中所含有的水分所產生的發泡現象（不佳現象），希望調整含水率。

〔實施例 4〕

將含有絲粉末的組成物經由塗覆而製膜（1）

上述實施例 1 的絲粉末的含水率爲 7.5wt%，將此實施例 1 的絲粉末用振動真空流動乾燥機（真空狀態下 120℃、150 分鐘）調整至含水率爲 1.0wt%。此外，含水率的確認係使用紅外線水分計，用 150℃、20 分鐘的條件而得到之值。

將含有此粉末之下述表 3 的摻合 1 所示的組合物，用分散用攪拌機攪拌 15 分鐘，而得到 3 糊料 PVC 混合粉末，將其藉由加壓過濾器以網眼爲 150 μm 的網篩過濾後，用真空脫泡機處理 40 分鐘，進行系統內脫氣。

將其藉由刮刀塗覆機塗佈於脫模紙上後，以 150℃ 的加熱爐使其膠化，以 190℃ 的加熱爐使其熔融，而得到 200 μm 厚度之摻合絲粉末的 PVC 薄膜。

〔實施例 5〕

將含有絲粉末的組成物經由塗覆而製膜（2）

除了將實施例 4 中之組成物的摻合變更爲表 3 的摻合 2 以外，使用與實施例 4 同樣的方法，而得到摻合本發明的絲粉末之 PVC 薄膜。

此等實施例 4、實施例 5 中之 2 種組成物的摻合 1、

(34)

摻合 2 列示於表 3。

表 3

	摻合 1	摻合 2
	粉末 10wt%配合	粉末 5wt%配合
糊料用 PVC	100	100
可塑劑 DIDP	85	85
粉末	22	10
顏料糊料	5	5

〔實施例 6〕

將含有絲粉末的組成物經由塗覆而製膜 (3)

除了將實施例 5 中之絲粉末的含水率調整為 2.7wt% 以外，使用與實施例 5 同樣的方法，而得到摻合本發明的絲粉末之 PVC 薄膜。

〔參考例 1〕

將含有絲粉末的組成物經由塗覆而製膜 (4)

除了將實施例 5 中之絲粉末的含水率變更為與實施例 1 相同 (7.5wt%) 以外，使用與實施例 5 同樣的方法，而得到摻合本發明的絲粉末之 PVC 薄膜。

〔試驗 2〕

關於上述實施例 4~實施例 6 及參考例 1 所得到的摻

(35)

合本發明的絲粉末之 PVC 薄膜，評估其是否發泡，當進行評估時，使 200 μm 厚的薄膜進行加熱拉伸，自裏側使光透過時，用放大鏡觀察薄膜中所含有的氣泡量，結果列示於表 4。

表 4

	實施例 4	實施例 5	實施例 6	參考例 1
粉末含水率	1wt%	1wt%	2.7wt%	7.5wt%
粉末配合量	10wt%	5wt%	5wt%	5wt%
有無發泡	少	極少	少	有許多大氣泡、欠缺實用性

以下實施例 7、實施例 8 係關於上述第 2 實施型態之多糖類粉末。

〔實施例 7〕

多醣類粉末的製造 (1)

(1) 第 1 粉碎步驟：

將 150kg 之作為多醣類原料之纖維素 (精製紙漿) (KC FLOCK W-400: 日本製紙 (股) 製、平均粒徑 25 μm)，用乾式機械的粉碎方法的圓筒型球磨機 (MAKINO (股) 製、容量 2.2 m^3)、球珠量為 1.2t、粉碎處理時間為 60 小時，得到多醣類 (纖維素) 的粉碎物。

(2) 藉由噴射磨之第 2 粉碎步驟

(36)

將 (1) 所得到的粉碎物，用噴射磨 (STJ-200 : (股) SEISIN 企業製) ，用氣壓 0.7MPa、供給量 2.0kg/hr 的條件進行粉碎處理，而得到本發明的多醣類粉末 (纖維素粉末) 。

[實施例 8]

多醣類粉末的製造 (2)

除了將實施例 7 中第 1 粉碎步驟的粉碎處理時間從 60 小時變更爲 80 小時以外，其餘用與實施例 1 同樣的方法，而得到本發明的多醣類粉末。

[比較例 2]

多醣類粉末的製造 (3)

除了將實施例 7 中第 1 粉碎步驟的粉碎處理時間從 60 小時變更爲 20 小時，又供給量從 2.0kg/hr 變更爲 1.4kg/hr 以外，其餘用與實施例 1 同樣的方法，而得到本發明的多醣類粉末。

[比較例 3]

多醣類粉末的製造 (4)

除了將實施例 7 中第 1 粉碎步驟的粉碎處理時間從 60 小時變更爲 40 小時，又供給量從 2.0kg/hr 變更爲 1.0kg/hr 以外，其餘用與實施例 1 同樣的方法，而得到本發明的多醣類粉末。

(37)

此外，此等實施例 7、實施例 8 與比較例 2、比較例 3 之 2 個粉碎步驟的製造條件列示於表 5。

(製造條件)

表 5

粉碎步驟等	規格	單位	實施例 7	實施例 8	比較例 2	比較例 3
第 1 粉碎步驟 (球磨機)	球磨機容積	m ³	2.2	2.2	2.2	2.2
	球珠量	t	1.2	1.2	1.2	1.2
	粉碎處理時間	時間	60	80	20	40
第 2 粉碎步驟 (噴射磨)	空氣壓力	MPa	0.7	0.7	0.7	0.7
	供給量	kg/hr	2.0	2.0	1.4	1.0

※粉碎對象的多醣類之纖維素（精製紙漿 KC FLOCK W-400：日本製紙（股）製）係平均粒徑為 25 μ m，此外實施例、比較例的投入量皆定為 150kg。

〔試驗 3〕

關於上述實施例及比較例所得到的多醣類粉末，用下述的方法測量體積密度、吸油量、及油墨黏度，進行比較／評估，結果列示於表 6。

(粒徑的測量)

用雷射回轉式粒度分析計（SK LASERPRO 7000S：（股）SEISIN 企業製、分散劑 乙醇、分散條件 超音波 60 秒）測量最大粒徑及平均粒徑。

(容積密度的測量)

(38)

使用粉末物性測試機 (Multitester) (MT-100 (股) SEISIN 企業製)，將振實次數定於 500 次測量振實密度，定此為容積密度。

(吸油量的測量)

依據 JIS K5101 而測量，亦即量取 5g 之實施例及比較例所得到的多醣類粉末，放進 100ml 容量的容器中，用吸液管在多醣類粉末的中央部位各滴下 4~5 滴的亞麻仁油，每滴一次將整體用金屬刮刀充分混練。

重覆進行滴下-混練，只要前次變成油灰狀，就每次滴下 1 滴的亞麻仁油，直到表面的混練狀態成為畫螺旋狀的狀態 (表面出現光澤的狀態) 時結束，評量所滴下的亞麻仁油量 (ml)。

然後將滴下的亞麻仁油的量換算成相對於每 100g 多醣類粉末之量，將其定為吸油量。

(油墨黏度的測量)

(1) 測量試樣的調製：

攪拌 UV 硬化性油墨基底後，量取 93g 後放進 200ml 的燒瓶中，在燒瓶內一邊攪拌此油墨基底一邊將 57g 之實施例及比較例所得到的多醣類粉末慢慢加進燒瓶內，調製成 150g 的多醣類粉末的分散液。

接下來，將此分散液用市售的攪拌機，將回轉數定為 600~800rpm 攪拌 3 分鐘以上，確認燒瓶的底部及端部上未殘留多醣類後，用包鮮膜蓋住燒瓶，將此分散液於調溫至 25℃ 的浴中靜置 15 分鐘。

(39)

(2) 黏度測量：

(A) 120g 之上述 (1) 所調製的測量試樣放進 100ml 的容器中，裝置 B 型黏度計 (使用 5 號轉子，回轉數 20rpm)。

首先使 B 型黏度計的轉子旋轉，拿掉夾鎖，使其安定 1 分鐘，經過 1 分鐘後放上夾鎖，使旋轉靜止，確認數值。

(B) 解除夾鎖，5 秒後再度使葉片旋轉 (旋轉數 20rpm)，葉片的旋轉開始 25 秒後再放上夾鎖，使旋轉停止，確認此時的數值 [mPa · s]。

進行 5 次此 (B) 操作，確認數值已安定，關於 5 次所各自確認的數值 (定為數值 X [mPa · s])，經由下述計算出黏度 [mPa · s]。

$$\text{油墨黏度 [mPa · s]} = 20000 \times (\text{數值 X [mPa · s]}) / 100$$

然後計算出 5 次的平均值後，換算為單位 [Pa · s] (除以 1000)，定為油墨黏度 [Pa · s]。
(測量結果)

(40)

表 6

項目		單位	實施例 7	實施例 8	比較例 2	比較例 3
粒徑	平均粒徑	μm	6.3	5.8	5.6	5.4
	最大粒徑	μm	32	32	32	32
容積密度	振實密度	g/ml	0.63	0.59	0.56	0.56
吸油量		ml/100g	77	75	89	86
油墨黏度		Pa · s	8.9	7.8	19.9	15.0

由表 6 的結果可得知，第 1 粉碎步驟中藉由球磨機之粉碎時間 40 小時以上之實施例 7 及實施例 8 所得到的多醣類粉末，係平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以下，而且吸油量及油墨黏度亦小，吸油量為 $85\text{ml}/100\text{g}$ 、油墨黏度低於 $15\text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。實施例 7 及實施例 8 所得到的多醣類粉末係平均粒徑之外、吸油量及油墨黏度具有如此的性狀，故對於作為構成成型加工用的樹脂材料及塗料等之液狀組成物的基材具有優異的分散性，可以高含量含有。

另一方面，第 1 粉碎步驟中處理時間短於 40 小時之比較例 3 及比較例 4 所得到的多醣類粉末，雖然平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以下，但吸油量及油墨黏度大，故可預測其添加於例如水系及溶劑系的樹脂材料等時，因為分散性不佳，故要以高含量含有很困難。

產業上的可利用性

本發明的改性粉末係適合使用於汽車座椅、內部用途

(41)

料等之汽車內部零件領域、沙發及椅子等之材料及外裝塗料等之家具用零件領域、DVD (Digital Video Disc 的縮寫) 用表面油墨、噴墨印表機用媒介等之 IT (Information Technology 的縮寫) 媒介領域、合成纖維及天然纖維用處理劑等之纖維領域等之各領域中。

五、中文發明摘要

發明之名稱：改性粉末，含有該改性粉末之液狀組成物，成型體，及改性粉末之製造方法

本發明係關於改性粉末，係平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以下、吸油量為 $130\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下、經由依據 JIS K5400 的粒度量規的分散度評估之粒徑為 $80\mu\text{m}$ 以下之絲粉末，或平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以下、油墨黏度為低於 $15\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 或吸油量為 $85\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下之多醣類粉末。如此之改性粉末係可藉由具備下述步驟而得到，將改性原料用乾式機械的粉碎方法進行粉碎而得到粉碎物之第 1 粉碎步驟，及所得到的粉碎物用噴射磨粉碎成平均粒徑達 $10\mu\text{m}$ 以下之微粉末之第 2 粉碎步驟，且將第 1 步驟的粉碎處理時間定為 40 小時以上。

六、英文發明摘要

發明之名稱：**MODIFYING POWDER, LIQUID COMPOSITIONS AND MOLDED PRODUCTS CONTAINING THE MODIFYING POWDER, AND METHOD FOR PRODUCING THE MODIFYING POWDER**

The modifying powder is silk powder having an average particle diameter of $10\mu\text{m}$ or less, oil absorption of $130\text{ ml}/100\text{ g}$ or less and particle diameter of $80\mu\text{m}$ or less on the basis of dispersion degree evaluation with a grind gauge according to JIS K5400; or polysaccharide powder having an average particle diameter of $10\mu\text{m}$ or less, and ink viscosity of less than $15\text{ Pa}\cdot\text{s}$ or oil absorption of $85\text{ ml}/100\text{ g}$ or less. Such modifying powders can be obtained through a method comprising a first pulverization process for pulverizing a starting material for modifying material using a dry-type mechanical pulverizer such as a ball mill, and a second pulverization process for pulverizing the obtained pulverized product with a jet mill to fine particles having an average particle diameter of $10\mu\text{m}$ or less, wherein pulverization treatment time in the first pulverization process is determined to be 40 hours or more.

(1)

十、申請專利範圍

1. 一種改性粉末，係改性材原料經乾式粉碎所成的改性粉末，其特徵為該改性材原料為絲原料，平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以下、吸油量為 $130\text{ml}/100\text{g}$ 以下、經由依據 JIS K5400 的粒度量規的分散度評估之粒徑為 $80\mu\text{m}$ 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項之改性粉末，其中該絲原料為絲原纖維。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之改性粉末，其中該吸油量為 $60\sim 100\text{ml}/100\text{g}$ ，經由依據 JIS K5400 的粒度量規的分散度評估之粒徑為 $20\sim 70\mu\text{m}$ 。

4. 一種改性粉末，係改性材原料經乾式粉碎所成的改性粉末，其特徵為該改性材原料為多醣類，平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以下、油墨黏度為低於 $15\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

5. 一種改性粉末，係改性材原料經乾式粉碎所成的改性粉末，其特徵為該改性材原料為多醣類，平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以下、吸油量為 $85\text{ ml}/100\text{g}$ 以下。

6. 如申請專利範圍第 4 項或第 5 項之改性粉末，其中油墨黏度低於 $15\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，而且吸油量為 $85\text{ml}/100\text{g}$ 以下。

7. 如申請專利範圍第 4 項或第 5 項之改性粉末，其中該多醣類係由纖維素所成。

8. 一種液狀組成物，其特徵為含有申請專利範圍第 1、2、4、5 項中任一項之改性粉末。

9. 一種成型體，其特徵為由含有申請專利範圍第 1、2、4、5 項中任一項之改性粉末之樹脂材料及 / 或彈性體

(2)

所成者。

10. 一種改性粉末之製造方法，係改性材原料經粉碎而得到改性粉末之改性粉末的製造方法，其特徵為具備

將改性原料用乾式機械的粉碎方法進行粉碎而得到粉碎物之第 1 粉碎步驟，及

將第 1 粉碎步驟所得到的粉碎物用噴射磨粉碎成平均粒徑達 $10\mu\text{m}$ 以下之微粉末之第 2 粉碎步驟，

而該第 1 粉碎步驟之粉碎處理時間為 40 小時以上。

11. 如申請專利範圍第 10 項之改性粉末之製造方法，其中使用球磨機作為該乾式機械的粉碎方法。

12. 如申請專利範圍第 10 項或第 11 項之改性粉末之製造方法，其中使用絲原料作為該改性材原料，經粉碎的該絲原料的平均粒徑或平均纖維長度為 $100\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ 。

13. 如申請專利範圍第 12 項之改性粉末之製造方法，其中在該第 1 粉碎步驟中及 / 或該第 1 粉碎步驟後該第 2 粉碎步驟前進行 β 化處理。

14. 如申請專利範圍第 10 項或第 11 項之改性粉末之製造方法，其中使用多醣類作為該改性材原料，經粉碎的該多醣類的平均粒徑為 $20\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ ，該乾式機械的粉碎方法為球磨機。

七、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

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無