

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5879174号  
(P5879174)

(45) 発行日 平成28年3月8日(2016.3.8)

(24) 登録日 平成28年2月5日(2016.2.5)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO8J</b> 9/26	<b>(2006.01)</b>	CO8J	9/26
<b>CO8F</b> 2/44	<b>(2006.01)</b>	CO8F	2/44 C
<b>CO8F</b> 265/06	<b>(2006.01)</b>	CO8F	265/06

請求項の数 5 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2012-75919 (P2012-75919)	(73) 特許権者	000002440
(22) 出願日	平成24年3月29日 (2012.3.29)		積水化成工業株式会社
(65) 公開番号	特開2013-203938 (P2013-203938A)		大阪府大阪市北区西天満二丁目4番4号
(43) 公開日	平成25年10月7日 (2013.10.7)	(74) 代理人	110000947
審査請求日	平成26年11月10日 (2014.11.10)		特許業務法人あーく特許事務所
		(72) 発明者	山口 陽平
			滋賀県甲賀市水口町泉1259番地 積水化成工業株式会社内
		(72) 発明者	日下 明芳
			奈良県天理市森本町670番地 積水化成工業株式会社内
		審査官	柳本 航佑

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂粒子およびその製造方法、並びにその樹脂粒子を用いた多孔性樹脂成形体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多孔性樹脂成形体の製造方法に造孔剤として用いられる樹脂粒子であって、  
 アルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位80~95質量%と、アルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位5~20質量%とを含む非架橋重合体からなり、  
 質量平均分子量が20万~60万の範囲内であり、  
 粒子径の変動係数が15%以下であることを特徴とする樹脂粒子。

【請求項2】

請求項1に記載の樹脂粒子であって、  
 体積平均粒子径が15~60μmの範囲内であることを特徴とする樹脂粒子。

【請求項3】

請求項1に記載の樹脂粒子を製造する製造方法であって、  
 アルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキルを、前記(メタ)アクリル酸アルキル100質量部に対して0.5~3質量部の連鎖移動剤の存在下で乳化重合することによって、非架橋重合体からなる種粒子を製造する種粒子製造工程を含み、  
 前記種粒子製造工程の後に、アルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキルを前記種粒子に吸収させた後、吸収させた前記(メタ)アクリル酸アルキル100質量部に対して0.5~3質量部の連鎖移動剤の存在下で前記(メタ)アクリル酸アルキルを重合することによって前記種粒子を肥大化させ、非架橋重合体からなる肥大化した種

粒子を得る種粒子肥大化工程を少なくとも1回含み、かつ、

前記種粒子肥大化工程の後に、アルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキル系単量体80~95質量%と、アルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキル5~20質量%とを含む非架橋性単量体混合物を前記の肥大化した種粒子に吸収させた後、水溶性の重合禁止剤の存在下で前記非架橋性単量体混合物を重合して非架橋の樹脂粒子を製造する樹脂粒子製造工程を含むことを特徴とする樹脂粒子の製造方法。

【請求項4】

請求項3に記載の樹脂粒子の製造方法であって、

前記種粒子製造工程では、質量平均分子量が5,000~50,000の範囲内であり、体積平均粒子径が0.25 $\mu$ m~1.0 $\mu$ mの範囲内である種粒子を製造し、

前記種粒子肥大化工程では、前記種粒子100質量部に対して前記(メタ)アクリル酸アルキル1,000~25,000質量部を吸収させ、

前記樹脂粒子製造工程では、前記の肥大化した種粒子100質量部に対して前記非架橋性単量体混合物4,000~22,000質量部を吸収させることを特徴とする樹脂粒子の製造方法。

【請求項5】

請求項1または2に記載の樹脂粒子を複数個、成形型内に充填する工程と、

前記成形型を加熱することによって、前記樹脂粒子同士を融着させて前記樹脂粒子同士を連結させる工程と、

前記樹脂粒子を溶解しないビニル系単量体と重合開始剤とを前記成形型内に添加し、前記ビニル系単量体を重合することによって、前記ビニル系単量体の重合体からなる樹脂成形体を得る工程と、

前記樹脂粒子を溶解するが、前記ビニル系単量体の重合体を溶解しない有機溶剤に前記樹脂粒子を溶解させることによって、前記樹脂成形体から前記樹脂粒子を除去する工程とを含むことを特徴とする多孔性樹脂成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂粒子及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、造孔材として好適な、単分散性(粒子径分布が単分散に近い性質)で非架橋の樹脂粒子およびその製造方法に関する。また、本発明は、上記樹脂粒子を造孔材として用いて多孔性樹脂成形体を製造する製造方法にも関する。

【背景技術】

【0002】

樹脂粒子は、例えば、塗料用の添加剤(艶消し剤、微細な凹凸を塗膜表面に付与するための意匠性付与剤等)、インク用の添加剤(艶消し剤等)、接着剤の主成分または添加剤、人工大理石用の添加剤(低収縮化剤等)、紙処理剤、化粧品用の充填材(滑り性向上のための充填材)、クロマトグラフィーに用いるカラム充填材、静電荷像現像に使用されるトナー用の添加剤、フィルム用のブロッキング防止剤、光拡散体(光拡散フィルム等)用の光拡散剤等の用途で使用されている。

【0003】

また、樹脂粒子に単分散性を持たせることにより、樹脂粒子の各種物性(光学特性、均一性)を向上させることができる。単分散性の樹脂粒子の製造方法の一つとして、シード重合法が、一般的に知られている。シード重合法は、水性媒体中で、予め作製した樹脂粒子(「種粒子」と呼ばれる)に単量体(通常、エマルジョンの状態で使用される)で吸収させ、単量体を重合させる方法である。

【0004】

特許文献1には、シード重合法によって0.1~500 $\mu$ m程度の樹脂粒子を製造する方法が記載されている。例えば、特許文献1の実施例9には、シード粒子(種粒子)とし

10

20

30

40

50

て数平均粒子径  $0.12 \mu\text{m}$  の単分散ポリメタクリル酸メチル粒子  $1.4$  質量部を用い、 $2$ -エチルヘキシルアクリレート  $100$  質量部を含む分散体を単分散ポリメタクリル酸メチル粒子の分散体に接触させた後、重合を行い、数平均粒子径  $0.51 \mu\text{m}$ 、標準偏差値  $3\%$  の単分散な重合体粒子を得ることが記載されている。

【0005】

一方、従来より、種々の多孔性樹脂成形体の製造方法が知られている。例えば、特許文献2には、オレフィン系重合体からなる粉粒体  $100$  質量部の表面近傍にカルボキシル化ポリオキシエチレンアルキルエーテルナトリウムを高濃度にソーキングさせた粉粒体をプレス成形機により室温で加圧した後、焼結炉にて焼結する多孔質オレフィン系重合体焼結体の製造方法が記載されている。

10

【0006】

しかしながら、上記方法では、得られる多孔質オレフィン系重合体焼結体中の細孔（空隙部）の形状および径がプレス成形機の加圧条件および焼結炉の焼結条件に左右され、所望の細孔形状および細孔径を有する多孔質オレフィン系重合体焼結体を得ることができないという問題があった。

【0007】

また、種々の多孔性セラミックス成形体の製造方法が知られている。例えば、特許文献3には、セラミックス粒子と造孔剤となる樹脂粒子とを含む成形体を焼成し、上記樹脂粒子を焼失させることにより、多孔質セラミックス構造体を製造する方法が記載されている。この方法において、セラミックスに代えて樹脂を基材として用いた場合、焼成したときに、造孔剤となる樹脂粒子だけでなく基材として用いた樹脂まで消失してしまう。したがって、このような多孔質セラミックス構造体の製造方法を、多孔性樹脂成形体の製造に転用することは不可能である。

20

【0008】

また、他の多孔性樹脂成形体の製造方法として、造孔剤として樹脂粒子を複数個、成形型内に充填する工程と、上記成形型を加熱することによって上記樹脂粒子同士を融着させて上記樹脂粒子同士を連結させる工程と、ビニル系単量体と重合開始剤とを上記成形型内に添加し、上記ビニル系単量体を重合することによって上記ビニル系単量体の重合体からなる樹脂成形体（基材）を得る工程と、上記樹脂粒子を有機溶剤に溶解させることによって上記樹脂成形体から上記樹脂粒子を除去する工程とを含む方法（以下、「樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法」と称する）が提案されている。

30

【0009】

この方法は、所望の細孔形状および細孔径に相当する粒子形状および粒子径を有する樹脂粒子を造孔剤として用いることで、所望の細孔形状および細孔径を有する多孔質オレフィン系樹脂成形体を得ることができるという利点がある。また、この方法では、比較的熱に弱い素材（樹脂）で多孔質構造を形成させることが可能である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特公平6-74285号公報

40

【特許文献2】特開平7-300538号公報

【特許文献3】特開2007-45686号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、上記樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法では、樹脂粒子の一部がビニル系単量体の重合前にビニル系単量体に溶解してしまっていて粒子形状を保持できなくなり、造孔剤としての機能を失ってしまうことがあるという問題がある。その場合、樹脂粒子の一部が造孔剤としての機能を失ってしまうと、所望の細孔形状および細孔径を有する良好な多孔性樹脂成形体を得ることができない。また、上記樹脂溶解除去方式の多

50

孔性樹脂成形体の製造方法では、樹脂粒子が有機溶剤に十分に溶解しないために、樹脂粒子を十分に除去できないことがあるという問題がある。樹脂粒子を十分に除去できないと、所望の細孔形状および細孔径を有する良好な多孔性樹脂成形体を得ることができない。本願発明者の検討によれば、これらの問題は、質量平均分子量が所定の範囲（20万～60万）から外れているためであることが判明した。

【0012】

前述した特許文献1の樹脂粒子は、質量平均分子量が上記所定の範囲内に調整されていないため、上記樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法に用いた場合、前述した問題が避けられない。また、前述した特許文献1の樹脂粒子は、質量平均分子量が記載されていないが、樹脂粒子の製造に用いた全単量体中に占める2-エチルヘキシルアクリレート10の割合が98.6質量部と極めて高いため、質量平均分子量が所定の範囲（20万～60万）より小さいものと推測される。

【0013】

本発明は、上記従来課題に鑑みなされたものであり、その目的は、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法等に使用されるビニル系単量体に溶解しにくい一方、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法等に使用される有機溶剤に対して溶解しやすく、かつ、単分散性に優れた樹脂粒子およびその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、所望の細孔形状および細孔径を有し、かつ細孔径が均一な多孔性樹脂成形体を得ることができる多孔性樹脂成形体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の樹脂粒子は、上記の課題を解決するために、多孔性樹脂成形体の製造方法に造孔剤として用いられる樹脂粒子であって、アルキル基の炭素数が3以下である（メタ）アクリル酸アルキルに由来する構造単位80～95質量%と、アルキル基の炭素数が4以上12以下である（メタ）アクリル酸アルキルに由来する構造単位5～20質量%とを含む非架橋重合体からなり、質量平均分子量が20万～60万の範囲内であり、粒子径の変動係数が15%以下であることを特徴としている。

【0015】

上記樹脂粒子は、非架橋重合体からなっている。また、上記樹脂粒子は、質量平均分子量が60万以下である。また、上記樹脂粒子は、アルキル基の炭素数が3以下である（メタ）アクリル酸アルキルに由来する構造単位に加えて、アルキル基の炭素数が4以上12以下である（メタ）アクリル酸アルキルに由来する構造単位を5質量%以上含むので、質量平均分子量が適度に低く抑えられている。これらの相乗効果により、上記樹脂粒子は、樹脂粒子の溶解除去による多孔性樹脂成形体の製造方法等に使用される有機溶剤に対して溶解しやすく、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法等に造孔剤として使用される樹脂粒子（造孔剤用樹脂粒子）として好適である。

【0016】

さらに、上記樹脂粒子は、質量平均分子量が20万以上である。また、上記樹脂粒子は、アルキル基の炭素数が4以上12以下である（メタ）アクリル酸アルキルに由来する構造単位の含有率が20質量%以下であるので、質量平均分子量が低すぎることなく適度な範囲に調整されている。これらの相乗効果により、上記樹脂粒子は、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法等に使用されるビニル系単量体に溶解しにくく、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法等に造孔剤として使用される樹脂粒子（造孔剤用樹脂粒子）として好適である。

【0017】

その上、上記樹脂粒子は、粒子径の変動係数が15%以下である。また、上記樹脂粒子は、アルキル基の炭素数が3以下である（メタ）アクリル酸アルキルに由来する構造単位に加えて、水溶性がより低いアルキル基の炭素数が4以上12以下である（メタ）アクリル酸アルキルに由来する構造単位を5質量%以上含むので、シード重合法によって樹脂粒子を製造する場合に、種粒子への単量体の吸収速度を抑制することにより、種粒子への単

10

20

30

40

50

量体の吸収と、単量体を吸収して膨潤した種粒子同士の合一とが同時に発生することを抑制でき、結果として粗大粒子の発生を抑制できる。また、上記樹脂粒子は、アルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位の含有量が20質量%以下であるので、シード重合法により樹脂粒子を製造する場合に、種粒子に単量体を十分に吸収させて、単量体が種粒子から離れた位置で独自に重合して微小粒子を生成することを抑制できる。これらの相乗効果により、上記樹脂粒子は、単分散性に優れており、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法等に造孔剤として使用される樹脂粒子(造孔剤用樹脂粒子)として好適である。

【0018】

なお、本明細書において、「(メタ)アクリル」とは、アクリルまたはメタクリルを意味するものとする。また、本明細書において、「質量平均分子量」とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定されたポリスチレン換算の質量平均分子量、例えば、後段の[実施例]の項に記載の測定方法で測定された質量平均分子量を意味するものとする。また、本明細書において、「粒子径の変動係数」とは、コールター法により測定された体積基準の粒子径分布(粒度分布)における標準偏差をその体積基準の粒子径分布における算術平均径で除算した値、例えば、後段の[実施例]の項に記載の測定方法で測定された粒子径の変動係数を意味するものとする。

【0019】

本発明の樹脂粒子の製造方法は、上記の課題を解決するために、本発明の樹脂粒子を製造する製造方法であって、アルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキルを、前記(メタ)アクリル酸アルキル100質量部に対して0.5~3質量部の連鎖移動剤の存在下で乳化重合することによって、非架橋重合体からなる種粒子を製造する種粒子製造工程を含み、前記種粒子製造工程の後に、アルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキルを前記種粒子に吸収させた後、吸収させた前記(メタ)アクリル酸アルキル100質量部に対して0.5~3質量部の連鎖移動剤の存在下で前記(メタ)アクリル酸アルキルを重合することによって前記種粒子を肥大化させ、非架橋重合体からなる肥大化した種粒子を得る種粒子肥大化工程を少なくとも1回含み、かつ、前記種粒子肥大化工程の後に、アルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキル系単量体80~95質量%と、アルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキル5~20質量%とを含む非架橋性単量体混合物を前記の肥大化した種粒子に吸収させた後、水溶性の重合禁止剤の存在下で前記非架橋性単量体混合物を重合して非架橋の樹脂粒子を製造する樹脂粒子製造工程を含むことを特徴としている。

【0020】

上記方法によれば、非架橋の樹脂粒子が得られる。また、上記方法によれば、上記非架橋性単量体混合物が、アルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキルに加えて、アルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキルを5質量%以上含むので、樹脂粒子の質量平均分子量が低く抑えられている。また、上記方法によれば、種粒子製造工程および種粒子肥大化工程の両方において、アルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキル100質量部に対して0.5質量部以上の連鎖移動剤の存在下で重合を行うので、樹脂粒子の質量平均分子量が適度に低く抑えられている。これらの相乗効果により、上記方法により得られる樹脂粒子は、樹脂粒子の溶解除去による多孔性樹脂成形体の製造方法等に使用される有機溶剤に対して溶解しやすく、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法等に造孔剤として使用される樹脂粒子(造孔剤用樹脂粒子)として好適である。

【0021】

さらに、上記方法によれば、上記非架橋性単量体混合物における、アルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキルの含有率が20質量%以下であるので、質量平均分子量が低すぎることなく適度な範囲に調整されている。また、上記方法によれば、種粒子製造工程および種粒子肥大化工程の両方において、連鎖移動剤の使用量がアルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキル100質量部に対して3

10

20

30

40

50

質量部以下であるので、質量平均分子量が低すぎることなく適度な範囲に調整されている。これらの相乗効果により、上記方法により得られる樹脂粒子は、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法等に使用されるビニル系単量体に溶解しにくく、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法等に造孔剤として使用される樹脂粒子（造孔剤用樹脂粒子）として好適である。

#### 【0022】

その上、上記方法によれば、上記非架橋性単量体混合物が、アルキル基の炭素数が3以下である（メタ）アクリル酸アルキルに加えて、水溶性がより低いアルキル基の炭素数が4以上12以下である（メタ）アクリル酸アルキルを5質量%以上含むので、樹脂粒子製造工程において、種粒子への単量体の吸収速度を抑制することにより、種粒子への単量体の吸収と、単量体を吸収して膨潤した種粒子同士の合一とが同時に発生することを抑制でき、結果として粗大粒子の発生を抑制できる。また、上記方法によれば、上記非架橋性単量体混合物における、アルキル基の炭素数が4以上12以下である（メタ）アクリル酸アルキルの含有量が20質量%以下であるので、種粒子に非架橋性単量体混合物を十分に吸収させて、非架橋性単量体混合物が種粒子から離れた位置で独自に重合して微小粒子を生成することを抑制できる。また、上記方法によれば、上記非架橋性単量体混合物の重合を水溶性の重合禁止剤の存在下で行うので、非架橋性単量体混合物が水相中で独自に重合することを抑制できる。それゆえ、非架橋性単量体混合物の重合による微小粒子の生成を抑制でき、また、非架橋性単量体混合物の重合体が樹脂粒子（一次粒子）同士を連結して二次粒子を生成することも抑制できる。これらの相乗効果により、上記方法により得られる樹脂粒子は、単分散性に優れており、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法等に造孔剤として使用される樹脂粒子（造孔剤用樹脂粒子）として好適である。

#### 【0023】

本発明の多孔性樹脂成形体の製造方法は、造孔剤として本発明の樹脂粒子を複数個、成形型内に充填する工程と、前記成形型を加熱することによって、前記樹脂粒子同士を融着させて前記樹脂粒子同士を連結させる工程と、前記樹脂粒子を溶解しないビニル系単量体と重合開始剤とを前記成形型内に添加し、前記ビニル系単量体を重合することによって、前記ビニル系単量体の重合体からなる樹脂成形体を得る工程と、前記樹脂粒子を溶解するが、前記ビニル系単量体の重合体を溶解しない有機溶剤に前記樹脂粒子を溶解させることによって、前記樹脂成形体から前記樹脂粒子を除去する工程とを含むことを特徴としている。

#### 【0024】

上記方法によれば、有機溶剤に対して溶解しやすい本発明の樹脂粒子を造孔剤として用いるので、樹脂粒子を有機溶剤への溶解によって十分に除去でき、所望の細孔形状および細孔径を有する良好な多孔性樹脂成形体を得ることができる。また、上記方法によれば、ビニル系単量体に溶解しにくい本発明の樹脂粒子を造孔剤として用いるので、樹脂粒子の一部がビニル系単量体の重合前にビニル系単量体に溶解してしまつて粒子形状を保持できなくなることを回避でき、所望の細孔形状および細孔径を有する良好な多孔性樹脂成形体を得ることができる。さらに、上記方法によれば、単分散性に優れた本発明の樹脂粒子を造孔剤として用いるので、細孔径が均一な多孔性樹脂成形体を得ることができる。

#### 【発明の効果】

#### 【0025】

以上のように、本発明によれば、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法等に使用されるビニル系単量体に溶解しにくい一方、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法等に使用される有機溶剤に対して溶解しやすく、かつ、単分散性に優れた樹脂粒子およびその製造方法を提供できる。したがって、本発明の樹脂粒子およびその製造方法は、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法等に造孔剤として使用される樹脂粒子（造孔剤用樹脂粒子）およびその製造方法として好適である。

#### 【0026】

また、以上のように、本発明によれば、所望の細孔形状および細孔径を有し、かつ細孔

10

20

30

40

50

径が均一な多孔性樹脂成形体を得ることができる多孔性樹脂成形体の製造方法を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0027】

本発明について、以下に詳細に説明する。

【0028】

〔樹脂粒子〕

本発明の樹脂粒子は、多孔性樹脂成形体の製造方法に造孔剤として用いられる樹脂粒子であって、アルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位80～95質量%と、アルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位5～20質量%を含む非架橋重合体からなり、質量平均分子量が20万～60万の範囲内であり、粒子径の変動係数が15%以下である。本発明の樹脂粒子は、非架橋粒子であるため、上記の樹脂粒子の溶解除去による多孔性樹脂成形体の製造方法等に使用される有機溶剤に対して溶解しやすい。

10

【0029】

本発明の樹脂粒子は、アルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位に加えてアルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位を含んでいるために、アルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位のみからなる樹脂粒子と比較して、(特にシード重合法により樹脂粒子を製造する場合に)質量平均分子量が低く抑えられる。また、本発明の樹脂粒子は、水溶性が比較的高いアルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位に加えて、水溶性が比較的低いアルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位を含んでいるために、アルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位のみからなる樹脂粒子と比較して、シード重合法による製造時に、種粒子への単量体の吸収速度を抑制できる。なお、アルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位のみからなる樹脂粒子は、シード重合法により比較的大粒径の樹脂粒子を製造する場合に、種粒子への単量体の吸収速度が速すぎるために、種粒子への単量体の吸収と、単量体を吸収して膨潤した種粒子同士の合一とが同時に発生し、粗大粒子が増加するので、得られる樹脂粒子の単分散性が悪くなる。その結果、粒子径の変動係数が15%以下である本発明の樹脂粒子が、製造困難となる。

20

30

【0030】

上記のアルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキルとしては、例えば、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸n-ドデシル(アクリル酸ラウリル)等のような、アルキル基の炭素数が4以上12以下であるアクリル酸エステル;メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸n-ドデシル(メタクリル酸ラウリル)等のような、アルキル基の炭素数が4以上12以下であるメタクリル酸エステルが挙げられる。これら化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0031】

上記のアルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキルとしては、アルキル基の炭素数が4以上10以下である(メタ)アクリル酸アルキルがより好ましい。これにより、シード重合法等により樹脂粒子を製造する際に、反応液の粘度の上昇をさらに抑制することにより、樹脂粒子の凝集をさらに抑制することができる。したがって、さらに優れた単分散性を有する樹脂粒子を実現できる。なお、上記のアルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキルに代えてアルキル基の炭素数が13以上(例えば18)である(メタ)アクリル酸アルキルを用いた場合、シード重合法により樹脂粒子を製造する場合に、反応液の粘度が上昇して樹脂粒子が凝集するため、得

50

られる樹脂粒子の単分散性が悪くなる。したがって、粒子径の変動係数が15%以下である本発明の樹脂粒子が、製造困難となる。

【0032】

本発明の樹脂粒子を構成する非架橋重合体における、アルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位の含有量は、5~20質量%の範囲内である。

【0033】

本発明の樹脂粒子を構成する非架橋重合体における、アルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位の含有量が5質量%より少ないと、アルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位による、樹脂粒子の質量平均分子量を低く抑える効果が不十分となるので、樹脂粒子の質量平均分子量が大きくなる。したがって、質量平均分子量が60万以下である本発明の樹脂粒子が、製造困難となる。また、本発明の樹脂粒子を構成する非架橋重合体における、アルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位の含有量が5質量%より少ないと、シード重合法により樹脂粒子を製造する場合に、種粒子への単量体の吸収速度が速すぎるために、種粒子への単量体の吸収と、単量体を吸収して膨潤した種粒子同士の間隙が同時に発生し、粗大粒子が頻発し、得られる樹脂粒子の単分散性が悪くなる。その結果、粒子径の変動係数が15%以下である本発明の樹脂粒子が製造困難となる。

【0034】

一方、本発明の樹脂粒子を構成する非架橋重合体における、アルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位の含有量が20質量%より多いと、樹脂粒子の質量平均分子量が小さくなり過ぎる。したがって、質量平均分子量が20万以上である本発明の樹脂粒子が、製造困難となる。また、本発明の樹脂粒子を構成する非架橋重合体における、アルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位の含有量が20質量%より多いと、シード重合法により樹脂粒子を製造する場合に、種粒子に単量体がうまく吸収されず、単量体が種粒子から離れた位置で(水性媒体中で)独自に重合して微小粒子(所望の粒子径より顕著に小さい粒子径の樹脂粒子)を生成し、得られる樹脂粒子の単分散性が悪くなる。その結果、粒子径の変動係数が15%以下である本発明の樹脂粒子が製造困難となる。

【0035】

本発明の樹脂粒子を構成する非架橋重合体における、アルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位の含有量は、5~10質量%の範囲内であることがより好ましい。これにより、シード重合法により樹脂粒子を製造する場合に、粗大粒子や微小粒子の発生をさらに抑制できるので、さらに優れた単分散性を有する樹脂粒子を実現できる。

【0036】

上記アルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル等のような、アルキル基の炭素数が1以上3以下であるアクリル酸エステル;メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル等のような、アルキル基の炭素数が1以上3以下であるメタクリル酸エステルが挙げられる。これら化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0037】

本発明の樹脂粒子を構成する非架橋重合体における、アルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位の含有量は、80~95質量%の範囲内である。本発明の樹脂粒子を構成する非架橋重合体における、アルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位の含有量は、90~95質量%の範囲内であることがより好ましい。これにより、シード重合法により樹脂粒子を製造する場合に、粗大粒子や微小粒子の発生をさらに抑制できるので、さらに優れた単分散性

10

20

30

40

50

を有する樹脂粒子を実現できる。

【0038】

本発明の樹脂粒子を構成する非架橋重合体は、アルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位と、アルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位とのみからなってもよく、これらの構造単位に加えて他の非架橋性(単官能性)ビニル系単量体に由来する構造単位を含んでいてもよい。

【0039】

上記他の非架橋性ビニル系単量体としては、(メタ)アクリル酸アルキル以外の、1個のエチレン性不飽和結合を有する化合物であれば、特に限定されるものではない。上記他の非架橋性ビニル系単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等のようなエチレン性不飽和カルボン酸；アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸2-(ジエチルアミノ)エチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等のような、アクリル酸アルキル以外のアクリル酸エステル；メタクリル酸フェニル、メタクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル、メタクリル酸2-(ジエチルアミノ)エチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル等のような、メタクリル酸アルキル以外のメタクリル酸エステル；-クロロアクリル酸メチル等の-ハロアクリル酸エステル；スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のカルボン酸ビニル；アクリロニトリル、アクリルアミド等のようなアクリル酸エステル以外のアクリル酸誘導体；メタクリロニトリル、メタクリルアミド等のようなメタクリル酸エステル以外のメタクリル酸誘導体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロベニルケトン等のビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物(N-ビニルアミン、N-ビニルアミド等)等が挙げられる。これら化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0040】

上記他の非架橋性ビニル系単量体は、本発明の樹脂粒子を構成する非架橋重合体中に15質量%以下の範囲内で含まれうる。

【0041】

なお、本発明の樹脂粒子中に含まれる各単量体に由来する構造単位の同定および定量は、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、赤外分光法(IR)、核磁気共鳴分光法(NMR)等のような公知の分析方法を用いることにより、確認することができる。なお、本発明の樹脂粒子中における各単量体に由来する構造単位の含有率(質量%)は、本発明の樹脂粒子の製造時に使用した全単量体中における各単量体(アルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキル、アルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキル、および他の非架橋性ビニル系単量体)の含有率(質量%)と実質的に等しい。

【0042】

上記樹脂粒子の質量平均分子量は、20万~60万の範囲内である。質量平均分子量が20万~60万の範囲外である樹脂粒子は、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法に造孔剤として用いた場合、所望の細孔形状および細孔径の多孔質構造を有する良好な多孔性樹脂成形体を得ることができない。すなわち、質量平均分子量が20万未満である樹脂粒子は、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法に造孔剤として用いた場

10

20

30

40

50

合、ビニル系単量体の重合によって樹脂成形体（基材）が形成される前に樹脂粒子の一部がビニル系単量体中に溶解してしまっていて粒子の形状を保持できなくなり、その結果として、所望の細孔形状および細孔径の多孔質構造を有する良好な多孔性樹脂成形体を得ることができない。一方、質量平均分子量が60万を超える樹脂粒子は、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法に造孔剤として用いた場合、有機溶剤に十分に溶解しないために、樹脂成形体（基材）の形成後に樹脂粒子を十分に除去できず、その結果として、所望の細孔形状および細孔径の多孔質構造を有する良好な多孔性樹脂成形体を得ることができない。樹脂粒子の質量平均分子量は、30万～50万の範囲内であることがより好ましい。これにより、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法に造孔剤として樹脂粒子を用いた場合に、さらに良好な多孔質構造を有する多孔性樹脂成形体を得ることができる。

10

#### 【0043】

上記樹脂粒子の体積平均粒子径は、15 $\mu$ m～60 $\mu$ mの範囲内であることが好ましく、20 $\mu$ m～50 $\mu$ mの範囲内であることがより好ましく、30 $\mu$ m～40 $\mu$ mの範囲内であることがさらに好ましい。体積平均粒子径が15 $\mu$ m～60 $\mu$ mの範囲内である樹脂粒子は、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法に使用される造孔剤用樹脂粒子として好適である。体積平均粒子径が15 $\mu$ m未満の樹脂粒子は、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法に造孔剤として用いた場合、得られる多孔性樹脂成形体の空隙部が少なくなり、良好な多孔質構造を持つ多孔性樹脂成形体を得られないため、好ましくない。一方、体積平均粒子径が60 $\mu$ mを超える樹脂粒子は、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法に造孔剤として用いた場合、得られる多孔性樹脂成形体の空隙部が多くなりすぎ、多孔性樹脂成形体の強度が低下するため、好ましくない。また、一般的な樹脂粒子は、体積平均粒子径が15 $\mu$ m以上になると、シード重合法によって製造された場合の粒子径の変動係数が15%を超える。これに対し、本発明の樹脂粒子は、体積平均粒子径が15 $\mu$ m以上であっても、アルキル基の炭素数が4以上12以下である（メタ）アクリル酸アルキルに由来する構造単位5～20質量%を含むために、シード重合法によって製造された場合の粒子径の変動係数が15%以下となる。したがって、本発明の樹脂粒子は、体積平均粒子径が15 $\mu$ m以上であっても、シード重合法を用いて容易に製造できる。なお、本明細書において、樹脂粒子の「体積平均粒子径」とは、コールター法により測定された体積基準の粒子径分布における算術平均径、例えば後段の[実施例]の項に記載の測定方法で測定された体積平均粒子径を意味するものとする。

20

30

#### 【0044】

上記樹脂粒子の粒子径の変動係数は、15%以下である。樹脂粒子の粒子径の変動係数が15%を超える場合、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法に造孔剤として用いた場合、均一な細孔径を持つ多孔性樹脂成形体を得ることができない。また、上記樹脂粒子の粒子径の変動係数が15%を超える場合、樹脂粒子の光拡散性等の特性が不均一となる。樹脂粒子の粒子径の変動係数は、12%以下であることがより好ましい。これにより、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法において造孔剤として上記樹脂粒子を用いた場合、より均一な細孔径を有する多孔性樹脂成形体を得ることができ、また、上記樹脂粒子の光拡散性等の特性をより均一化できる。

40

#### 【0045】

##### 〔樹脂粒子の製造方法〕

本発明の樹脂粒子の製造方法は、本発明の樹脂粒子を製造する製造方法であって、アルキル基の炭素数が3以下である（メタ）アクリル酸アルキルを、上記（メタ）アクリル酸アルキル100質量部に対して0.5～3質量部の連鎖移動剤の存在下で乳化重合することによって、非架橋重合体からなる種粒子を製造する種粒子製造工程を含み、上記種粒子製造工程の後に、アルキル基の炭素数が3以下である（メタ）アクリル酸アルキルを上記種粒子に吸収させた後、吸収させた上記（メタ）アクリル酸アルキル100質量部に対して0.5～3質量部の連鎖移動剤の存在下で上記（メタ）アクリル酸アルキルを重合することによって上記種粒子を肥大化させ、非架橋重合体からなる肥大化した種粒子を得る種

50

粒子肥大化工程を少なくとも1回含み、かつ、上記種粒子肥大化工程の後に、アルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキル系単量体80~95質量%と、アルキル基の炭素数が4以上12以下である(メタ)アクリル酸アルキル5~20質量%とを含む非架橋性(単官能性)単量体混合物を上記の肥大化した種粒子に吸収させた後、水溶性の重合禁止剤の存在下で上記非架橋性単量体混合物を重合して非架橋の樹脂粒子を製造する樹脂粒子製造工程を含む方法である。

#### 【0046】

##### 〔種粒子製造工程〕

上記種粒子製造工程では、上記のアルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキルを乳化重合することによって、非架橋重合体からなる種粒子を製造する。本発明の製造方法の各工程で使用されるアルキル基の炭素数が3以下である(メタ)アクリル酸アルキル(以下、「短鎖(メタ)アクリル酸アルキル」と称する)の化合物の例および好ましい化合物については、〔樹脂粒子〕の項で説明した通りである。

10

#### 【0047】

上記種粒子製造工程では、短鎖(メタ)アクリル酸アルキルを連鎖移動剤(分子量調整剤)の存在下で乳化重合する。上記連鎖移動剤の存在下で乳化重合を行うことにより、種粒子の質量平均分子量を低く抑えることができる。これにより、種粒子肥大化工程において、種粒子に単量体(短鎖(メタ)アクリル酸アルキルまたは非架橋性単量体混合物)を速やかに吸収させることができるので、単量体が種粒子から離れた位置で(水性媒体中で)独自に重合して微小粒子を生成することを抑制できる。その結果、単分散性の向上した樹脂粒子を得ることができる。また、種粒子の質量平均分子量を低く抑えることで、最終的に得られる樹脂粒子の質量平均分子量を低く抑えることができる。

20

#### 【0048】

上記連鎖移動剤としては、例えば、n-オクチルメルカプタン(1-オクタンチオール)、n-ドデシルメルカプタン(ラウリルメルカプタン)、tert-ドデシルメルカプタン、2-ヒドロキシエチルメルカプタン、n-オクタデシルメルカプタン(ステアリルメルカプタン)、アルキレンジチオール、チオシアヌル酸等のメルカプタン類； -メチルスチレンダイマー等のスチレンダイマー類； -テルピネン、ジペンテン等のテルペン類；クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。これら連鎖移動剤のうち、メルカプタン類およびスチレンダイマー類が好ましく、メルカプタン類がより好ましい。これら連鎖移動剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

30

#### 【0049】

上記連鎖移動剤の使用量は、上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキル100質量部に対して0.5~3質量部の範囲内である。上記連鎖移動剤の使用量が上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキル100質量部に対して0.5質量部未満であると、種粒子の質量平均分子量を十分に低く(例えば50,000以下に)抑えることができない。これにより、種粒子肥大化工程において、種粒子に単量体を十分に速やかに吸収させることができず、単量体が種粒子から離れた位置で(水性媒体中で)独自に重合して微小粒子を生成することを十分に抑制できない。その結果、単分散性に優れた(例えば変動係数が15%以下である)樹脂粒子を得ることができない。また、種粒子の質量平均分子量を十分に低く(例えば50,000以下に)抑えることができないことで、最終的に得られる樹脂粒子の質量平均分子量を十分に低く(例えば60万以下に)抑えることができない。その結果、最終的に得られる樹脂粒子を、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法に造孔剤として用いた場合、有機溶剤に十分に溶解しないために、樹脂成形体(基材)の形成後に樹脂粒子を十分に除去できない。

40

#### 【0050】

一方、上記連鎖移動剤の使用量が上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキル100質量部に対して3質量部を超えると、種粒子の質量平均分子量が低くなり過ぎる(例えば5,000未満になる)ため、最終的に得られる樹脂粒子の質量平均分子量が低くなり過ぎる(例

50

えば20万未満になる)。その結果、最終的に得られる樹脂粒子は、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法に造孔剤として用いた場合、ビニル系単量体の重合によって樹脂成形体(基材)が形成される前に樹脂粒子の一部がビニル系単量体中に溶解してしまって粒子形状を保持できなくなり、造孔剤としての機能を失ってしまう。

【0051】

上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキルを乳化重合させる方法は、ソープフリー重合法(界面活性剤を使用しない乳化重合法)であってもよく、乳化重合法(界面活性剤を使用する乳化重合法)であってもよいが、良好な単分散性を有する種粒子が得られやすく、また、体積平均粒子径が $0.25\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ の種粒子が得られ易いことから、ソープフリー重合法であることが好ましい。

10

【0052】

上記種粒子製造工程においては、通常、上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキルを水性媒体中に分散させて重合する。上記水性媒体としては、特に限定されず、例えば、水、水と水溶性有機媒体(メタノール、エタノール等の低級アルコール(炭素数5以下のアルコール))との混合媒体が挙げられる。上記水性媒体の使用量は、種粒子の安定化を図るために、通常、上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキル100質量部に対して、100~1000質量部の範囲内である。

【0053】

上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキルの重合温度は、 $30 \sim 100$  の範囲内であることが好ましい。この重合温度を保持する時間は、 $0.1 \sim 20$ 時間の範囲内が好ましい。上記水性媒体中での重合により、種粒子が水性媒体中に分散した分散液が得られる。必要に応じて、この分散液を遠心分離して水性媒体を除去し、水および有機溶剤で洗浄した後、乾燥することにより、種粒子を単離してもよい。

20

【0054】

上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキルの重合においては、通常、上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキルに、重合開始剤を添加する。上記重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、tert-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物類；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス-(2-メチルプロピオネート)等のアゾ類；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過酸化塩類等が挙げられる。これら重合開始剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0055】

上記重合開始剤の使用量は、上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキル100質量部に対して、 $0.01 \sim 10$ 質量部の範囲内であることが好ましく、 $0.01 \sim 5$ 質量部の範囲内であることがより好ましい。上記重合開始剤の使用量が、上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキル100質量部に対して $0.01$ 質量部未満である場合、重合開始剤が重合開始の機能を果たし難い。また、上記重合開始剤の使用量が、上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキル100質量部に対して10質量部を超える場合には、コスト的に不経済であるため、好ましくない。

【0056】

種粒子製造工程で得られる種粒子は、体積平均粒子径が $0.25\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。種粒子の体積平均粒子径が $0.25\mu\text{m}$ より小さい場合、樹脂粒子製造工程に用いる所望の大きさの(肥大化された)種粒子にまで種粒子を肥大させるために、より多くの工程が必要となるため、好ましくない。種粒子の体積平均粒子径が $1.0\mu\text{m}$ より大きい場合、乳化重合で作製するのが困難となるため、好ましくない。なお、本明細書において、「種粒子の体積平均粒子径」とは、レーザー回折散乱法により測定された体積基準の粒子径分布における算術平均径、例えば実施例の項に記載の測定方法で測定された体積平均粒子径を意味するものとする。

40

【0057】

種粒子製造工程で得られる種粒子は、質量平均分子量が $5,000 \sim 50,000$ の範

50

圈内であることが好ましい。種粒子の質量平均分子量が5,000より小さい場合、種粒子肥大化工程における、短鎖(メタ)アクリル酸アルキルを種粒子に吸収させる工程(膨潤工程)または短鎖(メタ)アクリル酸アルキルを重合させる工程(重合工程)において粒子の合一が発生し、最終的に得られる樹脂粒子の単分散性が低下するので、好ましくない。種粒子の質量平均分子量が50,000より大きい場合、種粒子肥大化工程において、種粒子が短鎖(メタ)アクリル酸アルキル(単量体)を速やかに吸収することができないので、好ましくない。

**【0058】****〔種粒子肥大化工程〕**

上記種粒子肥大化工程は、上記種粒子製造工程の後に少なくとも1回行われる。上記種粒子肥大化工程を少なくとも1回行うことにより、粒子径が比較的大きい(例えば体積平均粒子径が15 $\mu$ m以上の)樹脂粒子を得ることが可能となる。上記種粒子製造工程の実行回数を増やすことで、得られる樹脂粒子の粒子径をより大きくすることができる。

10

**【0059】**

上記種粒子肥大化工程では、上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキルを上記種粒子に吸収させた後、吸収させた(メタ)アクリル酸アルキルを重合することによって上記種粒子を肥大化させ、非架橋重合体からなる肥大化した種粒子を得る。

**【0060】**

上記種粒子肥大化工程において、上記種粒子に吸収させる上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキルの量は、上記種粒子100質量部に対して1,000~25,000質量部の範囲内であることが好ましい。上記種粒子に吸収させる上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキルの量が上記種粒子100質量部に対して1,000質量部未満であると、肥大化による粒子径の増大量が小さくなるので、所望の粒子径を持つ樹脂粒子を得るために必要な種粒子肥大化工程の実施回数が増え、生産効率が悪くなることがある。一方、上記種粒子に吸収させる上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキルの量が上記種粒子100質量部に対して25,000質量部を超えると、上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキルが種粒子に完全に吸収されず、上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキルが種粒子から離れた位置で(水性媒体中で)独自に重合して微小粒子を生成することがあるので、肥大化された種粒子の単分散性が悪くなることがある。肥大化された種粒子の単分散性が悪くなると、最終的に得られる樹脂粒子の単分散性も悪くなる。

20

30

**【0061】**

上記種粒子肥大化工程では、通常、水性媒体中で、上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキルを種粒子に吸収させ、上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキルを重合させる。上記種粒子肥大化工程では、通常、上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキルが種粒子に吸収された油滴を水性媒体中に乳化状態で分散させた水性エマルジョンを作製し、上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキルを重合させる。上記水性エマルジョンは、例えば、上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキルと水性媒体との混合液を、ホモジナイザー、超音波処理機、ナノマイザー等の微細乳化機により処理することで作製することができる。水性媒体に種粒子を添加した後で上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキルを添加してもよく、上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキルと水性媒体との混合液に種粒子を添加してもよい。また、種粒子製造工程で種粒子が水性媒体中に分散した分散液が得られた場合には、その分散液をそのまま種粒子肥大化工程に用いることができる。なお、使用可能な水性媒体の例および水性媒体の通常の使用量については、〔種粒子製造工程〕の項で述べたのと同様である。

40

**【0062】**

上記種粒子への上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキルの吸収は、通常、種粒子添加後の水性エマルジョンを、室温(約20 $^{\circ}$ C)で1~12時間攪拌することで行うことができる。また、水性エマルジョンを30~50 $^{\circ}$ C程度に加温することにより、上記種粒子への上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキルの吸収を促進してもよい。

**【0063】**

上記重合反応は、上記短鎖(メタ)アクリル酸アルキルが種粒子に完全に吸収された後

50

に、昇温して行うのが好ましい。水性媒体中における上記短鎖（メタ）アクリル酸アルキルの重合は、上記短鎖（メタ）アクリル酸アルキルが球状滴として分散された水性エマルジョンを攪拌しながら行うことが好ましい。その攪拌は、例えば、球状滴の浮上や重合後の粒子の沈降を防止できる程度に緩く行えばよい。

【 0 0 6 4 】

種粒子肥大化工程では、種粒子に吸収させた短鎖（メタ）アクリル酸アルキルを、この短鎖（メタ）アクリル酸アルキル 1 0 0 質量部に対して 0 . 5 ~ 3 質量部の連鎖移動剤の存在下で重合する。これにより、最終的に得られる樹脂粒子の質量平均分子量を所定の範囲内（例えば 2 0 万 ~ 6 0 万の範囲内）に調整できると共に、肥大化後の種粒子の質量平均分子量を低く抑えることで樹脂粒子製造工程において種粒子の膨潤倍率を大きくすることができる。使用可能な連鎖移動剤の例および連鎖移動剤の使用量については、〔種粒子製造工程〕の項で述べたのと同様である。

10

【 0 0 6 5 】

上記短鎖（メタ）アクリル酸アルキルの重合法は、ソープフリー重合法（界面活性剤を使用しない乳化重合法）であってもよく、界面活性剤を使用する乳化重合法（界面活性剤を含有する水性媒体で重合を行う方法）であってもよいが、ソープフリー重合法であることが好ましい。すなわち、ことが好ましい。

【 0 0 6 6 】

上記界面活性剤としては、特に限定されるものではなく、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤カチオン性界面活性剤、および両性イオン界面活性剤の何れも使用することができる。

20

【 0 0 6 7 】

上記アニオン性界面活性剤としては、例えば、オレイン酸ナトリウム、ヒマシ油カリ等の脂肪酸油；ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム等のアルキル硫酸エステル塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；アルキルナフタレンスルホン酸塩；アルカンスルホン酸塩；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等のジアルキルスルホコハク酸塩；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシアルキレンアリアルエーテルリン酸ナトリウム等のリン酸エステル塩；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩；ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩；等が挙げられる。

30

【 0 0 6 8 】

上記ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレントリデシルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、アルキレン基の炭素数が 3 以上であるポリオキシアルキレントリデシルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレン - オキシプロピレンブロックポリマー等が挙げられる。

40

【 0 0 6 9 】

上記カチオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等のアルキルアミン塩；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩等が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

上記両性イオン界面活性剤としては、ラウリルジメチルアミノオキサイドや、リン酸エステル系又は亜リン酸エステル系界面活性剤等が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

これら界面活性剤のうち、アニオン性界面活性剤およびノニオン性界面活性剤の少なくとも一方を用いることが好ましい。これら界面活性剤は、単独で用いてもよく、2 種以上

50

を組み合わせ用いてもよい。

【0072】

上記重合反応における界面活性剤の使用量は、上記短鎖（メタ）アクリル酸アルキル100質量に対して0.01～5質量部の範囲内であることが好ましい。上記界面活性剤の使用量が上記短鎖（メタ）アクリル酸アルキル100質量部に対して0.01質量部未満である場合には、重合安定性を保つことが難しいため、好ましくない。また、上記界面活性剤の使用量が上記短鎖（メタ）アクリル酸アルキル100質量部に対して5質量部を超える場合、上記短鎖（メタ）アクリル酸アルキルが種粒子から離れた位置で（水性媒体中で）独自に重合して微小粒子を生成し、得られる樹脂粒子の単分散性が悪くなるので、好ましくない。

10

【0073】

上記重合反応においては、必要に応じて、分散安定剤を用いることができる。上記分散安定剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子；第3リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム等の難水溶性無機塩などが挙げられる。これら分散安定剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0074】

上記重合反応においても、通常、上記短鎖（メタ）アクリル酸アルキルに重合開始剤を添加する。上記重合反応に使用可能な重合開始剤の例および重合開始剤の好ましい使用量は、〔種粒子製造工程〕の項で述べたのと同様である。ただし、反応液（乳化液）の界面活性剤濃度が臨界ミセル濃度以上である場合、上記重合開始剤として、過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等の油溶性重合開始剤を使用するのが好ましい。反応液（乳化液）の界面活性剤濃度が臨界ミセル濃度以上である場合、上記重合開始剤として過硫酸カリウム等の水溶性重合開始剤を使用すると、単量体が種粒子から離れた位置で（水性媒体中で）独自に重合して微小粒子を生成し、得られる樹脂粒子の単分散性が悪くなる恐れがあるので、好ましくない。

20

【0075】

上記種粒子肥大化工程における重合温度およびその重合温度を保持する時間の好ましい範囲は、〔種粒子製造工程〕の項で述べたのと同様である。

【0076】

少なくとも1回の種粒子肥大化工程で得られる肥大化された種粒子は、質量平均分子量が5000～50000の範囲内であることが好ましい。種粒子の質量平均分子量が5000より小さい場合、樹脂粒子製造工程における、非架橋性単量体混合物を肥大化した種粒子に吸収させる工程（膨潤工程）または非架橋性単量体混合物を重合させる工程（重合工程）において粒子の合一が発生し、最終的に得られる樹脂粒子の単分散性が低下するので、好ましくない。種粒子の質量平均分子量が50000より大きい場合、樹脂粒子製造工程において、肥大化した種粒子が非架橋性単量体混合物を速やかに吸収することができないので、好ましくない。

30

【0077】

〔樹脂粒子製造工程〕

上記樹脂粒子製造工程では、上記種粒子肥大化工程の後に、非架橋性単量体混合物を上記の肥大化した種粒子に吸収させた後、上記非架橋性単量体混合物を重合して非架橋の樹脂粒子を製造する。

40

【0078】

上記非架橋性単量体混合物は、1個のエチレン性不飽和結合を有する化合物（非架橋性単量体）の複数種類からなる混合物であって、アルキル基の炭素数が4以上12以下である（メタ）アクリル酸アルキル5～20質量%と、短鎖（メタ）アクリル酸アルキル系単量体80～95質量%とを含んでいる。上記非架橋性単量体混合物は、短鎖（メタ）アクリル酸アルキルに加えてアルキル基の炭素数が4以上12以下である（メタ）アクリル酸アルキルを含んでいるために、アルキル基の炭素数が3以下である（メタ）アクリル酸ア

50

ルキルのみからなる場合と比較して、得られる樹脂粒子の質量平均分子量が低く抑えられる。また、上記非架橋性単量体混合物は、水溶性が比較的高い短鎖（メタ）アクリル酸アルキルに加えて、水溶性が比較的低いアルキル基の炭素数が4以上12以下である（メタ）アクリル酸アルキルを含んでいるために、短鎖（メタ）アクリル酸アルキルのみからなる場合と比較して、種粒子への非架橋性単量体混合物の吸収速度を抑制できる。

【0079】

上記のアルキル基の炭素数が4以上12以下である（メタ）アクリル酸アルキルとして使用可能な化合物の例および好ましい化合物は、〔樹脂粒子〕の項で説明した通りである。

【0080】

上記非架橋性単量体混合物における、アルキル基の炭素数が4以上12以下である（メタ）アクリル酸アルキルの含有量は、5～20質量%の範囲内である。

【0081】

上記非架橋性単量体混合物における、アルキル基の炭素数が4以上12以下である（メタ）アクリル酸アルキルの含有量が5質量%より少ないと、アルキル基の炭素数が4以上12以下である（メタ）アクリル酸アルキルによる、樹脂粒子の質量平均分子量を低く抑える効果が不十分となるので、得られる樹脂粒子の質量平均分子量が大きくなり過ぎる（例えば60万を超える）。その結果、得られる樹脂粒子を造孔剤として樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法に用いた場合、有機溶剤に十分に溶解しないために、樹脂成形体（基材）の形成後に樹脂粒子を十分に除去できず、その結果として、所望の細孔形状および細孔径の多孔質構造を有する良好な多孔性樹脂成形体を得ることができない。また、上記非架橋性単量体混合物における、アルキル基の炭素数が4以上12以下である（メタ）アクリル酸アルキルの含有量が5質量%より少ないと、種粒子への非架橋性単量体混合物の吸収速度が速すぎるために、種粒子への非架橋性単量体混合物の吸収と、非架橋性単量体混合物を吸収して膨潤した種粒子同士の間隙が同時に発生し、粗大粒子が頻発し、得られる樹脂粒子の単分散性が悪くなる（例えば粒子径の変動係数が15%を超える）。

【0082】

一方、上記非架橋性単量体混合物における、アルキル基の炭素数が4以上12以下である（メタ）アクリル酸アルキルの含有量が20質量%より多いと、得られる樹脂粒子の質量平均分子量が小さくなり過ぎる（例えば20万未満となる）。その結果、得られる樹脂粒子を造孔剤として樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法に用いた場合、ビニル系単量体の重合によって樹脂成形体（基材）が形成される前に樹脂粒子の一部がビニル系単量体中に溶解してしまつて粒子の形状を保持できなくなり、その結果として、所望の細孔形状および細孔径の多孔質構造を有する良好な多孔性樹脂成形体を得ることができない。また、上記非架橋性単量体混合物における、アルキル基の炭素数が4以上12以下である（メタ）アクリル酸アルキルの含有量が20質量%より多いと、種粒子に単量体がうまく吸収されず、単量体が種粒子から離れた位置で（水性媒体中で）独自に重合して微小粒子を生成し、得られる樹脂粒子の単分散性が悪くなる（例えば粒子径の変動係数が15%を超える）。

【0083】

上記非架橋性単量体混合物における、アルキル基の炭素数が4以上12以下である（メタ）アクリル酸アルキルの含有量は、5～10質量%の範囲内であることがより好ましい。これにより、粗大粒子や微小粒子の発生をさらに抑制できるので、さらに優れた単分散性を有する樹脂粒子を実現できる。

【0084】

上記非架橋性単量体混合物における短鎖（メタ）アクリル酸アルキルの含有量は、80～95質量%の範囲内である。本発明の樹脂粒子を構成する非架橋重合体における、アルキル基の炭素数が3以下である（メタ）アクリル酸アルキルの含有量は、90～95質量%の範囲内であることがより好ましい。これにより、粗大粒子や微小粒子の発生をさらに

10

20

30

40

50

抑制できるので、さらに優れた単分散性を有する樹脂粒子を実現できる。上記非架橋性単量体混合物は、短鎖（メタ）アクリル酸アルキルと、アルキル基の炭素数が4以上12以下である（メタ）アクリル酸アルキルとのみからなっているとしてもよく、これらに加えて他の非架橋性（単官能性）ビニル系単量体を15質量%以下の範囲内で含んでいてもよい。上記他の非架橋性ビニル系単量体として使用可能な化合物の例については、〔樹脂粒子〕の項で説明した通りである。

#### 【0085】

上記樹脂粒子製造工程において、上記種粒子に吸収させる上記非架橋性単量体混合物の量は、上記肥大化した種粒子100質量部に対して4,000~22,000質量部の範囲内であることが好ましい。上記種粒子に吸収させる上記非架橋性単量体混合物の量が上記肥大化した種粒子100質量部に対して4,000質量部未満であると、肥大化による粒子径の増大量が小さくなるので、得られる樹脂粒子の粒子径が小さくなる。このため、所望の粒子径を持つ樹脂粒子を得るために必要な種粒子肥大化工程の実施回数が増え、生産効率が悪くなることがある。一方、上記種粒子に吸収させる上記非架橋性単量体混合物の量が上記肥大化した種粒子100質量部に対して22,000質量部を超えると、上記非架橋性単量体混合物が上記肥大化した種粒子に完全に吸収されず、上記非架橋性単量体混合物が種粒子から離れた位置で（水性媒体中で）独自に重合して微小粒子を生成することがあるので、樹脂粒子の単分散性が悪くなることがある。

#### 【0086】

上記樹脂粒子製造工程では、上記非架橋性単量体混合物を上記水溶性の重合禁止剤の存在下で重合する。これにより、水相中に微量存在する非架橋性単量体混合物が独自に重合することを抑制できる。それゆえ、非架橋性単量体混合物の重合による微小粒子の生成を抑制でき、また、非架橋性単量体混合物の重合体が樹脂粒子（一次粒子）同士を連結して二次粒子を生成することも抑制できる。その結果、得られる樹脂粒子の単分散性を向上できる（例えば粒子径の変動係数を15%以下にできる）。

#### 【0087】

上記水溶性の重合禁止剤としては、例えば、亜硝酸塩類、亜硫酸塩類、ハイドロキノン類、アスコルビン酸類、水溶性ビタミンB類、クエン酸、ポリフェノール類等が挙げられる。上記亜硝酸塩類としては、例えば、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム等の亜硝酸アルカリ金属塩；亜硝酸マグネシウム等の亜硝酸アルカリ土類金属塩；亜硝酸アンモニウム等が挙げられる。これらの中でも、水相中での非架橋性単量体混合物の重合を抑制する効果が顕著であることから、亜硝酸塩類が好ましい。亜硝酸塩類の中でも、溶解性、水中での解離性などの点で、亜硝酸ナトリウムが最も好ましい。これら水溶性の重合禁止剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0088】

上記水溶性の重合禁止剤の使用量は、上記非架橋性単量体混合物100質量部に対して0.03~0.3質量部の範囲内であることが好ましい。上記重合禁止剤の使用量が上記非架橋性単量体混合物100質量部に対して0.03質量部未満である場合には、上記水溶性の重合禁止剤による水相中での微小粒子の発生を抑制する効果が不十分となり、得られる樹脂粒子の単分散性を十分に向上できない恐れがある。また、上記重合禁止剤の使用量が上記非架橋性単量体混合物100質量部に対して0.3質量部を超える場合には、上記非架橋性単量体混合物の重合の進行が阻害される可能性があるため、好ましくない。

#### 【0089】

上記樹脂粒子製造工程における、非架橋性単量体混合物を種粒子に吸収させる方法、重合時の昇温、重合時の攪拌、重合温度、重合温度を保持する時間、重合法等については、〔種粒子肥大化工程〕の項で述べたのと同様である。また、上記樹脂粒子製造工程においても、上記種粒子肥大化工程と同様に、通常は水性媒体および重合開始剤を使用し、界面活性剤を使用することが好ましく、必要に応じて分散安定剤を使用する。使用可能な水性媒体の例および水性媒体の通常の使用量、使用可能な重合開始剤の例および重合開始剤の使用量、使用可能な界面活性剤の例および界面活性剤の使用量、分散安定剤の使用量等に

10

20

30

40

50

についても、〔種粒子肥大化工程〕の項で述べたのと同様である。

〔多孔性樹脂成形体の製造方法〕

本発明の多孔性樹脂成形体の製造方法は、本発明の樹脂粒子を造孔材として複数個、成形型内に充填する工程と、上記成形型を加熱することによって、上記樹脂粒子同士を融着させて上記樹脂粒子同士を連結させる工程と、上記樹脂粒子を溶解しないビニル系単量体と重合開始剤とを上記成形型内に添加し、上記ビニル系単量体を重合することによって、上記ビニル系単量体の重合体からなる樹脂成形体を得る工程と、上記樹脂粒子を溶解するが、上記ビニル系単量体の重合体を溶解しない有機溶剤に上記樹脂粒子を溶解させることによって、上記樹脂成形体から上記樹脂粒子を除去する工程とを含んでいる。

【0090】

上記成形型の材質としては、例えば、鋼等の金属；セラミック；ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）等の樹脂等が挙げられる。

【0091】

上記樹脂粒子同士を連結させる工程における成形型の加熱温度は、上記樹脂粒子を部分的に融着させて上記樹脂粒子同士を連結させることができるものであれば特に限定されるものではないが、150～200の範囲内であることが好ましい。成形型の加熱温度が150未満である場合、樹脂粒子同士が融着せず、樹脂粒子同士が連結しなくなる可能性がある。一方、成形型の加熱温度が200を超える場合、樹脂粒子の全体が溶融して粒子の形状を維持できなくなり、その結果として多孔質構造を形成できなくなる可能性がある。

【0092】

上記ビニル系単量体としては、樹脂粒子を溶解せず、重合されたときに有機溶剤に溶解せず、エチレン性不飽和結合を有する化合物であれば特に限定されるものではない。上記ビニル系単量体としては、例えば、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル等の非架橋性（メタ）アクリル酸エステル；テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリ（-カプロラクトン）ジメタクリレート等の架橋性（多官能性）（メタ）アクリル酸エステル；水溶性のフッ素樹脂（例えば「テフロン（登録商標）AF」）を構成する含フッ素非架橋性ビニル系単量体；ビニルアルコール等が挙げられる。これらビニル系単量体は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0093】

細胞や微生物を培養するための生物担体等の生体適合材料として本発明の多孔性樹脂成形体を使用する場合には、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリ（-カプロラクトン）ジメタクリレート、水溶性のフッ素樹脂（例えば「テフロン（登録商標）AF」）を構成する含フッ素ビニル系単量体、ビニルアルコール等の親水性ビニル系単量体を上記ビニル系単量体として用いることが好ましい。また、上記ビニル系単量体は、1個のエチレン性不飽和結合を有する非架橋性ビニル系単量体（非架橋性（メタ）アクリル酸エステル、含フッ素非架橋性ビニル系単量体、ビニルアルコール等）と、2個以上のエチレン性不飽和結合を有する架橋性ビニル系単量体（架橋性（メタ）アクリル酸エステル等）との混合物であることが好ましい。これにより、ビニル系単量体の重合体が架橋重合体となり、ビニル系単量体の重合体が有機溶剤に溶解することを回避できる。

【0094】

上記重合開始剤としては、樹脂粒子の製造方法に使用するものとして説明した種々の重合開始剤を用いることができ、重合開始剤の使用量の好ましい範囲も、樹脂粒子の製造方法に使用する重合開始剤と同様である。

【0095】

上記ビニル系単量体に、水と、エチレングリコール等の多価アルコールとを添加してもよい。これにより、上記ビニル系単量体の重合によって、ハイドロゲルの状態の樹脂成形体を得ることができ、最終的にハイドロゲルの状態の多孔性樹脂成形体を得ることができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 6 】

上記ビニル系単量体の重合法としては、特に限定されるものではなく、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法等が挙げられる。

## 【 0 0 9 7 】

上記ビニル系単量体の重合は、二亜硫酸ナトリウム等の酸化防止剤の存在下で行ってもよい。

## 【 0 0 9 8 】

上記有機溶剤としては、沸点が80 以下のケトン系有機溶剤および沸点が80 以下の酢酸エステル系有機溶剤の少なくとも一方が、樹脂粒子の溶解性が高く（樹脂粒子を溶解させ易い）点、および樹脂成形体への残留度が低い点から好ましく、中でも、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等の少なくとも1種が好ましい。

10

## 【 0 0 9 9 】

有機溶剤に樹脂粒子を溶解させることによって樹脂成形体から樹脂粒子を除去する方法としては、例えば、樹脂成形体を有機溶剤中でソックスレー抽出する方法が挙げられる。

## 【 0 1 0 0 】

樹脂粒子の除去に用いた有機溶剤は、必要に応じて、樹脂粒子の除去に用いた有機溶剤とは異なる有機溶剤を用いた洗浄処理によって除去してもよい。洗浄処理に用いる有機溶剤としては、例えばアセトンが挙げられる。また、樹脂粒子の除去に用いた有機溶剤や、洗浄処理に用いた有機溶剤は、必要に応じて、水中でのソックスレー抽出によって除去してもよい。

20

## 【 0 1 0 1 】

以上のようにして、多孔性樹脂成形体を製造することができる。上記方法により製造される多孔性樹脂成形体は、ほぼ均一な径を有する複数の細孔を有し、細孔同士がほぼ全て繋がった良好な多孔質構造となる。なお、上記製造方法から上記樹脂粒子同士を連結させる工程を省略した場合、上記樹脂粒子の充填の状態によっては、ビニル系単量体を重合をしたときに、上記樹脂粒子同士が接している部分と上記樹脂粒子同士が接していない部分が生じる。その結果、得られる多孔性樹脂成形体は、細孔が繋がっている部分と細孔が繋がっていない部分とが入り交じった、不均一な多孔質構造となる。

## 【 実施例 】

## 【 0 1 0 2 】

以下、実施例および比較例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

30

## 【 0 1 0 3 】

〔樹脂粒子の質量平均分子量の測定方法〕

以下の実施例および比較例における樹脂粒子の質量平均分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて次のようにして行った。測定した質量平均分子量は、ポリスチレン（PS）換算質量平均分子量である。その測定方法は、次の通りである。まず、樹脂粒子50mgをテトラヒドロフラン（THF）10mlに溶解させた。得られた溶液を0.45μmの非水系クロマトディスクを用いて濾過した。得られた濾液をGPCにより分析し、PS換算質量平均分子量を測定した。GPCの測定条件は、下記の通りとした。

40

## 【 0 1 0 4 】

GPC装置：東ソー株式会社製の商品名「ゲルパーミエーションクロマトグラフ HLC-8020」

カラム：東ソー株式会社製の商品名「TSKgel GMHXL-L」（直径7.8mm×長さ30cm）2本

カラム温度：40

流出液：テトラヒドロフラン（THF）

流出速度：1ml/分

流出温度：40

50

検出：R I（示差屈折率検出器）

注入量：100  $\mu$ l

PS換算質量平均分子量を算出するための検量線用標準ポリスチレン：昭和電工株式会社製の商品名「shodex」（質量平均分子量：1030000）および東ソー株式会社製の検量線用標準ポリスチレン（質量平均分子量：5480000、3840000、3550000、1020000、379000、91000、26300、8700）

〔種粒子の体積平均粒子径の測定方法〕

以下の実施例および比較例における種粒子（ポリメタクリル酸メチル粒子）の体積平均粒子径の測定は、以下のようにして行った。

【0105】

まず、種粒子0.1gと0.1質量%ノニオン性界面活性剤水溶液10mlとを試験管に投入し、タッチミキサ（商品名「TOUCHMIXER MT-31」、ヤマト科学株式会社製）で2秒間混合した。この後、試験管内の種粒子を市販の超音波洗浄器（商品名「ULTRASONIC CLEANER VS-150」、ヴェルボククリア社製）を用いて10分間かけて上記水溶液中に予備分散させ、分散液を得た。得られた分散液に超音波を照射しながら、得られた分散液中に含まれる種粒子の体積平均粒子径（体積基準の粒子径分布における算術平均径）をレーザー回折散乱方式粒度分布測定装置（型番「LS230」、ベックマン・コールター株式会社製）にて測定した。レーザー回折散乱方式粒度分布測定装置における体積平均粒子径の算出に使用する光学モデルは、作製した種粒子の屈折率にあわせた。

【0106】

〔樹脂粒子の体積平均粒子径および粒子径の変動係数の測定方法〕

以下の実施例および比較例における樹脂粒子の体積平均粒子径および粒子径の変動係数の測定は、以下のようにして行った。

【0107】

樹脂粒子の体積平均粒子径および粒子径の変動係数は、Coulter Electronics Limited発行のReference MANUAL FOR THE COULTERMULTISIZER（1987）に従って、測定する粒子の粒子径に適した $X \mu\text{m}$ のサイズ（径）を有するアパチャーを用いてコールター方式精密粒度分布測定装置（商品名「コールターマルチサイザーIII」、ベックマン・コールター社製）のキャリアレーションを行い、上記コールター方式精密粒度分布測定装置によって測定を行った。

【0108】

アパチャーサイズ $X \mu\text{m}$ は、平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 未満の樹脂粒子に対しては $20 \mu\text{m}$ であり、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 未満の樹脂粒子に対しては $50 \mu\text{m}$ であり、平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 未満の樹脂粒子に対しては $100 \mu\text{m}$ であり、平均粒子径が $30 \mu\text{m}$ 以上 $90 \mu\text{m}$ 未満を超える樹脂粒子に対しては $280 \mu\text{m}$ であり、平均粒子径が $90 \mu\text{m}$ を超える樹脂粒子に対しては $400 \mu\text{m}$ である。

【0109】

具体的には、樹脂粒子0.1gを0.1質量%ノニオン系界面活性剤水溶液10ml中にタッチミキサ（商品名「TOUCHMIXER MT-31」、ヤマト科学株式会社製）および超音波を用いて予備分散させ、分散液を得た。次に、この分散液を、上記測定装置本体に備え付けの測定用電解液（「ISOTON（登録商標）II」、ベックマン・コールター株式会社製）を満たしたビーカー中に、緩く攪拌しながらスポイドで滴下して、上記測定装置本体画面の濃度計の示度を10%前後に合わせた。次に、上記測定装置本体にアパチャーサイズ $X \mu\text{m}$ をセットし、Current（アパチャー電流）、Gain（ゲイン）、Polarity（内側電極の極性）をアパチャーサイズに合わせた所定の条件に設定して、体積平均粒子径および体積基準の粒子径分布の標準偏差を測定した。測定中はビーカー内を気泡が入らない程度に緩く攪拌しておき、樹脂粒子10万個の測定を行った時点で測定を終了した。体積基準の粒子径分布における算術平均径（体積%モードの算

10

20

30

40

50

術平均径)を樹脂粒子の体積平均粒子径として算出した。

【0110】

樹脂粒子の粒子径の変動係数(CV)は、上記標準偏差( )および上記体積平均粒子径(D)から以下の式により算出した。

【0111】

$$CV(\%) = (\quad / D) \times 100$$

[実施例1]

[種粒子製造工程]

初めに、反応容器内に、水性媒体としてのイオン交換水3000gを加えた。次いで、短鎖(メタ)アクリル酸アルキルとしてのメタクリル酸メチル(MMA)500gに、連鎖移動剤としての1-オクタンチオール10g(メタクリル酸メチル100質量部に対して2質量部)を溶解させて、1-オクタンチオールのメタクリル酸メチル溶液を得た。次いで、上記反応容器内のイオン交換水に、上記1-オクタンチオールのメタクリル酸メチル溶液を加えた。また、重合開始剤としての過硫酸カリウム2.6gを水性媒体としてのイオン交換水100gに溶解させて、過硫酸カリウム水溶液を得た。上記反応容器内のイオン交換水と1-オクタンチオールのメタクリル酸メチル溶液とを攪拌しながら窒素気流中で55に昇温し、上記過硫酸カリウム水溶液を反応容器内に投入し、55で12時間攪拌することで、メタクリル酸メチルの重合を行い、種粒子としてのポリメタクリル酸メチル粒子の分散液(固形分14.3質量%)を得た。得られた分散液中に含まれるポリメタクリル酸メチル粒子は、体積平均粒子径が0.7μm、質量平均分子量が1.3万であった。

【0112】

[第1の種粒子肥大化工程]

次に、短鎖(メタ)アクリル酸アルキルとしてのメタクリル酸メチル(MMA)550gに、重合開始剤としての2,2'-アゾビスイソブチロニトリル5.5g、および連鎖移動剤としての1-オクタンチオール5.5g(メタクリル酸メチル100質量部に対して1質量部)を溶解させて、単量体混合物を得た。また、界面活性剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.5gを水性媒体としてのイオン交換水2194.5gに溶解させて、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液2200gを得た。上記単量体混合物を上記ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液2200gと混合し、高速乳化・分散機(商品名「T.KホモミクサーMARK II 2.5型」、プライミクス株式会社製)に入れて、上記高速乳化・分散機により8000rpmの回転数で10分間処理して、乳化液を得た。

【0113】

この乳化液に、種粒子製造工程で得られた体積平均粒子径が0.7μmの種粒子としてのポリメタクリル酸メチル粒子の分散液(固形分14.3質量%)390g(ポリメタクリル酸メチル粒子の含有量55.8g)を加え、室温で3時間攪拌し、乳化液中にポリメタクリル酸メチル粒子が分散した分散液を得た。その時の分散液を光学顕微鏡で観察したところ、乳化液中のメタクリル酸メチルは完全にポリメタクリル酸メチル粒子に吸収されていることが確認された。本実施例では、ポリメタクリル酸メチル粒子に吸収されたメタクリル酸メチルの量は、ポリメタクリル酸メチル粒子100質量部に対して986質量部である。

【0114】

この分散液に、分散安定剤としてのポリビニルアルコール(日本合成化学工業株式会社製、商品名「ゴーセノール(登録商標)GH-17」)の3.6質量%水溶液1100gを加え、反応液を得た。その後、反応液を55で6時間加熱することでメタクリル酸メチルの重合を行い、次いで、80で1.5時間加熱することでメタクリル酸メチルの重合を行い、肥大化した種粒子としてのポリメタクリル酸メチル粒子の分散液(固形分14.3質量%)を得た。得られた分散液中に含まれるポリメタクリル酸メチル粒子は、体積平均粒子径が1.50μm、質量平均分子量が2.3万であった。

## 【 0 1 1 5 】

## [ 第 2 の 種 粒 子 肥 大 化 工 程 ]

さらに、短鎖（メタ）アクリル酸アルキルとしてのメタクリル酸メチル（MMA）500 gに、重合開始剤としての2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル5 g、および連鎖移動剤としての1-オクタンチオール5 g（メタクリル酸メチル100質量部に対して1質量部）を溶解させて、単量体混合物を得た。また、界面活性剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5 gを水性媒体としてのイオン交換水995 gに溶解させて、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液1000 gを得た。上記単量体混合物を上記ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液1000 gと混合し、高速乳化・分散機（商品名「T・KホモミクサーMARK II 2.5型」、プライミクス株式会社製）に入れて、上記高速乳化・分散機により8000 rpmの回転数で10分間処理して、乳化液を得た。

10

## 【 0 1 1 6 】

この乳化液に、第1の種粒子肥大化工程で得られた体積平均粒子径が1.50 μmの種粒子としてのポリメタクリル酸メチル粒子の分散液（固形分14.3質量%）36 g（ポリメタクリル酸メチル粒子の含有量5.1 g）を加え、室温で3時間攪拌し、乳化液中にポリメタクリル酸メチル粒子が分散した分散液を得た。その時の分散液を光学顕微鏡で観察したところ、乳化液中のメタクリル酸メチルは完全にポリメタクリル酸メチル粒子に吸収されていることが確認された。本実施例では、ポリメタクリル酸メチル粒子に吸収されたメタクリル酸メチルの量は、ポリメタクリル酸メチル粒子100質量部に対して971

20

## 【 0 1 1 7 】

この分散液に、分散安定剤としてのポリビニルアルコール（株式会社クラレ製、商品名「クラレ（登録商標）ポパールPVA-217E」）の1.5質量%水溶液2000 gを加え、反応液を得た。その後、反応液を65 で4時間加熱し、次いで反応液を80 で2時間加熱することにより、メタクリル酸メチルの重合を行い、肥大化した種粒子としてのポリメタクリル酸メチル粒子の分散液（固形分14.3質量%）を得た。得られた分散液中に含まれるポリメタクリル酸メチル粒子は、体積平均粒子径が7.64 μm、質量平均分子量が2.8万であった。

## 【 0 1 1 8 】

## [ 樹 脂 粒 子 製 造 工 程 ]

初めに、短鎖（メタ）アクリル酸アルキルとしてのメタクリル酸メチル（MMA）620 g（非架橋性単量体混合物であるメタクリル酸メチルおよびメタクリル酸イソブチルとの混合物に対して89.9質量%）と、アルキル基の炭素数が4以上12以下の（メタ）アクリル酸アルキルとしてのメタクリル酸イソブチル（IBMA）70 g（非架橋性単量体混合物であるメタクリル酸メチルおよびメタクリル酸イソブチルとの混合物に対して89.9質量%）と、重合開始剤としての2, 2'-アゾイソブチロニトリル3.4 gおよびtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート2.7 gとを互いに溶解させて、単量体混合物を得た。また、界面活性剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム6 gをイオン交換水1144 gに溶解させて、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液1150 gを得た。

40

## 【 0 1 1 9 】

次いで、上記単量体混合物を、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液1150 gと混合し、高速乳化・分散機（商品名「T・KホモミクサーMARK II 2.5型」、プライミクス株式会社製）に入れて、上記高速乳化・分散機により8000 rpmの回転数で10分間処理して、乳化液を得た。

## 【 0 1 2 0 】

この乳化液に、第2の種粒子肥大化工程で得られた体積平均粒子径が7.64 μmの種粒子としてのポリメタクリル酸メチル粒子の分散液（固形分14.3質量%）40 g（ポリメタクリル酸メチル粒子の含有量5.7 g）を加え、30 で8時間攪拌し、上記単量

50

体混合物をポリメタクリル酸メチル粒子に吸収させた。これにより、単量体混合物を吸収したポリメタクリル酸メチル粒子が乳化液中に分散した状態の分散液が得られた。本実施例では、ポリメタクリル酸メチル粒子に吸収されたメタクリル酸メチルおよびメタクリル酸イソブチルの合計量は、ポリメタクリル酸メチル粒子100質量部に対して12063質量部である。

#### 【0121】

この分散液に、分散安定剤としてのポリビニルアルコール（株式会社クラレ製、商品名「クラレ（登録商標）ポパールPVA-217E」）の3質量%水溶液2000gと、亜硝酸ナトリウム0.7g（メタクリル酸メチルおよびメタクリル酸イソブチルの合計量100質量部に対して0.1質量部）とを加え、反応液を得た。その後、反応液を攪拌しながら60で4時間加熱し、次いで反応液を攪拌しながら100で1.5時間加熱することにより、メタクリル酸メチルおよびメタクリル酸イソブチルの重合を行い、樹脂粒子を得た。

10

#### 【0122】

得られた樹脂粒子の体積基準の粒子径分布を前述の方法で測定したところ、得られた樹脂粒子は、体積平均粒子径が36.9 $\mu$ mであり、体積基準の粒子径の変動係数が7.0%であった。また、得られた樹脂粒子の質量平均分子量は、約39万であった。なお、本実施例において、樹脂粒子の製造に使用した全単量体中に占めるメタクリル酸メチルの割合（樹脂粒子におけるメタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量に等しい）は90.7質量%であり、樹脂粒子の製造に使用した全単量体中に占めるメタクリル酸イソブチルの割合（樹脂粒子におけるメタクリル酸イソブチルに由来する構造単位の含有量に等しい）は9.3質量%である。

20

#### 【0123】

##### 〔実施例2〕

##### 〔種粒子製造工程〕

実施例1と同様にして、種粒子としての、体積平均粒子径が0.7 $\mu$ m、質量平均分子量が1.3万のポリメタクリル酸メチル粒子の分散液（固形分14.3質量%）を得た。

#### 【0124】

##### 〔第1の種粒子肥大化工程〕

実施例1と同様にして、肥大化した種粒子としての、体積平均粒子径が1.50 $\mu$ m、質量平均分子量が2.3万のポリメタクリル酸メチル粒子の分散液（固形分14.3質量%）を得た。

30

#### 【0125】

##### 〔第2の種粒子肥大化工程〕

さらに、体積平均粒子径が1.50 $\mu$ mのポリメタクリル酸メチル粒子の分散液（固形分14.3質量%）の添加量を36gから55g（ポリメタクリル酸メチル粒子の含有量7.9g）に変更したこと以外は実施例1と同様にして、肥大化した種粒子としてのポリメタクリル酸メチル粒子の分散液（固形分14.3質量%）を得た。本実施例では、ポリメタクリル酸メチル粒子に吸収されたメタクリル酸メチルの量は、ポリメタクリル酸メチル粒子100質量部に対して6357質量部である。

40

#### 【0126】

得られた分散液に含まれるポリメタクリル酸メチル粒子は、体積平均粒子径が6.17 $\mu$ m、質量平均分子量が2.3万であった。

#### 【0127】

##### 〔樹脂粒子製造工程〕

実施例1の第2の種粒子肥大化工程で得られた体積平均粒子径が7.64 $\mu$ mのポリメタクリル酸メチル粒子の分散液40gに代えて本実施例の第2の種粒子肥大化工程で得られた体積平均粒子径が6.17 $\mu$ mのポリメタクリル酸メチル粒子の分散液77g（ポリメタクリル酸メチル粒子の含有量11.0g）を用いたこと以外は実施例1と同様にして、樹脂粒子を得た。本実施例では、ポリメタクリル酸メチル粒子に吸収されたメタクリル

50

酸メチルおよびメタクリル酸イソブチルの量は、ポリメタクリル酸メチル粒子100質量部に対して6266質量部である。

【0128】

得られた樹脂粒子の体積基準の粒子径分布を前述の方法で測定したところ、得られた樹脂粒子は、体積平均粒子径が27.3 μmであり、体積基準の粒子径の変動係数が8.0%であった。また、得られた樹脂粒子の質量平均分子量は約44万であった。なお、本実施例において、樹脂粒子の製造に使用した全単量体中に占めるメタクリル酸メチルの割合（樹脂粒子におけるメタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量に相当）は91.5質量%であり、樹脂粒子の製造に使用した全単量体中に占めるメタクリル酸イソブチルの割合（樹脂粒子におけるメタクリル酸イソブチルに由来する構造単位の含有量に相当）は8.5質量%である。

10

【0129】

〔実施例3〕

〔種粒子製造工程〕

実施例1と同様にして、種粒子としての、体積平均粒子径が0.7 μm、質量平均分子量が1.3万のポリメタクリル酸メチル粒子の分散液（固形分14.3質量%）を得た。

【0130】

〔第1の種粒子肥大化工程〕

次に、体積平均粒子径が0.7 μmのポリメタクリル酸メチル粒子の分散液（固形分14.3質量%）の添加量を390 gから33.8 g（ポリメタクリル酸メチル粒子の含有量4.8 g）に変更したこと以外は実施例1と同様にして、肥大化した種粒子としてのポリメタクリル酸メチル粒子の分散液（固形分14.3質量%）を得た。本実施例では、ポリメタクリル酸メチル粒子に吸収されたメタクリル酸メチルの量は、ポリメタクリル酸メチル粒子100質量部に対して11379質量部である。

20

【0131】

得られた分散液中に含まれるポリメタクリル酸メチル粒子は、体積平均粒子径が3.30 μm、質量平均分子量が2.3万であった。

【0132】

〔第2の種粒子肥大化工程〕

さらに、実施例1の第1の種粒子肥大化工程で得られた体積平均粒子径が1.50 μmのポリメタクリル酸メチル粒子の分散液36 gに代えて本実施例の第1の種粒子肥大化工程で得られた体積平均粒子径が3.30 μmのポリメタクリル酸メチル粒子の分散液74 g（ポリメタクリル酸メチル粒子の含有量10.6 g）を用いたこと以外は実施例1と同様にして、肥大化した種粒子としてのポリメタクリル酸メチル粒子の分散液（固形分14.3質量%）を得た。本実施例では、ポリメタクリル酸メチル粒子に吸収されたメタクリル酸メチルの量は、ポリメタクリル酸メチル粒子100質量部に対して4725質量部である。

30

【0133】

得られた分散液中に含まれるポリメタクリル酸メチル粒子は、体積平均粒子径が11.3 μm、質量平均分子量が2.4万であった。

40

【0134】

〔樹脂粒子製造工程〕

実施例1の第2の種粒子肥大化工程で得られた体積平均粒子径が7.64 μmのポリメタクリル酸メチル粒子の分散液40 gに代えて本実施例の第2の種粒子肥大化工程で得られた体積平均粒子径が11.3 μmのポリメタクリル酸メチル粒子の分散液57 g（ポリメタクリル酸メチル粒子の含有量8.2 g）を用いたこと以外は実施例1と同様にして、樹脂粒子を得た。本実施例では、ポリメタクリル酸メチル粒子に吸収されたメタクリル酸メチルおよびメタクリル酸イソブチルの量は、ポリメタクリル酸メチル粒子100質量部に対して8465質量部である。

【0135】

50

得られた樹脂粒子の体積基準の粒子径分布を前述の方法で測定したところ、得られた樹脂粒子は、体積平均粒子径が $53.3\ \mu\text{m}$ であり、体積基準の粒子径の変動係数が $10.6\%$ であった。また、得られた樹脂粒子の質量平均分子量は約 $40$ 万であった。なお、本実施例において、樹脂粒子の製造に使用した全単量体中に占めるメタクリル酸メチルの割合（樹脂粒子におけるメタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量に相当）は $91.0$ 質量%であり、樹脂粒子の製造に使用した全単量体中に占めるメタクリル酸イソブチルの割合（樹脂粒子におけるメタクリル酸イソブチルに由来する構造単位の含有量に相当）は $9.0$ 質量%である。

【0136】

〔実施例4〕

〔種粒子製造工程、第1の種粒子肥大化工程、第2の種粒子肥大化工程〕

実施例1と同様にして種粒子の製造および肥大化を行った。

【0137】

〔樹脂粒子製造工程〕

非架橋性単量体混合物としてメタクリル酸メチル $620\ \text{g}$ およびメタクリル酸イソブチル $70\ \text{g}$ に代えてメタクリル酸メチル $610\ \text{g}$ およびアクリル酸2-エチルヘキシル $70\ \text{g}$ を用いたこと以外は実施例1と同様の条件で重合を行い、樹脂粒子を得た。

【0138】

得られた樹脂粒子の体積基準の粒子径分布を前述の方法で測定したところ、得られた樹脂粒子は、体積平均粒子径が $33.4\ \mu\text{m}$ であり、体積基準の粒子径の変動係数が $11.8\%$ であった。また、得られた樹脂粒子の質量平均分子量は約 $29$ 万であった。

【0139】

〔比較例1〕

実施例1の樹脂粒子製造工程において、非架橋性単量体としてメタクリル酸メチル $620\ \text{g}$ およびメタクリル酸イソブチル $70\ \text{g}$ に代えてメタクリル酸メチル $680\ \text{g}$ のみを用いたこと以外は実施例1と同様にして、ポリメタクリル酸メチル $100$ 質量%の樹脂粒子を得た。

【0140】

得られた樹脂粒子の体積基準の粒子径分布を前述の方法で測定したところ、得られた樹脂粒子は、体積平均粒子径が $32.8\ \mu\text{m}$ であり、体積基準の粒子径の変動係数が $20.9\%$ であった。したがって、本比較例で得られた樹脂粒子は、実施例1で得られた樹脂粒子と比較して単分散性に劣る結果となった。また、得られた樹脂粒子の質量平均分子量は約 $84$ 万であった。

【0141】

〔比較例2〕

実施例1の樹脂粒子製造工程において、非架橋性単量体としてメタクリル酸メチル $620\ \text{g}$ およびメタクリル酸イソブチル $70\ \text{g}$ に代えてメタクリル酸メチル $646\ \text{g}$ のみを用い、架橋性単量体としてエチレングリコールジメタクリレート $34\ \text{g}$ を用いたこと以外は実施例1と同様にして、メタクリル酸メチル-エチレングリコールジメタクリレート共重合体（架橋重合体）からなる樹脂粒子を得た。

【0142】

得られた樹脂粒子の体積基準の粒子径分布を前述の方法で測定したところ、得られた樹脂粒子は、体積平均粒子径が $35.0\ \mu\text{m}$ であり、体積基準の粒子径の変動係数が $10.2\%$ であった。

【0143】

〔比較例3〕

〔種粒子製造工程、第1の種粒子肥大化工程、第2の種粒子肥大化工程〕

実施例1と同様にして種粒子の製造および肥大化を行った。

【0144】

〔樹脂粒子製造工程〕

10

20

30

40

50

メタクリル酸メチル 620 g に代えてアクリル酸イソステアリル 620 g (非架橋性単量体混合物であるメタクリル酸メチルおよびメタクリル酸イソブチルとの混合物に対して 89.9 質量%) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして樹脂粒子の作製を試みたが、凝集がひどく、単分散性の樹脂粒子が得られなかった。

**【0145】**

〔実施例 5 (多孔性樹脂成形体の製造例)〕

実施例 1 で得られた (複数個の) 樹脂粒子を、成形型としての長さ 5 cm、幅 3 cm、深さ 1 cm のポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 製の型枠内に充填し、型枠の温度が 190 となるように 20 時間加熱処理を施した。これにより、樹脂粒子の表面部分同士が融着して樹脂粒子同士が連結された。

10

**【0146】**

次いで、この融着により得られた多孔性のテンプレートに、樹脂粒子を溶解しないビニル系単量体としての 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 7.0 ml、多価アルコールとしてのエチレングリコール 2.0 ml、樹脂粒子を溶解しないビニル系単量体としてのテトラメチレングリコールジメタクリレート 0.3 ml、重合開始剤としての過硫酸アンモニウム (0.4 g/ml) 0.7 ml、酸化防止剤としての二亜硫酸ナトリウム (0.15 g/ml) 0.7 ml、および脱イオン水 1.4 ml からなる単量体混合液を上記型枠内に浸透させ、70 で 12 時間かけて、2-ヒドロキシエチルメタクリレートおよびテトラメチレングリコールジメタクリレートを重合させた。これにより、実施例 1 で得られた樹脂粒子を含有する、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA) とテトラエチレングリコールジメタクリレートとの共重合体からなる樹脂成形体を得られた。

20

**【0147】**

次いで、得られた樹脂成形体を、前記樹脂粒子を溶解するが、前記ビニル系単量体の重合体を溶解しない有機溶剤としてのアセトン中において常温で 4 時間浸漬処理を行うことにより、実施例 1 で得られた樹脂粒子を溶解除去することにより、目的の多孔性樹脂成形体を得た。

**【0148】**

〔比較例 4 (多孔性樹脂成形体の製造例 (比較例 1 の樹脂粒子を用いた樹脂成形体))〕

実施例 1 で得られた樹脂粒子に代えて、比較例 1 で得られた樹脂粒子を使用した点を除き、実施例 5 と同様の条件で樹脂成形体の作製を試みた。しかしながら、樹脂成形体内に樹脂粒子が残存し、目的とする多孔性樹脂成形体は得られなかった。

30

**【0149】**

〔比較例 5 (多孔性樹脂成形体の製造例 (比較例 2 の樹脂粒子を用いた樹脂成形体))〕

実施例 1 で得られた樹脂粒子に代えて、比較例 2 で得られた樹脂粒子を使用した点を除き、実施例 5 と同様の条件で樹脂成形体の作製を試みた。しかしながら、樹脂成形体内に樹脂粒子が一部残存し、目的とする多孔性樹脂成形体は得られなかった。

**【産業上の利用可能性】****【0150】**

本発明の樹脂粒子は、樹脂溶解除去方式の多孔性樹脂成形体の製造方法に造孔剤として用いる樹脂粒子 (造孔剤用樹脂粒子) として好適に利用できる。また、本発明の樹脂粒子は、セラミックス等の耐熱性の材料に造孔剤となる樹脂粒子を混合した成形体を作製した後、成形体を高温で加熱して上記樹脂粒子を焼失させることにより、多孔質成形体を製造する方法に用いる樹脂粒子 (造孔剤) としても利用できる。さらに、本発明の樹脂粒子は、光拡散剤、アンチブロッキング剤、化粧料添加材等としても利用できる。

40

**【0151】**

また、本発明の多孔性樹脂成形体は、例えば、細胞や微生物を培養するための生物担体等の生体適合材料、一定の大きさの粒子や微生物等の捕捉に用いられるようなフィルター (例えばディーゼルエンジンの排気ガス中の粒子状物質を漉し取り軽減させるディーゼル

50

微粒子捕集フィルター（DPF））、一定速度で気体や液体を捕捉または放散させるような多孔質成形体（例えば、薬剤を徐々に放出するカプセル）等として利用できる。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-049070(JP,A)  
特開2002-293809(JP,A)  
特開昭56-152812(JP,A)  
特開2009-256639(JP,A)  
特表2003-509549(JP,A)  
米国特許第06949601(US,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 9/26  
C08F 2/00 - 2/60  
C08F 265/06