



(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 201629105 A

(43) 公開日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 16 日

(21) 申請案號：104133035

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 07 日

(51) Int. Cl. : C08F2/18 (2006.01)

(30) 優先權：2014/10/07 日本 2014-206132

(71) 申請人：東亞合成股份有限公司 (日本) TOAGOSEI CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：齋藤直彥 SAITO, NAOHIKO (JP)；平野德弘 HIRANO, NORIHIRO (JP)；松崎英男 MATSUZAKI, HIDEO (JP)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 58 頁

(54) 名稱

聚合物微粒子及其製造方法

(57) 摘要

本揭示係關於在分散穩定劑的存在下，具備將乙烯基單體於溶解該乙烯基單體及該分散穩定劑，但未溶解經生成之聚合物之親水性溶劑中進行聚合的步驟，以製造聚合物微粒子之方法。本揭示係在如此之聚合物微粒子之製造方法，上述分散穩定劑係於分子鏈的中間含有具有羧基及乙烯性不飽和基之大分子單體者，上述大分子單體成為相對於每 1 分子平均具有 1.4~2.5 個乙烯性不飽和基，且其分子量分布為 2.0 以下。

# 發明摘要

※申請案號：104133035

※申請日：104年10月07日

※IPC分類：C08F 2/18 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

聚合物微粒子及其製造方法

【中文】

本揭示係關於在分散穩定劑的存在下，具備將乙烯基單體於溶解該乙烯基單體及該分散穩定劑，但未溶解經生成之聚合物之親水性溶劑中進行聚合的步驟，以製造聚合物微粒子之方法。本揭示係在如此之聚合物微粒子之製造方法，上述分散穩定劑係於分子鏈的中間含有具有羧基及乙烯性不飽和基之大分子單體者，上述大分子單體成為相對於每1分子平均具有1.4~2.5個乙烯性不飽和基，且其分子量分布為2.0以下。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

聚合物微粒子及其製造方法

## 【技術領域】

[0001]

### 關連申請案之相互參照

本申請案係於 2014 年 10 月 7 日所申請之日本國專利申請案即日本特願 2014-206132 之關連申請案，係根據此日本申請案主張優先權者，成為將此日本申請案所記載之全部內容經由參照而納入在本說明書。

本發明係關於聚合物微粒子之製造方法等。更詳細而言，係關於藉由分散聚合法，將粒度分布狹小且粒徑均一之微米尺寸聚合物微粒子，使用特定之分散穩定劑，順利且生產性良好地製造之方法。

## 【先前技術】

[0002] 已知有於分散穩定劑的存在下，根據乙烯基單體於溶解乙烯基單體，但實質上未溶解經生成之聚合物之溶劑中進行聚合，以製造聚合物之分散聚合法，得到具有比較狹小之粒度分布之微米尺寸之聚合物微粒子。

分散聚合法中，作為聚合溶劑，係使用親水性溶劑或非親水性溶劑。於親水性溶劑中進行分散聚合時，以往作

為分散穩定劑，係使用聚乙烯基吡咯啉酮、聚乙二醇及聚丙烯酸等之高分子分散穩定劑。又，已知有於聚氧化乙烯鏈之末端將具有自由基聚合性官能基之大分子單體作為分散穩定劑使用之進行分散聚合之方法（專利文獻 1）。

然而，於上述分散聚合技術，為了製造作為目的具有粒徑及粒度分布之聚合物微粒子，必須使用比較多量之分散穩定劑。又，伴隨其所得之聚合物微粒子中，分散穩定劑大量殘留，易對聚合物微粒子之性能帶來不良影響。而且藉由分散穩定劑之分散穩定化不夠充分，於經生成之聚合物微粒子間易產生凝聚。進而，於上述之以往之分散聚合技術，藉由聚合，為了防止於經生成之聚合物微粒子間的凝聚，由於必須降低乙烯基單體之濃度，以進行聚合，故生產性低。

[0003] 作為於聚合時之凝聚防止，有效果之分散穩定劑，本發明者們揭示有具有羧基，且於聚合物末端具有亞乙烯型之不飽和鍵之大分子單體（專利文獻 2）。進而，揭示有作為於順利之分散聚合有效之分散穩定劑，包含於分子鏈的中間具有羧基及乙烯性不飽和基之大分子單體之分散穩定劑（專利文獻 3）、以及於分子鏈的末端具有（甲基）丙烯醯基，且於分子鏈的中間具有羧基之大分子單體（專利文獻 4）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0004]

[專利文獻 1]日本特開平 9-157307 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2004-149569 號公報

[專利文獻 3]國際公開 2010/047287 號小冊

[專利文獻 4]國際公開 2010/047305 號小冊

## 【發明內容】

[發明欲解決之課題]

[0005] 具有粒度分布狹小且均一粒徑之微米尺寸的聚合物微粒子，已被使用在光擴散劑、防眩劑（Antiglare agent）（無光澤劑）、防堵塞劑、間隔物等之用途，近年來，即使在上述任一種之用途易要求對高精細化之對應。伴隨此，變成需要粒徑更小之聚合物微粒子的例子增多。發現使用專利文獻 2 所記載之分散穩定劑（大分子單體）時，所得之聚合物微粒子之粒徑易變成較 2~3 $\mu\text{m}$  更大，為了得到粒徑更小之聚合物微粒子，必須增多分散穩定劑（大分子單體）的使用量，從所得之聚合物微粒子之性能之降低防止、成本上昇之抑制等之點來看，此外有改善之餘地。

[0006] 又，專利文獻 3 及 4 所記載之分散穩定劑係於親水性溶劑中之分散聚合反應，發揮優異之分散穩定化效果，即使以少量的使用亦可穩定地製造粒徑小且粒度分布狹小之聚合物微粒子。

然而，從生產性的進一步提昇等之目的來看，針對更高之單體濃度條件下的聚合進行研討時，發現單體濃度如

超過 20 重量%的條件下，有聚合變不穩定化之傾向。

[0007] 本發明係鑑於如此之事情而完成者，即使在聚合時之單體濃度為高之條件下，可提供一種可使粒度分布狹小且具有 2~3 $\mu\text{m}$  以下左右之小平均粒徑的粒徑整齊之高品質聚合物微粒子，在不產生聚合物微粒子間之凝聚等的情況下順利地製造之方法。

進而本發明之目的係提供一種可防止因多用分散穩定劑所致對聚合物微粒子的不良影響，並且以低成本，順利且生產性良好地製造單分散性優異之高品質而微細的聚合物微粒子之方法。

又，本發明之目的係提供一種具有上述之優異特性，藉由分散聚合之聚合物微粒子等。

進而，本發明之目的係提供一種適合於如此之聚合物微粒子之製造的分散穩定劑及其利用。

[用以解決課題之手段]

[0008] 本發明者為了解決上述課題，經努力研究的結果，發現一種於分子鏈的中間具有羧基與乙烯性不飽和基之大分子單體，將具有特定範圍之乙烯性不飽和基數及分子量分布者作為分散穩定劑使用時，即使在單體濃度高之條件下，亦可使粒度分布狹小且均一尺寸之聚合物微粒子不產生聚合物微粒子間之凝聚等，而是可順利地製造。又，此情況下，發現作為分散穩定劑，由於僅非常少量地使用該大分子單體即可，不需要藉由洗淨等去除過剩之分

散穩定劑，可以製造更高生產性、更低成本、物性及操作性優異之聚合物微粒子，根據此等之卓見而完成本發明。

[0009] 亦即，本發明係示於以下。

1. 一種聚合物微粒子之製造方法，其特徵為具備下述步驟：於分散穩定劑的存在下，將乙烯基單體於溶解該乙烯基單體及該分散穩定劑但不溶解經生成之聚合物之親水性溶劑中進行聚合，以製造前述聚合物微粒子之步驟，

上述分散穩定劑係於分子鏈的中間含有具有羧基及乙烯性不飽和基之大分子單體者，

上述大分子單體係每 1 分子平均具有 1.4 個以上且 2.5 個以下之乙烯性不飽和基，且其分子量分布為 2.0 以下。

2. 如上述 1.之聚合物微粒子之製造方法，其中，上述大分子單體係包含（甲基）丙烯醯基。

3. 如上述 1.或 2.之聚合物微粒子之製造方法，其中，上述大分子單體之數平均分子量為 1000g/mol 以上且 10000g/mol 以下。

4. 如上述 1.~3.中任一項之聚合物微粒子之製造方法，其中，在上述大分子單體之羧基的含量之平均值為 0.1meq/g 以上且 9.0meq/g 以下。

5. 一種聚合物微粒子，其係以如上述 1.~4.中任一項之製造方法所得之聚合物微粒子，體積平均粒徑為 0.7 $\mu$ m 以上且 3.0 $\mu$ m 以下，

體積平均粒徑（ $d_v$ ）/數平均粒徑（ $d_n$ ）為 1.2 以下，



粒徑  $0.1\mu\text{m}$  以上之聚合物微粒子每 1000 個之副產物小粒子之數為 500 個以下。

[0010] 又，本發明係示於以下。

6. 一種聚合物微粒子，其特徵為於表面，保持於分子鏈的中間具有羧基及乙烯性不飽和基之大分子單體，前述大分子單體係每 1 分子平均具有 1.4 個以上且 2.5 個以下之乙烯性不飽和基，且其分子量分布為 2.0 以下。

7. 如上述 6.之聚合物微粒子，其中，前述聚合物微粒子係體積平均粒徑為  $0.7\mu\text{m}$  以上且  $3.0\mu\text{m}$  以下，體積平均粒徑 ( $d_v$ ) / 數平均粒徑 ( $d_n$ ) 為 1.2 以下，粒徑  $0.1\mu\text{m}$  以上之聚合物微粒子每 1000 個之副產物小粒子之數為 500 個以下。

8. 如上述 6.或 7.之聚合物微粒子，其中，前述大分子單體係透過前述分子鏈的中間之前述羧基的一部分而具備前述乙烯性不飽和基。

9. 一種分散穩定劑，其係聚合物微粒子之製造所使用之分散穩定劑，其特徵為於分子鏈的中間含有具有羧基及乙烯性不飽和基之大分子單體者，

前述大分子單體係每 1 分子平均具有 1.4 個以上且 2.5 個以下之乙烯性不飽和基，且其分子量分布為 2.0 以下。

10. 一種聚合物微粒子之分散方法，其特徵為具備於如上述 9.之分散穩定劑的存在下，藉由將乙烯基單體於溶解該乙烯基單體及該分散穩定劑但不溶解經生成之聚合物

之親水性溶劑中進行聚合，而將前述聚合物作為微粒子分散之步驟。

[發明的效果]

[0011] 根據本發明之方法，藉由在反應系，特定之大分子單體極為優異之分散穩定化性能，即使在如單體濃度超過 20 重量%之高單體濃度條件下，亦可效率良好地製造粒徑小，且粒徑的變異小之聚合物微粒子。而且，以大分子單體極少量的使用，不會將粒度分布狹小，且具有均一尺寸之極為微細之聚合物微粒子，產生聚合物微粒子間之凝聚等，而是維持良好之分散穩定性，並且可順利地生產性良好，以低成本製造。

[0012] 以下，針對本揭示之代表性且非限定之具體例，參照適當圖面進行詳細說明。此詳細之說明，係單純意圖將用以實施本發明之較佳之例之細節示於本發明領域具有通常知識者，並非意圖限定本揭示的範圍者。又，以下所揭示之追加特徵以及發明，係進一步為了提供經改善之聚合物微粒子及其製造方法，可與其他特徵或發明分別、或一起使用。

[0013] 又，以下之詳細說明所揭示之特徵或步驟之組合，在最廣泛意義下，並非實施本揭示時所必須者，特別僅是為了說明本揭示所代表之具體例而記載者。進而，上述及下述之代表性具體例之各式各樣特徵、以及獨立及附屬請求項所記載者之各式各樣特徵，在提供本揭示之追

加且有用之實施形態，並非必須如同於此所記載之具體例、或者如所列舉之順序的組合。

[0014] 本說明書及/或請求項所記載之全部特徵，係與實施例及/或請求項所記載之特徵的構成不同，作為對於申請當初之揭示以及所請求之特定事項的限定，係意圖個別、且彼此獨立揭示者。進而，關於全部數值範圍及團體或集團之記載，作為對申請當初之揭示以及所請求之特定事項的限定，不具有揭示該等之中間構成的意圖。

#### 【實施方式】

[0015] 以下，詳細說明本發明。此外，在本說明書，所謂「(甲基)丙烯醯基」，係意指丙烯醯基及/或甲基丙烯醯基，所謂「(甲基)丙烯酸酯」，係意指丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯。又，所謂「(甲基)丙烯醯基」係意指丙烯醯基及/或甲基丙烯醯基。

「大分子單體」所包含之羧基係意指  $\text{-COOH}$  及/或  $\text{-COO-}$ 。

又，聚合物之重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及數平均分子量 ( $M_n$ )，係在後述之〔實施例〕之條件下，使用凝膠滲透層析 (GPC) 所得之標準聚苯乙烯換算值。

[0016] 本發明係藉由利用分散聚合法而具備第 1 聚合步驟之方法，以製造聚合物微粒子之方法。更詳細而言，於本發明，其係聚合物微粒子之製造方法，其特徵為於分散穩定劑的存在下，具備該分散穩定劑係於分子鏈的

中間含有具有羧基及乙烯性不飽和基之大分子單體，相對於每 1 分子平均具有 1.4 個以上且 2.5 個以下之乙烯性不飽和基，且其分子量分布為 2.0 以下之大分子單體，將乙烯基單體於溶解此乙烯基單體及此分散穩定劑，但未溶解經生成之聚合物之親水性溶劑中進行聚合之步驟（第 1 聚合步驟）。在本發明，第 1 聚合步驟後，如有必要，亦可進行水解步驟、分離步驟、純化步驟、其他聚合步驟等。

有關於本發明之第 1 聚合步驟，作為聚合溶劑，由於使用親水性溶劑，故由藉由此步驟所生成之聚合物所構成之微粒子，係分散於包含親水性溶劑之聚合溶劑中。

[0017] 於本發明，作為聚合溶劑，係使用親水性溶劑。上述親水性溶劑若為後述之溶解乙烯基單體及分散穩定劑，但不溶解經生成之聚合物之化合物，則並未特別限定。作為此親水性溶劑，係使用親水性之有機溶劑（未含有水之親水性有機溶劑）、或親水性之有機溶劑與水之混合溶劑。此時，作為親水性之有機溶劑，較佳為使用於 20°C 對水的溶解度為 5g/100ml 以上者。

作為上述之親水性之有機溶劑的具體例，可列舉甲醇、乙醇、異丙基醇、n-丁基醇、異丁基醇、tert-丁基醇、sec-丁基醇、四氫糠基醇等之單醇類；乙二醇、甘油、二乙二醇等之多元醇類；甲基溶纖劑、溶纖劑、異丙基溶纖劑、丁基溶纖劑、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚等之醚醇類；丙酮、甲基乙基酮等之酮類；乙酸甲酯、乙酸乙酯等之酯

類；四氫呋喃等之醚類；二甲基甲醯胺、二甲基亞砷等。親水性之有機溶劑可僅使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

[0018] 在上述第 1 聚合步驟，親水性溶劑因應聚合所使用之乙烯基單體的種類、經生成之聚合物的種類等，從上述之親水性的有機溶劑當中，適當選擇使用。

其中，作為親水性之有機溶劑，較佳為甲醇、乙醇、異丙基醇等之低級醇。藉由使用此等之醇，有效發揮包含特定大分子單體之分散穩定劑的分散穩定化作用，可穩定地製造粒徑小之聚合物微粒子。

[0019] 有關本發明之第 1 聚合步驟，於親水性溶劑中，於包含特定之大分子單體之分散穩定劑的存在下，藉由進行乙烯基單體之分散聚合，與於疏水性溶劑中進行聚合的情況相比較，良好維持聚合穩定性，並且可容易且順利控制經生成之聚合物微粒子之粒徑、粒度分布、分子量等。

於本發明，親水性溶劑較佳為包含水與醇之混合溶劑，其中，更佳為由水、與選自甲醇、乙醇、異丙基醇等之低級醇中之至少 1 種所構成之混合溶劑。作為親水性溶劑，使用水與上述之醇的混合溶劑的情況，因應乙烯基單體之種類、組成等，藉由調整水與醇之混合比率，可輕易控制經生成之聚合物微粒子之粒徑、粒度分布、分子量等。又，可減低引火、爆發等之危險性，對環境的負荷亦小。

尤其是作為親水性溶劑，水與甲醇的混合溶劑，其中，使用水：甲醇之質量比為 10：90～50：50，進而 20：80～40：60 之混合溶劑時，由於可順利製造粒徑更小且粒度分布狹小之聚合物微粒子，故更一層較佳。

[0020] 此外，在第 1 聚合步驟所使用之親水性溶劑，可將其一部分取代成於 20℃ 對水之溶解度未滿 5g/100ml 之疏水性溶劑使用。此情況下，疏水性溶劑的比例相對於溶劑全量，較佳為 30 質量%以下，更佳為 15 質量%以下，再更佳為 5 質量%以下。疏水性溶劑之含有比例超過 30 質量%時，有生成粒子之粒度分布變廣、或在第 1 聚合步驟生成凝聚物的情況。

[0021] 有關本發明之第 1 聚合步驟，作為乙烯基單體之分散聚合時的分散穩定劑，係使用於分子鏈的中間包含具有羧基及乙烯性不飽和基之特定大分子單體（以下亦稱為「大分子單體（Ma）」）之分散穩定劑。在此分散穩定劑之大分子單體（Ma）的含有比例較佳為 20 質量%以上且 100 質量%以下，更佳為 50 質量%以上且 100 質量%以下。大分子單體（Ma）的含量過少時，有無法充分得到本發明的效果的情況。

又，上述分散穩定劑可包含其他聚合物。即，上述分散穩定劑可成為由大分子單體（Ma）及其他聚合物所構成之聚合物組成物（由聚合物所構成之混合物）。上述分散穩定劑包含其他聚合物時，大分子單體（Ma）的含有比例相對於全聚合物，較佳為 10 質量%以上且 100 質量%

以下，更佳為 30 質量%以上且 100 質量%以下。

作為其他聚合物，可列舉具有羧基、羥基、醯胺基、吡咯啉酮基、嗎啉基等之官能基之聚合物等。

此外，上述分散穩定劑可為由大分子單體 (Ma) 或聚合物組成物、與不阻礙乙烯基單體之分散聚合之添加劑所構成者。

[0022] 上述大分子單體 (Ma) 係於分子鏈的中間具有羧基及乙烯性不飽和基之聚合物。此外，在此大分子單體 (Ma)，所包含之羧基及乙烯性不飽和基並非於構成大分子單體 (Ma) 之分子鏈 (聚合物鏈) 的末端，而是至少鏈結 (存在) 於分子鏈 (聚合物鏈) 之中間位置。

[0023] 作為具有大分子單體 (Ma) 所包含之乙烯性不飽和基之基，可列舉 (甲基) 丙烯酸醯基、烯丙基、異丙烯基、苯乙烯基等。此外，大分子單體 (Ma) 可具有此等之基中之 1 種或 2 種以上。又，乙烯性不飽和基亦可將存在於分子鏈的中間及末端雙側之大分子單體作為上述大分子單體 (Ma) 使用。

作為具有乙烯性不飽和基之基，較佳為 (甲基) 丙烯酸醯基。使用於分子鏈的中間具有羧基及 (甲基) 丙烯酸醯基之大分子單體 (Ma) 時，可使乙烯基單體之反應性及分散穩定化性能提昇。而且以包含大分子單體 (Ma) 之分散穩定劑更少量的使用，可穩定製造粒度分布狹小、且將均一尺寸之微細聚合物微粒子不產生聚合物微粒子間之凝聚等。

[0024] 又，上述大分子單體 (Ma) 所包含之乙烯性不飽和基，可直接鍵結於大分子單體 (Ma) 之分子鏈的中間，亦可於大分子單體 (Ma) 之分子鏈的中間透過特定之結合基以懸垂狀態鍵結。進而亦可混在此等 2 個的鍵結形式。

[0025] 具有大分子單體 (Ma) 所包含之乙烯性不飽和基之基的數，較佳為相對於每 1 分子平均為 1.4 個以上且 2.5 個以下。更佳係下限同為 1.5 個以上，再更佳同為 1.7 個以上，又再更佳同為 1.8 個以上，進而又更佳同為 1.9 個以上。又，更佳係上限同為 2.3 個以下，再更佳同為 2.2 個以下，又再更佳同為 2.0 個以下。又，較佳為 1.6 個以上且 2.2 個以下，更佳為 1.6 個以上且 2.0 個以下。若乙烯性不飽和基的含量為上述範圍，充分發揮分散穩定劑的效果。

乙烯性不飽和基的含量過少時，分散穩定化性能降低、或易變成聚合不穩定。又於所得之聚合物粒子有混在凝聚物之虞。

另一方面，乙烯性不飽和基的含量過多時，分散聚合乙烯基單體所得之聚合物微粒子之粒度分布變廣、或是尺寸容易變不均勻。

[0026] 另一方面，上述大分子單體 (Ma) 所包含之羧基至少存在於分子鏈的中間，亦可存在於分子鏈的中間及末端之雙側。又，此羧基可直接鍵結於大分子單體 (Ma) 之分子鏈的中間，亦可於大分子單體 (Ma) 之分



子鏈的中間透過特定之結合基以懸垂狀態鍵結。進而亦可混在此等 2 個的鍵結形式。

[0027] 於本發明，大分子單體 (Ma) 之分子鏈的中間所包含之羧基的含量，並非被特別限制者，但對大分子單體 (Ma) 每 1g，較佳為 0.1meq 以上且 9.0meq 以下，更佳為 0.3meq 以上且 5.0meq 以下，再更佳為 0.5meq 以上且 2.5meq 以下。羧基的含量若為 0.1meq/g 以上，則顯示良好之分散穩定性，若為 9.0meq/g 以下，則會抑制小粒子之副產物，有得到粒度分布狹小且尺寸整齊之聚合物微粒子的傾向。

[0028] 大分子單體 (Ma) 為分子鏈的中間所具有之羧基，較佳為藉由鹼中和。羧基係藉由中和，於親水性溶劑中解離成羧基陰離子，產生靜電斥力作用，並藉此，進一層提昇包含大分子單體 (Ma) 之分散穩定劑的分散穩定化性能，以更少量之分散穩定劑抑制聚合物微粒子間之凝聚變可能，變成可更穩定製造聚合物微粒子。

作為羧基之中和劑，從聚合物微粒子製造後之去除容易等來看，較佳為使用氨及/或低沸點胺化合物。

[0029] 大分子單體 (Ma) 為具有鏈狀分子構造之鏈狀聚合物，從分散穩定化效果高、製造容易、操作容易等之觀點來看較佳。大分子單體 (Ma) 為鏈狀聚合物時，作為其鏈狀構造，可為直鏈狀、分支鏈狀、星形、梳狀等之任一種，其中，直鏈狀或幾乎直鏈狀，從大分子單體 (Ma) 之分散穩定化性能、製造的容易性、操作容易性

等之點來看較佳。

[0030] 作為上述大分子單體 (Ma)，較佳為於分子鏈的中間，在具有羧基之聚合物 (A) 之羧基的一部分，使具有環氧基及乙烯性不飽和基之化合物 (以下稱為「化合物 ( $\alpha$ )」) 進行加成反應所得之大分子單體 (以下稱為「大分子單體 (Ma1)」)。此大分子單體 (Ma1) 係構造設計之自由度高，且在第 1 聚合步驟之分散穩定化性能優異。

[0031] 又，大分子單體 (Ma) 之數平均分子量 ( $M_n$ )，從分散穩定化性能、操作性、製造的容易性等之點來看，較佳為 1,000 以上且 10,000 以下，更佳為 2,000 以上且 5,000 以下。

又，大分子單體 (Ma) 之分子量分布，亦即將重量平均分子量 ( $M_w$ ) 除以數平均分子量 ( $M_n$ ) 之值 ( $M_w/M_n$ )，從抑制小粒子之副產物的觀點來看必須成為 2.0 以下，較佳為 1.9 以下，更佳為 1.8 以下，再更佳為 1.7 以下。又，更佳之下限為 1.5 以上，再更佳為 1.6 以上。

[0032] 大分子單體 (Ma) 之製造方法並未特別限定。例如，大分子單體 (Ma) 為大分子單體 (Ma1) 時，使作為前驅物之於分子鏈的中間具有羧基之聚合物 (A)、與具有環氧基及乙烯性不飽和基之化合物 ( $\alpha$ ) 進行反應即可。

上述聚合物 (A) 中，羧基可直接與聚合物 (A) 之

分子鏈的中間鍵結，亦可於聚合物（A）之分子鏈的中間透過特定之結合基以懸垂狀態鍵結，亦可混在上述 2 個的鍵結形態。

又，上述聚合物（A）較佳為於分子鏈的中間具有羧基，成為鏈狀之分子構造之聚合物。

[0033] 上述聚合物（A）之製造方法並未特別限定，但從具有羧基之乙烯基單體的單獨聚合或共聚合、及、具有羧基之乙烯基單體與其他乙烯基單體的共聚合，係聚合物之分子量、組成等之設計的自由度大，作為分散穩定劑可得到更高性能之大分子單體（Ma1）的點來看較佳。

[0034] 作為聚合物（A）的製造所使用之具有羧基之乙烯基單體，例如可列舉丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、馬來酸等之不飽和羧酸；丙烯酸、甲基丙烯酸等之不飽和羧酸之邁克爾加成反應生成物即二聚物以上之寡聚物； $\omega$ -羧基聚己內酯單（甲基）丙烯酸酯、苯二甲酸單羥基乙基（甲基）丙烯酸酯、琥珀酸單羥基乙酯（甲基）丙烯酸酯等之含有羧基之（甲基）丙烯酸酯等。此等之化合物可單獨使用，亦可組合 2 個以上使用。

[0035] 為了製造聚合物（A），作為可與具有羧基之乙烯基單體共聚合之其他乙烯基單體，可使用不具有羧基之乙烯基單體。此單體可為親水性單體，亦可為疏水性單體。其中，以疏水性之乙烯基單體較佳。於具有源自疏水性之乙烯基單體之構造單位之聚合物（A）中之羧基的一部分，使上述化合物（ $\alpha$ ）進行加成反應時，可將藉由所

得之大分子單體 (Mal) 之分散穩定化性能成為更為優異者。

作為可與具有羧基之乙烯基單體共聚合之疏水性的乙烯基單體之具體例，可列舉 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸 n-丙酯、(甲基) 丙烯酸異丙酯、(甲基) 丙烯酸 n-丁酯、(甲基) 丙烯酸異丁酯、(甲基) 丙烯酸 tert-丁酯、(甲基) 丙烯酸 n-己基、(甲基) 丙烯酸 n-辛酯、(甲基) 丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基) 丙烯酸硬脂酯、(甲基) 丙烯酸月桂酯、(甲基) 丙烯酸癸酯、(甲基) 丙烯酸環己酯、(甲基) 丙烯酸異苧酯、(甲基) 丙烯酸苜酯、(甲基) 丙烯酸全氟烷酯等之 (甲基) 丙烯酸酯類；丙烯腈、 $\alpha$ -甲基丙烯腈等之不飽和腈單體；苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等之苯乙烯系單體；乙酸乙烯酯等之羧酸之乙烯酯；氯化乙烯基、氯化亞乙烯等之不飽和鹵素化合物；乙烯、丙烯、異丁烯等之烯烴類等。此等之化合物可單獨使用，亦可組合 2 個以上使用。

[0036] 作為上述聚合物 (A)，較佳為具有羧基之乙烯基單體及疏水性之乙烯基單體的共聚物。尤其是具有羧基之乙烯基單體及疏水性乙烯基單體之共聚合比例以質量比，較佳為 95 : 5 ~ 10 : 90，更佳為 80 : 20 ~ 20 : 80，以具有羧基之共聚物較佳。使用此共聚物時，順利得到分散穩定化性能優異之大分子單體 (Mal)。作為具體之共聚物，可列舉作為具有羧基之乙烯基單體係使用丙烯酸及 /

或甲基丙烯酸，作為其他單體係使用選自（甲基）丙烯酸酯及苯乙烯中之 1 種以上的疏水性乙烯基單體之共聚物。此共聚物從分散穩定化性能、所得之聚合物微粒子之物性等之點來看較佳。

作為（甲基）丙烯酸酯，較佳為（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸異丁酯等之（甲基）丙烯酸之脂肪族低級醇酯、（甲基）丙烯酸環己酯等之（甲基）丙烯酸之脂環族醇酯、等。尤其是從（甲基）丙烯酸之脂肪族低級醇酯生成分散穩定化效果優異之大分子單體（Ma1）的點來看，為優選使用。

[0037] 聚合物（A）所包含之羧基當量（每 1g 聚合物（A）之羧基的莫耳數）較佳為 0.1meq/g 以上且 9.0meq/g 以下，更佳為 1.0meq/g 以上且 4.0meq/g 以下。

[0038] 又，聚合物（A）之數平均分子量（Mn）較佳為 1,000 以上且 10,000 以下，更佳為 2,000 以上且 5,000 以下。藉由使用具有上述數平均分子量（Mn）之聚合物（A），可形成分散穩定化性能、操作性、所得之聚合物微粒子之物性等優異之大分子單體（Ma1）。

聚合物（A）的分子量分布（Mw/Mn）較佳為 2.0 以下，更佳為 1.9 以下，再更佳為 1.8 以下。藉由使用具有上述（Mw/Mn）之聚合物（A），可形成製造聚合物微粒子時可抑制小粒子之副產物之大分子單體（Ma1）。

在聚合物（A）之製造，可使用分子量調整劑，作為分子量調整劑，例如可列舉硫乙醇酸辛酯、丁基硫醇、十

二烷基硫醇等之巰基化合物。

[0039] 作為用以得到聚合物 (A) 之聚合法，較佳為乳化聚合法。乳化聚合法係可增加聚合速度，縮小在聚合物之組成分布。而且由於聚合物 (A) 係作為亞微米尺寸之微粒子得到，可用極短的時間完結對聚合物 (A) 之化合物 ( $\alpha$ ) 的加成反應。

用以得到聚合物 (A) 之乳化聚合，單獨使用具有羧基之乙烯基單體、或使用具有羧基之乙烯基單體與其他乙烯基單體，可於水中或水性介質中，採用與以往泛用之乳化聚合相同之方法、聚合條件等來實施。作為其他乙烯基單體，從使用上述疏水性乙烯基單體可穩定實施乳化聚合的點來看較佳。在乳化聚合，可使用與用以製造聚合物微粒子之第 1 聚合步驟 (分散聚合) 所使用者相同之後述之有機過氧化物、偶氮系化合物、過硫酸系化合物等之聚合起始劑 (聚合觸媒)。又，如有必要可使用乳化劑。因藉由聚合起始劑切片導致之穩定化效果而可不使用乳化劑即穩定地進行乳化聚合的點來看，係以使用過硫酸銨、過硫酸鉀等之過硫酸系化合物作為起始劑為佳。

[0040] 又，化合物 ( $\alpha$ ) 係具有環氧基及乙烯性不飽和基之化合物。

作為包含化合物 ( $\alpha$ ) 所具有之乙烯性不飽和基之基，可列舉 (甲基) 丙烯醯基、烯丙基、異丙烯基、苯乙烯基等。其中，從得到反應性及分散穩定化效果高之大分子單體 (Ma1) 的點來看，以化合物 ( $\alpha$ ) 包含 (甲基)

丙烯醯基較佳。

作為化合物 ( $\alpha$ ) 較佳之具體例，可列舉縮水甘油基 (甲基) 丙烯酸酯、3,4-環氧環己基甲基 (甲基) 丙烯酸酯、4-羥基丁基 (甲基) 丙烯酸酯縮水甘油基醚等。此等之化合物可單獨使用，亦可組合 2 個以上使用。

[0041] 於聚合物 (A)，使具有環氧基及乙烯性不飽和基之化合物 ( $\alpha$ ) 進行反應時，在存在於聚合物 (A) 之分子鏈的中間之羧基的一部分，加成化合物 ( $\alpha$ ) 中之環氧基，而得到於聚合物 (A) 之分子鏈的中間導入乙烯性不飽和基之大分子單體 (Ma1)。即，於分子鏈的中間與羧基一起生成具有乙烯性不飽和基之大分子單體 (Ma1)。此外，在反應系，有存在大分子單體 (Ma1)、與未反應之聚合物 (A) 的情況，通常為共存。在本發明，可將由此等之聚合物所構成之混合物作為分散穩定劑使用。

[0042] 將上述聚合物 (A) 藉由乳化聚合製造時，對聚合物 (A) 之化合物 ( $\alpha$ ) 的加成反應，可使用聚合物 (A) 之微粒子分散液來進行。製造聚合物 (A) 後，較佳為直接以維持其分散狀態 (懸浮狀態)，添加化合物 ( $\alpha$ ) 於聚合物 (A) 之分散液來進行。藉此，由於在聚合物 (A) 之粒子內進行加成反應，故反應速度極快，而且抑制化合物 ( $\alpha$ ) 與水的副反應。又，使用之溶劑為水，即使在成本、環境面、進而於分散聚合階段未引入其他有機溶劑的點來看亦較佳。

[0043] 對聚合物 (A) 之化合物 ( $\alpha$ ) 的加成反應時，化合物 ( $\alpha$ ) 的加成反應量相對於聚合物 (A) 1 莫耳，較佳為 1.6 莫耳以上且 2.2 莫耳以下（即，1.6 當量以上且 2.2 當量以下），更佳為 1.6 莫耳以上且 2.0 莫耳以下（1.6 當量以上且 2.0 當量以下）。此外，聚合物 (A) 之莫耳數可藉由將實際所使用之聚合物 (A) 的質量除以聚合物 (A) 之數平均分子量 ( $M_n$ ) 求得。

即，相對於聚合物 (A) 1 莫耳之化合物 ( $\alpha$ ) 的加成莫耳數，係意指相對於大分子單體 ( $Ma_1$ ) 之每 1 分子（相對於聚合物鏈每 1 條）之乙烯性不飽和基的平均導入率 ( $f$  值）。此外，實際上，相對於聚合物 (A) 每 1 分子平均之化合物 ( $\alpha$ ) 的加成反應量，係具有分布，化合物 ( $\alpha$ ) 亦存在未進行加成反應之未反應的聚合物 (A)，變成構成組成物。

[0044] 在含有所得之大分子單體 ( $Ma_1$ ) 之聚合物組成物（由聚合物所構成之混合物），在包含大分子單體 ( $Ma_1$ ) 之聚合物全體，相對於每 1 分子之乙烯性不飽和基之含量的平均為 1.4 個以上且 2.5 個以下，較佳為 1.6 個以上且 2.2 個以下，更佳為 1.6 個以上且 2.0 個以下。

此外，將上述分散穩定劑使用此聚合物組成物或大分子單體 ( $Ma$ ) 進行調製時，如上述，可進一步配合其他聚合物。此情況下，相對於分散穩定劑所包含之聚合物全體所算出，相對於聚合物每 1 分子之乙烯性不飽和基之含量的平均較佳為 1.4 個以上且 2.5 個以下。更佳係下限為



同 1.5 個以上，再更佳為同 1.7 個以上，又再更佳為同 1.8 個以上，再一層更佳為同 1.9 個以上。又，更佳係上限為同 2.3 個以下，再更佳為同 2.2 個以下，又再更佳為同 2.0 個以下。又，較佳為 1.6 個以上且 2.2 個以下，更佳為 1.6 個以上且 2.0 個以下。若乙烯性不飽和基的含量為上述範圍，可充分發揮分散穩定劑的效果。

乙烯性不飽和基的含量過少時，變成易產生降低分散穩定化性能、或所得之聚合物微粒子之物性降低等。

另一方面，乙烯性不飽和基的含量過多時，分散聚合乙烯基單體所得之聚合物微粒子的粒度分布變廣，尺寸容易變不均勻。

[0045] 又，於聚合物 (A) 使化合物 ( $\alpha$ ) 進行反應所得，在含有大分子單體 (Ma1) 之聚合物組成物，包含大分子單體 (Ma1) 之聚合物全體之羧基之含量的平均值 D (單位：meq/g)，係根據對聚合物 (A) 之化合物 ( $\alpha$ ) 的加成率，由以下之數式 (1) 求得。

$$D = (X - Z) / (100 + Y) \quad (1)$$

式中，

$$X = \text{聚合物 (A) 之羧基量 (meq/g)} \times 100$$

$$= \text{相對於聚合物 (A) 每 100 質量份之羧基量 (meq)}$$

$$Y = \{ \text{相對於聚合物 (A) 每 100 質量份之化合物 (\alpha) 的置入量} \} \times \{ \text{對聚合物 (A) 之化合物 (\alpha) 的反應率} \}$$

$$Z = \{ Y / \text{化合物 (\alpha) 的分子量} \} \times 1000$$

=加成在聚合物 (A) 100 質量份之化合物 ( $\alpha$ ) 的量 (meq)。

[0046] 在對聚合物 (A) 之化合物 ( $\alpha$ ) 的加成反應，為了使加成反應速度增大，作為觸媒，可使用 3 級胺化合物、4 級銨鹽化合物、膦化合物等。尤其是三乙基胺等之 3 級胺化合物，為了發揮作為聚合物 (A) 所具有之羧基的中和劑的功能，故優選使用。尤其是於水介質中實施加成反應時，由於可減低化合物 ( $\alpha$ ) 與水進行加成反應之副反應，更佳為使用觸媒。

使聚合物 (A) 所具有之羧基的一部分與化合物 ( $\alpha$ ) 進行加成反應所得之大分子單體 (Ma1) 中殘存之羧基，如上述乃藉由鹼進行中和而可更進一層提昇作為分散穩定劑之性能。

反應條件雖並非被限定者，但對聚合物 (A) 之化合物 ( $\alpha$ ) 的加成反應，係於聚合物 (A) 之溶液或分散液中添加化合物 ( $\alpha$ )，通常藉由加熱至 50°C 以上且 120°C 以下來進行。

[0047] 藉由對聚合物 (A) 之對化合物 ( $\alpha$ ) 的加成反應所得包含大分子單體 (Ma1) 之聚合物組成物，係具有極為優異之分散穩定化性能。即，於包含上述大分子單體 (Ma) 之分散穩定劑的存在下，藉由於包含親水性溶劑之聚合溶劑中分散聚合乙烯基單體，大分子單體 (Ma) 之分子鏈的中間所具有之乙烯性不飽和基係與乙烯基單體進行共聚合，並賦予藉由乙烯基單體之聚合所生

成之聚合物微粒子極高之分散穩定性。該極高之分散穩定性，係藉由乙烯性不飽和基位在大分子單體（Ma）之分子鏈的中間，進而使大分子單體（Ma）於該分子鏈的中間亦具有羧基而達成者。

[0048] 其次，在第 1 聚合步驟，針對用以製造聚合物微粒子之乙烯基單體進行說明。

作為上述乙烯基單體，可使用聚合前雖溶解於親水性溶劑，但聚合後未溶解於親水性溶劑之乙烯基單體。

分散聚合所使用之乙烯基單體雖因親水性溶劑之種類或組成等而適當選擇，但例如可列舉（甲基）丙烯酸酯；苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等之苯乙烯系單體；具有水解性矽烷基之乙烯基單體等。此等之單體可僅使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。又，此等之單體從所得之聚合物微粒子之性能優異的點來看而較佳。

[0049] 作為乙烯基單體較佳使用之上述之（甲基）丙烯酸酯之具體例，可列舉（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸 n-丙酯、（甲基）丙烯酸異丙酯、（甲基）丙烯酸 n-丁酯、（甲基）丙烯酸異丁酯、（甲基）丙烯酸 t-丁酯、（甲基）丙烯酸戊酯、（甲基）丙烯酸 n-己酯、（甲基）丙烯酸 n-辛酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸月桂酯、（甲基）丙烯酸硬脂酯等之（甲基）丙烯酸之烷酯；（甲基）丙烯酸環己酯、（甲基）丙烯酸異苡酯等之含有（甲基）丙烯酸之脂環基之酯；（甲基）丙烯酸縮水甘油酯、（甲基）丙

烯酸四氫糠酯等之含有（甲基）丙烯酸之雜環基之酯；（甲基）丙烯酸 2-羥基乙酯、（甲基）丙烯酸羥基丙酯等之（甲基）丙烯酸之羥基烷酯；（甲基）丙烯酸 2-甲氧基乙酯等之（甲基）丙烯酸之烷氧基烷酯；二（甲基）丙烯酸乙二醇、三（甲基）丙烯酸三羥甲基丙烷、三（甲基）丙烯酸季戊四醇、四（甲基）丙烯酸季戊四醇等之（甲基）丙烯酸之多元醇酯；（甲基）丙烯酸烯丙酯等。此等之化合物可單獨使用，亦可組合 2 個以上使用。

[0050] 又，作為具有上述之水解性矽烷基之乙烯基單體，若為至少具有一個水解性矽烷基之乙烯基單體，則並未特別限定。例如可列舉乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基甲基二甲氧基矽烷、乙烯基二甲基甲氧基矽烷等之乙烯基矽烷類；丙烯酸三甲氧基矽烷基丙酯、丙烯酸三乙氧基矽烷基丙酯、丙烯酸甲基二甲氧基矽烷基丙酯等之含有矽烷基之丙烯酸酯類；甲基丙烯酸三甲氧基矽烷基丙酯、甲基丙烯酸三乙氧基矽烷基丙酯、甲基丙烯酸甲基二甲氧基矽烷基丙酯、甲基丙烯酸二甲基甲氧基矽烷基丙酯等之含有矽烷基之甲基丙烯酸酯類；三甲氧基矽烷基丙基乙烯基醚等之含有矽烷基之乙烯基醚類；三甲氧基矽烷基十一酸乙烯酯等之含有矽烷基之乙烯基酯類等。此等之化合物可單獨使用，亦可組合 2 個以上使用。

其中，作為具有水解性矽烷基之乙烯基單體，較佳為含有水解性矽烷基之丙烯酸酯、及含有水解性矽烷基之甲基丙烯酸酯，特佳為甲基丙烯酸三乙氧基矽烷基丙酯（三

甲氧基矽烷基丙基甲基丙烯酸酯)等。

[0051] 為了得到防止經生成之聚合物微粒子間之凝聚，並且順利進行分散聚合，粒度分布狹小、均一尺寸之物性、操作性等優異之聚合物微粒子，上述乙烯基單體以包含(甲基)丙烯酸酯較佳。此(甲基)丙烯酸酯的使用量根據聚合物微粒子之製造所用之乙烯基單體的全質量，較佳為60質量%以上，更佳為65質量%以上，再更佳為70質量%以上。作為此時之(甲基)丙烯酸酯，較佳為(甲基)丙烯酸之碳數1以上且12以下之烷酯或碳數3以上且12以下之環烷酯。尤其是從(甲基)丙烯酸之碳數1以上且4以下之烷酯係所得之聚合物微粒子之性能優異的點來看，優選使用。

[0052] 在聚合物微粒子之製造，使用具有2個以上乙烯性不飽和基(乙烯基基)之多官能乙烯基單體及/或具有水解性矽烷基之乙烯基單體時，可製造耐熱性或耐溶劑性優異之聚合物微粒子。

上述乙烯基單體係包含多官能乙烯基單體時，在第1聚合步驟，可製造由經交聯之聚合物所構成之微粒子。

又，上述乙烯基單體係包含具有水解性矽烷基之乙烯基系單體時，在第1聚合步驟，雖包含藉由矽氧烷交聯之由交聯聚合物所構成之微粒子，但通常係製造由未交聯之聚合物(具有水解性矽烷基之聚合物)所構成之微粒子。此第1聚合步驟後，藉由進行如後述之水解步驟，可得到由經交聯之聚合物所構成之微粒子。

所得之微粒子係由經交聯之聚合物所構成者時，相對於甲基乙基酮等之有機溶劑，溶解或形態變化少、或沒有。據此，由經交聯之聚合物所構成之微粒子，可適合在要求耐溶劑性或耐熱性之用途使用。

[0053] 在第 1 聚合步驟，使用具有 2 個以上乙烯性不飽和基之多官能乙烯基單體時，亦可與聚合之進行一起進行交聯反應。因此，多官能乙烯基單體的比例多時，聚合物微粒子變成易凝聚。使用多官能乙烯基單體製造經交聯之聚合物微粒子時，較佳為相對於聚合物微粒子之製造所使用之乙烯基單體的全量，將多官能乙烯基單體之使用比例定為 0.5 質量%以上且 10 質量%以下。

作為多官能乙烯基單體，例如可列舉二（甲基）丙烯酸乙二醇、三（甲基）丙烯酸三羥甲基丙烷、三（甲基）丙烯酸季戊四醇、四（甲基）丙烯酸季戊四醇等之（甲基）丙烯酸之多元醇酯、（甲基）丙烯酸烯丙酯等。此等之化合物可單獨使用，亦可組合 2 個以上使用。

其中，從在分散聚合時之聚合物微粒子間之凝聚的抑制容易的點來看，較佳為（甲基）丙烯酸烯丙酯。

[0054] 在第 1 聚合步驟，使用具有水解性之矽烷基之乙烯基單體時，藉由於分散聚合時將反應液之 pH 值保持在中性附近，可抑制聚合時之交聯反應。而且於聚合後，添加酸觸媒或鹼性觸媒，藉由進行存在於未交聯之聚合物微粒子中之水解性矽烷基之水解-縮合-矽氧烷的形成反應，可得到經交聯之聚合物微粒子。作為觸媒，較佳為

氨、三乙基胺等之低沸點鹼性化合物。使用此等之化合物時，於水解縮合反應後容易去除。

使用具有水解性矽烷基之乙烯基單體製造經交聯之聚合物微粒子時，具有水解性矽烷基之乙烯基單體的使用比例，相對於乙烯基單體的全量，較佳為 0.5 質量%以上且 50 質量%以下，更佳為 1 質量%以上且 30 質量%以下。

作為具有水解性矽烷基之乙烯基單體，可單獨使用上述所列舉之化合物，亦可組合 2 種以上使用。

[0055] 在第 1 聚合步驟，於包含大分子單體 (Ma) 之分散穩定劑的存在下，將乙烯基單體於親水性溶劑中進行分散聚合。

作為聚合方法，可列舉將乙烯基單體整體置入反應器進行分散聚合之批量聚合法、分離乙烯基單體置入反應器進行分散聚合之分離聚合法、將乙烯基單體連續添加至反應器進行分散聚合之連續添加聚合法 (半批量聚合法) 等。必須進行聚合熱之控制的情況下，較佳為採用連續添加聚合法。

[0056] 分散聚合乙烯基單體製造聚合物微粒子時，包含大分子單體 (Ma) 之分散穩定劑 (固體含量) 的使用量，相對於分散聚合所使用之乙烯基單體的全量，較佳為 0.2 質量%以上且 10 質量%以下，更佳為 0.5 質量%以上且 5.0 質量%以下。包含大分子單體 (Ma) 之分散穩定劑的使用量過少時，降低聚合時之穩定性變成易產生經生成之聚合物的凝聚等。另一方面，分散穩定劑的使用量過

多時，經生成之聚合物微粒子之粒度分布變廣，尺寸容易變不均勻。

[0057] 在乙烯基單體之分散聚合時之親水性溶劑的使用量，相對於乙烯基單體的全量，較佳為 1 質量倍以上且 50 質量倍以下，更佳為 2 質量倍以上且 10 質量倍以下。親水性溶劑的使用量過少時，有分散聚合時之聚合穩定性變不佳的情況，粒度分布變成易擴散。另一方面，親水性溶劑的使用量過多時，降低聚合物微粒子之產率，生產性易惡化。

[0058] 作為分散聚合乙烯基單體時之聚合起始劑，在自由基聚合，通常可使用所使用之聚合起始劑，並未特別限制。其中，較佳為使用溶解於親水性溶劑之自由基聚合起始劑。作為可於本發明使用之自由基聚合起始劑，例如可列舉 t-丁基過氧異丁酸酯、t-丁基過氧-2-乙基己酸酯、二-t-丁基過氧化物、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯基、鄰氯過氧化苯甲醯、鄰甲氧基過氧化苯甲醯、3,5,5-三甲基己醯基過氧化物等之有機過氧化物；偶氮雙異丁腈、偶氮雙環六碳化腈、偶氮雙（2,4-二甲基戊腈）、2,2'-偶氮雙（2-脒基丙烷）二鹽酸（V-50）、4,4'-偶氮雙（4-氰戊酸）（V-501）等之偶氮系化合物；過硫酸鉀等之過硫酸系化合物等。上述聚合起始劑可僅使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

此等當中，作為聚合起始劑，從可生產性良好地製造 t-丁基過氧異丁酸酯（Peroxypivalate）、偶氮雙（2,4-二



甲基戊腈) 為粒度分布狹小之聚合物微粒子的點來看，優選使用。

[0059] 聚合起始劑的使用量並未特別限定，可考慮所製造之聚合物微粒子之分子量、所使用之聚合起始劑的分解溫度等適當決定。一般而言，相對於乙烯基單體的合計 100 質量份，較佳為使用 0.1 質量份以上且 40 質量份以下的量之聚合起始劑，更佳為使用 1 質量份以上且 10 質量份以下的量。聚合起始劑的使用量過少時，易降低聚合物微粒子之產率。另一方面，聚合起始劑的使用量過多時，聚合速度易變過大，變成難以穩定進行分散聚合。

[0060] 在第 1 聚合步驟，分散聚合時之聚合溫度較佳為 40°C 以上且 80°C 以下，更佳為 45°C 以上且 70°C 以下。聚合溫度過低時，降低乙烯基單體之聚合速度，難以生產性良好地製造聚合物微粒子，另一方面，聚合溫度過高時，易產生經生成之聚合物微粒子間之凝聚等，又聚合物微粒子之粒度分布擴散。

[0061] 於本發明，為了使經生成之聚合物微粒子之分散穩定性更加提昇，更縮小粒度分布，為了對聚合物微粒子賦予磁性、導電性，或是為了著色聚合物微粒子，亦可將其他添加劑與由大分子單體 (Ma) 所成之分散穩定劑併用。作為其他添加劑，例如可列舉鈷、鐵、鋁等之金屬或此等之合金、由氧化鐵、氧化銅、氧化鎳等之金屬氧化物所構成之微粉體；碳黑苯胺黑 (Carbon black Nigrosine) 染料、苯胺藍等之顏料、染料類；高級醇硫酸

酯鹽、烷基苯磺酸鹽、 $\alpha$ -烯烴磺酸鹽、磷酸酯等之陰離子界面活性劑；脂肪酸醯胺衍生物、多元醇衍生物等之非離子界面活性劑；羥基丙基纖維素、聚丙烯酸、聚乙烯基吡咯啉酮、聚乙二醇、聚乙烯基醇等之高極性高分子化合物等。此等可單獨或使用 2 種以上。

[0062] 藉由分散聚合所生成之聚合物微粒子，可直接以使其分散於親水性溶劑中，聚合物微粒子之分散液的狀態使用，亦可從親水性溶劑進行分離回收來使用。

作為將聚合物微粒子從親水性溶劑進行分離回收之方法，例如，可採用沉澱分離法、離心分離法、傾析法等，進而如有必要可進行洗淨、乾燥。

在本發明之第 1 聚合步驟中，與聚合之開始同時，經生成之聚合物並不溶解於親水性溶劑，而是持續地析出凝聚。此時，由於藉由大分子單體（Ma）與乙烯基單體之共聚合，亦同時且效率良好生成分散穩定化效果極高之接枝聚合物，於聚合之極初期階段形成更多之穩定粒子。進而在進行乙烯基單體之聚合的階段，初期所形成之穩定粒子配合與聚合之進行一起成長之速度，上述接枝聚合物（藉由大分子單體（Ma）與乙烯基單體之共聚合所生成）主要於成長粒子表面生成。因此，高度抑制粒子間之凝聚、及新粒子的發生。而且，即使在單體濃度高之條件下，可再現性良好、穩定且簡便製造單分散性極為優異、粒度分布狹小之聚合物微粒子。又，於本發明，藉由大分子單體（Ma）之效果，與使用以往之分散穩定劑的情況

相比較，可形成更小之（更多之）初期穩定化粒子。而且由於可使該成長穩定進行，變成可製造更小且單分散性優異之聚合物微粒子。

[0063] 藉由第 1 聚合步驟所得之聚合物微粒子可未進行交聯處理等直接使用，如有必要亦可進一步實施交聯處理等後使用、或是可實施導入新的官能基等之處理。

尤其是上述聚合物微粒子為未經交聯之聚合物微粒子的情況，可將此聚合物微粒子作為晶種粒子使用，進一步供給於反應。例如，於該晶種粒子，使包含多官能乙烯基單體之乙烯基單體吸收後，可使其進行聚合（第 2 聚合步驟）。藉由此第 2 聚合步驟，可得到提昇耐熱性、耐藥品性、強度、耐溶劑性等之經交聯之聚合物微粒子。

[0064] 作為上述多官能乙烯基單體，較佳為使用聚合性優異之多官能（甲基）丙烯酸酯化合物、多官能烯丙基化合物、多官能丙烯化合物、二乙烯基苯等。此等之化合物可僅使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

作為多官能（甲基）丙烯酸酯化合物，可列舉乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,6-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、聚丙二醇二（甲基）丙烯酸酯等之二元醇之二（甲基）丙烯酸酯類；三羥甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基丙烷氧化乙烯改質體之三（甲基）丙烯酸酯、甘油三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯等之 3 價以上之多元醇之三

(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯等之聚(甲基)丙烯酸酯。此等之化合物可單獨使用，亦可組合 2 個以上使用。此等當中，從乙二醇二(甲基)丙烯酸酯及三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯對晶種粒子之吸收容易、進而可提高交聯密度、及聚合穩定性優異等之點來看，優選使用。

[0065] 使由藉由第 1 聚合步驟所得之聚合物微粒子所構成之晶種粒子吸收並使其聚合之乙烯基單體，雖與上述之多官能乙烯基單體一同為含有單官能乙烯基單體之乙烯基單體混合物，但從對晶種粒子之乙烯基單體的吸收及聚合穩定性變良好的點來看較佳。作為此時之單官能乙烯基單體，雖使用與晶種粒子(藉由分散聚合所得之聚合物微粒子)之製造所用之乙烯基單體相同或近似之乙烯基單體，但從晶種粒子之膨潤良好進行，藉此促進對晶種粒子之乙烯基單體混合物的吸收，得到已充分交聯之經交聯之聚合物微粒子的點來看而較佳。

[0066] 在第 2 聚合步驟，藉由將由第 1 聚合步驟所得之聚合物微粒子作為晶種粒子使用，製造經交聯之聚合物微粒子時，晶種粒子、及包含交聯性單體之乙烯基單體(乙烯基單體混合物)的使用比例，相對於晶種粒子 1 質量份，乙烯基單體(乙烯基單體混合物)較佳為 0.5 質量份以上且 10 質量份以下，更佳為 0.7 質量份以上且 5 質量份以下。此時，根據乙烯基單體混合物的全質量，以將多官能乙烯基單體的比例定為 3 質量%以上且 95 質量%以

下，尤其是以定為 5 質量%以上且 75 質量%以下較佳。

[0067] 於上述之本發明之分散聚合所得之聚合物微粒子，即使於未經交聯之聚合物微粒子及經交聯之聚合物微粒子之任一種情況下，一般其體積平均粒徑 ( $d_v$ ) 為  $10\mu\text{m}$  以下左右，較佳為  $0.7\mu\text{m}$  以上且  $3.0\mu\text{m}$  以下，成為極為微小之粒子狀，而且將體積平均粒徑除以數平均粒徑之  $(d_v) / (d_n)$  表示之值為 1.2 以下，具有粒度分布狹小，且均一之尺寸。

於本發明所得之聚合物微粒子，其體積平均粒徑 ( $d_v$ ) 較佳為  $1.0\mu\text{m}$  以上且  $2.5\mu\text{m}$  以下，更佳為  $1.0\mu\text{m}$  以上且  $2.0\mu\text{m}$  以下。又， $(d_v) / (d_n)$  較佳為 1.1 以下，藉由本發明之方法，可順利製造該聚合物微粒子。

於此，在本說明書之聚合物微粒子之體積平均粒徑 ( $d_v$ ) 及數平均粒徑 ( $d_n$ )，可使用雷射繞射散射式粒度分布測定裝置藉由光散射法測定。一般來說，可使用實施例所揭示之雷射繞射散射式粒度分布計（日機裝製、MT-3000）或與其同等以上之測定精度的裝置測定。

[0068] 又，在本說明書之聚合物微粒子，較佳為每 1000 個粒徑  $0.1\mu\text{m}$  以上之聚合物微粒子之副產物小粒子的數量為 500 個以下。副產物粒子數為該個數以下，乃致具有分子量分布狹小且具有均一尺寸之優異單分散性。於此，所謂副產物小粒子，係指當量圓直徑為  $0.5\mu\text{m}$  以下之粒子。

[0069] 針對副產物小粒子數，在特定上述個數方

面，係就每個所得之聚合物微粒子藉由場致發射掃描型電子顯微鏡等之掃描型電子顯微鏡，以 1 個圖像拍攝 200 個以上粒子之倍率變更攝影位置，並且取得 5 片以上之 SEM 圖像，針對此 SEM 圖像，使用圖像解析軟體等，就粒徑可測長度為  $0.1\mu\text{m}$  以上的全部粒子測定粒徑（當量圓直徑），除了測 1000 個以上之粒徑長度之外，每 1000 個粒子存在之粒徑可換算為  $0.5\mu\text{m}$  以下之粒子數。

[0070] 由本發明之分散聚合法所得之聚合物微粒子，係具有微米尺寸極為微小之粒徑，而且粒度分布狹小並具有均一之尺寸，單分散性而無粒子間之凝聚，又經交聯之聚合物微粒子在耐熱性、耐藥品性、強度等方面亦優異。因此，活用該等之特性，適用於以液晶顯示用間隔物、液晶顯示用光擴散薄膜、擴散板等之光擴散劑、導電性微粒子、管柱用填充劑、診斷藥用之載體等為首之各式各樣的用途。

[0071] 根據以上之說明已明白得知，上述之各種實施形態可以聚合物微粒子、聚合物微粒子之製造所用之分散穩定劑及聚合物微粒子之分散方法等的形態來實施。

#### [實施例]

[0072] 以下，根據實施例具體說明本發明。此外，本發明並非被限定於此等之實施例者。此外，在以下，「份」及「%」如未有特別限定，係意指質量份及質量%。

[0073]

### 1.物性之評估方法

在以下之例，聚合物之重量平均分子量（ $M_w$ ）及數平均分子量（ $M_n$ ）、對聚合物（A）之化合物（ $\alpha$ ）的加成率、聚合穩定性、聚合物微粒子之體積平均粒徑（ $d_v$ ）、數平均粒徑（ $d_n$ ）及副產物小粒子量之測定方法或評估方法係如以下所述。

[0074]

#### 1-1. 聚合物之重量平均分子量（ $M_w$ ）及數平均分子量（ $M_n$ ）

藉由凝膠滲透層析（GPC），以聚苯乙烯換算求得聚合物（A）等之重量平均分子量（ $M_w$ ）與數平均分子量（ $M_n$ ）。

具體而言，作為 GPC 裝置，係使用東曹公司製「HLC-8220GPC」（型式名），作為管柱，係使用 4 根「TSK-GEL MULTIPORE HXL-M」（商品名）測定。將聚合物溶解於四氫呋喃（THF），以調製濃度 0.2 重量%之溶液後，將該溶液 100 $\mu$ L 注入管柱，於溶離液在 THF、管柱溫度 40 $^{\circ}$ C、溶離液（THF）之流速 1.0mL/分鐘進行測定。將測定結果使用在標準聚苯乙烯作成之檢量線解析，求得以聚苯乙烯換算之重量平均分子量（ $M_w$ ）及數平均分子量（ $M_n$ ）。

測定聚合物（A）時，由其分散液去除揮發成分單離聚合物（A）後，使聚合物（A）溶解於四氫呋喃，使用

所得之溶液（濃度 5mg/ml）。

測定包含大分子單體（MM）之聚合物組成物（由聚合物所構成之混合物）時，用以下之方法測定。將分散液使用適量鹽酸而成為酸性後，去除揮發成分。其次，回收不揮發成分，並以水洗淨。然後去除水，使包含大分子單體（MM）之全聚合物溶解於四氫呋喃，使用所得之溶液（濃度 5mg/ml）。

[0075]

#### 1-2.對聚合物（A）之化合物（ $\alpha$ ）的加成率

藉由氣體層析（GC），測定化合物（ $\alpha$ ）之殘存量、副反應物生成量，求得對聚合物（A）之化合物（ $\alpha$ ）的加成率。此外，於以下之製造例 1~12，作為化合物（ $\alpha$ ）係使用縮水甘油基甲基丙烯酸酯。

具體而言，作為 GC 裝置係使用島津製作所公司製「GC-2014」，作為 FID 檢出器、及管柱係使用 Varian 公司製 CP-Wax 52CB（60m），將反應液在蒸餾水稀釋，作為內部標準物質，係將添加甲基溶纖劑乙酸酯者作為樣品，作為載體氣體係使用氮，將管柱溫度從 50℃ 至 200℃ 以 10℃/分鐘使其昇溫來進行測定。由內部標準物質（甲基溶纖劑乙酸酯）、縮水甘油基甲基丙烯酸酯、及縮水甘油基甲基丙烯酸酯之水加成物的峰值面積，來定量於未反應所殘存之縮水甘油基甲基丙烯酸酯量及縮水甘油基甲基丙烯酸酯之水加成物量。縮水甘油基甲基丙烯酸酯之水加成率係藉由水加成所消費之縮水甘油基甲基丙烯酸酯量以



全縮水甘油基甲基丙烯酸酯量除算所求得。又對聚合物（A）之縮水甘油基甲基丙烯酸酯的加成率，係從縮水甘油基甲基丙烯酸酯之全使用量，扣除藉由殘存縮水甘油基甲基丙烯酸酯量及水加成所消費之縮水甘油基甲基丙烯酸酯量，以縮水甘油基甲基丙烯酸酯之全使用量除算而求得。

[0076]

### 1-3. 聚合穩定性之評估

將藉由聚合所得之聚合物微粒子之分散液從反應器取出後，將對反應器之內部及對攪拌翼之聚合物的附著量由目視進行觀察，依下述之評估基準進行聚合穩定性之評估。又，從反應器取出之聚合物微粒子之分散液，以 200 篩目聚酯螺旋網（Poly net）（篩目開：114 $\mu$ m）過濾，對於聚酯螺旋網上所殘留之凝聚物，測定乾燥後之重量，測定相對於置入全量之凝聚物量。

[0077]

#### [聚合穩定性之評估基準]

○：於反應器之內部、攪拌翼同樣未觀察到凝聚

△：於反應器之內部或攪拌翼存在直徑未滿 1cm 之凝聚物

x：於反應器之內部或攪拌翼存在直徑 1cm 以上之凝聚物

[0078]

### 1-4. 聚合物微粒子之體積平均粒徑（ $d_v$ ）及數平均粒徑

( dn )

取出一部分從反應器取出之聚合物微粒子的分散液，加入甲醇並調整成 5wt%，充分振動使其混合，使樣品均勻分散。使用雷射繞射散射式粒度分布計（日機裝製、MT-3000），於超音波照射 10 分鐘後進行粒度分布測定，而得到體積平均粒徑（dv）、數平均粒徑（dn）。於測定時之循環分散媒使用離子交換水。

[0079]

#### 1-5.副產物小粒子量

從所得之聚合物微粒子之分散液去除揮發成分（聚合溶劑、殘存單體等），將經回收之聚合物微粒子在場致發射掃描型電子顯微鏡（FE-SEM、日本電子（股）製 JSM-6330F）觀察。於 1 張照片以拍攝 200 個以上粒子之倍率變更攝影位置並且拍攝 5 張以上之 SEM 照片。針對此 SEM 圖像，測定粒徑之測長可能之 0.1 $\mu\text{m}$  以上之全部粒子測定粒徑（當量圓直徑），測長 1000 個以上之粒徑。經測定之粒子之內、0.5 $\mu\text{m}$  以下之粒子數量對於相對於每 1000 個存在幾個，使用圖像解析軟體 WinROOF（三谷商事製）測定。

[0080]

#### 2.包含分散穩定劑之液的製造

##### 製造例 1（分散液（MM-1）之製造）

於具備攪拌機、迴流冷卻器、溫度計、氮導入管及送液配管連結部之玻璃製反應器，置入離子交換水 200 質量

份。進而，置入（5 質量份）甲基丙烯酸甲酯（以下亦稱為「MMA」）1.69 質量份、甲基丙烯酸異丁酯（以下亦稱為「IBMA」）1.69 質量份、甲基丙烯酸（以下亦稱為「MAA」）1.25 質量份及硫乙醇酸 2-乙基己酯（以下亦稱為「OTG」）0.36 質量份，進行攪拌及氮氣體的吹入，並且將反應器之內溫調整至 80℃。

另一方面，於安裝藉由定量泵之送液配管之玻璃製容器，置入 MMA32.17 質量份、IBMA32.17 質量份、MAA23.75 質量份及 OTG6.93 質量份，攪拌以調製單體之混合液（95 質量份）。

確認上述反應器之內溫於 80℃ 穩定後，於反應器，添加將過硫酸銨（聚合起始劑）0.8 質量份溶解於離子交換水 3.0 質量份之聚合起始劑水溶液。其次，於 5 分鐘後，使用定量泵，開始對上述單體之混合液的反應器之供給，將單體之混合液 95 質量份以一定速度於 240 分鐘供給反應器。供給結束後於 30 分鐘將反應器之內溫昇溫至 90℃，然後維持 4.5 小時內溫，於分子鏈的中間得到具有羧基之聚合物（A）（以下亦稱為聚合物（A-1））之分散液。取樣分散液之少量並乾燥後，以上述之方法進行 GPC 測定時，聚合物（A-1）之重量平均分子量（Mw）為 5,100，數平均分子量（Mn）為 2,900。又，聚合物（A-1）之羧基量，由單體組成計算成 2.06meq/g。

[0081] 其次，將上述反應器內之聚合物（A-1）之分散液的溫度於 30 分鐘降溫至 80℃ 後，將氮氣體之吹入變

更為空氣之吹入，並立即添加甲氧基對苯二酚 0.03 質量份。添加甲氧基對苯二酚 5 分鐘後，將三乙基胺（以下亦稱為「TEA」）11.7 質量份以一定速度花 30 分鐘供給反應器。而且於其 15 分鐘後，將縮水甘油基甲基丙烯酸酯（以下亦稱為「GMA」）10.15 質量份以一定速度花 30 分鐘供給反應器，於內溫 80℃ 加熱 3 小時，於聚合物（A-1）之羧基的一部分使 GMA 加成，製造包含具有甲基丙烯醯基之大分子單體之聚合物組成物（由聚合物所構成之混合物）的分散液。以下，將此聚合物組成物稱為「聚合物組成物（MM-1）」。於聚合物組成物（MM-1）之分散液添加離子交換水，將固體含量調整成 30 質量%，而得到分散液（MM-1）。

然後，從包含上述所得之大分子單體之分散液（MM-1）取樣一部分，藉由上述之方法進行 GC 分析。測定的結果 GMA 並未檢出。又，檢出相當於 GMA 之 8% 之 GMA 水加成物。由此結果，對聚合物（A-1）之 GMA 的加成率計算為 92%，水加成率計算成 8%。據此，瞭解到藉由使用聚合物（A-1）之數平均分子量（ $M_n$ ）及對聚合物（A-1）之 GMA 加成率之後述的計算，聚合物組成物（MM-1）相對於每 1 分子（每 1 條聚合物鏈），平均具有 1.91 個乙烯性不飽和基（ $f$  值）。又，藉由 GPC 測定之聚合物組成物（MM-1）的重量平均分子量（ $M_w$ ）為 5,600，數平均分子量（ $M_n$ ）為 3,200。

[0082] 在上述所得之聚合物組成物（MM-1）之乙烯

性不飽和基的平均導入量（f 值）及羧基的含量之平均值，藉由以下之計算求得。

[0083]

[在聚合物組成物之乙烯性不飽和基的平均導入量（f 值）之計算]

聚合物（A-1）100 份之莫耳數係利用聚合物（A-1）之  $M_n$ （2900），為  $100/2900$ 。

相對於聚合物（A-1）100 份，加成縮水甘油基甲基丙烯酸酯之  $10.15$  份  $\times 0.92$ 。

由縮水甘油基甲基丙烯酸酯的分子量（142），縮水甘油基甲基丙烯酸酯之加成莫耳數為（ $10.15$  份  $\times 0.92$ ）/142。據此，而得到

$$\begin{aligned} f \text{ 值} &= \{ \text{經加成之縮水甘油基甲基丙烯酸酯的莫耳數} \} / \{ \text{聚合物（A-1）的莫耳數} \} \\ &= ( 10.15 \times 0.92 / 142 ) / ( 100 / 2900 ) \\ &= 1.91。 \end{aligned}$$

[0084]

[在聚合物組成物之羧基的含量之平均值（meq/g）的計算]

在聚合物組成物之羧基的含量之平均值（D）係依上述之數式（1）求得。

具體而言，從

$$\begin{aligned} X &= \text{每 } 100 \text{ 質量份聚合物（A-1）之羧基量} \\ &= 291 \text{ ( meq )} \end{aligned}$$

$Y = \{\text{縮水甘油基甲基丙烯酸酯對聚合物 (A-1) 100 質量份之置入量}\} \times \{\text{對聚合物 (A-1) 之縮水甘油基甲基丙烯酸酯的加成率}\}$

$$= 10.15 \times 0.92$$

$= 9.34$  質量份 (已加成於聚合物 (A-1) 100 質量份之縮水甘油基甲基丙烯酸酯量 (質量份))

$$Z = \{Y / \text{縮水甘油基甲基丙烯酸酯的分子量}\} \times 1000$$

$$= (9.34 / 142) \times 1000$$

$= 65.8$  (meq) (聚合物 (A-1) 100 質量份所加成之縮水甘油基甲基丙烯酸酯量 (meq))

，而得到  $D = 2.06 \text{ meq/g}$ 。

[0085] 此外，在以下之製造例 2~15 所得之聚合物組成物之乙烯性不飽和基的平均導入量 (f 值) 及羧基量，亦與上述同樣進行而求得。

[0086]

製造例 2~13 (分散液 (MM-2~13) 之製造)

使用下述之表 1 及表 2 所示之組成的單體，進行與製造例 1 同樣的操作，製造於分子鏈的中間具有羧基之聚合物 (A-2) ~ (A-13) 之分散液。取樣分散液之少量並乾燥後，以上述之方法進行 GPC 測定時，聚合物 (A-2) ~ (A-13) 之重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及數平均分子量 ( $M_n$ ) 係如表 1 所示。又，聚合物 (A-2) ~ (A-13) 之羧基量由單體組成係如下述之表 1 及表 2 所示。

於上述所得之聚合物 (A-2) ~ (A-13) 之分散液，

添加下述之表 1 及表 2 所示之量的 TEA 及 GMA，與製造例 1 同樣進行，於聚合物 (A-2) ~ (A-13) 之羧基的一部分使 GMA 加成，製造包含大分子單體之聚合物組成物 (聚合物組成物 (MM-2) ~ (MM-13)) 的分散液。於聚合物組成物 (MM-2 ~ MM-13) 的分散液添加離子交換水，將固體含量調整成 30 質量%，而得到分散液 (MM-2 ~ MM-13)。

然後，從包含上述所得之聚合物組成物 (MM-2) ~ (MM-13) 之分散液取樣一部分，藉由上述之方法進行 GC 分析。測定之結果，在全部的分散液，GMA 未被檢出。又，測定 GMA 水加成物的量，與製造例 1 同樣進行，求得相對於聚合物組成物 (MM-2) ~ (MM-13) 之每 1 分子 (每 1 條聚合物鏈) 之乙烯性不飽和基的平均個數 [乙烯性不飽和基之平均導入量 (f 值)] 時，係如表 1 及表 2 所示。

[0087]

製造例 14 (分散液 (MM-14) 之製造)

於具備攪拌機、迴流冷卻器、溫度計、氮導入管及送液配管連結部之玻璃製反應器，置入離子交換水 200 質量份，進行攪拌及氮氣體的吹入，並且將反應器之內溫調整至 80°C。

另一方面，於安裝藉由定量泵之送液配管之玻璃製容器，置入 MMA35.0 質量份、IBMA35.0 質量份、MAA26.5 質量份及 OTG3.6 質量份，攪拌以調製單體之混合液

( 100 質量份 ) 。

確認上述反應器之內溫於 80℃ 穩定後，於反應器，添加將過硫酸銨（聚合起始劑）0.8 質量份溶解於離子交換水 3.0 質量份之聚合起始劑水溶液。其次，於 5 分鐘後，使用定量泵，開始對上述單體之混合液的反應器之供給，將單體之混合液 100 質量份以一定速度花 240 分鐘供給反應器。供給結束後花 30 分鐘將反應器之內溫昇溫至 90℃，然後維持 4.5 小時內溫，於分子鏈的中間得到具有羧基之聚合物（A-14）的分散液。取樣分散液之少量並乾燥後，以上述之方法進行 GPC 測定時，聚合物（A-14）之重量平均分子量（Mw）及數平均分子量（Mn）係如表 2 所示。又，聚合物（A-14）之羧基量，由單體組成係如下述之表 2 所示。

於上述所得之聚合物（A-14）的分散液，添加下述之表 2 所示之量的 TEA 及 GMA，與製造例 1 同樣進行，於聚合物（A-14）之羧基的一部分使 GMA 加成，製造包含大分子單體之聚合物組成物（聚合物組成物（MM-14）的分散液。於聚合物組成物（MM-14）的分散液添加離子交換水，將固體含量調整成 30 質量%，而得到分散液（MM-14）。

然後，從包含上述所得之聚合物組成物（MM-14）之分散液取樣一部分，藉由上述之方法進行 GC 分析。測定之結果，在全部的分散液，GMA 未被檢出。又，測定 GMA 水加成物的量，與製造例 1 同樣進行，求得相對於



聚合物組成物 (MM-14) 之每 1 分子 (每 1 條聚合物鏈) 之乙烯性不飽和基的平均個數 [乙烯性不飽和基之平均導入量 (f 值)] 時, 係如表 2 所示。

[0088]

製造例 15 (分散液 (MM-15) 之製造)

使用下述之表 2 所示之組成的單體, 進行與製造例 14 同樣的操作, 製造於分子鏈的中間具有羧基之聚合物 (A-15) 的分散液。取樣分散液之少量並乾燥後, 以上述之方法進行 GPC 測定時, 聚合物 (A-15) 之重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及數平均分子量 ( $M_n$ ) 係如表 2 所示。又, 聚合物 (A-15) 之羧基量由單體組成係如下述之表 2 所示。

於上述所得之聚合物 (A-15) 的分散液, 添加下述之表 2 所示之量的 TEA 及 GMA, 與製造例 1 同樣進行, 於聚合物 (A-15) 之羧基的一部分使 GMA 加成, 製造包含大分子單體之聚合物組成物 (聚合物組成物 (MM-15)) 的分散液。於聚合物組成物 (MM-15) 的分散液添加離子交換水, 將固體含量調整成 30 質量%, 而得到分散液 (MM-15)。

然後, 從包含上述所得之聚合物組成物 (MM-15) 之分散液取樣一部分, 藉由上述之方法進行 GC 分析。測定之結果, 在全部的分散液, GMA 未被檢出。又, 測定 GMA 水加成物的量, 與製造例 1 同樣進行, 求得相對於聚合物組成物 (MM-15) 之每 1 分子 (每 1 條聚合物鏈)

之乙烯性不飽和基的平均個數[乙烯性不飽和基之平均導入量(f值)]時，係如表2所示。

[0089]

[表1]

分散穩定劑分散液之記號		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8
		MM-1	MM-2	MM-3	MM-4	MM-5	MM-6	MM-7	MM-8
單體 混合液 組成 (質量份)	MMA	33.9	36.4	38.9	36.4	36.4	36.4	36.4	72.7
	IBMA	33.9	36.4	38.9	36.4	36.4	36.4	36.4	
	MAA	25.0	20.0	15.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	OTG	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
	供給方法	a)	a)	a)	a)	a)	a)	a)	a)
聚合物(A)	種類	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
	Mn (g/mol)	2,900	2,800	2,800	2,800	2,800	2,800	2,700	2,700
	Mw (g/mol)	5,100	4,800	4,900	4,800	4,900	4,800	4,800	4,700
	COOH量 (meq/g)	2.91	2.33	1.74	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33
加成反應 (質量份)	TEA	11.7	9.4	7.0	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4
	GMA	10.15	10.15	10.15	15.22	12.69	8.12	6.09	10.15
GMA 加成反應率	水加成率	0.08	0.06	0.07	0.10	0.09	0.06	0.04	0.09
	對聚合物(A) 之加成率	0.92	0.94	0.93	0.90	0.91	0.94	0.96	0.91
分散穩定劑	f值	1.91	1.88	1.86	2.70	2.28	1.50	1.11	1.76
	COOH量 (meq/g)	2.06	1.51	0.99	1.20	1.36	1.66	1.81	1.53
	Mn (g/mol)	3,200	3,100	3,100	3,200	3,100	3,000	2,900	2,900
	Mw (g/mol)	5,600	5,300	5,400	5,500	5,500	5,200	5,100	5,100
	Mw/Mn	1.75	1.71	1.74	1.72	1.77	1.73	1.76	1.76

單體供給方法

a) 初期置入單體混合液及相當連鎖移動劑之5%之分量

b) 單體混合液之初期未置入

[0090]

[表 2]

分散穩定劑分散液之記號		製造例 9	製造例 10	製造例 11	製造例 12	製造例 13	製造例 14	製造例 15
		MM-9	MM-10	MM-11	MM-12	MM-13	MM-14	MM-15
單體 混合液 組成 (質量份)	MMA		38.2	30.7	35.0	35.7	35.0	35.7
	IBMA	72.7	38.2	30.7	35.0	35.7	35.0	35.7
	MAA	20.0	20.0	25.0	26.5	15.0	28.5	15.0
	OTG	7.3	3.6	13.6	3.6	13.6	3.6	13.6
	供給方法	a)	a)	a)	a)	a)	b)	b)
聚合物 (A)	種類	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15
	Mn (g/mol)	2,800	5,600	1,500	5,500	1,400	5,700	1,600
	Mw (g/mol)	4,900	10,100	2,600	9,700	2,300	13,300	3,700
	COOH量 (meq/g)	2.33	2.33	2.91	3.08	1.74	3.08	1.74
加成反應 (質量份)	TEA	9.4	9.4	11.7	12.4	7.0	12.4	7.0
	GMA	10.15	5.01	18.93	5.01	18.93	5.01	18.93
GMA 加成反應率	水加成率	0.07	0.05	0.06	0.10	0.07	0.09	0.08
	對聚合物(A) 之加成率	0.93	0.95	0.94	0.90	0.93	0.91	0.92
分散穩定劑	f值	1.86	1.88	1.88	1.75	1.74	1.83	1.96
	COOH量 (meq/g)	1.52	1.90	1.40	2.64	0.43	2.64	0.44
	Mn (g/mol)	3,100	5,900	1,800	5,700	1,600	6,000	1,900
	Mw (g/mol)	5,400	10,600	3,100	10,100	2,700	13,900	4,300
	Mw/Mn	1.74	1.80	1.72	1.77	1.69	2.32	2.26

單體供給方法

a) 初期置入單體混合液及相當連鎖移動劑之5%之分量

b) 單體混合液之初期未置入

[0091] 將在表 1 及表 2 所使用之化合物的細節示於以下。

MMA：甲基丙烯酸甲酯

IBMA：甲基丙烯酸異丁酯

MAA：甲基丙烯酸

OTG：硫乙醇酸 2-乙基己酯

TEA：三乙基胺

GMA：甲基丙烯酸縮水甘油酯

[0092]

### 3. 聚合物微粒子之製造 (1)

### 實施例 1 ( 聚合物微粒子 ( PA-1 ) 之製造 )

於具備攪拌機、迴流冷卻器、溫度計、氮導入管及送液配管連結部之玻璃製反應器，置入離子交換水 98.6 質量份、甲醇 255.6 質量份、25% 氨水 0.12 質量份、包含製造例 1 所製造之聚合物組成物 ( 分散穩定劑 ) 之分散液 ( MM-1 ) 8.33 質量份 ( 相當於固體含量 2.5 質量份 )、MMA50 質量份及 IBMA50 質量份，進行攪拌及氮氣體的吹入，並且將反應器之內溫調整至 55℃。

確認上述反應器之內溫於 55℃ 穩定後，於該反應器，作為聚合起始劑，添加 t-丁基過氧異丁酸酯之 70% 溶液 ( 商品名「全丁基 PV」、日本油脂股份有限公司製 ) 2.4 質量份開始聚合。聚合起始劑之添加後立即於反應液產生混濁，慢慢白化成為乳白色，確認生成聚合物微粒子 ( 以下稱為「聚合物微粒子 ( PA-1 )」 )。

[0093] 上述聚合起始劑之添加後，於經過 240 分鐘之時間點冷卻反應液，使聚合結束。使聚合反應液通過 200 篩目聚酯螺旋網，回收聚合物微粒子 ( PA-1 ) 的分散液。於取出聚合反應液後之反應器的內部或攪拌翼未有聚合物的附著，進而於 200 篩目聚酯螺旋網上所過濾殘渣為 4ppm 係極為少量。

經回收之分散液的一部分以甲醇稀釋成 5%，照射超音波 10 分鐘後，使用雷射繞射散射式粒度分布計測定粒徑。所得之粒度分布為單峰性，體積平均粒徑 ( dv ) 與數平均粒徑 ( dn ) 分別為 1.10 $\mu$ m 與 1.05 $\mu$ m。

[0094]

實施例 2~11 ( 聚合物微粒子 ( PA-2 ) ~ ( PA-11 ) 之製造 )

除了將分散液之種類以及作為溶劑之水及甲醇的使用量如表 3 所示之外，其他與實施例 1 同樣進行，製造聚合物微粒子 ( 以下稱為「聚合物微粒子 ( PA-2 ) ~ ( PA-11 ) 」 ) 的分散液。而且與實施例 1 同樣進行，進行聚合穩定性之評估時，係如表 3 所示。

此外，在上述之實施例 1 及此實施例 2~11 的全部，介質 ( 甲醇、水及 25% 氨水 ) 與單體的比調整成介質 / 單體 = 360 / 100 ( 單體濃度約 22% ) 。又，水的使用量調整成與所得之聚合物微粒子之體積平均徑為 1.0 $\mu\text{m}$  以上且 1.2 $\mu\text{m}$  以下程度的範圍同等。

[0095]

[表 3]

聚合物微粒子之記號	實施例 1		實施例 2		實施例 3		實施例 4		實施例 5		實施例 6		實施例 7		實施例 8		實施例 9		實施例 10		實施例 11	
	PA-1	MM-1	PA-2	MM-2	PA-3	MM-3	PA-4	MM-4	PA-5	MM-5	PA-6	MM-6	PA-7	MM-7	PA-8	MM-8	PA-9	MM-9	PA-10	MM-10	PA-11	MM-11
分散穩定劑 分散液																						
種類																						
置入量 [質量份] (固體含量換算)	8.33	8.33	2.50	2.50	8.33	8.33	2.50	2.50	8.33	8.33	2.50	2.50	8.33	8.33	2.50	2.50	8.33	8.33	2.50	2.50	8.33	8.33
25%氨水 (質量份)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
溶解置入 [質量份]	88.6	88.6	98.6	98.6	98.6	98.6	91.4	91.4	102.2	102.2	98.6	98.6	98.6	98.6	98.6	98.6	98.6	98.6	98.6	98.6	98.6	98.6
MeOH	255.6	255.6	255.6	255.6	255.6	255.6	282.8	282.8	252.0	252.0	255.6	255.6	255.6	255.6	255.6	255.6	255.6	255.6	255.6	255.6	255.6	255.6
MMA	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
IBMA	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
聚合穩定性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	△	△
凝集物量 [ppm]	4	4	0	0	64	64	0	0	580	580	32	32	8	8	10	10	167	167	16	16	648	648
dv [μm]	1.10	1.10	1.12	1.12	1.14	1.14	1.09	1.09	1.15	1.15	1.13	1.13	1.10	1.10	1.06	1.06	1.13	1.13	1.08	1.08	1.07	1.07
dn [μm]	1.05	1.05	1.08	1.08	1.10	1.10	1.04	1.04	1.08	1.08	1.08	1.08	1.07	1.07	1.01	1.01	1.09	1.09	1.02	1.02	1.02	1.02
dv/dn	1.05	1.05	1.04	1.04	1.04	1.04	1.05	1.05	1.06	1.06	1.05	1.05	1.03	1.03	1.05	1.05	1.04	1.04	1.06	1.06	1.05	1.05
副產物小粒子 [個/1000個]	53	53	27	27	15	15	86	86	17	17	34	34	19	19	185	185	38	38	243	243	20	20

[0096]

比較例 1~5 ( 聚合物微粒子 ( PB-1~PB-5 ) 之製造 )

除了將分散液之種類以及作為溶劑之水及甲醇的使用量如表 4 所示之外，其他與實施例 1 同樣進行，製造聚合物微粒子 ( 以下稱為「聚合物微粒子 ( PB-1 ) ~ ( PB-5 ) 」 ) 的分散液。而且與實施例 1 同樣進行，進行聚合穩定性之評估時，係如表 4 所示。

於此，於比較例 4 及 5，添加聚合起始劑後，在 1 小時以內產生大量之凝聚物，由於攪拌變困難，故中止聚合。因此，無法得到聚合物微粒子 PB-4 及 PB-5。

[0097]

[表 4]

聚合物微粒子之記號		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
		PB-1	PB-2	PB-3	PB-4	PB-5
分散穩定劑 分散液	種類	MM-4	MM-7	MM-14	MM-15	PVP
	置入量 [質量份]	8.33	8.33	8.33	8.33	2.50
	(固體含量換算)	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
25%氨水 (質量份)		0.12	0.12	0.12	0.12	
溶媒置入 [質量份]	水	84.2	109.4	91.4	102.2	104.4
	MeOH	270.0	244.8	262.8	252.0	255.6
單體 [質量份]	MMA	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	IBMA	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
聚合穩定性		○	×	○		
凝聚物量 [ppm]		0	3760	38		
聚合物 微粒子	dv [μm]	1.07	1.20	1.10	對於凝聚物 大量發生 停止聚合	對於凝聚物 大量發生 停止聚合
	dn [μm]	1.01	1.12	1.01		
	dv/dn	1.06	1.07	1.09		
	副產物小粒子 [個/1000個]	723	10	910		

[0098] 實施例 1~11 係作為分散穩定劑，使用於分子鏈的中間具有羧基，在本發明所規定之具有乙烯性不飽和基數及分子量分布之包含大分子單體之聚合物組成物，

於親水性溶劑中進行乙烯基單體（甲基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸異丁酯）之分散聚合之例。以極為少量之分散穩定劑的使用，將體積平均粒徑（ $d_v$ ）為  $1.06\mu\text{m}$  以上且  $1.15\mu\text{m}$  以下之範圍之粒徑極小之聚合物微粒子，於狹小之粒度分布，不產生聚合物微粒子間之凝聚等，以良好之聚合穩定性順利得到。

[0099] 比較例 1 雖為作為分散穩定劑，使用乙烯性不飽和基平均導入量為 2.70 多之聚合物組成物（MM-4）之例，但得到觀察到非常多之小粒子之副產物的結果。反之，於使用乙烯性不飽和基平均導入量為 1.11 少之聚合物組成物（MM-7）之比較例 2，於如單體濃度超過 20% 之條件下，無法賦予充分之聚合穩定性，而得到產生多量之凝聚物的結果。

比較例 3 及 4 雖為使用分子量分布廣之聚合物組成物（MM-14 及 MM-15）之例，但發現多量之副產物粒子或凝聚物的發生。又，於比較例 5，作為於親水性溶劑中之分散聚合用分散劑，係使用一般所使用之聚乙基吡咯啉酮（PVP、和光純藥製 K-30）者。以與大分子單體型分散劑相同之固體含量換算使用 2.5 份時，聚合穩定性不夠充分，作為分散穩定劑之性能大幅降低。

#### [產業上之可利用性]

[0100] 本發明係藉由於分子鏈的中間具有羧基，且將具有特定之乙烯性不飽和基數及分子量分布之大分子單



體 (Ma) 作為分散穩定劑使用之分散聚合法，製造聚合物微粒子之方法。藉此，具有微米尺寸極為微小之粒徑，而且具有粒度分布狹小且均一之粒徑，可順利且生產性良好地製造於單分散性無粒子間之凝聚之非交聯的聚合物微粒子或經交聯之聚合物微粒子。而且於本發明之方法所得之聚合物微粒子當中，經交聯之聚合物微粒子係耐熱性、耐溶劑性、耐藥品性、強度等亦優異。因此，於本發明之方法所得之聚合物微粒子係活化上述優異之特性，可初次作為液晶顯示用間隔物、液晶顯示用之光擴散薄膜、及擴散板等之光擴散劑、液晶顯示用之 AG 薄膜等之 AG 劑、各種薄膜用之防堵塞劑、導電性微粒子、管柱用填充劑、診斷藥用之載體等有效使用在各式各樣之用途。

## 申請專利範圍

1. 一種聚合物微粒子之製造方法，其特徵為於分散穩定劑的存在下，具備將乙烯基單體於溶解該乙烯基單體及該分散穩定劑，但未溶解經生成之聚合物之親水性溶劑中進行聚合，以製造前述聚合物微粒子之步驟，

前述分散穩定劑係於分子鏈的中間含有具有羧基及乙烯性不飽和基之大分子單體者，

前述大分子單體，相對於每 1 分子平均具有 1.4 個以上且 2.5 個以下之乙烯性不飽和基，且其分子量分布為 2.0 以下。

2. 如請求項 1 之聚合物微粒子之製造方法，其中，前述大分子單體係包含（甲基）丙烯酸酯基。

3. 如請求項 1 或 2 之聚合物微粒子之製造方法，其中，前述大分子單體之數平均分子量為 1000g/mol 以上且 10000g/mol 以下。

4. 如請求項 1~3 中任一項之聚合物微粒子之製造方法，其中，在前述大分子單體之羧基的含量之平均值為 0.1meq/g 以上且 9.0meq/g 以下。

5. 一種聚合物微粒子，其係以如請求項 1~4 中任一項之製造方法所得之聚合物微粒子，體積平均粒徑為 0.7 $\mu\text{m}$  以上且 3.0 $\mu\text{m}$  以下，

體積平均粒徑（ $d_v$ ）/數平均粒徑（ $d_n$ ）為 1.2 以下，粒徑 0.1 $\mu\text{m}$  以上之聚合物微粒子每 1000 個之副產物小粒子之數為 500 個以下。

6. 一種聚合物微粒子，其特徵為於表面，保持於分子鏈的中間具有羧基及乙烯性不飽和基之大分子單體，前述大分子單體相對於每 1 分子平均具有 1.4 個以上且 2.5 個以下之乙烯性不飽和基，且其分子量分布為 2.0 以下。

7. 如請求項 6 之聚合物微粒子，其中，前述聚合物微粒子係體積平均粒徑為  $0.7\mu\text{m}$  以上且  $3.0\mu\text{m}$  以下，體積平均粒徑 ( $d_v$ ) / 數平均粒徑 ( $d_n$ ) 為 1.2 以下，粒徑  $0.1\mu\text{m}$  以上之聚合物微粒子每 1000 個之副產物小粒子之數為 500 個以下。

8. 如請求項 6 或 7 之聚合物微粒子，其中，前述大分子單體係透過前述分子鏈的中間之前述羧基的一部分而具備前述乙烯性不飽和基。

9. 一種分散穩定劑，其係聚合物微粒子之製造所使用之分散穩定劑，其特徵為於分子鏈的中間含有具有羧基及乙烯性不飽和基之大分子單體者，

前述大分子單體相對於每 1 分子平均具有 1.4 個以上且 2.5 個以下之乙烯性不飽和基，且其分子量分布為 2.0 以下。

10. 一種聚合物微粒子之分散方法，其特徵為具備於如請求項 9 之分散穩定劑的存在下，藉由將乙烯基單體於溶解該乙烯基單體及該分散穩定劑，但未溶解經生成之聚合物之親水性溶劑中進行聚合，而將前述聚合物作為微粒子分散之步驟。