



(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 201718666 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：105125294

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 09 日

(51)Int. Cl.：

C08F2/44 (2006.01)

C08F6/00 (2006.01)

C08G59/18 (2006.01)

C08G77/02 (2006.01)

C08G77/06 (2006.01)

C08J9/26 (2006.01)

(30)優先權：2015/08/10

日本

2015-158586

(71)申請人：國立大學法人京都大學 (日本) KYOTO UNIVERSITY (JP)

日本

伊瑪爾斯京都股份有限公司 (日本) EMAUS KYOTO, INC. (JP)

日本

獨立行政法人國立高等專門學校機構 (日本) KOSEN NATIONAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY (JP)

日本

(72)發明人：石塚紀生 ISHIZUKA, NORIO (JP)；小西京子 KONISHI, KYOKO (JP)；小田俊和 ODA, TOSHIKAZU (JP)；辻井敬亘 TSUJII, YOSHINOBU (JP)；榊原圭太 SAKAKIBARA, KEITA (JP)；佐藤貴哉 SATO, TAKAYA (JP)

(74)代理人：憚軼群；劉法正

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：10 共 61 頁

(54)名稱

多孔性粒子、多孔性粒子之製造方法及嵌段共聚物

(57)摘要

本發明提供一多孔性粒子，其具有貫通孔而且形狀均質且前述貫通孔不受阻塞。一種多孔性粒子，係略球狀多孔性粒子，其特徵在於：前述多孔性粒子於其內部具有多孔結構連通之貫通孔，且前述貫通孔之端部朝向前述多孔性粒子之外部開口。

201718666

專利案號：105125294



申請案號：105125294

申請日：

IPC分類：A508.09

201718666

【發明摘要】

【中文發明名稱】

多孔性粒子、多孔性粒子之製造方法及嵌段共聚物

【中文】

本發明提供一多孔性粒子，其具有貫通孔而且形狀均質且前述貫通孔不受阻塞。

一種多孔性粒子，係略球狀多孔性粒子，其特徵在於：前述多孔性粒子於其內部具有多孔結構連通之貫通孔，且前述貫通孔之端部朝向前述多孔性粒子之外部開口。

C08F 2/44 (2006.01)

C08F 6/00 (2006.01)

C08G 5/00 (2006.01)

C08G 7/00 (2006.01)

C08G 7/00 (2006.01)

C08J 7/00 (2006.01)

【指定代表圖】 (無)

【代表圖之符號簡單說明】
(無)

【特徵化學式】
(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

多孔性粒子、多孔性粒子之製造方法及嵌段共聚物

【技術領域】

【0001】 本發明關於多孔性粒子、多孔性粒子之製造方法及嵌段共聚物。

【先前技術】

【0002】 發明背景

具有多孔結構連通之貫通孔的多孔體已經被利用在各種用途上。這種多孔體有有機聚合物製之物(專利文獻 1 等)及二氧化矽凝膠製之物(專利文獻 2~3 等)。又，近年有研究提出粒狀多孔體，其方法例如有將製得之多孔體粉碎製成粒狀的方法(專利文獻 2)及從頭開始製造粒狀多孔體的方法(專利文獻 3)。

先前技術文獻

專利文獻

【0003】 專利文獻 1：日本特開 2013-020960 號公報

專利文獻 2：日本特開 2014-148456 號公報

專利文獻 3：日本特開 2015-3860 號公報

【發明內容】

【0004】 發明概要

發明欲解決之課題

在具有多孔結構連通之貫通孔的多孔體，例如在層析術用分離管柱之充填劑或管柱式反應器等用途上有比塊狀多孔體容易處置之優點。但，在將製得之多孔體粉碎製成粒狀的方法有製得之多孔體粒子呈不定形、充填率低的問題。另外，在從頭開始製造粒狀多孔體的方法則有粒子表面形成皮膜層令孔阻塞之虞。

【0005】 爰此，本發明目的在於提供一種具有貫通孔而且形狀

均質且前述貫通孔不受阻塞的多孔性粒子及其製造方法、以及用在前述製造方法的嵌段共聚物。

用以解決課題之手段

【0006】 爲了達成前述目的，本發明之多孔性粒子爲略球狀多孔性粒子，其特徵在於：前述多孔性粒子於其內部具有多孔結構連通之貫通孔，且前述貫通孔之端部朝向前述多孔性粒子之外部開口。

【0007】 本發明之多孔性粒子之製造方法爲前述本發明之多孔性粒子之製造方法，其包含：分散液調製步驟，使含有單體及預聚物中之至少一者的多孔性粒子原料分散於分散介質中來調製分散液；及聚合步驟，使前述多孔性粒子原料在前述分散液中進行聚合；在前述聚合步驟中係藉由離相分解來形成前述貫通孔。

【0008】 本發明之嵌段共聚物係含有疏水性聚合物嵌段及親水性聚合物嵌段而形成，可在前述本發明之多孔性粒子之製造方法的前述分散液調製步驟中，作爲用以使前述多孔性粒子原料分散於分散介質中之分散劑使用。

發明效果

【0009】 本發明之多孔性粒子在其內部具有貫通孔，而且形狀爲略球狀的均質形狀且前述貫通孔不受阻塞。又，藉由本發明之多孔性粒子之製造方法及本發明之嵌段共聚物，便可製造具有如前述之特性的本發明之多孔性粒子。

【圖式簡單說明】

【0010】 圖 1 係實施例中所製造之環氧樹脂製多孔性粒子的外觀照片(倍率 250 倍)。

圖 2 係實施例中所製造之環氧樹脂製多孔性粒子的外觀照片(倍率 1000 倍)。

圖 3 係實施例中所製造之環氧樹脂製多孔性粒子的外觀照片(倍率 5000 倍)。

圖 4 係實施例中所製造之環氧樹脂製多孔性粒子的截面擴大照片

(倍率 10000 倍)。

圖 5 係實施例中所製造之壓克力製多孔性粒子的外觀照片(倍率 1000 倍)。

圖 6 係實施例中所製造之壓克力製多孔性粒子的粒子內部截面照片(倍率 50000 倍)。

圖 7 係實施例中所製造之二氧化矽凝膠製多孔性粒子的外觀照片(倍率 100 倍)。

圖 8 係實施例中所製造之二氧化矽凝膠製多孔性粒子的外觀照片(倍率 1000 倍)。

圖 9 係實施例中所製造之二氧化矽凝膠製多孔性粒子的外觀照片(倍率 5000 倍)。

圖 10 係實施例中所製造之二氧化矽凝膠製多孔性粒子的外觀照片(倍率 10000 倍)。

【實施方式】

【0011】 用以實施發明之形態

以下舉例來說明本發明。惟，本發明不受以下說明限定。

【0012】 [1.多孔性粒子]

如前述，本發明之多孔性粒子呈略球形。例如，本發明之多孔性粒子長徑(最長徑長)比短徑(最短徑長)例如在 1.6 倍以下、1.4 倍以下或 1.2 倍以下。本發明之多孔性粒子理想為正球形，即長徑與短徑為相同長度。

【0013】 本發明之多孔性粒子的粒徑並無特別限定，平均粒徑之下限值例如為 $0.5\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ 、 $1,000\mu\text{m}$ (1mm)等，平均粒徑之上限值例如為 $30,000\mu\text{m}$ (30mm)、 $10,000\mu\text{m}$ (10mm)、 $1,000\mu\text{m}$ (1mm)、 $700\mu\text{m}$ 等。本發明之多孔性粒子的粒徑範圍例如在 $0.5\sim 30,000\mu\text{m}$ ($0.5\mu\text{m}\sim 30\text{mm}$)、 $1\sim 10\text{mm}$ 、 $5\sim 1,000\mu\text{m}$ 或 $7\sim 700\mu\text{m}$ 等範圍內。又，在本發明，平均粒徑例如可藉由雷射繞射/散射式粒徑分布測定裝置來進行測定。或者，因為樣本量少而難以利用雷射繞射/

散射式粒徑分布測定裝置進行測定時，亦可從掃描型電子顯微鏡照片(SEM)之影像概算出平均粒徑。

【0014】 如前述，本發明之多孔性粒子於其內部具有多孔結構連通之貫通孔，且前述貫通孔之端部朝向前述多孔性粒子之外部開口。前述貫通孔因為多孔結構連通，結果便具有如彎曲之結構。又，本發明之多孔性粒子並非粒子凝聚型結構，而是具有共連續結構(粒子內部呈現多孔結構連通)之貫通孔的多孔性粒子。另外，在本發明，前述「粒子凝聚型」之多孔性結構意指粒子內部無孔的小型粒子彼此結合形成骨架狀的同時以前述粒子之隙間形成孔的結構。在前述「粒子凝聚型」之多孔性結構下，更以其粒子之集合體外形呈略粒狀者稱作粒子凝聚型粒子。

【0015】 在本發明之多孔性粒子，例如可利用本發明之多孔性粒子之截面或表面的照片，來確認其具有多孔結構連通之貫通孔。又，例如可利用本發明之多孔性粒子的表面照片來確認前述貫通孔之端部朝向前述多孔性粒子之外部開口。本發明之多孔性粒子因為無皮膜層(被覆粒子表面之層)，所以前述貫通孔之端部不會被阻塞並朝向前述多孔性粒子之外部開口。該皮膜層之有無也可利用本發明之多孔性粒子的表面照片作確認。又，前述多孔性粒子宜與其他多孔性粒子在粒子間未結合而彼此分離。

【0016】 另，本發明之多孔性粒子亦可為與其他多孔性粒子在粒子間未結合而彼此分離的多個多孔性粒子之集合體。前述多孔性粒子之集合體中，略球狀之多孔性粒子(本發明之多孔性粒子)數量例如超過 50%，或者可在 70%以上、80%以上、90%以上等。

【0017】 在本發明之多孔性粒子，前述多孔結構連通之貫通孔例如亦可為連續氣泡結構等，該連續氣泡結構具有彼此連結之大孔(macropore)且在大孔壁內具有中孔(mesopore)。前述貫通孔之孔徑並無特別限定，例如在 10~1,000,000nm(1mm)、20~100,000nm 或 30~50,000nm 之範圍內。另，前述貫通孔之孔徑以下有時亦稱「細孔

徑」。關於細孔徑，如後述受製造本發明之多孔性粒子時的各種因素影響，所以藉由調整前述各種因素，可調整前述細孔徑。前述細孔徑通常為不均勻，其均勻性(分散)之程度例如因製造本發明之多孔性粒子時的聚合反應下之系內的熱分布及攪拌影響而異。

【0018】 本發明之多孔性粒子的空孔率(空隙率)並無特別限定，例如為 30~95 體積%、35~90 體積%或 40~85 體積%。前述空孔率(空隙率)例如可利用氮吸附法、水銀壓入法、液相層析法等來測定。

【0019】 本發明之多孔性粒子的材質並無特別限定，可舉例如有機聚合物、無機聚合物及有機無機混成聚合物。前述有機聚合物可為任意物並無特別限定，舉例如環氧樹脂、聚乙烯衍生物、聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸衍生物等。前述聚乙烯衍生物可舉例如在側鏈具有任意取代基之衍生物，具體上可列舉如苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯等之聚合物。前述聚(甲基)丙烯酸衍生物可舉例如任意的聚(甲基)丙烯酸酯，具體上可列舉如聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸乙酯、聚(甲基)丙烯酸月桂酯等聚(甲基)丙烯酸之烷基酯及聚(甲基)丙烯酸(聚)乙二醇酯等。至於，在本發明中「(甲基)丙烯醯基」意指「丙烯醯基」與「甲基丙烯醯基」之其中一者或兩者，「(共)聚合」意指「聚合」與「共聚合」之其中一者或兩者。關於「(甲基)丙烯酸酯」亦同。又，「(聚)伸烷基……」意指「伸烷基……」與「聚伸烷基……」之其中一者或兩者。關於「(聚)乙烯……」亦同。

【0020】 前述環氧樹脂可列舉如芳香族環氧樹脂、脂肪族環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、雜環式環氧樹脂等。較具體而言，可列舉雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂、含茛環氧樹脂、異三聚氰酸三環氧丙酯、脂環族環氧丙基醚型環氧樹脂、脂環族環氧丙基酯型環氧樹脂、酚醛型環氧樹脂等。

【0021】 前述有機聚合物例如在主鏈中可含或可不含氮原子、硫原子等雜原子。又，前述有機聚合物例如可含或可不含側鏈(取代基)，且在側鏈中可含或可不含氮原子、硫原子等雜原子。

【0022】 另，前述無機聚合物可列舉如無機二氧化矽等。前述有機無機混成聚合物可列舉如混成二氧化矽等。即，本發明之多孔性粒子例如可藉由矽膠或含有矽膠而形成。另，在本發明中僅稱「矽膠」時，如無特別說明，前述矽膠可為無機二氧化矽亦可為混成二氧化矽。至於，前述無機二氧化矽係指分子中不含有機基之矽膠，前述混成二氧化矽則指分子中(例如側鏈等)含有機基之矽膠。又，前述無機二氧化矽及混成二氧化矽各自在分子中可含或可不含氮原子、硫原子等雜原子。另，本發明之多孔性粒子例如可由同元聚合物構成，或可為多種聚合物之混合物或共聚物等。前述共聚物可為無規共聚物或可為嵌段共聚物。

【0023】 又，形成本發明之多孔性粒子之前述聚合物之原料單體可為自由基聚合性單體亦可為離子聚合性單體(原料預聚物亦同，在本段落中以下皆同)。為自由基聚合單體時，如果採用自由基聚合很容易變成前述的粒子凝聚型聚合物，所以為了引發本申請案之離相分解宜採用逐次反應性進展的活性自由基聚合。離子聚合或縮聚合也為逐次反應，因此可輕易地引發離相分解。前述離子聚合性單體可為陰離子聚合性單體亦可為陽離子聚合性單體。自由基聚合性單體可列舉如前述聚乙烯衍生物、聚(甲基)丙烯酸衍生物等。離子聚合性單體可列舉如環氧單體、苯乙烯、1,3 丁二烯及其衍生物、乙烯吡啶、甲基丙烯酸酯類、丙烯腈等。形成本發明之多孔性粒子地前述單體可為自由基聚合性單體以外之單體，例如可為離子聚合性單體。

【0024】 又，本發明之多孔性粒子可含或可不含前述聚合物以外之其他成分。前述其他成分並無特別限定，可列舉如無機系填料類(二氧化矽、碳酸鈣、滑石、氧化鋁、氧化鈦、碳黑等)、有機系填料類(壓克力樹脂粒子、胺甲酸乙酯樹脂粒子等)、奈米纖維類(碳奈米纖維或纖維素奈米纖維等)等。

【0025】 本發明之多孔性粒子之製造方法並無特別限定，例如可利用前述本發明之多孔性粒子之製造方法來製造。

【0026】 [2.多孔性粒子之製造方法]

本發明之多孔性粒子之製造方法如前述包含：分散液調製步驟，使含有單體及預聚物中之至少一者的多孔性粒子原料分散於分散介質中來調製分散液；及聚合步驟，使前述多孔性粒子原料在前述分散液中進行聚合，並且在前述聚合步驟中藉由離相分解來形成前述貫通孔。

【0027】 例如，本發明之多孔性粒子之製造方法係在前述分散液調製步驟中使前述多孔性粒子原料與分散劑一起分散於分散介質中。前述分散劑亦可為界面活性劑。

【0028】 在本發明之多孔性粒子之製造方法中，前述分散劑亦可為含有疏水性聚合物嵌段及親水性聚合物嵌段而形成之本發明之嵌段共聚物。在此情況下，本發明之多孔性粒子之製造方法更含有製造前述分散劑(本發明之嵌段聚合物)之分散劑製造步驟，而前述分散劑製造步驟可含有：第 1 活性自由基聚合步驟，係利用活性自由基聚合來形成前述疏水性聚合物嵌段及親水性聚合物嵌段之其中一者；及第 2 活性自由基聚合步驟，係於前述第 1 活性自由基聚合步驟後，利用活性自由基聚合來形成前述疏水性聚合物嵌段及親水性聚合物嵌段之另一者。另，前述本發明之嵌段聚合物係含有疏水性聚合物嵌段及親水性聚合物嵌段而形成，所以可稱作廣義的「界面活性劑」。

【0029】 利用本發明之製造方法，可製造具有多孔結構連通之貫通孔且外形呈略球狀之無皮膜層的多孔性粒子。該機制不明，不過吾等推測係因為可將前述多孔性粒子原料與前述分散介質之界面維持在適當狀態所致。具體來說，譬如藉由將前述界面維持在適當狀態，可讓前述多孔性粒子原料無須凝聚即聚合，因而可形成前述貫通孔。又譬如，可維持前述多孔性粒子原料以粒子狀分散在前述分散介質中之狀態，因而可製造略球狀的本發明之多孔性粒子。另外，例如如果前述多孔性粒子原料中之親水性物質或疏水性物質之其中一者偏在前述界面上，就可能因此引發聚合等而形成皮膜層。在多孔性粒子表

面，貫通孔很容易因該皮膜層而被阻塞。但，在前述界面上將親水性物質與疏水性物質之比值控制在適當的狀態可防止皮膜層形成。惟，該機制僅為例示，對本發明不具任何限制。

【0030】 將前述多孔性粒子原料與前述分散介質之界面維持在適當狀態的方法並無特別限定，可列舉如使用前述界面活性劑或為廣義界面活性劑之本發明之嵌段聚合物(分散劑)的方法。又，如後述，在前述界面活性劑或本發明之嵌段聚合物(分散劑)宜適當控制疏水性部分與親水性部分之比值。另，將前述多孔性粒子原料與前述分散介質之界面維持在適當狀態的方法也可列舉如將前述分散液物理攪拌之方法等。

【0031】 在本發明，「離相分解」係指多成分混合系形成共連續結構而相分離(例如2成分混合系分離成2相)之現象，或指已相分離之狀態。「離相分解」有時亦指2成分混合系從高溫急冷而處於不穩定狀態時發生的2相分離過程，而在本發明中不侷限在前述急冷之情況。即，在本發明引起前述離相分解之方法可為任意方法並無特別限定。例如，讓前述多孔性粒子原料分散在分散介質中且將前述多孔性粒子原料與前述分散介質之界面維持在適當之狀態下，使前述多孔性粒子原料進行聚合或交聯，便會發生離相分解，令其結構得以被固定。將前述多孔性粒子原料與前述分散介質之界面維持在適當狀態的方法如同前述。

【0032】 以下，進一步具體說明本發明之多孔性粒子之製造方法。

【0033】 [2-1.分散液]

在本發明之製造方法中，首先使含有單體及預聚物中之至少一者的多孔性粒子原料分散於分散介質中來調製分散液(分散液調製步驟)。前述單體及預聚物並無特別限定，可舉例如分別與前述有機聚合物、無機聚合物及有機無機混成聚合物相互對應之單體及預聚物。例如，環氧樹脂之原料可使用例如與前述各環氧樹脂相對應之環氧單體

及環氧預聚物中之至少一者。前述環氧單體及環氧預聚物可僅使用 1 種亦可將 2 種以上併用。前述環氧單體及環氧預聚物可列舉如 MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. 之商品名「TETRAD-C」、日產化學股份有限公司之商品名「TEPIC」及三菱化學股份有限公司之商品名「Epikote828」等。為矽膠時，原料單體可列舉如 TMOS(四甲氧矽烷)、TEOS(四乙氧矽烷)、MTMS(甲氧矽烷)、SQ(倍半矽氧烷)等。又，有機無機複合系之原料單體亦可列舉如甲基三甲氧矽烷、乙烯基三甲氧矽烷、二甲基二甲氧矽烷、1,2-雙三甲氧矽基乙烷等有機烷氧矽烷、以及含有矽烷耦合劑之反應部之有機高分子化合物與二氧化矽的組合，該等可作為混成二氧化矽之原料單體使用。

【0034】 譬如，前述環氧單體及環氧預聚物亦可為含多官能環氧基化合物。又譬如，前述環氧樹脂亦可為使前述環氧單體及環氧預聚物與硬化劑聚合而成者。前述硬化劑可為含多官能胺基化合物。即，前述環氧樹脂可為含多官能環氧基化合物與含多官能胺基化合物之聚合物。另，前述環氧單體及環氧預聚物可僅使用 1 種亦可將複數種併用，前述硬化劑亦可僅使用 1 種或可將複數種併用。

【0035】 前述含多官能環氧基化合物為 1 分子中具有 2 個以上環氧基之環氧化合物，且 1 分子中宜具有 3 個以上例如 3 個或 4 個的環氧基。藉由使用 1 分子中具有 3 個以上環氧基之多官能環氧化合物，可製造譬如同時具有適度的細孔徑及強度的多孔性環氧樹脂粒子。前述含多官能環氧基化合物可為芳香族環氧化合物亦可為非芳香族環氧化合物。又，前述含多官能環氧基化合物可為高分子化合物(例如，寡聚物或預聚物)亦可為低分子化合物(例如，單體)。

【0036】 前述芳香族環氧化合物可列舉如雙酚 A 型環氧化合物、溴化雙酚 A 型環氧化合物、雙酚 F 型環氧化合物、雙酚 AD 型環氧化合物、二苯乙烯型環氧化合物、聯苯型環氧化合物、雙酚 A 酚醛型環氧化合物、甲酚酚醛型環氧化合物、二胺基二苯基甲烷型環氧化

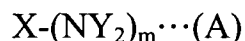
合物、肆(羥苯基)乙烷基質等聚苯基基質環氧化合物；及含蒾環氧化合物、含三吡啶環之環氧化合物等含雜芳香環之環氧化合物等。

【0037】 前述芳香族環氧化合物例如為雙酚 A 型環氧化合物、溴化雙酚 A 型環氧化合物、雙酚 F 型環氧化合物、雙酚 AD 型環氧化合物、含蒾環氧化合物、異三聚氰酸三環氧丙酯，尤宜為環氧當量在 500 以下且熔點在 100°C 以下之雙酚 A 型環氧化合物、溴化雙酚 A 型環氧化合物、雙酚 F 型環氧化合物、雙酚 AD 型環氧化合物、含蒾環氧化合物等亦可。又，前述芳香族環氧化合物例如可為 N,N,N',N'-四環氧丙基-間二甲苯二胺(已將後述之化學式(1)之環己烷環改成苯環之化合物)等。

【0038】 前述非芳香族環氧化合物可列舉如脂肪族環氧丙基醚型環氧化合物、脂肪族環氧丙基酯型環氧化合物、脂環族環氧丙基醚型環氧化合物、脂環族環氧丙基酯型環氧化合物等。理想上可列舉脂環族環氧丙基醚型環氧化合物、脂環族環氧丙基酯型環氧化合物等。尤宜為環氧當量在 500 以下且熔點在 100°C 以下之脂環族環氧丙基醚型環氧化合物或脂環族環氧丙基酯型環氧化合物。

【0039】 又，基於前述理由，前述非芳香族環氧化合物宜為 1 分子中具有 3 個以上例如 3~4 個之環氧基的脂環式環氧化合物。

【0040】 1 分子中具有 3 個以上環氧基之脂環式環氧化合物並無特別限定，可適當利用具有脂環式烴基及 3 個以上環氧基者。又，從進一步提高親水性的觀點來看，脂環式環氧化合物中宜含有氮原子。脂環式環氧化合物中含有氮原子之化合物例如可為下述化學式(A)所示化合物。

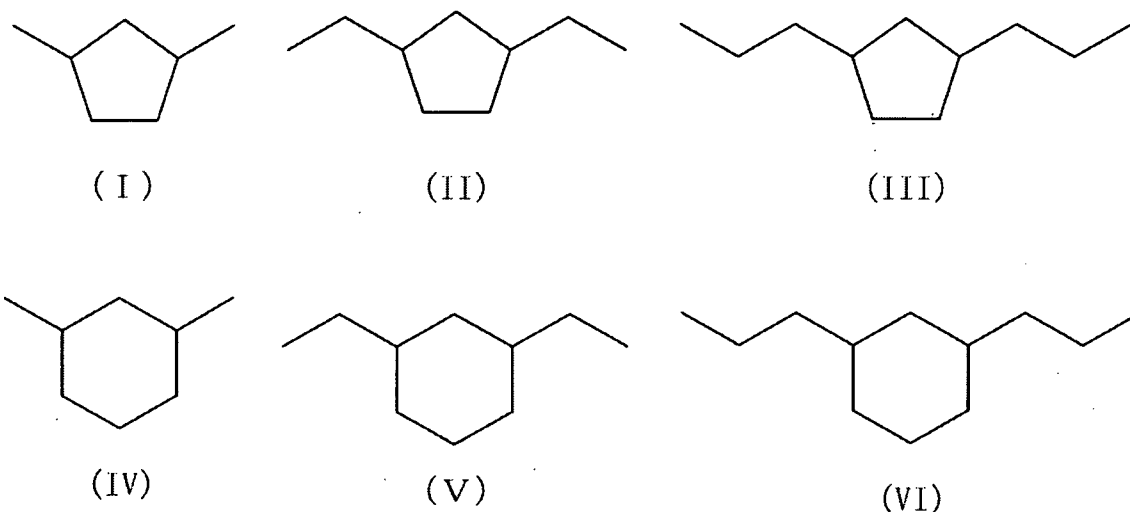


【0041】 前述化學式(A)中，X 表示與式中之氮原子直接鍵結或透過碳數 1~5 之直鏈伸烷基鍵結的碳數 3~8 之脂環式烴基。Y 可相同亦可互異，分別為氫原子或是與式中之氮原子直接鍵結或透過碳數 1~5 之直鏈伸烷基鍵結的環氧基。m 為 2、3 或 4(尤宜為 2)。惟，Y 及

m 係以前述化學式(A)中含有 3 個以上環氧基的方式作選擇。另，各「NY₂」可分別相同亦可互異。

【0042】 如前述，前述化學式(A)中之 X 為與式中之氮原子直接鍵結或透過碳數為 1~5(較宜為 1~3 且更宜為 1)之直鏈伸烷基鍵結的碳數 3~8(較宜為 4~7 且更宜為 5~6)之脂環式烴基。又，可存在於氮原子與脂環式烴基之間的前述直鏈伸烷基例如為亞甲基、伸乙基、伸丙基等。從防止多孔性粒子之機械強度降低的觀點來看，前述直鏈伸烷基之碳數不超過前述上限為宜。這種 X 可列舉如下述式(I)~(VI)所示基團。

【0043】 [化 I-IV]



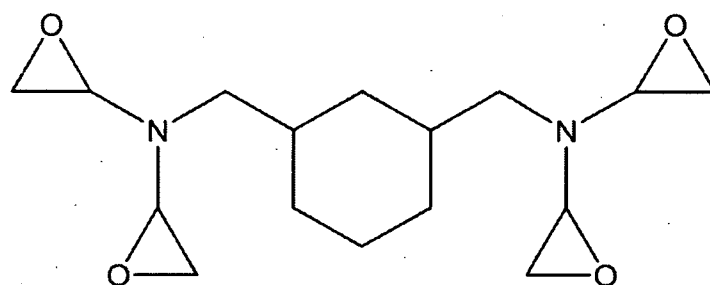
【0044】 又，如前述，前述化學式(A)中之 Y 係與式中之氮原子直接鍵結或透過碳數 1~5(較宜為 1~3 且更宜為 1)之直鏈伸烷基鍵結的環氧基。前述直鏈伸烷基並無特別限定，例如可與在 X 所說明之直鏈伸烷基相同。

【0045】 另，前述化學式(A)中之 m 如前述為 2、3 或 4。由不使交聯反應不足的觀點來看，m 在 2 以上為宜，若由不因為立體阻礙(steric hindrance)而引發反應性降低的觀點來看，m 則宜在 4 以下。又，在前述化學式(A)中之各「NY₂」，如前述 Y 可相同亦可互異，分別為氫原子或是與式中之氮原子直接鍵結或透過碳數 1~5 之直鏈伸烷基鍵結的環氧基。在各「NY₂」中，至少 1 個(最好是 2 個)Y 為前述環

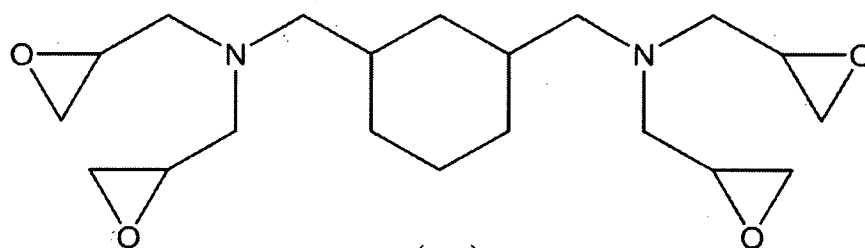
氧基為宜。前述化學式(A)中之環氧基數由不使交聯反應不足的觀點來看不要太少為宜，若從不因為立體阻礙而引發反應性降低的觀點來看，不要太多為宜。

【0046】 1分子中具有3個以上環氧基之脂環式環氧化合物具體尚可列舉如下述化學式(1A)或(1)所示化合物。

【0047】 [化 1A-1]



(1 A)



(1)

【0048】 前述非芳香族環氧化合物譬如可為如後述實施例之化學式(4)所示「異三聚氰酸三環氧丙基」即異三聚氰酸三環氧丙酯(2,2,2,三-(2,3-環氧丙基)-異三聚氰酸酯)之具有異三聚氰酸環的化合物。

【0049】 若從賦予所得多孔性環氧樹脂粒子高親水性的觀點來看，含多官能環氧基化合物宜具有氮原子。尤其，從與含多官能胺基化合物之相溶性與反應性以及所得多孔性環氧樹脂粒子之強度的觀點來看時，以 N,N,N',N'-四環氧丙基-間二甲苯二胺為宜。又，從高親水性及原料之通用性觀點來看，以異三聚氰酸三環氧丙酯為宜。

【0050】 該等含多官能環氧基化合物可僅使用1種或可將2種以上併用。

【0051】 另，成為前述多孔性環氧樹脂粒子之原料的含多官能環氧基化合物可為芳香族胺基化合物亦可為非芳香族胺基化合物。

【0052】 前述芳香族胺基化合物可列舉如間苯二胺、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基砵、苯甲基二甲胺、二甲基胺基甲基苯等芳香族胺基化合物；酞酸酐、苯偏三酸酐、1,2,4,5-苯四甲酸酐等芳香族酸酐；及苯酚樹脂、苯酚酚醛樹脂、三吡啶環等具有雜芳香環之胺基化合物等。宜為分子內具有 2 個以上一級胺基之芳香族胺基化合物，尤宜為間苯二胺、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基砵。

【0053】 前述非芳香族胺基化合物可列舉如：乙二胺、二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺、亞胺基雙丙胺、雙(六亞甲基)三胺、1,3,6-參胺基甲基己烷、聚亞甲基二胺、三甲基六亞甲基二胺、聚醚二胺等脂肪族胺基化合物；異佛酮二胺、薄荷烷二胺、N-胺基乙基吡啶、3,9-雙(3-胺基丙基)2,4,8,10-四氧雜螺(5,5)十一烷加成物、雙(4-胺基-3-甲基環己基)甲烷、雙(4-胺基環己基)甲烷及該等之改質物等脂環式胺基化合物；以及其他由多胺基化合物與二體酸所構成之脂肪族聚醯胺胺基化合物等。

【0054】 若從可達成有效率的交聯反應之觀點來看，該等中以分子內具有 2 個以上 1 級胺基之脂環式胺基化合物為宜，選自於由異佛酮二胺、薄荷烷二胺、雙(4-胺基-3-甲基環己基)甲烷、雙(4-胺基環己基)甲烷及該等之改質物所構成群組中之至少 1 種較佳，其中又以雙(4-胺基-3-甲基環己基)甲烷、後述實施例之化學式(2)所示雙(4-胺基環己基)甲烷尤佳。至於，這種胺改質物可列舉環氧改質物、羧酸改質物、脲改質物、由酮化合物所得改質物及由矽烷化合物所得改質物等各種改質物，宜使用以公知方法使前述之脂環式胺基化合物改質所得者。

【0055】 該等含多官能胺基化合物可僅使用 1 種或可將 2 種以上併用。

【0056】 在前述多孔性粒子原料(單體及預聚物中之至少一

者)，就環氧單體及環氧預聚物以外之例子來說，可列舉如苯乙烯、乙基苯乙烯、甲基苯乙烯、羥基苯乙烯、氯基苯乙烯等苯乙烯系單體等芳香族單乙基化合物；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、甘油單(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯類；(甲基)丙烯醯胺、二甲基(甲基)丙烯醯胺、羥乙基(甲基)丙烯醯胺等(甲基)丙烯醯胺類；如(甲基)丙烯腈之腈類；環氧丙基(甲基)丙烯酸酯、4,5-環氧丁基(甲基)丙烯酸酯、9,10-環氧硬脂基(甲基)丙烯酸酯等含環氧基化合物；及其他乙烯酯類、乙基醚類等單乙基單體。本發明之多孔性粒子例如為：將前述多孔性粒子原料之1種或2種以上製成(共)聚合物後，針對所得(共)聚合物使用環氧氯丙烷、(聚)伸烷基二醇二環氧丙基醚、伸烷基二異氰酸酯等交聯劑導入交聯結構而作成多孔質交聯粒子者，或是使二乙烯苯、三乙烯苯等芳香族聚乙基化合物、(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯等聚(甲基)丙烯酸酯類、多羧酸聚乙基酯類、多羧酸聚丙基酯類、多元醇聚乙基聚乙基醚類、多元醇聚丙基醚類、丁二烯、亞甲基雙丙烯醯胺、異三聚氰酸三烯丙酯等聚乙基化合物中之1種或2種以上(共)聚合者，或者亦可為使這種聚乙基化合物之1種或2種以上與上述單乙基單體之1種或2種以上共聚合而得之多孔質交聯粒子等。從工業生產性的觀點來看，以聚乙基化合物之1種或2種以上與單乙基單體之1種或2種以上共聚合所得者為宜。

【0057】 前述分散介質並無特別限定，可列舉有機溶劑及水，可單獨使用亦可將二種以上併用。前述有機溶劑可列舉如：己烷、辛烷、癸烷、十二烷、異癸烷、環己烷、甲基環己烷、甲苯、二甲苯、乙基苯、異丙苯等烴系溶劑；甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇、己醇、苯甲醇、環己醇等醇系溶劑；乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、甲賽璐蘇、乙賽璐蘇、丁賽璐蘇、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇丙基醚、二乙二醇二甲基醚、三乙二醇二甲

基醚、二丙二醇二甲基醚、丁基卡必醇、丁基三乙二醇、甲基二丙二醇、甲賽璐蘇乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、二丙二醇丁基醚乙酸酯、二乙二醇單丁基醚乙酸酯等甘醇系溶劑；二乙基醚、二丙基醚、甲基環丙基醚、四氫呋喃、二噁烷、大茴香醚等醚系溶劑；甲基乙基酮、二乙基酮、甲基異丁酮、環己酮、異佛酮、苯乙酮等酮系溶劑；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸丙酯、酪酸甲酯、酪酸乙酯、己內酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等酯系溶劑；氯仿、二氯乙烷等鹵化溶劑；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、吡咯啉酮、N-甲基吡咯啉酮、己內醯胺等醯胺系溶劑；二甲亞砜、環丁砜、四甲基脲、碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙酯、硝甲烷、乙腈、硝基苯、酞酸二辛酯等；可僅使用 1 種亦可將 2 種以上併用。

【0058】 在前述分散液中，前述多孔性粒子原料(單體及預聚物中之至少一者)的濃度並無特別限定，例如相對於前述分散介質為 0.01~10,000g/L、1~5,000g/L 或 5~3,000g/L。

【0059】 又，本發明之多孔性粒子之製造方法亦可在前述分散液調製步驟中使前述多孔性粒子原料與分散劑一起分散於分散介質中。前述分散劑之濃度並無特別限定，例如相對於前述分散介質為 1~500g/L、2~300g/L 或 3~250g/L。

【0060】 前述分散劑亦可為界面活性劑。前述界面活性劑並無特別限定，可列舉如：陰離子界面活性劑、陽離子界面活性劑、非離子界面活性劑、親水性嵌段與疏水性嵌段所構成之嵌段聚合物譬如聚丙烯酸嵌段與聚丙烯酸酯嵌段所構成之嵌段聚合物、聚氧伸乙基嵌段與聚丙烯酸酯嵌段所構成之嵌段聚合物、聚氧伸乙基嵌段與聚氧伸丙基嵌段所構成之嵌段聚合物等。

【0061】 陰離子界面活性劑可列舉脂肪酸塩、高級醇之硫酸酯鹽、脂肪醇之磷酸酯鹽、烷基烯丙基磺酸鹽、福馬林縮合萘磺酸鹽等。陽離子界面活性劑可列舉烷基 1 級胺鹽、烷基 2 級胺鹽、烷基 3 級胺鹽、烷基 4 級銨鹽、吡啶鎂鹽等。非離子界面活性劑可列舉聚氧

伸乙基烷基醚類、聚氧伸乙基烷基苯基醚類、聚氧伸乙基烷基酯類、去水山梨醇烷基酯類、聚氧伸乙基去水山梨醇烷基酯類等。高分子界面活性劑可例示部分皂化聚乙烯醇、澱粉、甲基纖維素、羧甲基纖維素、羥乙基纖維素、部分皂化聚甲基丙烯酸鹽等。

【0062】 藉由選擇要使用的界面活性劑，可控制製得之多孔性環氧樹脂粒子的平均粒徑、粒度分布及粒子的凝聚狀態，譬如使用陰離子界面活性劑、陽離子界面活性劑或非離子界面活性劑，可縮小平均粒徑且讓粒度分布收窄。又，使用高分子界面活性劑可加大平均粒徑，同時可抑制粒子凝聚。其中，使用親水性嵌段與疏水性嵌段所構成之嵌段聚合物作為界面活性劑時，少量添加便可乳化，因此可在聚合反應時維持溶液之低黏度，易於攪拌，故為適宜。

【0063】 該等界面活性劑可僅使用 1 種亦可將 2 種以上併用。

【0064】 又譬如，前述分散劑亦可為含有疏水性聚合物嵌段及親水性聚合物嵌段而形成之嵌段共聚物。在此情況下，本發明之多孔性粒子之製造方法更含有製造前述分散劑之分散劑製造步驟，而前述分散劑製造步驟可含有：第 1 活性自由基聚合步驟，係利用活性自由基聚合來形成前述疏水性聚合物嵌段及親水性聚合物嵌段之其中之一者；及第 2 活性自由基聚合步驟，係於前述第 1 活性自由基聚合步驟後，利用活性自由基聚合來形成前述疏水性聚合物嵌段及親水性聚合物嵌段之另一者。至於，關於前述嵌段聚合物(分散劑)及前述分散劑製造步驟將於後述之[2-2.嵌段聚合物(分散劑)及分散劑製造步驟]中詳細說明。

【0065】 又，在前述分散液調製步驟中，前述分散液中亦可含有前述多孔性粒子原料及前述分散劑以外之其他成分。前述其他成分並無特別限定，例如在不影響原本之分散的範圍內可列舉非離子活性劑以外之其他界面活性劑、消泡劑等。

【0066】 [2-2.嵌段聚合物(分散劑)及分散劑製造步驟]

以下詳細說明前述嵌段聚合物(分散劑)及前述分散劑製造步驟。

【0067】 首先，前述嵌段聚合物係含有疏水性聚合物嵌段及親水性聚合物嵌段而形成，所以如前述可稱作廣義的「界面活性劑」。又，前述嵌段共聚物及前述分散劑製造步驟例如可與日本特開 2015-83688 號公報之記載相同或可藉為引據或參考。具體上如以下所述。

【0068】 前述嵌段共聚物例如亦可為前述疏水性聚合物嵌段(以下有時會僅稱「疏水性嵌段」或「疏水性嵌段 A」或「A 嵌段」)-前述親水性聚合物嵌段(以下有時會僅稱「親水性嵌段」或「親水性嵌段 B」或「B 嵌段」)所構成之二嵌段共聚物。前述嵌段共聚物譬如亦可為以有機碘化物作為聚合引發化合物，以有機磷化合物、有機氮化合物或有機氧化合物作為觸媒，並使用自由基產生劑使加成聚合性單體聚合而製得的嵌段共聚物。

【0069】 在前述嵌段共聚物分子中，前述 A 嵌段(疏水性嵌段)之含有率例如為 5~95 質量%、10~90 質量%、15~85 質量%或 20~80 質量%。又，在前述嵌段共聚物分子中，前述 B 嵌段(親水性嵌段)之含有率例如為 5~95 質量%、10~90 質量%、15~85 質量%或 20~80 質量%。

【0070】 另外，為前述 A 嵌段(疏水性嵌段)之原料的疏水性單體可列舉如具有疏水基之(甲基)丙烯酸酯(methacrylate)、具有疏水基之乙烯基化合物及具有疏水基之烯丙基化合物等。為前述 B 嵌段(親水性嵌段)之原料的親水性單體可列舉如具有親水基之(甲基)丙烯酸酯(methacrylate)、具有親水基之乙烯基化合物及具有親水基之烯丙基化合物等。譬如，亦可為前述疏水性單體含有(甲基)丙烯酸月桂酯，且親水性單體含有聚乙二醇甲基丙烯酸酯。

【0071】 如前述，前述分散劑(嵌段共聚物)為含有疏水性聚合物嵌段 A 及親水性聚合物嵌段 B 而形成之二嵌段結構(以下有時亦稱「A-B 二嵌段聚合物」)。例如在前述分散液調製步驟中，使前述分散劑(嵌段共聚物)與前述多孔性粒子原料(含有單體及預聚物中之至少一者)。

一起分散於前述分散介質中。譬如在前述多孔性粒子原料對於前述分散介質相對上親水性較高時，親水性聚合物嵌段 B 會吸附於前述多孔性粒子原料，疏水性聚合物嵌段 A 則被覆前述多孔性粒子原料凝聚而成的粒子表面。藉此，疏水性聚合物嵌段 A 便與疏水性之前述分散介質呈對向之形式。相反地，譬如在前述多孔性粒子原料對於前述分散介質相對上疏水性較高時，疏水性聚合物嵌段 A 會吸附於前述多孔性粒子原料，親水性聚合物嵌段 B 則被覆前述多孔性粒子原料凝聚而成的粒子表面。藉此，親水性聚合物嵌段 B 便與親水性之前述分散介質呈對向之形式。如此一來便可達成前述多孔性粒子原料以粒子狀分散在前述分散介質中之狀態。這種狀態亦可能為前述多孔性粒子原料乳化(懸浮)在前述分散介質中之狀態。藉此亦可提升前述分散液於聚合前及聚合後的分散穩定性及保存穩定性。

【0072】 至於，關於前述多孔性粒子原料(含有單體及預聚物中之至少一者)如同前述，譬如前述多孔性原料可含有自由基聚合性或熱硬化性之單體及預聚物中之至少一者。又，前述單體及預聚物亦可為親水性之單體及預聚物。

【0073】 接下來，前述嵌段共聚物(分散劑)之製造方法如同前述，可為以有機碘化物作為聚合引發化合物，以有機磷化合物、有機氮化合物或有機氧化合物作為觸媒，並使用自由基產生劑使加成聚合性單體(疏水性單體及親水性單體)聚合的製造方法。這種製造方法記載於例如日本特開 2015-83688 號公報。利用該製造方法便無重金屬、臭氣、著色、成本等問題。具體上，譬如有下述(1)~(6)之優點。

(1)不使用重金屬化合物；不使用如 ATRP 法及 DT 法之重金屬化合物。

(2)無須精製；ATRP 法及 DT 法需要去除重金屬，RAFT 法及 MADIX 法則需要去除硫化合物。

(3)不需要特殊且高價的化合物，可使用市場上可得之相對低價的材料，所以為低成本；在其他的活性自由基聚合方法中需用到特別的

化合物。

(4)聚合條件溫和，可在與習知之自由基聚合方法相同的條件下進行聚合；在 NMP 法需要高溫，在 ATRP 法則需要去除氧氣。

(5)使用之單體及溶劑等也無須精製，可使用各種單體，可使用具有酸基、胺基等各種官能基之單體，並可於聚合物嵌段導入各種官能基；尤其在 ATRP 法酸基會變成其觸媒毒，無法直接使用酸基。在 NMP 法則是甲基丙烯酸酯無法良好聚合。

(6)可控制分子量及結構，進而可輕易獲得期望鍵結狀態的嵌段聚合物，且聚合率也非常良好。

【0074】 至於，前述說明僅為例示，在本發明中前述嵌段共聚物(分散劑)之製造方法無特別限定。即，前述嵌段共聚物(分散劑)之製造方法不受日本特開 2015-83688 號公報記載之方法限定，任何製造方法皆可。

【0075】 形成前述 A 嵌段之疏水性單體並無特別限定，可列舉如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、2-甲基丙烷(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十四酯、(甲基)丙烯酸十八酯、二十二烷基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸異硬脂酯、(甲基)丙烯酸環己酯、三級丁基環己基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸異苸酯、2,2,4-三甲基環己基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸環癸酯、環癸基甲基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯甲酯、三級丁基苯并三唑苯基乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸萘酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯等脂肪族、脂環族、芳香族烷基(甲基)丙烯酸酯等，尤以(甲基)丙烯酸月桂酯等長烷基者為宜。前述疏水性單體可僅使用 1 種亦可將複數種併用。

【0076】 構成 B 嵌段之親水性單體並無特別限定，可列舉如具

有多元醇基之單體，更具體可列舉如聚($n=2$ 以上)乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚($n=2$ 以上)丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚($n=2$ 以上)伸丁二醇單(甲基)丙烯酸酯、單或聚($n=2$ 以上)乙二醇單或聚($n=2$ 以上)丙二醇無規共聚物之單(甲基)丙烯酸酯、單或聚($n=2$ 以上)乙二醇單或聚($n=2$ 以上)丙二醇嵌段共聚物之單(甲基)丙烯酸酯等聚伸烷基二醇單(甲基)丙烯酸酯；還有(聚)乙二醇單甲基醚(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙二醇單辛基醚(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙二醇單月桂基醚(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙二醇單硬脂基醚(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙二醇單油基醚(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙二醇單硬脂酸酯(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙二醇單壬基苯基醚(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇單甲基醚(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇單乙基醚(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇單辛基醚(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇單月桂基醚(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙二醇(聚)丙二醇單甲基醚(甲基)丙烯酸酯等(聚伸烷基)二醇單烷基、伸烷基、烷基醚或酯之單(甲基)丙烯酸酯等；尤以聚($n=6$ 以上)乙二醇單(甲基)丙烯酸酯為宜。至於，前述 n 係表示前述多元醇基之聚合度。又，前述親水性單體可單獨使用 1 種亦可將複數種併用。

【0077】 另，前述嵌段共聚物(分散劑)可僅由前述疏水性聚合物嵌段 A(A 嵌段)及親水性聚合物嵌段 B(B 嵌段)形成，亦可含有(共聚有)其以外之構成要素。得以在不改變前述 A 嵌段及 B 嵌段之基本性質之範圍內進行共聚合的單體可列舉習知之公知單體，舉例如：苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基苯酚、氯甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基聯苯、乙烯基乙基苯、乙烯基二甲基苯、 α -甲基苯乙烯、乙烯、丙烯、異丙烯、丁烯、丁二烯、1-己烯、環己烯、環癸烯、二氯乙烯、氯乙烯、氟乙烯、四氟乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、異氰酸基二甲基甲烷異丙烯苯、苯基馬來醯亞胺、環己基馬來醯亞胺、羥甲基苯乙烯等乙烯基系單體；作為含羥基之單體之(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸 3-羥丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羥丁酯、(甲基)丙烯酸 6-羥己酯、環己烷二甲醇單(甲

基)丙烯酸酯、環己烷二元醇單(甲基)丙烯酸酯等伸烷基二醇單(甲基)丙烯酸酯；再者，作為其他單體之(甲基)丙烯醯氧基乙基單或聚($n=2$ 以上)己內酯等前述之(聚)伸烷基二醇單(甲基)丙烯酸酯、 ϵ -己內酯或 γ -丁內酯等使內酯類開環聚合而得之聚酯系單(甲基)丙烯酸酯；2-(甲基)丙烯醯氧基乙基-2-羥乙基酞酸酯或2-(甲基)丙烯醯氧基乙基-2-羥乙基琥珀酸酯等使前述之(聚)伸烷基二醇單(甲基)丙烯酸酯與2元酸反應而半酯化後再使另一個羧基與醇、伸烷基二醇反應之酯系(甲基)丙烯酸酯；甘油單(甲基)丙烯酸酯或二羥甲丙烷單(甲基)丙烯酸酯等具有3個以上羥基之多官能羥基化合物之單(甲基)丙烯酸酯；3-氯-2-羥丙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸八氟辛酯、(甲基)丙烯酸四氟乙酯等含鹵元素(甲基)丙烯酸酯；如2-(4-苯甲醯氧基-3-羥苯氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯、2-(2'-羥-5-(甲基)丙烯醯氧基乙基苯基)-2H-苯并三唑之吸收紫外線的單體，尤其該單體宜共聚合以提升色素之耐光性；乙基- α -羥甲基丙烯酸酯等 α 位羥基甲基取代丙烯酸酯類等。

【0078】 前述嵌段共聚物(分散劑)之分子量並無特別限定，凝膠滲透層析術(以下稱 GPC)之苯乙烯換算的數量平均分子量(以下，數量平均分子量指 GPC 之苯乙烯換算，僅稱分子量)例如為 1,000 以上、1,500 以上、2,000 以上或 3,000 以上，且例如為 300,000 以下、100,000 以下或 50,000 以下。前述分子量之範圍例如為 1,000~300,000，宜為 1,500~100,000，較宜為 2,000~50,000，更宜為 3,000~50,000。若從前述多孔性粒子原料對於前述分散介質中之分散穩定性觀點來看，前述嵌段共聚物(分散劑)之分子量在 1,000 以上為宜。又，若從前述嵌段共聚物(分散劑)相對於前述分散介質之溶解性觀點來看，前述嵌段共聚物(分散劑)之分子量在 300,000 以下為宜。前述嵌段共聚物(分散劑)之分子量如果太大，有分散介質中之分散劑彼此之凝聚或分子間的纏繞太強而使前述多孔性粒子原料無法分散之虞。

【0079】 前述嵌段共聚物(分散劑)的分散度(以下稱作 PDI)並無特別限定，該分散度為重量平均分子量與數量平均分子量之比值。在

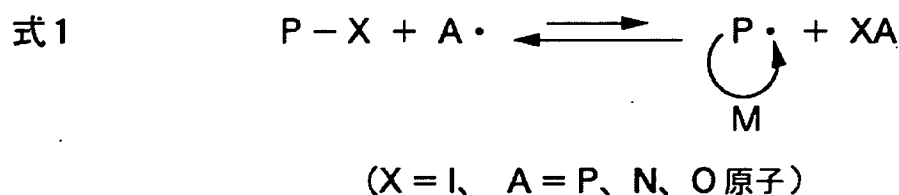
活性自由基聚合中雖可設為 PDI(~ 1.3)非常小的高分子分散劑，但在本發明中重點是前述嵌段共聚物(分散劑)採前述之嵌段結構，PDI 並無太大關係。但，PDI 範圍如果太大，前述嵌段共聚物(分散劑)就既包含大分子量的聚合物也包含小分子量的聚合物，而可能引發前述分子量範圍以外之現象，故不適宜。在本發明中使用之前述嵌段共聚物(分散劑)，PDI 宜在 2.0 以下，更宜在 1.8 以下。

【0080】 接著，前述嵌段共聚物(分散劑)中之疏水性嵌段與親水性嵌段之質量比並無特別限定，可如同前述。藉由適當控制該疏水性嵌段與親水性嵌段之質量比，例如在本發明之多孔性粒子之製造方法中便可將前述多孔性粒子原料與前述分散介質之界面維持在適當狀態。藉此可維持前述多孔性粒子原料以粒子狀分散在前述分散介質中之狀態，因而可製造略球狀的本發明之多孔性粒子。又，藉由適當控制前述疏水性嵌段與親水性嵌段之質量比，在前述多孔性粒子原料與前述分散介質之界面可將親水性物質與疏水性物質之比值控制在適當狀態下。例如，如果親水性物質或疏水性物質之其中一者偏在前述界面上，就可能因此引發聚合等而形成皮膜層。在多孔性粒子表面，貫通孔很容易因該皮膜層而被阻塞。但，在前述界面上將親水性物質與疏水性物質之比控制在適當的狀態下，可防止皮膜層形成。惟，該等說明僅為例示，不能限定本發明。

【0081】 接下來說明可獲得本發明中使用之前述嵌段共聚物(分散劑)的聚合方法(製造方法)。該聚合方法並無特別限定，如同前述亦可為以有機碘化物作為聚合引發化合物，以有機磷化合物、有機氮化合物或有機氧化合物作為觸媒，並使用自由基產生劑使加成聚合性單體(疏水性單體及親水性單體)聚合的方法。該聚合方法既不使用金屬化合物或配位基，也可不使用氮氧基、二硫代羧酸酯或黃原酸鹽等特殊化合物，係一種僅於習知之使用加成聚合性單體與自由基產生劑之聚合引發劑的自由基聚合，併用有機碘化物之引發化合物及觸媒便可輕易進行的活性自由基聚合。

【0082】 吾等認為，上述聚合方法係以下述一般反應式 1 所示反應機構進行，為休眠種 Polymer-X(P-X)之成長自由基之可逆的活性反應。

[數 1]



該聚合機構可能因觸媒種類而改變，吾等認為其係以下述方式進行。上述式 1 中，從聚合引發劑產生之 P·與 XA 反應，在原位(in site)生成觸媒 A·。A·便作為 P-X 之活性化劑發揮作用，藉由該觸媒作用令 P-X 以高頻度活性化。

【0083】 更詳細來說，在碘(X)鍵結之引發化合物的存在下，從聚合引發劑產生之自由基會將觸媒之活性氫或活性鹵素原子拔除，形成觸媒自由基 A·。接著，該 A·將引發化合物之 X 拔除形成 XA，該引發化合物則成為自由基，單體與該自由基聚合便立刻從 XA 拔除 X，以防止停止反應。此外，A·藉由熱等從末端 X 拔除 X 形成 XA 與末端自由基，在此單體即反應，立刻將 X 賦予末端自由基，使其穩定化。聚合在這樣的反覆下進行，可控制分子量及結構。但，有時候可能會伴隨副反應之二分子停止反應或歧化。

【0084】 引發前述活性自由基聚合之引發化合物為習知之公知有機碘化物，無特別限定。如具體例示，可列舉碘化甲基、碘化乙基、碘化丙基、碘化異丙基、碘化丁基、碘化三級丁基；碘苯甲烷、碘二苯甲烷、碘三苯甲烷、2-碘-1-苯乙烷、1-碘-1-苯乙烷、1-碘-1,1-二苯乙烷、二碘甲烷等烷基碘化物；碘二氯甲烷、碘氯甲烷、碘三氯甲烷、碘二溴甲烷等含碘原子之有機鹵化物；1-碘乙醇、1-碘丙醇、2-碘丙醇、2-碘-2-丙醇、2-碘-2-甲基丙醇、2-苯基-1-碘乙醇、2-苯基-2-碘乙醇等碘化醇；該等碘化醇與乙酸、丁酸、延胡索酸等羧酸化合

物之酯化合物；碘乙酸、 α -碘丙酸、 α -碘丁酸、 α -碘異丁酸、 α -碘戊酸、 α -碘異戊酸、 α -碘羊油酸、 α -碘苯乙酸、 α -碘二苯乙酸、 α -碘- α -苯丙酸、 α -碘- β -苯丙酸、 β -碘丙酸、 β -碘丁酸、 β -碘異丁酸、 β -碘戊酸、 β -碘異戊酸、 β -碘羊油酸、 β -碘苯乙酸、 β -碘二苯乙酸、 β -碘- α -苯丙酸、 β -碘- β -苯丙酸等碘化羧酸；該等碘化羧酸之甲醇、乙醇、苯酚、苯甲醇以及前述之碘化醇等的酯化物；該等碘化羧酸之酸酐；該等碘化羧酸之氯化物、溴化物等之酸酐；碘乙腈、2-氰基-2-碘丙烷、2-氰基-2-碘丁烷、1-氰基-1-碘環己烷、2-氰基-2-碘戊腈等含氰基碘化物等。又，亦可使用具有 2 個碘之 2 官能引發化合物，舉例如 1,2-二碘乙烷、1,2-二碘四氟乙烷、1,2-二碘四氯乙烷、1,2-二碘-1-苯乙烷、前述 α -碘異丁酸等碘化羧酸與乙二醇等二元醇以及與六亞甲二胺等二胺之反應物等。至於，「碘(基)(iodo-)」與「碘(iodine)」同義，都表示碘化物。以下亦同。又，前述引發化合物可僅使用 1 種亦可將 2 種以上併用。

【0085】 另，該等化合物例如可直接使用市售物，亦可利用習知之公知方法製得。例如，可利用偶氮雙異丁腈等偶氮化合物與碘之反應製得，或者可使用第 4 級銨碘化物或碘化鈉等碘化物鹽，使以溴化物、氯化物等其他鹵素原子取代前述有機碘化物之碘的有機鹵化物進行鹵素交換反應而獲得本發明中使用之有機碘化物。該等並無特別限定。

【0086】 前述觸媒例如為拔除前述引發化合物之碘原子而成為自由基之有機磷化合物、有機氮化合物或有機氧化合物，宜選自含碘原子之鹵化磷、亞磷酸酯系化合物、亞膦酸酯系化合物之有機磷化合物；或醯亞胺系化合物、尿囊素系化合物之有機氮化合物；或酚系化合物、二碘基苯基化合物、維生素類之有機氧化合物之 1 種以上。該等化合物無特別限定，如具體例示，在磷化合物有含碘原子之鹵化磷、亞磷酸酯系化合物、亞膦酸酯系化合物，可列舉如二碘碘化磷、二溴碘化磷、三碘化磷、亞磷酸二甲酯、亞磷酸二乙酯、亞磷酸二丁

酯、二全氟乙基亞磷酸酯、亞磷酸二苯酯、亞磷酸二苯甲酯、雙(2-乙基己基)亞磷酸酯、雙(2,2,2-三氟乙基)亞磷酸酯、亞磷酸二烯丙酯、亞磷酸仲乙酯、乙氧苯基亞磷酸酯、苯基苯氧基亞磷酸酯、乙氧甲基亞磷酸酯、苯氧甲基亞磷酸酯等。在氯化物有醯亞胺系化合物、尿囊素系化合物，可列舉如琥珀醯亞胺、2,2-二甲基琥珀醯亞胺、 α , α -二甲基- β -甲基琥珀醯亞胺、3-乙基-3-甲基-2,5-吡咯啉二酮、順-1,2,3,6-四氫酞醯亞胺、 α -甲基- α -丙基琥珀醯亞胺、5-甲基六氫異吲哚-1,3-二酮、2-苯基琥珀醯亞胺、 α -甲基- α -苯基琥珀醯亞胺、2,3-二乙醯氧基琥珀醯亞胺、馬來醯亞胺、酞醯亞胺、4-甲基酞醯亞胺、N-氯酞醯亞胺、N-溴酞醯亞胺、N-溴酞醯亞胺、4-硝酞醯亞胺、2,3-萘羧基醯亞胺、焦蜜石酸二醯亞胺、5-溴異吲哚-1,3-二酮、N-氯琥珀醯亞胺、N-溴琥珀醯亞胺、N-碘琥珀醯亞胺、尿囊素、二碘尿囊素等。在氧化化合物有芳香環上具有羥基之酚性羥基的酚系化合物、該酚性羥基之碘化物的二氧碘基苯基化合物及維生素類，可列舉如作為酚類之苯酚、氫醌、甲氧氫醌、三級丁苯酚、三級丁基甲苯酚、兒茶酚、間苯二酚、二-三級丁基羥甲苯、二甲苯酚、三甲苯酚、二-三級丁基甲氧苯酚、羥苯乙烯聚合之聚合物或其載持羥苯基之聚合物微粒子等。該等作為單體之保存係以聚合抑制劑而添加，所以不將市售物之單體精製而直接使用也可發揮效果。二氧碘基苯基化合物可列舉碘麝香草酚等，維生素類則可列舉維生素 C、維生素 E 等。

【0087】 前述觸媒之量並無特別限定，例如為低於前述聚合引發劑之莫耳數。前述觸媒之莫耳數如果太多，恐令聚合受到太多控制而無法進行聚合。

【0088】 接著，本發明中使用之聚合引發劑並無特別限定，例如可使用一般常使用之有機過氧化物或偶氮化合物等習知之公知聚合引發劑。具體例可列舉：過氧化苯甲醯基、過氧化二異丙苯基、過氧化二異丙基、過氧化二三級丁基、過氧苯甲酸三級丁酯、過氧苯甲酸三級己酯、三級丁基過氧-2-乙基己酸酯、三級己基過氧-2-乙基己酸

酯、1,1-雙(三級丁基過氧)3,3,5-三甲基環己烷、2,5-二甲基-2,5-雙(三級丁基過氧)己基-3,3-異丙基氫過氧化物、氫過氧化三級丁基、氫過氧化二異丙苯基、過氧化乙醯、雙(4-三級丁基環己基)過氧二碳酸酯、過氧化異丁基、3,3,5-三甲基己醯基過氧化物、過氧化月桂基、1,1-雙(三級丁基過氧)3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(三級己基過氧)3,3,5-三甲基環己烷、2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(異丁酸酯)、2,2'-偶氮雙(甲氧二甲基戊腈)等，可僅使用 1 種亦可將 2 種以上併用。

【0089】 前述聚合引發劑之使用量無特別限定，例如相對於單體莫耳數為 0.001~0.1 莫耳倍，更宜為 0.002~0.05 莫耳倍。前述聚合引發劑之使用量如果太少，有聚合不足之虞；又，如果太多，有形成僅加成聚合單體之聚合物之虞。

【0090】 如以上，藉由至少使用有機碘化物之引發化合物、加成聚合性單體、聚合引發劑及觸媒來聚合，可獲得本發明中使用之前述嵌段共聚物(分散劑)。上述聚合亦可進行不使用有機溶劑之整體聚合，不過以使用溶劑之溶液聚合為宜。使用之有機溶劑無特別限定，只要是可溶解本發明使用之有機碘化物、觸媒、加成聚合性單體及聚合引發劑的溶劑即可。如要例示前述有機溶劑，可列舉：己烷、辛烷、癸烷、十二烷、異癸烷、環己烷、甲基環己烷、甲苯、二甲苯、乙基苯、異丙苯等烴系溶劑；甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇、己醇、苯甲醇、環己醇等醇系溶劑；乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、甲賽璐蘇、乙賽璐蘇、丁賽璐蘇、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇丙基醚、二乙二醇二甲基醚、三乙二醇二甲基醚、二丙二醇二甲基醚、丁基卡必醇、丁基三乙二醇、甲基二丙二醇、甲賽璐蘇乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、二丙二醇丁基醚乙酸酯、二乙二醇單丁基醚乙酸酯等甘醇系溶劑；二乙基醚、二丙基醚、甲基環丙基醚、四氫呋喃、二噁烷、大茴香醚等醚系溶劑；甲基乙基酮、二乙基酮、甲基異丁酮、環己酮、異佛酮、苯乙酮等酮系溶劑；

乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸丙酯、酪酸甲酯、酪酸乙酯、己內酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等酯系溶劑；氯仿、二氯乙烷等鹵化溶劑；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、吡咯啉酮、N-甲基吡咯啉酮、己內醯胺等醯胺系溶劑；二甲亞砜、環丁砜、四甲基脲、碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙酯、硝甲烷、乙腈、硝基苯、酞酸二辛酯等；可僅使用 1 種亦可將 2 種以上併用。

【0091】 聚合液之固形成分(單體濃度)並無特別限定，例如為 5~80 質量%且宜為 20~60 質量%。若從使聚合順利完結的觀點來看，前述單體濃度不宜過低。又，如果從防止聚合液黏度變得太高而難以攪拌或使聚合率變差的觀點來看，前述單體濃度不宜過高。

【0092】 聚合溫度無特別限定，可為 0℃~150℃，更宜為 30℃~120℃。聚合溫度可按各聚合引發劑之半衰期來調整。又，聚合時間以持續進行聚合直到單體用完為止為宜，並無特別限定，例如可為 0.5 小時~48 小時，就實用時間而言宜為 1 小時~24 小時，更宜為 2 小時~12 小時。

【0093】 前述聚合反應的氣體環境無特別限定，例如可在大氣中直接聚合，即系內可在一般範圍內存有氧氣，亦可視情況在氮氣或氬氣流下進行以去除氧氣。又，使用之材料可以蒸餾、活性碳或氧化鋁等去除不純物，亦可直接使用市售物。另外，聚合可在遮光下進行，在如玻璃之透明容器中進行也不成問題。

【0094】 前述嵌段共聚物(分散劑)之製造方法(聚合方法)的操作及機制譬如以下所述。首先，以 1 官能之有機碘化物作為引發化合物，利用前述方法使至少具有酸基之加成聚合性單體聚合而獲得 1 個聚合物嵌段(令其為 A 嵌段)。該聚合物末端亦被碘基取代，所以很穩定，再次添加單體並利用熱等使其解離，或是可進一步添加少量的自由基引發劑，再次引發聚合。

【0095】 取出該 A 嵌段予以精製，再次使其溶解於有機溶劑中，並以此作為引發化合物，追加下一個單體，理想上宜追加觸媒及

聚合引發劑進行聚合，藉此使聚合物末端碘解離，再次引發聚合，即可獲得 B 嵌段連結上 A 嵌段的二嵌段聚合物。又，形成 A 嵌段後，不取出聚合物而直接添加 B 嵌段單體，理想上宜添加觸媒及聚合引發劑進行聚合，藉此可獲得前述嵌段共聚物(分散劑)。

【0096】 同樣地，亦可將上述嵌段之生成顛倒順序，先聚合親水性聚合物之 B 嵌段單體，接著再聚合至少含有具疏水性基之單體地單體而獲得 A-B 之二嵌段聚合物(前述嵌段共聚物)。

【0097】 本發明所採用的聚合可藉由引發化合物之量來控制聚合物之分子量。較具體來說，例如可藉由設定相對於引發化合物之莫耳數的單體莫耳數，來控制任意之分子量或分子量大小。例如，使用 1 莫耳之引發化合物及使用 500 莫耳之分子量 100 之單體來進行聚合時，可賦予 $1 \times 100 \times 500 = 50,000$ 之理論分子量，即，可以下式算出設定分子量：

[引發化合物 1 莫耳 $\times$ 單體分子量 $\times$ 單體：引發化合物之莫耳比]。

【0098】 但，在本發明所採用的聚合方法有時會伴隨二分子停止或歧化之副反應，可能無法達成上述之理論分子量。雖然以無該等副反應之聚合物為宜，但不論是進行耦合而令分子量變大或是停止而使分子量變小皆可。又，聚合率未達 100% 亦可，可將剩餘的單體餾去、或在析出嵌段聚合物時去除，又或者可於獲得期望的嵌段聚合物後，添加聚合引發劑或觸媒使聚合完結。只要有生成或含有本發明中使用之二嵌段聚合物即可，即使含有各個的嵌段聚合物單元也不成問題。理想上，只要是含有 50 質量%以上之本發明之嵌段聚合物的前述嵌段共聚物(分散劑)即可，更宜含有 80 質量%以上。又，伴隨前述之副反應會使 PDI 變寬，不過該 PDI 並無特別限定，宜在 2.0 以下，更宜在 1.8 以下。

【0099】 以上述方式，以有機碘化物作為引發化合物並至少使用加成聚合性單體、聚合引發劑及觸媒來進行聚合，可獲得本發明中使用之前述嵌段共聚物(分散劑)的二嵌段聚合物。惟，如前述，該製

造方法(聚合方法)為任意，本發明中使用之前述嵌段共聚物(分散劑)可以任意方法製造。

【0100】 [2-3.以聚合來製造多孔性粒子]

本發明之多孔性粒子的製造方法具體上譬如可以下述方法進行。另，以下主要說明使用含有熱硬化性之單體及預聚物中之至少一者之前述多孔性粒子原料的製造方法。並且說明在前述熱硬化性之單體及預聚物中，特別含有環氧單體及環氧預聚物中之至少一者的前述多孔性粒子原料。惟，前述多孔性粒子原料如前述為任意並無特別限定。

【0101】 首先，使含有單體及預聚物中之至少一者之多孔性粒子原料分散於預先添加有前述嵌段共聚物(分散劑)之分散介質中來調製分散液(分散液調製步驟)。關於多孔性粒子原料如同前述。前述分散液調整步驟具體而言，譬如將至少含有為成孔劑之溶劑的熱硬化性組成物與預先添加有前述嵌段共聚物(分散劑)之疏水性有機溶劑(分散介質)混合，使熱硬化性組成物以粒子狀分散於疏水性有機溶劑中。前述熱硬化性組成物(多孔性粒子原料)例如為含有環氧樹脂原料(環氧單體及環氧預聚物中之至少一者)、硬化劑及成孔劑的環氧樹脂原料組成物。接著，其後將前述分散液加熱，進行前述聚合步驟。再藉由聚合(硬化)而獲得環氧樹脂製之多孔性粒子(聚合步驟)。其後，視情況從前述多孔性粒子(粒子狀硬化物)去除成孔劑、溶劑、未反應物等。

【0102】 關於原料之環氧單體及環氧預聚物如同前述，不過其中又以環氧當量在 600 以下且可溶解於成孔劑之環氧單體及環氧預聚物尤佳。

【0103】 本發明之多孔性粒子之製造方法中使用的前述硬化劑並無特別限定，可列舉如胺類、聚醯胺胺類、酸酐、酚系等。前述硬化劑中，關於含多官能胺基化合物的部分如同前述。較具體而言，可列舉間苯二胺、二胺基二苯甲烷、二胺基二苯砵、雙(4-胺基-3-甲基環己基)甲烷、雙(4-胺基環己基)甲烷及由多胺類與二體酸所構成之脂

肪族聚醯胺胺等。在本發明中，宜使用可與環氧樹脂反應形成羥基以賦予製得之多孔體親水性的硬化劑，或宜使用具有之後可以化學方式修飾之機能的硬化劑。

【0104】 在本發明之多孔性粒子之製造方法中，亦可使用硬化促進劑。硬化促進劑並無特別限定，可使用既知的各種化合物，例如適合使用三乙胺、三丁胺等三級胺及 2-苯酚-4-甲咪唑、2-乙基-4-甲咪唑、2-苯酚-4,5-二羥甲咪唑等咪唑類等。

【0105】 在本發明中，「成孔劑」一詞意指作為細孔形成劑之不活性溶劑或不活性溶劑混合物。成孔劑係存在於在聚合之某階段中使多孔性聚合物形成的聚合反應中，再於預定階段將其從反應混合物中去除，即可獲得具有三維網目狀骨架結構及連通之空隙的環氧樹脂硬化物多孔體。

【0106】 在本發明中，前述成孔劑係可使前述多孔性粒子原料及前述硬化劑溶解，且可在前述多孔性粒子原料及前述硬化劑聚合後產生反應誘發相分離的溶劑。前述成孔劑可列舉如甲賽璐蘇、乙賽璐蘇等賽璐蘇類、乙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯等酯類、聚乙二醇、聚丙二醇等甘醇類等。其中，又以分子量 200~20,000 左右之聚乙二醇、甲賽璐蘇、乙賽璐蘇、乙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯為宜，尤以分子量 200~20,000 左右之聚乙二醇、丙二醇單甲基醚乙酸酯為宜。前述成孔劑可僅使用 1 種亦可將 2 種以上併用。

【0107】 在本發明中，成孔劑譬如宜使用具有羥基且羥值 100(mgKOH/g)以上之聚伸烷基二醇或聚伸烷基二醇衍生物。羥值若小於 100(mgKOH/g)，黏度便會增高，而難以使所形成之環氧樹脂硬化物多孔體的孔徑變大，或可能降低賦予環氧樹脂硬化物多孔體親水性的效果。吾等認為，環氧樹脂硬化物多孔體表面之羥基量與成孔劑之羥基當量有相當密切的關係，隨著成孔劑之羥值縮小，顯現於環氧樹脂硬化物表面的羥基量也會減少，因而降低表面之親水性。又，前

述成孔劑不僅可用來合成環氧樹脂製多孔性粒子，在合成由其他材質形成之多孔性粒子時也可以使用。

【0108】 如前述，前述熱硬化性組成物(多孔性粒子原料)例如為含有環氧樹脂原料(環氧單體及環氧預聚物中之至少一者)、硬化劑及成孔劑的環氧樹脂原料組成物。該前述熱硬化性組成物(多孔性粒子原料)例如可將前述環氧樹脂原料(環氧單體及環氧預聚物中之至少一者)及前述硬化劑混合於前述成孔劑中並使其均勻來調製。

【0109】 前述熱硬化性組成物中之環氧樹脂原料(例如，含多官能環氧基化合物)與硬化劑(例如，含多官能胺基化合物)之含有比率例如以相對於環氧樹脂原料中之環氧基 1 當量，硬化劑中之官能基(例如胺基)為 0.8~1.2 當量的方式來進行調製為宜，且尤宜為 0.9~1.1 當量。例如，如果將環氧樹脂原料之當量比設定在上述下限以上，便可提高製得之多孔性環氧樹脂的交聯密度，且機械強度、耐熱性、耐溶劑性等有所提升之傾向；另一方面，如果設定在上述上限以下，便可減低未反應之硬化劑，抑制前述硬化劑未反應而殘留在多孔性環氧樹脂中，有提高交聯密度之傾向。

【0110】 另，前述熱硬化性組成物中之成為成孔劑的溶劑含有比率會影響如製得之多孔性環氧樹脂粒子的細孔徑、細孔分布等，有成孔劑之含有比率多細孔徑變大，含有比率少細孔徑變小之傾向。又有成孔劑之含有比率多細孔分布變廣，含有比率少分布變窄之傾向。

【0111】 相對於前述熱硬化性組成物中所含含多官能環氧基化合物與含多官能胺基化合物之合計，前述熱硬化性組成物中之成孔劑溶劑的含有比率一般宜為 50~300 重量%，較宜為 100~200 重量%。成孔劑之含有比率若在上述下限以上，可形成空孔率較高的多孔質結構；另一方面，若在上述上限以下，便可將製得之多孔性環氧樹脂之空孔率抑制在適當的範圍內，而有提高機械強度之傾向。

【0112】 又，亦可於前述熱硬化性組成物添加硬化促進劑。前述硬化促進劑並無特別限定，如同前述。

【0113】 又，亦可於前述熱硬化性組成物中混合前述環氧樹脂原料及前述硬化劑以外之反應原料化合物作使用。可以與前述環氧樹脂原料及前述硬化劑一起供給於加成聚合反應之反應原料化合物例如只要是可與前述環氧樹脂原料及前述硬化劑一起加成聚合者即可，無特別限制，可列舉如前言所提作為環氧樹脂以外之聚合物原料所例示的單體及預聚物中之 1 種或 2 種以上。惟，在有效獲取多孔性環氧樹脂與生俱來的耐衝擊性、耐藥性、耐久性、處置性、生產性等特長的前提下，前述環氧樹脂原料及前述硬化劑以外之反應原料化合物在總反應原料化合物中佔 30 重量%以下為宜，尤宜為 0~15 重量%。

【0114】 前述熱硬化性組成物之調製方法並無特別限制，可採用以常溫或加溫的方式來混合含多官能環氧基化合物、含多官能胺基化合物及成孔劑之方法，亦可採用以常溫或加溫的方式將含多官能環氧基化合物及含多官能胺基化合物之混合物添加於成孔劑中予以混合或溶解之方法。

【0115】 接著，在前述分散液調製步驟中例如只要充分攪拌賦予剪切力，便可使前述多孔性粒子原料(熱硬化性組成物)以粒子狀分散。在此情況下，可顧及前述粒子之大小或粒徑分布採取適當的方法。例如，前述多孔性粒子原料(熱硬化性組成物)之分散方法以可賦予充分剪切力的方法為宜。更具體來說，例如不僅限具有螺旋槳型、槳式、渦輪型、螺紋型等各種形狀之攪拌翼的裝置，還可使用使自轉公轉攪拌器或試驗管底部高速旋轉來攪拌內容液的「旋渦混合器」、超音波攪拌、膜乳化法等公知方法。宜選擇可極力使粒徑恆定的方法。

【0116】 在前述分散液調整步驟中，如前述可將前述熱硬化性組成物與預先添加有前述嵌段共聚物(分散劑)之疏水性有機溶劑(分散介質)混合，使熱硬化性組成物以粒子狀分散於疏水性有機溶劑中。在預先添加有前述嵌段共聚物(分散劑)之疏水性有機溶劑(分散介質)中，前述嵌段共聚物(分散劑)濃度並無特別限定，譬如前述為

1~500g/L、2~300g/L 或 3~250g/L。將前述嵌段共聚物濃度設定在上述下限以上，可輕易控制粒徑，或可抑制於聚合時凝聚；如設定在上述上限以下，可在聚合時抑制起泡或黏度上升的情況，易於製造。而且，如前述，可在已形成熱硬化性組成物以粒子狀分散於疏水性有機溶劑中之油中水滴型乳化物的狀態下進行下一個聚合步驟。

【0117】 又，在使前述多孔性粒子原料於前述分散液中進行聚合之聚合步驟中，分散劑(例如前述嵌段共聚物或界面活性劑)之使用量無特別限定，相對於前述環氧樹脂原料、前述硬化劑及成孔劑之合計量例如為 1~20 重量%或 2~10 重量%左右。前述分散劑之使用量會影響製得之多孔性粒子的平均粒徑、粒度分布或粒子凝聚。前述分散劑之使用量如果夠多，便可控制平均粒徑、粒度分布或粒子凝聚，夠少則傾向於保持低範圍之起泡或黏度。因此，前述分散劑之使用量若在上述下限以上，可使原料混合液均勻乳化，讓粒度分布維持在狹窄的範圍內，進而可抑制粒子凝聚。又，若在上述上限以下，可抑制起泡或黏度上升，易於製造。

【0118】 在前述聚合步驟中，反應溫度無特別限定，可適宜設定。前述反應溫度基本上由環氧樹脂與硬化劑之組合決定，另外亦依攪拌速度或成孔劑、界面活性劑之使用量等而異，例如為 20~250℃、40~220℃或 50~200℃。前述加熱溫度會影響製得之多孔性粒子的細孔徑。有加熱溫度高製得之多孔性粒子的細孔徑變小，加熱溫度低製得之多孔性粒子的細孔徑變大之傾向。加熱溫度如果高得恰當，加成聚合反應就會圓滑地進行；加熱溫度如果低得恰當，便可防止反應速度變得太快，進而可良好地形成多孔質結構。

【0119】 在前述聚合步驟中，反應時間亦無特別限定，可適宜設定。前述反應時間亦依攪拌速度、加熱溫度或成孔劑、界面活性劑之使用量等而異，例如為 0.01~100hr、0.05~24hr 或 0.1~20hr。前述反應時間會影響製得之多孔性粒子的反應率。反應時間長，反應率即高且未反應物少，所以有機械強度變高之傾向；反應時間短，反應率即

低且未反應物多，所以有機械強度變低之傾向。反應時間如果長得恰當，加成聚合反應就會充分進行，進而可形成期望的多孔質結構；短得恰當，則可減低攪拌所造成的破碎等之可能性。

【0120】 又，在前述聚合步驟中宜在攪拌前述分散液的同時進行反應。攪拌速度並無特別限定，也會依加熱溫度或反應規模、成孔劑、界面活性劑之使用量等而異，例如為 10~20,000rpm、30~10,000rpm、50~5,000rpm、50~800rpm 或 100~400rpm。至於，「rpm」係表示每分鐘之旋轉數。前述攪拌速度會影響製得之多孔性粒子的粒徑。一般而言，有攪拌速度大製得之多孔性粒子的粒徑縮小，攪拌速度小製得之多孔性粒子的粒徑變大之傾向。攪拌速度如果大得恰當，便可抑制相分離等，獲得粒徑均勻的粒子；攪拌速度如果小得恰當，粒徑就不會變得太小，亦可抑制起泡。

【0121】 前述聚合步驟結束後，如前述視情況從前述多孔性粒子(粒子狀硬化物)去除成孔劑、溶劑、未反應物等。具體上，例如反覆以大量的洗淨用溶劑稀釋含有前述多孔性微粒子之分散介質並以離心分離機分離沉降粒子予以充分洗淨後，以減壓乾燥機去除前述洗淨用溶劑。至於，前述洗淨用溶劑以相對於分散介質與成孔劑為高溶解性之溶劑為宜，又以沸點低容易去除之溶劑為宜。前述洗淨用溶劑具體上可列舉四氫呋喃等。如此，可獲得本發明之多孔性粒子。另，本發明之多孔性粒子的材質如前述並無特別限定。譬如，在由熱硬化性樹脂以外之物質所形成之多孔性粒子的情況下，可使用因應多孔性粒子之材質的多孔性粒子原料來替代含有熱硬化性之單體及預聚物中之至少一者的前述多孔性粒子原料，也可以不使用成孔劑及硬化劑。

【0122】 又，已製造之前述多孔性粒子譬如亦可利用物理處理或化學處理來進行表面改質等。前述物理處理或化學處理可在提升作為層析用分離劑之特性之目的下進行。前述物理處理或化學處理可列舉如表面親水化、表面疏水化、官能基導入等。

【0123】 本發明之多孔性粒子的用途無特別限定，譬如作為新穎的吸附分離劑就非常有用。更具體來說，本發明之多孔性粒子例如可作為層析用分離劑使用。前述層析之分離對象物可列舉如蛋白質、肽、胺基酸、核酸等生物體相關物質或其以外之化學物質的分離等。另，本發明之多孔性粒子的用途不限於此，例如可使用在化妝品用填料、輪胎用填料、塗料印墨用填料、持續性藥劑用基劑、載持反應觸媒之柱式反應器用充填劑、殺菌劑、電池用分離器等各種用途。而，在電池用分離器之情況下，例如可將本發明之多孔性粒子塗佈至電極表面來製作電池用分離器。

實施例

【0124】 以下說明本發明之實施例。惟，本發明不受以下實施例限定。

【0125】 <合成例：A-B 嵌段共聚物(分散劑)之合成>

以下述合成例 1~2 的方式製造(合成)出由疏水性聚合物嵌段 A 及親水性聚合物嵌段 B 形成之 A-B 嵌段共聚物(分散劑)。該等嵌段共聚物之構成單體全部為(甲基)丙烯酸酯系單體，並以 A 鏈之聚合物嵌段為具有疏水性基之(甲基)丙烯酸酯及 B 鏈之聚合物嵌段為具有親水性基之(甲基)丙烯酸酯作為構成成分。又，GPC 之聚乙烯換算的數量平均分子量為 2,000~100,000，其 PDI 為 1.6 以下，由具有疏水性基之(甲基)丙烯酸酯所構成的 A 聚合物嵌段之數量平均分子量低於 80,000 且佔整體構成成分之 20~95 質量%。另，以下各物質之份數在未特別說明之前提下皆為質量份(重量份)。

【0126】 [合成例 1]

於安裝有攪拌機、還流電容器、溫度計及氮導入管之反應容器饋入甲苯 5.23 份、甲基丙烯酸月桂酯(以下簡稱 LMA)5 份、碘 0.0495 份、作為聚合引發劑之 2,2'-偶氮雙(4-甲氧-2,4-二甲基戊腈)(以下簡稱 V-70)0.909 份、偶氮雙二甲基異戊腈(以下簡稱 V-65)0.0183 份及碘化四丁銨(以下簡稱 BNI)0.0726 份，一邊釋放氮氣的同時一邊在 60℃ 下

攪拌。聚合 16 小時後獲得聚合物嵌段 A。以此作為樣本，測定固形成分，從不揮發成分換算所得聚合轉化率為 90%。此時之 GPC 以示差折射計所得數量平均分子量(以下簡稱 RI-Mn)為 16,500，PDI 為 1.27。

【0127】 接著，加入甲苯 2.33 份、聚乙二醇甲基丙烯酸酯(以下簡稱 PEGMA)9.34 份、V-70 0.121 份，再與上述相同在 60℃下聚合 3 小時而形成 B 鏈，B 鏈之數量平均分子量為 2,100，PDI 為 1.28，聚合轉化率為 87%。如此一來便獲得 A-B 嵌段共聚物之溶液。以大致同重量的四氫呋喃將該聚合溶液溶解後，使其在大量的甲醇中沉澱並放置一段時間後去除上清液進行離心分離。其後，將所得沉澱物同樣地溶解於四氫呋喃再使其在甲醇中沉澱之步驟進行 2 次後，將所得沉澱物乾燥而獲得半流動體狀地 A-B 嵌段共聚物(分散劑)。產率為 41%。所得 A-B 嵌段共聚物的數量平均分子量為 18,700，PDI 為 1.27。以下，以這種方式製得之本合成例(合成例 1)之嵌段共聚物(分散劑)稱作「嵌段共聚物 K-1」。

【0128】 [合成例 2]

於安裝有攪拌機、還流電容器、溫度計及氮導入管之反應裝置添加二甲基二甘醇(以下簡稱為 DMDG)33.4 份、LMA100 份、碘 1.5 份、碘化四丁銨(以下簡稱 BNI)0.7 份、作為聚合開始劑之 2,2'-偶氮雙(4-甲氧-2,4-二甲基戊腈)(商品名:V-70、和光純藥公司製)3.8 份、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(商品名:V-65、和光純藥公司製)1.0 份。接著一邊導入氬氣一邊攪拌，以加熱包升溫至 60℃。將反應系就此保持在 60℃下聚合 3 小時後獲得聚合物嵌段 A。聚合之進展以反應系中之 ¹H-NMR 測定計算，算出聚合率為 89%。又，利用 THF 溶劑進行凝膠滲透層析(GPC)測定(檢測器：示差折射計)算出分子量，得數量平均分子量(以下簡稱 Mn)為 5900，重量平均分子量(以下簡稱 Mw)為 8200。其分子量分布(以下簡稱 PDI 值)為 1.40。

【0129】 接著，緊跟著上述於反應系添加 PEGMA 147 份、V-65 0.7 份、DMDG 49 份，在 60℃下聚合預定時間 1 小時而形成聚合

物嵌段 B。以 $^1\text{H-NMR}$ 測定計算聚合進展的結果，PEGMA 之聚合率為 23%。又，利用 GPC 測定分子量，得嵌段共聚物整體之 M_n 為 9700， M_w 為 12000。PDI 值為 1.24。

【0130】 以大致同量之 THF 將以上述方式製得之聚合溶液 337 份稀釋後，以飽和食鹽水洗淨，藉以去除 DMDG 及未反應之 PEGMA，再以硫酸鈉乾燥、濃縮並使其在 80°C 下乾燥，而獲得由 A-B 嵌段共聚物所構成之高分子添加劑 118 份。至於，在洗淨操作無法完整去除 DMDG 及未反應 PEGMA 時，在水中使用透析(透析膜：Spectra/Por 6、MWCO1,000)然後實施凍結乾燥。以下，以這種方式製得之本合成例(合成例 2)之嵌段共聚物(分散劑)稱作「嵌段共聚物 K-2」。

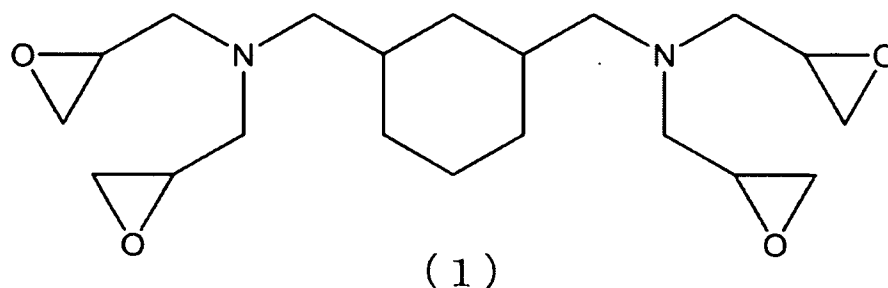
【0131】 在以下之各實施例中個別製造本發明之多孔性粒子。

【0132】 [實施例 1]

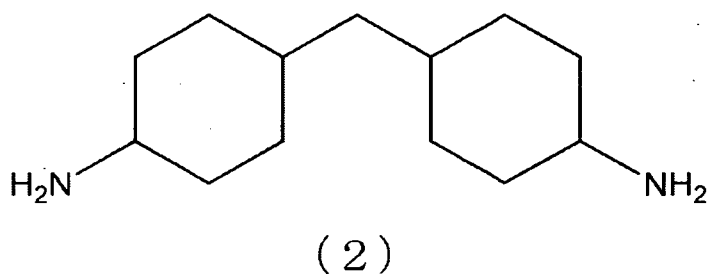
<環氧單體組成物之調製>

使用作為環氧單體之環氧當量為 95~110(平均 102)之下述式(1)所示環氧化合物(商品名「TETRAD-C」、MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.)2.00 重量份、作為硬化劑之胺值為 520~550 之下述式(2)所示雙(4-胺基環己基)甲烷(東京化成工業股份有限公司製)1.15 重量份、作為成孔劑之平均分子量為 200 之下述式(3)所示聚乙二醇 200(和光純藥工業股份有限公司製)8 重量份，以自轉公轉攪拌器「THINKY MIXER」(THINKY CORPORATION 之商品名)將該等混合 5 分鐘而獲得環氧單體組成物。

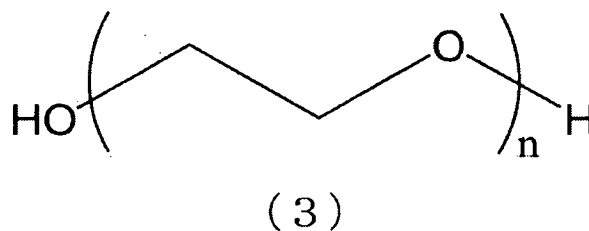
【0133】 [化 1]



【0134】 [化 2]



【0135】 [化 3]



【0136】 <分散液調製步驟>

於圓筒狀之玻璃製試樣瓶(內徑 19mm、高 60mm)中，將上述製得之環氧單體組成物 11.15g 加入作為分散介質之十二烷 10g 中溶解有 0.6g 之上述前述嵌段共聚物(分散劑)K-1 者之中，來調製分散液。

【0137】 <聚合步驟及後處理>

以攪拌翼將前述分散液在常溫下每分鐘 2000 轉之條件下攪拌 30 分鐘使其乳化分散後，將每分鐘旋轉數降至 50 轉並在高溫浴槽中溫度 140℃ 下聚合 60 分鐘，該 50 轉係粒子不會沉降及相互附著之程度的旋轉數。將聚合製得之物放入 MEK 中充分攪拌後，以離心分離機分離粒子。將該 MEK 之洗淨步驟反覆 10 次充分去除成孔劑及剩餘單體等後，進行減壓乾燥而獲得由環氧樹脂所構成之球形多孔性粒子 2.85g。前述多孔性粒子之平均粒徑為 28μ m。又，前述球形多孔性粒子(球形微粒子)之外觀與粒子表面及粒子內部之 SEM 照片顯示於圖 1~4。圖 1 係實施例 1 中所製造之環氧樹脂製多孔性粒子的外觀照片(倍率 250 倍)。圖 2 係實施例 1 中所製造之環氧樹脂製多孔性粒子的外觀照片(倍率 1000 倍)。圖 3 係實施例 1 中所製造之環氧樹脂製多孔性粒子的外觀照片(倍率 5000 倍)。圖 4 係實施例 1 中所製造之環氧樹脂製

多孔性粒子的截面擴大照片(倍率 10000 倍)。如圖 1~4 所示，該環氧樹脂製多孔性粒子在其內部具有多孔結構連通之貫通孔。又，該環氧樹脂製多孔性粒子之表面無皮膜層，且前述貫通孔之端部朝向前述多孔性粒子之外部開口。

【0138】 [實施例 2]

將前述聚合步驟之反應溫度設定為 150℃，除此以外以與實施例 1 同樣的方式獲得由環氧樹脂所構成之球形多孔性粒子 2.75g。前述多孔性粒子之平均粒徑為 30 μ m。又，前述球形多孔性粒子(球形微粒子)之外觀與粒子表面及粒子內部之 SEM 照片顯示出與圖 1~4(實施例 1)同樣的結果。即，該環氧樹脂製多孔性粒子在其內部具有多孔結構連通之貫通孔。又，該環氧樹脂製多孔性粒子之表面無皮膜層，且前述貫通孔之端部朝向前述多孔性粒子之外部開口。

【0139】 [實施例 3]

使用嵌段共聚物 K-2 來替代嵌段共聚物 K-1 作為分散劑，除此以外以與實施例 1 同樣的方式獲得由環氧樹脂所構成之球形多孔性粒子 2.5g。前述多孔性粒子之平均粒徑為 33 μ m。又，前述球形多孔性粒子(球形微粒子)之外觀與粒子表面及粒子內部之 SEM 照片顯示出與圖 1~4(實施例 1)同樣的結果。即，該環氧樹脂製多孔性粒子在其內部具有多孔結構連通之貫通孔。又，該環氧樹脂製多孔性粒子之表面無皮膜層，且前述貫通孔之端部朝向前述多孔性粒子之外部開口。

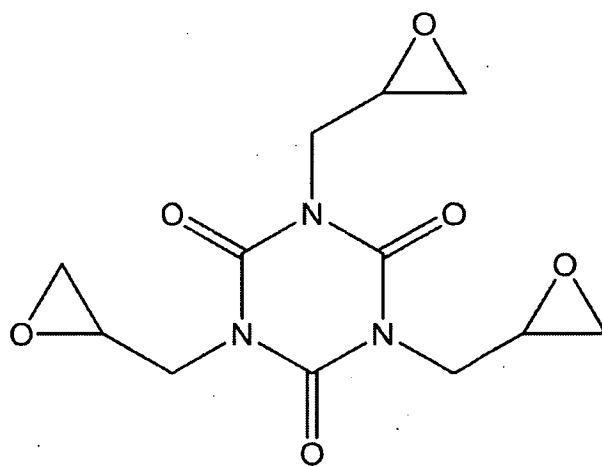
【0140】 [實施例 4]

<環氧單體組成物之調製>

使用作為環氧單體之環氧當量為 99 之下述式(4)所示環氧化合物「異三聚氰酸三環氧丙酯」(商品名「TEPIC-S」、日產化學工業股份有限公司)1.6 重量份、作為硬化劑之胺值為 520~550 之前述式(2)所示雙(4-胺基環己基)甲烷(東京化成工業股份有限公司製)0.37 重量份、及作為成孔劑之平均分子量為 200 之前述式(3)所示聚乙二醇 200(和光純藥工業股份有限公司製)7 重量份，將「TEPIC-S」與 PEG200 加熱熔融至

110℃，再與另外以 85℃ 加熱熔融之硬化劑混合，利用旋渦混合器 3000rpm 混合數分鐘而獲得環氧單體組成物。

【0141】 [化 4]



(4)

【0142】 <分散液調製步驟>

於圓筒狀之玻璃製試樣瓶(內徑 19mm、高 60mm)中，將上述製得之環氧單體組成物 8.97g 加入作為分散介質之十二烷 10g 中溶解有 0.6g 之上述前述嵌段共聚物(分散劑)K-1 者之中，並以旋渦混合器攪拌(6~10 分)直到外觀上之乳化狀態看起來穩定為止，以調製分散液。至於，分散介質在分散液調製之前已預先加熱至 50℃ 以上。

【0143】 <聚合步驟及後處理>

以攪拌翼將前述分散液在每分鐘旋轉數設定為 50 轉之條件下在高溫浴槽中溫度 90℃ 下聚合 180 分鐘。將聚合製得之物放入四氫呋喃中充分攪拌後，以離心分離機分離粒子。將該四氫呋喃之洗淨步驟反覆 10 次充分去除成孔劑及剩餘單底等後，進行減壓乾燥而獲得由環氧樹脂所構成之球形多孔性粒子 1.75g。前述多孔性粒子之平均粒徑為 29μm。又，前述球形多孔性粒子(球形微粒子)之外觀與粒子表面及粒子內部之 SEM 照片顯示出與圖 1~4(實施例 1)同樣的結果。即，該環氧樹脂製多孔性粒子在其內部具有多孔結構連通之貫通孔。又，該環氧

樹脂製多孔性粒子之表面無皮膜層，且前述貫通孔之端部朝向前述多孔性粒子之外部開口。

【0144】 [實施例 5]

將聚合溫度設定為 80℃，除此以外以與實施例 4 同樣之條件製造多孔性粒子而獲得球形多孔性粒子 1.83g。前述多孔性粒子之平均粒徑為 26 μ m。又，前述球形多孔性粒子(球形微粒子)之外觀與粒子表面及粒子內部之 SEM 照片顯示出與圖 1~4(實施例 1)同樣的結果。即，該環氧樹脂製多孔性粒子在其內部具有多孔結構連通之貫通孔。又，該環氧樹脂製多孔性粒子之表面無皮膜層，且前述貫通孔之端部朝向前述多孔性粒子之外部開口。

【0145】 [實施例 6]

以 PEG200 8.4 份、分散劑 0.67 份、分散介質 9 份進行聚合，除此以外以與實施例 4 同樣之條件製造多孔性粒子而獲得球形多孔性粒子 1.85g。前述多孔性粒子之平均粒徑為 38 μ m。又，前述球形多孔性粒子(球形微粒子)之外觀與粒子表面及粒子內部之 SEM 照片顯示出與圖 1~4(實施例 1)同樣的結果。即，該環氧樹脂製多孔性粒子在其內部具有多孔結構連通之貫通孔。又，該環氧樹脂製多孔性粒子之表面無皮膜層，且前述貫通孔之端部朝向前述多孔性粒子之外部開口。

【0146】 [實施例 7]

<丙烯酸單體組成物之調製>

在螺旋管瓶中使作為相分離誘發成分之聚環氧乙烷(Aldrich 製、平均分子量 10 萬)0.41g 及作為溶劑之二甲基甲醯胺(Nacalai Tesque, Inc. 製)10g 在 60℃ 下均勻溶解而獲得溶液。冷卻製室溫後，將作為單體之甘油二甲基丙烯酸酯(GDMA、共榮社化學製、GP-101P、分子量 227)3.35g 添加至溶液中，藉由攪拌調製出均勻的溶液。再來，將作為引發劑及可逆轉移觸媒之 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(和光純藥工業(股)製)0.04g、碘(東京化成工業(股)製)0.02g、N-碘琥珀醯亞胺(東京化成工業(股)製)0.002g 添加於溶液中，藉由攪拌調製出均勻的溶液。接

著，利用超音波裝置將該聚合溶液去除溶液內之氣泡後，利用氮氣以起泡取代殘留氧。

【0147】 <分散液調製步驟>

於圓筒狀之玻璃製試樣瓶(內徑 19mm、高 60mm)中，將上述製得之丙烯酸單體組成物 13.80g 加入作為分散介質之十二烷 5g 中溶解有 0.30g 之上述前述嵌段共聚物(分散劑)K-1 者之中，並以旋渦混合器 3000rpm 攪拌(6~10 分)直到外觀上之乳化狀態看起來穩定為止，以調製分散液。

【0148】 <聚合步驟及後處理>

以攪拌翼將前述分散液在每分鐘旋轉數設定為 50 轉之條件下在高溫浴槽中溫度 100℃ 下聚合 8 小時。其後，將製得之高分子聚合物冷卻製室溫後從容器取出，以丙酮及甲醇洗淨並加以減壓乾燥而獲得由丙烯酸樹脂所構成之球形多孔性粒子 2.1g。前述多孔性粒子之平均粒徑為 25 μ m。以掃描型電子顯微鏡對該多孔體進行外觀及內部截面結構之確認的結果，有形成如圖 5 及 6 所示之具有 0.1 μ m 左右之孔的共連續結構。

【0149】 [實施例 8]

<二氧化矽單體組成物之調製>

於 50ml 燒杯加入作為成孔劑之聚環氧乙烷(簡稱 PEO、重量平均分子量 1 萬)1.12g 及 0.01M 乙酸 10mL 並以攪拌片使其溶解。溶解後以冰水冷卻並一邊攪拌一邊加入四甲氧矽烷(簡稱 TMOS)4.5ml 且持續攪拌(15 分左右)直至成為透明且均勻的溶液並確認已成透明(水解結束)。

【0150】 <分散液調製步驟>

於與前述實施例 1 中使用之試樣瓶相同之物中，於作為分散介質之十二烷 15g 中溶解有 0.9g 之前述 A-B 嵌段共聚物(分散劑)K-1 者之中加入前述二氧化矽混合物，來調製分散液。

【0151】 <聚合步驟及後處理>

以攪拌翼將前述分散液在常溫下每分鐘 2000 轉之條件下攪拌 10 分鐘後，將每分鐘旋轉數降至 50 轉並使其在高溫浴槽中溫度 40°C 下反應 90 分鐘，進行聚合。藉此，以微粒子狀呈現分散狀態之二氧化矽組成物便以粒子狀態固化。將以該聚合步驟製得之物放入 MEK 中充分攪拌後，以離心分離機分離粒子。將該 MEK 之洗淨步驟反覆 10 次充分去除成孔劑及剩餘單體等後，進行減壓乾燥而獲得由二氧化矽凝膠所構成之球形多孔性粒子 2.6g。前述多孔性粒子之平均粒徑為 12 μ m。又，前述球形多孔性粒子(球形微粒子)之外觀與粒子表面的 SEM 照片顯示於圖 7~10。圖 7~10 分別顯示本實施例之粒子表面的照片。又，各圖分別為倍率 100 倍、1000 倍、5000 倍及 10000 倍之照片。如圖 7~10 之各圖所示，該二氧化矽凝膠製多孔性粒子於其內部具有多孔結構連通之貫通孔，且表面無皮膜層，前述貫通孔之端部朝向前述多孔性粒子之外部開口。

【0152】 [實施例 9]

使用嵌段共聚物 K-2 來替代嵌段共聚物 K-1 作為分散劑，除此以外以與實施例 8 同樣的方式獲得由二氧化矽凝膠所構成之球形多孔性粒子 2.6g。前述多孔性粒子之平均粒徑為 11 μ m。又，前述球形多孔性粒子(球形微粒子)之外觀與粒子表面及粒子內部之 SEM 照片顯示出與圖 1~4(實施例 1)同樣的結果。即，該環氧樹脂製多孔性粒子在其內部具有多孔結構連通之貫通孔。又，該二氧化矽凝膠製多孔性粒子之表面無皮膜層，且前述貫通孔之端部朝向前述多孔性粒子之外部開口。

【0153】 [實施例 10]

使用非離子性界面活性劑「UNILUB 10MS-250KB」(日油股份有限公司之商品名)來替代嵌段共聚物 K-1 作為分散劑，除此以外以與實施例 8 同樣的方式獲得由二氧化矽凝膠所構成之球形多孔性粒子 3.3g。前述多孔性粒子之平均粒徑為 12 μ m。又，前述球形多孔性粒子(球形微粒子)之外觀與粒子表面及粒子內部之 SEM 照片顯示出與圖

1~4(實施例 1)同樣的結果。即，該環氧樹脂製多孔性粒子在其內部具有多孔結構連通之貫通孔。又，該二氧化矽凝膠製多孔性粒子之表面無皮膜層，且前述貫通孔之端部朝向前述多孔性粒子之外部開口。

【0154】 另，實施例 1~10 之資料顯示於下述表 1~4。

【0155】 [表 1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3
	原料名或單位			
環氧單體	TETRAD-C	2	2	2
	TEPIC-S			
硬化劑	雙(4-胺基環己基)甲烷	1.15	1.15	1.15
成孔劑	聚乙二醇 200	8	8	8
小計		11.15	11.15	11.15
分散劑	K-1	0.6	0.6	
	K-2			0.6
分散介質	十二烷	10	11	12
合計		21.75	22.75	23.75
聚合溫度	℃	140	150	140
聚合時間	分	60	60	60
產量	g	2.85	2.75	2.5
平均粒徑	μm	28	30	33
孔徑	nm	950	750	900

【0156】 [表 2]

		實施例 4	實施例 5	實施例 6
	原料名或單位			
環氧單體	TETRAD-C			
	TEPIC-S	1.6	1.6	1.6
硬化劑	雙(4-胺基環己基)甲烷	0.37	0.37	0.37
成孔劑	聚乙二醇 200	7	7	8.4
小計		8.97	8.97	10.37
分散劑	K-1	0.6	0.6	0.67
	K-2			
分散介質	十二烷	10	10	9
合計		19.57	19.57	20.04
聚合溫度	℃	90	80	90
聚合時間	分	180	180	180
產量	g	1.75	1.83	1.85
平均粒徑	μm	29	26	38

【0157】 [表 3]

		實施例 7
	原料名或單位	
丙烯酸 單體	甘油二甲基丙烯酸酯	3.35
相分離 誘發成分	聚環氧乙烷	0.41
溶劑	二甲基甲醯胺	10
小計		13.76
分散劑	K-1	0.3
	K-2	
分散介質	十二烷	5
合計		19.06
聚合溫度	℃	100
聚合時間	分	480
產量	g	2.1
平均粒徑	μm	25
孔徑	nm	100

【0158】 [表 4]

		實施例 8	實施例 9	實施例 10
	原料名或單位			
二氧化矽原料	四甲氧矽烷(ml)	4.5	4.5	4.5
硬化劑	0.01莫耳乙酸(重量份)	10	10	10
成孔劑	聚環氧乙烷(重量份)	1.12	1.12	1.12
小計		15.62	15.62	15.62
分散劑	K-1	0.9		
	K-2		0.9	
	UNILUB 10MS-250KB			0.9
分散介質	十二烷	15	15	15
合計		31.52	31.52	31.52
聚合溫度	℃	40	40	40
聚合時間	分	90	90	90
產量	g	2.6	2.6	3.3
平均粒徑	μm	12	11	12
微粒徑	μm	400	250	200

【0159】 更具體來說，將實施例 1~10 之多孔性粒子作為層析用分離劑使用時，有獲得良好的分離特性。

產業上之可利用性

【0160】 如同以上說明，根據本發明可提供一種具有貫通孔而且形狀均質且前述貫通孔不受阻塞的多孔性粒子及其製造方法、以及用在該製造方法之嵌段共聚物。本發明之多孔性粒子的用途無特別限定，譬如作為新穎的吸附分離劑就非常有用。更具體來說，本發明之多孔性粒子例如可作為層析用分離劑使用。前述層析之分離對象物可列舉如蛋白質、肽、胺基酸、核酸等生物體相關物質或其以外之化學物質的分離等。另，本發明之多孔性粒子的用途不限於此，例如可使用在化妝品用填料、輪胎用填料、塗料印墨用填料、持續性藥劑用基劑、載持反應觸媒之柱式反應器用充填劑等各種用途。

【發明申請專利範圍】

- 【第1項】 一種多孔性粒子，係略球狀多孔性粒子，其特徵在於：
- 前述多孔性粒子於其內部具有多孔結構連通之貫通孔，且前述貫通孔之端部朝向前述多孔性粒子之外部開口。
- 【第2項】 如請求項 1 之多孔性粒子，其中前述貫通孔係藉由離相分解所形成。
- 【第3項】 如請求項 1 或 2 之多孔性粒子，其長徑為短徑之 1.6 倍以下。
- 【第4項】 如請求項 1 至 3 中任一項之多孔性粒子，其平均粒徑在 0.5~30,000 μ m 之範圍內。
- 【第5項】 一種如請求項 1 至 4 中任一項之多孔性粒子之製造方法，其包含：
- 分散液調製步驟，使含有單體及預聚物中之至少一者的多孔性粒子原料分散於分散介質中來調製分散液；及
- 聚合步驟，使前述多孔性粒子原料在前述分散液中進行聚合；
- 在前述聚合步驟中係藉由離相分解來形成前述貫通孔。
- 【第6項】 如請求項 5 之製造方法，其係在前述分散液調製步驟中使前述多孔性粒子原料與分散劑一起分散於分散介質中。
- 【第7項】 如請求項 6 之製造方法，其中前述分散劑係含有疏水性聚合物嵌段及親水性聚合物嵌段而形成之嵌段共聚物。
- 【第8項】 如請求項 7 之製造方法，其更包含製造前述分散劑之分散劑製造步驟，
- 前述分散劑製造步驟包含：

第 1 活性自由基聚合步驟，利用活性自由基聚合形成前述疏水性聚合物嵌段及親水性聚合物嵌段之其中一者；
及

第 2 活性自由基聚合步驟，於前述第 1 活性自由基聚合步驟後，利用活性自由基聚合形成前述疏水性聚合物嵌段及親水性聚合物嵌段之另一者。

【第9項】如請求項 6 之製造方法，其中前述分散劑為界面活性劑。

【第10項】如請求項 9 之製造方法，其中前述界面活性劑為非離子界面活性劑。

【第11項】一種嵌段共聚物，係含有疏水性聚合物嵌段及親水性聚合物嵌段而形成，可作為如請求項 7 或 8 之製造方法中的前述分散劑使用。