



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107614540 B

(45)授权公告日 2020.01.24

(21)申请号 201680026779.1

(22)申请日 2016.05.02

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107614540 A

(43)申请公布日 2018.01.19

(30)优先权数据

2015-095685 2015.05.08 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.11.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/063543 2016.05.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/181876 JA 2016.11.17

(73)专利权人 日清纺控股株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 早川和寿 桥场俊文 松坂惠里奈

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所 11038

代理人 杜丽利

(51)Int.Cl.

C08F 2/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 103897096 A, 2014.07.02,

CN 102603966 A, 2012.07.25,

CN 103012699 A, 2013.04.03,

CN 102257049 A, 2011.11.23,

审查员 孟熙

权利要求书2页 说明书28页 附图1页

(54)发明名称

椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子及其用途

(57)摘要

本发明提供椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子,该椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子在全部重复单元中含有5~100摩尔%的来自具有选自环氧基、羧基、酰氨基、羟基、氨基和硫醇基中的官能团的不饱和单体的重复单元,(1)从与长轴方向正交的方向照射光而得到的投影二维图的长径(L)的平均值(L_{AV})为0.1~80 μm , (2)从与长轴方向正交的方向照射光而得到的投影二维图的短径(D)的平均值(D_{AV})为0.05~40 μm ,和(3)由上述长径(L)和短径(D)算出的纵横比(L/D)的平均值(P_{AV})为1.5~30。

1. 椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子, 该椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子在全部重复单元中包含5~100摩尔%的来自具有选自环氧基、羧基、酰氨基、羟基、氨基和硫醇基中的官能团的不饱和单体的重复单元,

(1) 从与长轴方向正交的方向照射光而得到的投影二维图的长径(L)的平均值(L_{AV})为0.1~80 μm ,

(2) 从与长轴方向正交的方向照射光而得到的投影二维图的短径(D)的平均值(D_{AV})为0.05~40 μm , 和

(3) 由所述长径(L)和短径(D)算出的纵横比(L/D)的平均值(P_{AV})为1.5~30。

2. 权利要求1所述的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子, 其中, 所述官能团为环氧基、羧基、氨基或酰氨基。

3. 权利要求1或2所述的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子, 其还含有来自从苯乙烯系单体、(甲基)丙烯酸酯系单体和羧酸乙烯酯系单体中选择的至少1种不饱和单体的重复单元。

4. 权利要求1或2所述的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子, 其中, 椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子的实际的比表面积SB与由体积平均粒径算出的圆球状粒子的理论比表面积SD之比(SB/SD)满足 $SB/SD \geq 1.2$ 。

5. 权利要求1或2所述的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子, 其中, 将所述交联聚合物粒子添加到选自乙醇、甲苯、醋酸乙酯、甲乙酮、二甲基甲酰胺和二丙二醇中的至少1种溶剂中并在27℃下搅拌了30分钟时, 重量减少率为10质量%以下。

6. 权利要求1或2所述的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子, 其特征在于, 将所述交联聚合物粒子添加到选自乙醇、甲苯、醋酸乙酯、甲乙酮、二甲基甲酰胺和二丙二醇中的至少1种溶剂中并在70℃下加热搅拌了30分钟时, 重量减少率为10质量%以下。

7. 树脂组合物, 其是使用权利要求1~6的任一项所述的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子而制成的树脂组合物。

8. 光漫射片, 其是使用权利要求1~6的任一项所述的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子而制成的光漫射片。

9. 涂料组合物, 其是使用权利要求1~6的任一项所述的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子而制成的涂料组合物。

10. 墨组合物, 其是使用权利要求1~6的任一项所述的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子而制成的墨组合物。

11. 化妆料, 其是使用权利要求1~6的任一项所述的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子而制成的化妆料。

12. 电气电子工业材料, 其是使用权利要求1~6的任一项所述的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子而制成的电气电子工业材料。

13. 粘接剂, 其是使用权利要求1~6的任一项所述的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子而制成的粘接剂。

14. 焙烧孔化成型物, 其是使用权利要求1~6的任一项所述的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子得到的焙烧孔化成型物。

15. 医疗用检查药, 其是使用权利要求1~6的任一项所述的椭圆状、针状或棒状交联聚

合物粒子而制成的医疗用检查药。

16. 椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子的制造方法,其是权利要求1~6的任一项所述的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子的制造方法,其特征在于,将包含水、亲水性有机溶剂和疏水性有机溶剂的混合溶剂、高分子稳定剂、聚合引发剂和所述不饱和单体的合成溶液加热,至少在加热开始后将合成溶液的pH调节至5以下或9以上,进行溶液聚合。

17. 权利要求16所述的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子的制造方法,其中,所述水、亲水性有机溶剂和疏水性有机溶剂的混合比用质量比表示,为99:0.5:0.5~25:55:20。

18. 权利要求16或17所述的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子的制造方法,其中,所述疏水性有机溶剂是分子量为200以上的有机化合物。

椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子及其用途。

背景技术

[0002] 具有微米尺寸的聚合物粒子、无机粒子作为填充剂、检查用材料已在电子电气材料、光学材料、涂料、墨、建筑材料、生物・医药材料、化妆料等各种领域中使用。近年来,在活跃地进行特别是与球状不同的异形状的粒子的开发,由于赋予光学特性、触感等各种特性,因此应用开发也在日益进行。

[0003] 本发明人也进行了具有高纵横比的椭圆状或针状聚合物粒子的开发,发现了在隐蔽性、光漫射性、触感性等各特性上比以往的球状粒子优异的特征的粒子(专利文献1、2)。

[0004] 但是,对于在大量的用途中施加有机溶剂和热(成型品等)的用途,为耐热性、耐化学品性都尚不充分的状态。另外,如果施加压力,则容易弯曲,有时损害椭圆形状的特性。

[0005] 为了提高聚合物粒子的耐热性、耐化学品性,进行了使聚合物交联。一般地,交联聚合物粒子能够通过单体中适量添加多官能的不饱和单体而得到。但是,该方法对于得到球状的粒子非常优异,但难以高效率地得到椭圆状交联聚合物粒子。根据本发明人的研究,如果要添加上述多官能的不饱和单体而得到交联粒子,则凝聚物增加,或者变得不能维持椭圆形状,多成为球状、大致球状,难以高效率地得到良好的椭圆状交联聚合物粒子。另外,交联成分越增多,交联反应越迅速地进行,因此稳定地得到具有高纵横比(长径/短径)的粒子变得相当困难。

[0006] 在这样的状况下,希望有可在需要耐热性、耐化学品性和耐热化学品性的用途中应用的交联聚合物粒子。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2009-235353号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2009-235355号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供保持光漫射性、防UV性、触感性等特性、进而耐热性、耐化学品性和耐热化学品性优异的、椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子及其用途。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明人为了解决上述课题反复锐意研究,结果发现通过使用具有规定的官能团的不饱和单体进行溶液聚合而得到的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子的耐热性、耐化学品性和耐热化学品性提高,完成了本发明。

[0015] 即,本发明提供下述椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子及其用途。

[0016] 1. 椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子, 该椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子在全部重复单元中包含5~100摩尔%的来自具有选自环氧基、羧基、酰氨基、羟基、氨基和硫醇基中的官能团的不饱和单体的重复单元,

[0017] (1) 从与长轴方向正交的方向照射光而得到的投影二维图的长径(L)的平均值(L_{AV})为0.1~80 μm ,

[0018] (2) 从与长轴方向正交的方向照射光而得到的投影二维图的短径(D)的平均值(D_{AV})为0.05~40 μm , 和

[0019] (3) 由上述长径(L)和短径(D)算出的纵横比(L/D)的平均值(P_{AV})为1.5~30。

[0020] 2.1的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子, 其中, 上述官能团为环氧基、羧基、氨基或酰氨基。

[0021] 3.1或2的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子, 其还含有来自从苯乙烯系单体、(甲基)丙烯酸酯系单体和羧酸乙烯酯系单体中选择的至少1种的不饱和单体的重复单元。

[0022] 4.1~3的任一项的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子, 其中, 椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子的实际的比表面积SB和由体积平均粒径算出的圆球状粒子的理论比表面积SD之比(SB/SD)满足 $SB/SD \geq 1.2$ 。

[0023] 5.1~4的任一项的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子, 其中, 将上述交联聚合物粒子添加到选自乙醇、甲苯、醋酸乙酯、甲乙酮、二甲基甲酰胺和二丙二醇中的至少1种溶剂中在27℃下搅拌了30分钟时, 重量减少率为10质量%以下。

[0024] 6.1~5的任一项的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子, 其特征在于, 将上述交联聚合物粒子添加到选自乙醇、甲苯、醋酸乙酯、甲乙酮、二甲基甲酰胺和二丙二醇中的至少1种溶剂中在70℃下加热搅拌了30分钟时, 重量减少率为10质量%以下。

[0025] 7. 树脂组合物, 其是使用1~6的任一项的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子而制成的树脂组合物。

[0026] 8. 使用1~6的任一项的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子而成的光漫射片。

[0027] 9. 涂料组合物, 其是使用1~6的任一项的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子而制成的涂料组合物。

[0028] 10. 墨组合物, 其是使用1~6的任一项的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子而制成的墨组合物。

[0029] 11. 化妆料, 其是使用1~6的任一项的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子而制成的化妆料。

[0030] 12. 电气电子工业材料, 其是使用1~6的任一项的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子而成的电气电子工业材料。

[0031] 13. 粘接剂, 其是使用1~6的任一项的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子而制成的粘接剂。

[0032] 14. 焙烧孔化成型物, 其是使用1~6的任一项的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子而得到的焙烧孔化成型物。

[0033] 15. 医疗用检查药, 其是使用1~6的任一项的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子而成的医疗用检查药。

[0034] 16. 椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子的制造方法, 其是1~6的椭圆状、针状或

棒状交联聚合物粒子的制造方法,其特征在于,将包含水、亲水性有机溶剂和疏水性有机溶剂的混合溶剂、高分子稳定剂、聚合引发剂和上述不饱和单体的合成溶液加热,至少在加热开始后将合成溶液的pH调整到5以下或9以上,进行溶液聚合。

[0035] 17.16的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子的制造方法,其中,上述水、亲水性有机溶剂和疏水性有机溶剂的混合比用质量比表示,为99:0.5:0.5~25:55:20。

[0036] 18.16或17的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子的制造方法,其中,上述疏水性有机溶剂是分子量为200以上的有机化合物。

[0037] 发明的效果

[0038] 本发明的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子在保持光漫射性、防UV性、触感性等椭圆状聚合物粒子的特性的同时,进而耐热性、耐化学品性和耐热化学品性也优异。

附图说明

[0039] 图1为表示合成例1中得到的粒子的SEM照片的图。

[0040] 图2为表示实施例9、比较例8中制作的评价用片材中的使用了自动变角光度计的反射光的光散射分布的图。

具体实施方式

[0041] [椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子]

[0042] 本发明的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子(以下也简称为交联聚合物粒子)含有5~100摩尔%的来自具有选自环氧基、羧基、酰氨基、羟基、氨基和硫醇基中的官能团的不饱和单体(以下称为不饱和单体A)的重复单元,

[0043] (1) 从与长轴方向正交的方向照射光而得到的投影二维图的长径(L)的平均值(L_{AV})为0.1~80 μm ,

[0044] (2) 从与长轴方向正交的方向照射光而得到的投影二维图的短径(D)的平均值(D_{AV})为0.05~40 μm ,和

[0045] (3) 由上述长径(L)和短径(D)算出的纵横比(L/D)的平均值(P_{AV})为1.5~30。

[0046] 上述交联聚合物粒子的 L_{AV} 为0.1~80 μm ,优选0.2~60 μm ,更优选1.0~40 μm ,进一步优选2~30 μm 。如果 L_{AV} 超过80 μm ,则相对于通用的纤维,特性没有变化,优势性消失。另外,随着每单位的比表面积的增加,存在光散射等光学特性显著地降低的倾向。另外,如果 L_{AV} 低于0.1 μm ,由于短径也变细,因此有时光学特性降低、强度降低。

[0047] 上述交联聚合物粒子的 D_{AV} 为0.05~40 μm ,优选0.1~30 μm ,更优选0.5~20 μm ,进一步优选1~15 μm 。如果 D_{AV} 超过40 μm ,则相对于通用的球状粒子,特性没有变化,随着每单位的比表面积的增加,存在光学特性效果显著地降低的倾向。另外,如果 D_{AV} 低于0.05 μm ,有时光学特性降低、强度降低。

[0048] 上述交联聚合物粒子的 P_{AV} 为1.5~30,优选为1.8~25,更优选为2~20,进一步优选为2.2~20,最优选为2.5~18。另外,在重视光漫射性等光学特性的情况下,最优选3~18。如果 P_{AV} 超过30,则得到的粒子容易取向,有时无法稳定地获得光散射性、光反射性等光学特性。另外,如果 P_{AV} 不到1.5,则只具有相同成分的球状粒子程度的光学特性效果,缺乏效果的优势性。

[0049] 另外,上述交联聚合物粒子的体积平均粒径(MV)优选0.06~50 μm ,更优选0.1~30 μm ,进一步优选0.5~20 μm 。如果MV超过50 μm ,则随着每单位的比表面积的减少,有时光学特性效果降低。另外,如果MV低于0.06 μm ,有时发生漏光,光学特性效果降低。

[0050] 应予说明,本发明中,体积平均粒径是采用激光散射·衍射法的测定值,例如在椭圆状、针状或棒状的粒子、异形粒子中意指将体积换算为球状时的平均粒径。

[0051] 上述不饱和单体A含有选自环氧基、羧基、酰氨基、羟基、氨基和硫醇基中的官能团。作为上述不饱和单体A,例如可列举出以下所示的不饱和单体。应予说明,以下的说明中“C_n”意指碳原子数为n。

[0052] (1) 含有环氧基的不饱和单体

[0053] 可列举出(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸(β -甲基)缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己酯、 α -乙基丙烯酸缩水甘油酯、 α -正丙基丙烯酸缩水甘油酯、 α -正丁基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸-3,4-环氧丁酯、甲基丙烯酸-3,4-环氧丁酯、甲基丙烯酸-4,5-环氧戊酯、丙烯酸-6,7-环氧庚酯、甲基丙烯酸-6,7-环氧庚酯、 α -乙基丙烯酸-6,7-环氧庚酯等含有环氧基的(甲基)丙烯酸酯类;邻-乙烯基苯基缩水甘油基醚、间-乙烯基苯基缩水甘油基醚、对-乙烯基苯基缩水甘油基醚、邻-乙烯基苄基缩水甘油基醚、间-乙烯基苄基缩水甘油基醚、对-乙烯基苄基缩水甘油基醚等乙烯基缩水甘油基醚类;2,3-二缩水甘油氧基苯乙烯、3,4-二缩水甘油氧基苯乙烯、2,4-二缩水甘油氧基苯乙烯、3,5-二缩水甘油氧基苯乙烯、2,6-二缩水甘油氧基苯乙烯、5-乙烯基焦棓酚三缩水甘油基醚、4-乙烯基焦棓酚三缩水甘油基醚、乙烯基间苯三酚三缩水甘油基醚、2,3-二羟基甲基苯乙烯二缩水甘油基醚、3,4-二羟基甲基苯乙烯二缩水甘油基醚、2,4-二羟基甲基苯乙烯二缩水甘油基醚、3,5-二羟基甲基苯乙烯二缩水甘油基醚、2,6-二羟基甲基苯乙烯二缩水甘油基醚、2,3,4-三羟基甲基苯乙烯三缩水甘油基醚、1,3,5-三羟基甲基苯乙烯三缩水甘油基醚、烯丙基缩水甘油基醚、3,4-环氧乙烯基环己烷、马来酸二(β -甲基)缩水甘油酯、富马酸二(β -甲基)缩水甘油酯等含有烯属不饱和键和环氧基的单体等。

[0054] (2) 含有羧基的不饱和单体

[0055] 可列举出(甲基)丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、衣康酸、马来酸、富马酸等不饱和羧酸;衣康酸单丁酯等衣康酸单C₁~C₈烷基酯;马来酸单丁酯等马来酸单C₁~C₈烷基酯;乙烯基苯甲酸等含有乙烯基的芳香族羧酸等以及它们的盐。

[0056] (3) 含有酰氨基的不饱和单体

[0057] 可列举出(甲基)丙烯酰胺、 α -乙基(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、双丙酮(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基-对-苯乙烯磺酰胺、N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺等。

[0058] (4) 含有羟基的不饱和单体

[0059] 可列举出(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等含有羟基的(甲基)丙烯酸系单体;聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯等聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸系单体;羟基乙基乙烯基醚、羟基丁基乙烯基醚等羟基烷基乙烯基醚系单体;烯丙醇、2-羟基乙基烯丙基醚等

含有羟基的烯丙基单体等。

[0060] (5) 含有氨基的不饱和单体

[0061] 可列举出烯丙胺、N-甲基烯丙胺等烯丙胺系单体；对-氨基苯乙烯等含有氨基的苯乙烯系单体；(甲基)丙烯酸2-氨基乙酯、甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯等含有氨基的丙烯酸系单体；2-乙烯基-4,6-二氨基-S-三嗪等含有三嗪的单体等。这些中，优选具有伯或仲氨基的化合物。

[0062] (6) 含有硫醇基(巯基)的不饱和单体

[0063] 可列举出N-(2-巯基乙基)丙烯酰胺、N-(2-巯基-1-羧基乙基)丙烯酰胺、N-(2-巯基乙基)甲基丙烯酰胺、N-(4-巯基苯基)丙烯酰胺、N-(7-巯基萘基)丙烯酰胺、马来酸单2-巯基乙基酰胺、(甲基)丙烯酸2-巯基乙酯、(甲基)丙烯酸2-巯基-1-羧基乙酯等含有巯基的(甲基)丙烯酸系单体等。

[0064] 再有，不饱和单体A可含有1种上述官能团，也可含有2种以上。另外，不饱和单体A能够1种单独地使用或者将2种以上组合使用。

[0065] 作为上述不饱和单体A，从在比较低的温度范围中稳定地高效率地得到交联粒子、工业上实用且成本方面的观点出发，优选(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸(β-甲基)缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己酯、烯丙基缩水甘油基醚、3,4-环氧乙烯基环己烷、马来酸二(β-甲基)缩水甘油酯、富马酸二(β-甲基)缩水甘油酯等含有环氧基的单体、(甲基)丙烯酸等含有羧基的单体、(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺等含有酰胺基的单体、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯；聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯等聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯等含有羟基的单体、对-氨基苯乙烯、(甲基)丙烯酸2-氨基乙酯等含有氨基的单体等。这些中，更优选含有环氧基的不饱和单体、含有羧基的不饱和单体、含有酰胺基的不饱和单体、含有氨基的单体等，进一步优选含有环氧基的不饱和单体、含有羧基的不饱和单体、含有酰胺基的不饱和单体等，最优选含有环氧基的单体。

[0066] 本发明的聚合物粒子在全部重复单元中含有5~100摩尔%的来自上述不饱和单体A的重复单元，优选含有6~80摩尔%，更优选含有7~50摩尔%，进一步优选含有8~40摩尔%。如果来自上述不饱和单体A的重复单元的含量为该范围，则来自上述不饱和单体A中所含的选自环氧基、羧基、酰胺基、羟基、氨基和硫醇基中的官能团的交联反应高效率地进行，因此能够对得到的交联聚合物粒子赋予充分的耐热性、耐化学品性。

[0067] 本发明的交联聚合物粒子可以只含有来自上述不饱和单体A的重复单元，但也可还含有来自上述不饱和单体A以外的不饱和单体(以下称为不饱和单体B)的重复单元。

[0068] 作为上述不饱和单体B，可列举出苯乙烯系单体、(甲基)丙烯酸酯系单体、羧酸乙烯酯系单体、N-乙烯基化合物系单体、烯炔系单体、氟化烯炔系单体、共轭二烯系单体、含有离子性官能团的单体等。

[0069] 作为苯乙烯系单体，可列举出苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、α-甲基苯乙烯、邻-乙基苯乙烯、间-乙基苯乙烯、对-乙基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、对-正丁基苯乙烯、对-叔丁基苯乙烯、对-正己基苯乙烯、对-正辛基苯乙烯、对-正壬基苯乙烯、对-正癸基苯乙烯、对-正十二烷基苯乙烯、对-甲氧基苯乙烯、对-苯基苯乙烯、对-氯苯

乙烯、3,4-二氯苯乙烯等。

[0070] 作为(甲基)丙烯酸酯系单体,可列举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸甲苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯等含有烃基的(甲基)丙烯酸系单体; (甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸3,3,3-三氟丙酯、(甲基)丙烯酸2-(全氟乙基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙基-2-全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙酯、(甲基)丙烯酸四氟丙酯、(甲基)丙烯酸全氟甲酯、(甲基)丙烯酸1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2-基酯、(甲基)丙烯酸2-全氟甲基-2-全氟乙基甲酯、(甲基)丙烯酸2-(全氟己基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(全氟癸基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(全氟十六烷基)乙酯等含有氟的(甲基)丙烯酸系单体; 丙烯酸N-丙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N-乙基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸N-苯基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N-环己基氨基乙酯等含有烷基氨基的(甲基)丙烯酸系单体; γ -(甲基丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷、 γ -(甲基丙烯酰氧基丙基)二甲氧基甲基硅烷等含有硅的(甲基)丙烯酸系单体; (聚)乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丁酯等含有烷氧基的(甲基)丙烯酸系单体; (聚)丙二醇单(甲基)丙烯酸酯等(聚)亚烷基二醇(甲基)丙烯酸系单体; 甲氧基(聚)乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基(聚)丙二醇单(甲基)丙烯酸酯等烷氧基(聚)亚烷基二醇(甲基)丙烯酸系单体; (甲基)丙烯酸2-氯乙酯、 α -氯(甲基)丙烯酸甲酯等。

[0071] 作为羧酸乙烯酯系单体,可列举出醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、甲酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯等。

[0072] 作为N-乙烯基化合物系单体,可列举出N-乙烯基吡咯、N-乙烯基呋唑、N-乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯烷酮等。

[0073] 作为烯烃系单体,可列举出乙烯、丙烯等。作为氟化烯烃系单体,可列举氟乙烯、偏氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯等。作为共轭二烯系单体,可列举出丁二烯、异戊二烯等。

[0074] 作为含有离子性官能团的单体,可列举出具有磺酸基、磷酸基、酚性羟基等阴离子性官能团(例如对-苯乙烯磺酸钠等)或氨基、咪唑基、吡啶基、脒基等阳离子性官能团的单体。

[0075] 另外,作为上述不饱和单体B,也能够使用具有氧化烯基、羰基、醚基、氰基、异氰酸酯基、碳二亚胺基、噁唑啉基等的不饱和单体。

[0076] 作为含有羰基的单体,可列举出乙烯基甲基酮、乙烯基己基酮、甲基异丙烯基酮等含有乙烯基的酮等。

[0077] 作为含有醚基的单体,可列举出乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、乙烯基异丁基醚等含有乙烯基的醚系单体。

[0078] 作为含有氰基的单体,可列举出丙烯腈、甲基丙烯腈、己烯腈、4-戊烯腈、对-氰基苯乙烯等。

[0079] 不饱和单体B能够1种单独地使用或者将2种以上组合使用。

[0080] 这些中,作为上述不饱和单体B,特别优选苯乙烯系单体、(甲基)丙烯酸酯系单体、羧酸乙烯酯系单体等。

[0081] 就来自上述不饱和单体B的重复单元而言,在全部重复单元中含有0~95摩尔%,优选含有20~94摩尔%,更优选含有50~93摩尔%,进一步优选含有60~92摩尔%。

[0082] 就本发明的交联聚合物粒子而言,如果考虑交联效果优异的方面,优选作为不饱和单体A使用含有环氧基的单体、根据需要使用含有羧基的单体或含有酰氨基的单体以及作为不饱和单体B使用选自苯乙烯系单体、(甲基)丙烯酸酯系单体和羧酸乙烯酯系单体中的至少1种合成。

[0083] 本发明的交联聚合物粒子优选具有在粒子表面具有微细的凹凸、为多孔质等比表面积变得较大的特征。特别优选为多孔质。

[0084] 本发明的交联聚合物粒子的比表面积优选满足下式。

[0085] $SB/SD \geq 1.2$

[0086] (式中,SB意指各粒子的实际的比表面积,SD意指由各粒子的体积平均粒径算出的圆球状粒子的理论比表面积。)

[0087] SB/SD优选为1.5以上,更优选为1.8以上,最优选为2.0以上。由于比表面积这样大,因此交联反应时反应高效率地进行。

[0088] 另外,对本发明的交联聚合物粒子的实际的比表面积SB并无特别限定,优选0.1~30m²/g,更优选0.5~20m²/g,进一步优选1~10m²/g。应予说明,比表面积SB为采用氮气吸附法测定的值。

[0089] 本发明的交联聚合物粒子的吸水量或吸油量为每100g粒子50mL以上,优选为对水系、油系的至少一者(或两者)具有亲和性的粒子。上述吸水量或吸油量更优选每100g粒子80mL以上,进一步优选每100g粒子100mL以上,最优选每100g粒子120mL以上。

[0090] 作为构成粒子的聚合物的分子量,并无特别限定,通常用重均分子量表示,为1,000~3,000,000左右。

[0091] 本发明的交联聚合物粒子的耐热性优异。具体地,优选其熔点为100℃以上,更优选120℃以上,进一步优选150℃以上,最优选200℃以上。再有,进而也可根据使用用途、目的制作250℃以上的交联聚合物粒子。

[0092] 本发明的交联聚合物粒子的耐化学品性优异也是大的特征。具体地,在水、醇类、烃类、醋酸酯类、酮类、醚类等通用地在工业用途中使用的水或有机溶剂中在室温下不易溶解。本发明中耐化学品性意指将本发明的交联聚合物粒子添加到选自乙醇、甲苯、丙酮、醋酸乙酯、甲乙酮、二甲基甲酰胺和二丙二醇中的至少1种的溶剂中在27℃下搅拌了30分钟时重量减少率为10质量%以下。

[0093] 本发明的交联聚合物粒子同时具有耐热性、耐化学品性,也具有耐热化学品性是大的特征。本发明中耐热化学品性意指将本发明的交联聚合物粒子添加到选自乙醇、甲苯、醋酸乙酯、甲乙酮、二甲基甲酰胺和二丙二醇中的至少1种的溶剂中在70℃下搅拌了30分钟时重量减少率为10质量%以下。这些溶剂中,优选对于上述的2种以上、更优选对于3种以上、最优选对于全部溶剂都具有耐热化学品性。由此在众多的领域中开展应用成为可能。

[0094] [椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子的制造方法]

[0095] 本发明的交联聚合物粒子能够通过将包含水、亲水性有机溶剂和疏水性有机溶剂的混合溶剂、高分子稳定剂、聚合引发剂和上述不饱和单体的合成溶液加热,至少在加热开始后将合成溶液的pH调整到5以下或9以上进行溶液聚合而制造。优选在将合成溶液的pH调

整到5以下或9以上后直至反应结束将pH保持在5以下或9以上。

[0096] 作为溶液聚合法,具体地,包含悬浮聚合法、乳液聚合法、分散聚合法、种子聚合法和根据这些方法复合化的方法。

[0097] 悬浮聚合法是将单体和在单体中可溶的聚合引发剂等在他们难溶的介质中机械地搅拌、在使其悬浮的状态下进行聚合反应而使聚合物粒子析出或生成的方法。

[0098] 乳液聚合法是在将水等介质、在该介质中难溶的单体和乳化剂(表面活性剂)等混合的同时加入在介质中可溶的聚合引发剂进行聚合反应而使聚合物粒子析出或生成的方法。

[0099] 分散聚合法是在单体溶解但随着变成聚合物而成为不溶的液体介质中单体、引发剂、分散稳定剂等在他们溶解的均一溶液中进行聚合反应而使聚合物粒子析出或生成的方法。

[0100] 种子聚合法是在聚合反应时预先加入成为核的另外的粒子、在该粒子表面进行聚合反应的聚合法。

[0101] 本发明的交联聚合物粒子能够通过这些各种的溶液聚合得到,更优选地可为悬浮聚合、乳液聚合、分散聚合或基于其组合的方法。采用这些方法,能够省略如种子聚合那样的种子粒子的准备工序。

[0102] pH的调整至少在加热开始后进行,但也可在加热开始前进行。上述合成溶液的pH优选为0~5或9~14,更优选为0~4或10~14,进一步优选为0~3或11~14,最优选为0~2或12~14。如果这样地向酸性或碱性侧迁移,则能够在使自由基聚合和反应基团引起的交联反应同等进行的同时得到交联粒子。向酸性侧迁移而使反应进行,这使聚合反应更为稳定地高效率地进行,因此pH优选为0~5。

[0103] 作为pH的调整方法,例如,能够通过加热开始后,慢慢地将pH调节剂滴入合成溶液中,使pH向酸或碱侧变化而进行。或者,如果使用后述的过硫酸盐作为聚合引发剂,则在聚合反应中分解而产生酸,因此pH慢慢降低。这种情况下,也可不添加pH调节剂。

[0104] 作为上述pH调节剂,可列举出柠檬酸、酒石酸、乳酸、乙醇酸、盐酸、硝酸、柠檬酸钠、乳酸钠、琥珀酸、醋酸、醋酸钠、富马酸、硫酸、苹果酸、磷酸等酸、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化镁、碳酸钠、碳酸钾、碳酸钙、碳酸铵、氨、吗啉、三乙醇胺、二乙醇胺、二甲胺、二乙胺、三甲胺、三乙胺等碱。

[0105] 通过将合成溶液的pH调整到5以下或9以上,进行溶液聚合,从而形成目标的椭圆形状骨架,同时促进交联反应,因此凝聚物、杂质少,稳定地得到单分散的交联聚合物粒子。

[0106] 再有,本发明中,合成溶液的pH通过使用pH测定器或pH试纸,测定搅拌的状态的合成溶液的pH而得到。

[0107] 作为合成用溶剂,使用水、亲水性有机溶剂和疏水性有机溶剂的混合溶剂。这些溶剂可根据使用的原料等从一般的溶剂中选择适当的溶剂。再有,本发明中亲水性有机溶剂意指与水的混合液维持均一的外观的有机溶剂,疏水性有机溶剂意指在1个大气压(1.013×10⁵Pa)下温度20℃下与相同容量的纯水缓慢地混合、流动回复后该混合液体不能维持均一的外观的有机溶剂。

[0108] 具体地,作为可使用的溶剂,例如可列举出水、离子交换水、蒸馏水、作为亲水性有机溶剂的、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、二丙二醇、甲基溶纤剂、乙

基溶纤剂、丙基溶纤剂、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、甲基卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇、乙基卡必醇乙酸酯、丙酮、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、乙腈等。这些能够1种单独地使用或者将2种以上混合使用。

[0109] 作为疏水性有机溶剂,可列举出1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、异戊醇、叔戊醇、1-己醇、2-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、2-乙基丁醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、2-辛醇、2-乙基-1-己醇、苄醇、环己醇等高级醇类;丁基溶纤剂等醚醇;聚丙二醇、聚丁二醇等聚醚类;甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类;醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙酸乙酯、丁基卡必醇乙酸酯等酯类;戊烷、2-甲基丁烷、正己烷、环己烷、2-甲基戊烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、庚烷、正辛烷、异辛烷、2,2,3-三甲基戊烷、癸烷、壬烷、环戊烷、甲基环戊烷、甲基环己烷、乙基环己烷、对-孟烷、联环己烷、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、液体石蜡、矿物油、热介质用油等脂肪族或芳香族烃;聚二甲基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷、聚二苯基硅氧烷、硅油等硅氧烷化合物;四氯化碳、三氯乙烯、氯苯、四溴乙烷等卤代烃等。再有,这些疏水性有机溶剂在不阻碍本发明的效果的范围,可包含用碳、氮、氧、氢、卤素等取代了的改性化合物、共聚物等改性的聚合物化合物。这些能够1种单独地使用或者将2种以上混合使用。

[0110] 上述疏水性有机溶剂中,优选使用在聚合条件下不与原料不饱和单体反应的、碳原子数8个以上的疏水性有机溶剂。通过使这样的疏水性有机溶剂在反应系中共存,从而能够提高生成的交联聚合物粒子的分散性,更均匀地控制粒径成为可能。

[0111] 上述碳原子数为8个以上的有机化合物只要至少在进行聚合的温度下为液体,不对交联聚合物粒子生成产生不良影响,则并无特别限定,熔点80℃以下、优选60℃以下、更优选40℃以下、进一步优选30℃以下的有机化合物为宜。作为这样的有机化合物,可列举出正辛烷、异辛烷、2,2,3-三甲基戊烷、癸烷、壬烷、环戊烷、甲基环戊烷、甲基环己烷、乙基环己烷、对-孟烷、联环己烷、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、液体石蜡、矿物油、热介质用油等脂肪族或芳香族烃;聚二甲基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷、聚二苯基硅氧烷、硅油等硅氧烷化合物;聚丙二醇、聚丁二醇等聚醚类等。碳原子数为8个以上即可,如果考虑得到的粒子的分散稳定性,优选10个以上,更优选12个以上,最优选15个以上。

[0112] 进而,上述疏水性有机溶剂的分子量优选200以上,更优选300以上,进一步优选500以上,最优选1,000以上。通过使用分子量这样大的疏水性有机溶剂,也发挥分散剂的作用,因此能够抑制粒子的粘附、凝聚化,稳定地得到单分散且粒径受控的交联聚合物粒子。

[0113] 应予说明,本发明中,分子量在为高分子化合物的情况下意指重均分子量。上述重均分子量为采用凝胶渗透色谱得到的聚苯乙烯换算测定值。

[0114] 作为分子量为200以上的疏水性有机溶剂,优选具有重复单元的高分子化合物。具体地,可列举出聚二甲基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷、聚二苯基硅氧烷、硅油等硅氧烷化合物;聚丙二醇、聚丁二醇等聚醚类;液体石蜡、热介质用油等脂肪族或芳香族烃等。特别地,这些高分子化合物更优选为低分子的状态是水溶性、随着高分子化而显示疏水性的高分子化合物;通过将在分子内部具有极性基团的单体聚合而得到的疏水性有机溶剂。如果在分子内部具有这样的极性基团,则后述的高分子稳定剂容易在溶剂内均匀地分散,有助于进一步的粒子稳定性。作为上述极性基团,可列举出羟基、醚基、羰基等。

[0115] 作为这样的优选的疏水性有机溶剂,具体地,可列举出聚丙二醇、聚丁二醇等聚醚

类、聚二甲基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷、聚二苯基硅氧烷、硅油等硅氧烷化合物等。

[0116] 水、亲水性有机溶剂和疏水性有机溶剂的混合比用质量比表示,优选99:0.5:0.5~25:55:20,更优选98:1:1~35:50:15,进一步优选97:2:1~45:45:10。

[0117] 如果使用这样的混合溶剂,则成为在静置的情况下出现的乳化层(下层、富水层)、溶解层(中间层、富亲水性溶剂层)和分离层(上层、富疏水性溶剂层)共存的状态(模糊状态),推测在聚合反应中也是在该模糊状态中不饱和单体溶入了上述各层的状态下进行聚合反应。在形成该模糊状态的溶剂系中进行聚合反应的情况下,推测在用引发剂诱发聚合的同时热产生的溶剂的溶解平衡破坏,随着粒子析出界面的张力的变化,在分散状态稳定的状态下得到椭圆状、针状或棒状聚合物粒子,同时通过使合成溶液的pH成为规定的值,从而促进交联反应,得到交联聚合物粒子。

[0118] 作为上述高分子稳定剂,可列举出聚乙二醇、聚羟基苯乙烯、聚苯乙烯磺酸、羟基苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-羟基苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物等聚苯乙烯衍生物;聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚(甲基)丙烯酸乙酯、聚(甲基)丙烯酸丁酯等聚(甲基)丙烯酸衍生物;聚甲基乙烯基醚、聚乙基乙烯基醚、聚丁基乙烯基醚、聚异丁基乙烯基醚、聚己基乙烯基醚等聚醚类及其衍生物;纤维素、甲基纤维素、醋酸纤维素、硝酸纤维素、羟基甲基纤维素、羟基乙基纤维素、羟基丙基纤维素、羧基甲基纤维素等纤维素衍生物;聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇缩甲醛、聚醋酸乙烯酯等聚醋酸乙烯酯衍生物;聚乙烯基吡啶、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯亚胺、聚-2-甲基-2-噁唑啉等含氮聚合物衍生物;聚氯乙烯、聚偏氯乙烯等聚卤乙烯衍生物等各种疏水性或亲水性的稳定剂。这些能够1种单独地使用或者将2种以上组合使用。

[0119] 就上述高分子稳定剂而言,相对于原料不饱和单体,优选以0.01~50质量%的适当的量配合。

[0120] 作为上述聚合引发剂,能够使用公知的各种聚合引发剂,例如,作为水溶性聚合引发剂,可列举出过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾等过硫酸盐;2,2'-偶氮二[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮二(2-甲基-N-苯基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮二[N-(4-氯苯基)-2-甲基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮二[N-(4-羟基苯基)-2-甲基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮二[N-(4-氨基-苯基)-2-甲基丙脒]四盐酸盐、2,2'-偶氮二[2-甲基-N(苯基甲基)丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮二[2-甲基-N-2-丙烯基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮二[N-(2-羟基乙基)-2-甲基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮二[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮二[2-(4,5,6,7-四氢-1H-1,3-二氮杂~~革~~-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮二[2-(3,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮二[2-(5-羟基-3,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮二{2-[1-(2-羟基乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}二盐酸盐、2,2'-偶氮二-2-氰基丙烷-1-磺酸二钠盐、4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)钠盐等偶氮系引发剂等水溶性或离子性的聚合引发剂。

[0121] 另一方面,作为油性引发剂,可列举出过氧化苯甲酰、氢过氧化枯烯、氢过氧化叔丁基等过氧化物;偶氮二异丁腈、偶氮二(甲基丁腈)、偶氮二异戊腈、2,2'-偶氮二(异丁酸二甲酯)、2,2'-偶氮二(N-丁基-2-甲基丙酰胺)、4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮二(N,N'-二亚甲基异丁基脒)二盐酸盐等偶氮系化合物

等油溶性聚合引发剂。

[0122] 这些聚合引发剂能够1种单独地使用或者将2种以上混合使用。上述自由基聚合引发剂的配合量通常相对于原料不饱和单体100质量份,优选为0.01~50质量份。

[0123] 这些中,如果使用过硫酸盐等引发剂,则不仅作为自由基引发剂发挥功能,而且通过水解等产生酸,即使不另外地添加pH调节剂,也能够调节合成溶液的pH。作为优选的添加量,为5~30质量%。

[0124] 可以通过适当地调整水、亲水性有机溶剂和疏水性有机溶剂的成分、组成来使交联聚合物粒子具有表面的微细的凹凸、多孔性、大的比表面积这样的特征。由此能够使粒子表面和内部适度地改性。

[0125] 本发明中,通过进行以上这样的溶剂组成的调整,能够更为稳定地控制交联聚合物粒子的粒径、纵横比、表面的微细的凹凸的大小、多孔性,因此能够根据用途来均衡地控制吸水性、吸油性等各性能。

[0126] 制造本发明的交联聚合物粒子时,根据需要,相对于上述原料不饱和单体,也能够以0.01~50质量%的适当的量配合乳化剂(表面活性剂)等。

[0127] 作为乳化剂(表面活性剂),可列举出十二烷基硫酸钠等烷基硫酸酯盐、十二烷基苯磺酸钠等烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、脂肪酸盐、烷基磷酸盐、烷基磺基琥珀酸盐等阴离子系乳化剂;烷基胺盐、季铵盐、烷基甜菜碱、氧化胺等阳离子系乳化剂;聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基烯丙基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、山梨糖醇酐脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸酯等非离子系乳化剂等。这些能够1种单独地使用或者将2种以上组合使用。

[0128] 通过添加乳化剂,能够控制交联聚合物粒子的长径、短径。进而,优选包含1种以上的常温下为固体的乳化剂。

[0129] 再有,聚合反应时,在不损害本发明的交联聚合物粒子的特征的范围内,可适当地配合多官能的不饱和单体作为交联助剂。有时根据耐热性、耐化学品性用途即使少量也获得协同效应。作为交联剂,可列举出二乙烯基苯、二乙烯基联苯、二乙烯基萘等芳香族二乙烯基化合物;(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯等(聚)亚烷基二醇系二(甲基)丙烯酸酯;1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,4-二乙基-1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁基乙基丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、3-甲基-1,7-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-甲基-1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯等烷烃二醇系二(甲基)丙烯酸酯;1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,4-二乙基-1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁基乙基丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、3-甲基-1,7-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-甲基-1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯等烷烃二醇系二(甲基)丙烯酸酯;甘油二(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、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油丙烯酰氧基二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化乙氧基化双酚A二(甲基)丙

烯酸酯、1,1,1-三羟基甲基乙烷二(甲基)丙烯酸酯、1,1,1-三羟基甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,1,1-三羟基甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性羟基新戊酸酯新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等多官能(甲基)丙烯酸酯;N,N-二乙烯基苯胺、二乙烯基醚、二乙烯基硫醚、二乙烯基砷等化合物。这些能够1种单独地使用或者将2种以上组合使用。

[0130] 就合成溶液中的原料不饱和单体的含量而言,在全部合成溶液中优选设为1~80质量%,更优选为5~50质量%,进一步优选为10~30质量%。如果原料不饱和单体的含量超过80质量%,则凝聚物增加,有时在单分散化的状态下以高收率得到具有上述物性的聚合物粒子变得困难。另一方面,如果不到1质量%,则直至反应完成需要长时间,另外从工业的观点出发,不实用。

[0131] 聚合时的反应温度也因使用的溶剂的种类而变,因此不能一概地规定,通常为10~200℃左右,优选为30~130℃,更优选为40~90℃。

[0132] 另外,反应时间只要是目标的反应大体完成所需的时间,则并无特别限定,大幅地受到不饱和单体的种类及其配合量、溶液的粘度及其浓度、目标的粒径等的控制,例如,在40~90℃的情况下,为1~72小时,优选为2~24小时左右。

[0133] 另外,聚合反应时,根据得到的粒子的用途等,能够配合催化剂(反应促进剂)。配合量为不对粒子物性产生不良影响的适当的量,例如,相对于聚合成分的合计质量,能够设为0.01~20质量%。

[0134] 催化剂只要为正催化剂,则并无特别限定,能够从公知的催化剂中适当地选择使用。作为具体例,可列举出苄基二甲基胺、三乙胺、三丁胺、吡啶、三苯胺等叔胺;三乙基苄基氯化铵、四甲基氯化铵等季铵化合物;三苯基膦、三环膦(tricyclopophosphine)等膦;苄基三甲基氯化磷等磷化合物;2-甲基咪唑、2-甲基-4-乙基咪唑等咪唑化合物;氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂等碱金属氢氧化物;碳酸钠、碳酸锂等碱金属碳酸盐;有机酸的碱金属盐;三氯化硼、三氟化硼、四氯化锡、四氯化钛等显示路易斯酸性的卤化物或其络盐等催化剂。这些能够1种单独地使用或者将2种以上组合使用。

[0135] 另外,聚合反应时,为了调整得到的交联聚合物粒子的大小、形状、品质等,也可以添加可在水或其他极性溶剂中溶解的、电离为阳离子和阴离子且其溶液显示导电性的化合物。

[0136] 作为这样的化合物的具体例,可列举出盐类、无机酸、无机碱、有机酸、有机碱、离子液体等。配合量为不对粒子物性产生不良影响的适当的量,例如,相对于聚合成分的合计质量,能够设为0.01~80质量%。

[0137] 通过改变不饱和单体、高分子稳定剂、溶剂的种类和量比、以及根据需要使用的分散剂、乳化剂的量比,从而能够以单分散的状态更为稳定地制造粒径、纵横比、形状等不同的交联聚合物粒子。

[0138] [椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子的用途]

[0139] 本发明的交联聚合物粒子由于具有优异的耐热性、耐化学品性,因此能够用于塑料、容器、涂料、涂膜、纤维、建材等高分子成型品。另外,由于对于UV散射性也有效果,因此为了保护不耐UV的内容物等,例如能够用于过滤器、包装材料、容器、涂料、涂膜、墨、纤维、建材、记录介质、图像显示装置、太阳能电池盖,也能够抑制对光不稳定的化合物的分解。

[0140] 另外,本发明的交联聚合物粒子与以往的球状相比,能够提高成型品的强度。因此,即使将粒子高填充,也能够维持成型品的强度,因此也可在利用了光学特性的光漫射板、光漫射片、焙烧孔化成型物中应用。

[0141] 使本发明的交联聚合物粒子在水、亲水性有机溶剂、疏水性有机溶剂或它们的混合溶剂中分散,能够作为分散液使用。其中,作为亲水性有机溶剂和疏水性有机溶剂,可列举出与在聚合物粒子的制造方法中例示的溶剂同样的溶剂。

[0142] 本发明的交联聚合物粒子能够作为液体、涂膜、膜、板材、纸等成型品中的添加剂利用。本发明的含有交联聚合物粒子的组合物能够在光散射剂、光学滤波器材料、着色剂、化妆品、吸收剂、吸附剂、墨、粘接剂、电磁波屏蔽材料、荧光传感器、生物体标记物、记录材料、记录元件、偏振材料、药物传送系统(DDS)用药物保持体、生物传感器、DNA芯片、检查药、焙烧孔化成型物等中广泛地利用。

[0143] 另外,在使本发明的交联聚合物粒子混入前体后,通过实施固化、碳化、烧结等焙烧处理,也能够制造具有粒子形状的孔的焙烧孔化成型物。

[0144] 进而,利用窗玻璃制品、窗帘、壁材等内装制品等遮蔽入射到室内和车内等的光或UV,不仅防止人体的晒黑和对人体的不良影响,而且能够防止室内、车内的装饰品等的劣化,在这方面也变得有用。

[0145] 本发明的交联聚合物粒子适合作为化妆品用添加剂。在保持本发明的交联聚合物粒子本来的轻质性、光散射性、触感性、流动特性、溶液分散性等的同时,向目前为止添加困难的热成型、大量使用有机溶剂的用途的逐步扩展成为可能。本发明的交联聚合物粒子由于独特的形状,具有与一般的球状不同的附着力,例如具有使粉底等的成型体的固着力、涂布后的保持力提高的效果。进而,利用其光学特性,能够使肌肤看起来发亮,利用晕色效果,能够提高遮盖力。另外,利用形状特有的滑动性,肌肤上的铺展性优异,进而通过将肌肤纹理的沟壑细微地填埋,从而能够使皱纹、毛孔变得不明显,自由地控制制品全体的流动性。另外,能够利用附着力、保持力来使制品全体的聚合物添加量增多,能够发现以往不具有的化妆效果。作为优选的添加量,相对于制品配合量,为0.1~50质量%,优选为0.5~30质量%。能够根据UV散射效果、晕色效果等光散射性、流动性、成型性、附着提高、整饰感等用途/目的适当地调整。根据本发明人的研究,作为化妆品用添加剂,特别优选1~20质量%。再有,可适当地调整而与市售的粒子组合使用。

[0146] 特别地,作为效果高的化妆品,具体地可以为护肤制品、头发制品、止汗剂制品、上妆制品、UV防御制品、香料制品等。例如可列举出乳液、乳霜、化妆水、炉甘石洗剂、防晒剂、化妆基底料、晒黑剂、须后水、须前水、面膜料、洁肤料、洗脸料、粉刺对策化妆料、精油等基础化妆料、粉底、白粉、睫毛油、眼影、眼线笔、眉笔、腮红、彩色指甲油、唇膏、口红等上妆化妆料、香波、护发素、理发护发用品、染发剂、生发液、定型剂、爽身粉、生毛发剂、防臭剂、脱毛剂、皂、体用香波、入浴剂、洗手皂、香水等。另外,对制品的形态也无特别限定,可以为液体、乳液体、乳霜状、固体状、糊状、凝胶状、粉末状、多层状、摩丝状、喷雾状等。能够期待作为这些化妆品的添加剂有用的效果。

[0147] 本发明的交联聚合物粒子能够作为丝网印刷、胶版印刷、彩色套印、凹版印刷、拓印、涂布机、喷墨等中使用的印刷墨用添加剂、标记笔用、圆珠笔用、钢笔用、自来水笔用、万能笔等笔记具墨用添加剂、蜡笔、绘画用具、橡皮擦等文具类的添加剂利用。

[0148] 本发明的交联聚合物粒子适合作为毛刷涂布、喷射涂装、静电涂装、电解沉积涂装、流涂、辊涂、浸渍涂装等中使用的涂料用添加剂。例如适合作为在汽车、电车、直升飞机、船、自行车、雪地车、缆车、升降机、气垫船、自动两轮车等运输用设备、窗框、百叶窗、贮水槽、门、阳台、建筑用外板面板、屋顶材料、台阶、天窗、混凝土围墙等建筑用构件、建筑物室内外的外壁、内装、导轨、人行过街天桥、隔音壁、标识、高速公路侧壁、铁路高架桥、桥梁等道路构件、罐、管、塔、烟囱等工厂构件、塑料大棚、温室、筒仓、农业用片材等农业用设备、电线杆、送电铁塔、抛物面天线等通信用设备、电气配线箱、照明器具、空调室外机、洗衣机、冰箱、微波炉等电气设备、及其盖、纪念碑、墓石、铺装材料、防风片材、防水片材、建筑用养护片材等物品中使用的涂料用添加剂。

[0149] 作为涂料的形态,除了溶剂型涂料以外,能够根据需要适当地选择水分散型涂料、非水分散型涂料、粉体涂料、电解沉积型涂料等。

[0150] 实施例

[0151] 以下列举合成例、实施例和比较例对本发明更具体地说明,但本发明并不限于下述的实施例。应予说明,各实施例、比较例中的评价项目采用下述方法评价。

[0152] (1) 聚合物粒子的纵横比

[0153] 使用扫描电子显微镜((株)日立高新技术制S-4800、以下称为SEM),以可测定的倍率(300~30,000倍)拍摄照片,在将得到的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子二维化的状态(应予说明,通常椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子保持使长轴方向成为水平的状态。)下随机地抽取100个粒子,测定各粒子的长径(L)和短径(D),算出纵横比(L/D),算出了平均纵横比(P_{AV})。

[0154] 粒子的平均长径(L_{AV})和平均短径(D_{AV})也同样地,对于随机抽取的100个粒子测定长径(L)和短径(D)而算出。

[0155] (2) 聚合物粒子的体积平均粒径(MV)

[0156] 使用MICROTRACK MT3000(日机装(株)制造)测定。

[0157] (3) 比表面积(SB)

[0158] 使用自动比表面积细孔分布测定装置(BELSORP-max(日本ベル(株)制造)),采用氮气吸附法测定。

[0159] (4) 理论比表面积(SD)

[0160] 将椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子的体积平均粒径设为 $2r$ (m),将其半径设为 r (m),将其密度设为 G (g/m³)。此时,半径 r (m)的圆球状粒子的表面积 S' (m²)、体积 V (m³)分别用下式表示。

[0161] 半径 r (m)的圆球状粒子的表面积: $S'(\text{m}^2) = 4\pi r^2$

[0162] 半径 r (m)的圆球状粒子的体积: $V(\text{m}^3) = 4\pi r^3/3$

[0163] 这种情况下,每1g粒子中所含的粒子的个数 N 用下式表示。

[0164] 每1g粒子中所含的粒子的个数: $N = 1/VG$

[0165] 因此,由椭圆状、针状或棒状聚合物粒子算出的圆球状粒子的理论比表面积 SD (m²/g)用下式表示。

[0166] $SD(\text{m}^2/\text{g}) = S'N = S'/VG = 3/rG$

[0167] (5) 吸水量的测定

[0168] 使干燥了的聚合物粒子粉以约2质量%的浓度分散于水中,静置一日后,再次使其分散,使用玻璃过滤器,进行了减压过滤。对于过滤了的玻璃过滤器,使用离心分离机((株)日立高新技术制CR-20GII),以3,000rpm进行了30分钟离心后,将得到的聚合物粒子粉干燥,测定干燥前后的粉体的质量,将其差设为吸水的水分的量。

[0169] (6)吸油量的测定

[0170] 按照JIS K 5101中记载的煮亚麻籽油法测定。

[0171] (7) pH的测定

[0172] 使用pH试纸(沃特曼公司制造),通过目视判断了颜色的变化。

[0173] [1]交联聚合物粒子的合成

[0174] [实施例1]

[0175] 在2,000mL烧瓶中将下述所示的化合物一次性地进料,制备了合成溶液。然后,在室温下进行了1小时搅拌。液相为水系相部分和乳化相部分和油系相部分的各相交汇的状态。另外,测定了pH,结果为7。接下来,在氮气流下设定为油浴温度80℃,开始加热・搅拌(400rpm),加热・搅拌(400rpm)8小时,得到了甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物粒子分散液。应予说明,从途中内温成为了40℃时开始,历时15分钟向合成溶液中滴入了作为pH调节剂的1mol/L盐酸直至pH成为1。反应结束时的pH也为1。

水	1054.0g
甲醇	186.0g
聚丙二醇(#1000)	23.3g
[0176] 聚乙烯基吡咯烷酮(K-15)	28.0g
山梨糖醇酐单油酸酯	7.2g
偶氮二异丁腈	28.6g
甲基丙烯酸甲酯	306.0g
[0177] 甲基丙烯酸缩水甘油酯	54.0g

[0178] 将得到的粒子分散液转移到另外的3,000mL的烧瓶中,确认了合成容器内(烧瓶和搅拌叶片)的附着物,结果几乎没有看到凝聚物等,为整洁的状态。

[0179] 接下来,由另外转移的粒子分散液使用公知的吸滤设备,用甲醇反复进行5次清洗-过滤,真空干燥,得到了聚合物粒子A1。聚合物粒子A1中的各重复单元的组成比(摩尔比)为甲基丙烯酸甲酯:甲基丙烯酸缩水甘油酯=89:11。

[0180] 随机抽取得到的粒子100个,采用SEM观察了形状,结果为椭圆状、针状或棒状的聚合物粒子, L_{AV} 为18.2 μ m, P_{AV} 为6.5。

[0181] 另外,对异物进行了确认,但几乎没有发现凝聚物、粘附物等变形物。

[0182] 将得到的粒子的SEM照片示于图1中。

[0183] 再有,使用傅里叶变换红外分光光度计((株)岛津制作所制FT-IR8200PC)对得到的粒子的一部分进行了测定,结果确认了波数910(1/cm)的来自环氧基的峰与合成前相比减少了。

[0184] [实施例2]

[0185] 除了将pH调节剂变为1mol/L氢氧化钠,进行了调整以致合成时的pH成为12以外,采用与实施例1同样的方法得到了甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物粒子分散液。再有,反应结束时的pH也为12。

[0186] 将得到的粒子分散液转移到另外的3,000mL的烧瓶中,确认了合成容器内(烧瓶和搅拌叶片)的附着物,结果几乎没有看到凝聚物等,为整洁的状态。

[0187] 接下来,由另外转移的粒子分散液使用公知的吸滤设备,用甲醇反复进行5次清洗-过滤,真空干燥,得到了聚合物粒子A2。聚合物粒子A2中的各重复单元的组成比(摩尔比)为甲基丙烯酸甲酯:甲基丙烯酸缩水甘油酯=89:11。

[0188] 随机抽取得到的粒子100个,采用SEM观察了形状,结果为椭圆状、针状或棒状的聚合物粒子, L_{AV} 为16.1 μ m, P_{AV} 为8.1。

[0189] 另外,对异物进行了确认,但几乎没有看到凝聚物、粘附物等变形物。

[0190] 再有,使用傅里叶变换红外分光光度计对得到的粒子的一部分进行了测定,结果确认了波数910(1/cm)的来自环氧基的峰与合成前相比减少了。

[0191] [实施例3]

[0192] 在2,000mL烧瓶中将下述所示的化合物一次性地进料,制备了合成溶液。然后,在室温下进行了1小时搅拌。液相为水系相部分和乳化相部分和油系相部分的各相交汇的状态。接下来,在氮气流下设定为油浴温度80℃,开始加热·搅拌(400rpm),加热·搅拌(400rpm)8小时,得到了苯乙烯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物粒子分散液。再有,合成溶液的加热开始前的pH为7,加热开始2小时后的pH为2,反应结束时的pH为1。

水	1085.0g
甲醇	155.0g
聚丙二醇(#2000)	15.1g
聚乙烯基吡咯烷酮(K-15)	25.0g
[0193] 蔗糖月桂酸酯	7.2g
过硫酸铵	28.8g
苯乙烯	144.0g
甲基丙烯酸	144.0g
甲基丙烯酸缩水甘油酯	72.0g

[0194] 将得到的粒子分散液转移到另外的3,000mL的烧瓶中,确认了合成容器内(烧瓶和搅拌叶片)的附着物,结果几乎没有看到凝聚物等,为整洁的状态。

[0195] 接下来,由另外转移的粒子分散液使用公知的吸滤设备,用甲醇反复进行5次清洗-过滤,真空干燥,得到了聚合物粒子A3。聚合物粒子A3中的各重复单元的组成比(摩尔比)为苯乙烯:甲基丙烯酸:甲基丙烯酸缩水甘油酯=37:44:19。

[0196] 随机抽取得到的粒子100个,采用SEM观察了形状,结果为椭圆状、针状或棒状的聚合物粒子, L_{AV} 为31.6 μ m, P_{AV} 为10.5。

[0197] 另外,对异物进行了确认,但几乎没有发现凝聚物、粘附物等变形物。

[0198] 再有,使用傅里叶变换红外分光光度计对得到的粒子的一部分进行了测定,结果确认了波数910 (1/cm) 的来自环氧基的峰与合成前相比减少了。

[0199] [实施例4]

[0200] 在2,000mL烧瓶中将下述所示的化合物一次性地进料,制备了合成溶液。然后,在室温下进行了1小时搅拌。液相为水系相部分和乳化相部分和油系相部分的各相交汇的状态。接下来,在氮气流下设定为油浴温度80℃,开始加热・搅拌(400rpm),加热・搅拌(400rpm)8小时,得到了苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物粒子分散液。再有,合成溶液的加热开始前的pH为7,加热开始2小时后的pH为2,反应结束时的pH为1。

	水	896.0g
	甲醇	384.0g
	聚丙二醇 (#1000)	25.5g
	聚乙烯基吡咯烷酮 (K-30)	10.5g
[0201]	聚氧乙烯 (M.W. 100,000)	8.0g
	过硫酸铵	25.7g
	苯乙烯	171.0g
	甲基丙烯酸缩水甘油酯	114.0g

[0202] 将得到的粒子分散液转移到另外的3,000mL的烧瓶中,确认了合成容器内(烧瓶和搅拌叶片)的附着物,结果几乎没有看到凝聚物等,为整洁的状态。

[0203] 接下来,由另外转移的粒子分散液使用公知的吸滤设备,用甲醇反复进行5次清洗-过滤,真空干燥,得到了聚合物粒子A4。聚合物粒子A4中的各重复单元的组成比(摩尔比)为苯乙烯:甲基丙烯酸缩水甘油酯=67:33。

[0204] 随机抽取得到的粒子100个,采用SEM观察了形状,结果为椭圆状、针状或棒状的聚合物粒子, L_{AV} 为12.4 μ m, P_{AV} 为8.7。

[0205] 另外,对异物进行了确认,但几乎没有看到凝聚物、粘附物等变形物。

[0206] 再有,使用傅里叶变换红外分光光度计对得到的粒子的一部分进行了测定,结果确认了波数910 (1/cm) 的来自环氧基的峰与合成前相比减少了。

[0207] [实施例5]

[0208] 在2,000mL烧瓶中将下述所示的化合物一次性地进料,制备了合成溶液。然后,在室温下进行了1小时搅拌。液相为水系相部分和乳化相部分和油系相部分的各相交汇的状态。另外,测定了合成溶液的pH,结果为8。接下来,在氮气流下设定为油浴温度85℃,开始加热・搅拌(400rpm),加热・搅拌(400rpm)15小时,得到了苯乙烯-甲基丙烯酰胺-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物粒子分散液。再有,从途中内温成为了40℃时开始,历时15分钟向合成溶液中滴入作为pH调节剂的三乙胺直至pH成为12。反应结束时的pH也为12。

	水	1273.0g
	乙醇	67.0g
	聚丙二醇 (#3000)	12.0g
	聚乙烯基吡咯烷酮 (K-15)	25.0g
[0209]	聚乙二醇 (PEG20000)	12.5g
	山梨糖醇酐单油酸酯	14.5g
	偶氮二异丁腈	12.6g
	苯乙烯	105.0g
	甲基丙烯酰胺	63.0g
	甲基丙烯酸缩水甘油酯	42.0g

[0210] 将得到的粒子分散液转移到另外的3,000mL的烧瓶中,确认了合成容器内(烧瓶和搅拌叶片)的附着物,结果几乎没有看到凝聚物等,为整洁的状态。

[0211] 接下来,由另外转移的粒子分散液使用公知的吸滤设备,用甲醇反复进行5次清洗-过滤,真空干燥,得到了聚合物粒子A5。聚合物粒子A5中的各重复单元的组成比(摩尔比)为苯乙烯:甲基丙烯酰胺:甲基丙烯酸缩水甘油酯=49:36:15。

[0212] 随机抽取得到的粒子100个,采用SEM观察了形状,结果为椭圆状、针状或棒状的聚合物粒子, L_{AV} 为24.8 μ m, P_{AV} 为7.2。

[0213] 另外,对异物进行了确认,但几乎没有看到凝聚物、粘附物等变形物。

[0214] 再有,使用傅里叶变换红外分光光度计对得到的粒子的一部分进行了测定,结果确认了波数910(1/cm)的来自环氧基的峰与合成前相比减少了。

[0215] [实施例6]

[0216] 在2,000mL烧瓶中将下述所示的化合物一次性地进料,制备了合成溶液。然后,在室温下进行了1小时搅拌。液相为水系相部分和乳化相部分和油系相部分的各相交汇的状态。接下来,在氮气流下设定为油浴温度80℃,开始加热・搅拌(300rpm),加热・搅拌(300rpm)8小时,得到了甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物粒子分散液。再有,合成溶液的加热开始前的pH为7,加热开始2小时后的pH为2,反应结束时的pH为1。

	水	1254.0g
	甲醇	66.0g
	聚丙二醇 (#1000)	18.0g
[0217]	聚乙烯基吡咯烷酮 (K-15)	25.0g
	蔗糖月桂酸酯	6.5g
	过硫酸铵	27.1g
	甲基丙烯酸甲酯	255.0g
	甲基丙烯酸缩水甘油酯	63.9g

[0218] 将得到的粒子分散液转移到另外的3,000mL的烧瓶中,确认了合成容器内(烧瓶和搅拌叶片)的附着物,结果几乎没有看到凝聚物等,为整洁的状态。

[0219] 接下来,由另外转移的粒子分散液使用公知的吸滤设备,用甲醇反复进行5次清洗-过滤,真空干燥,得到了聚合物粒子A6。聚合物粒子A6中的各重复单元的组成比(摩尔比)为甲基丙烯酸甲酯:甲基丙烯酸缩水甘油酯=85:15。

[0220] 随机抽取得到的粒子100个,采用SEM观察了形状,结果为椭圆状、针状或棒状的聚合物粒子, L_{AV} 为16.8 μ m, P_{AV} 为1.9。

[0221] 另外,对异物进行了确认,但几乎没有看到凝聚物、粘附物等变形物。

[0222] 再有,使用傅里叶变换红外分光光度计对得到的粒子的一部分进行了测定,结果确认了波数910(1/cm)的来自环氧基的峰与合成前相比减少了。

[0223] [比较例1]

[0224] 除了没有进行pH调整以外,采用与实施例1相同的方法得到了甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物粒子分散液。再有,合成溶液的加热开始前的pH为7,加热开始2小时后的pH为7,反应结束时的pH为7。

[0225] 将得到的粒子分散液转移到另外的3,000mL的烧瓶中,确认了合成容器内(烧瓶和搅拌叶片)的附着物,结果在烧瓶周围和搅拌叶片发现了少许聚合物析出而成的凝聚物的块。

[0226] 接下来,由另外转移的粒子分散液使用公知的吸滤设备,用甲醇反复进行5次清洗-过滤-分级,真空干燥,得到了聚合物粒子B1。聚合物粒子B1中的各重复单元的组成比(摩尔比)为甲基丙烯酸甲酯:甲基丙烯酸缩水甘油酯=89:11。

[0227] 随机抽取得到的粒子100个,采用SEM观察了形状,结果大半为椭圆状、针状或棒状的聚合物粒子, L_{AV} 为14.5 μ m, P_{AV} 为5.5。

[0228] 再有,使用傅里叶变换红外分光光度计对得到的粒子的一部分进行了测定,结果确认了波数910(1/cm)的来自环氧基的峰与合成前相比没有变化。

[0229] [比较例2]

[0230] 在2,000mL烧瓶中将下述所示的化合物在各相中分别溶解后,将水系相和油系相混合而进料,制备了合成溶液。然后,将合成溶液搅拌了1小时后,在氮气流下油浴温度80℃下加热・搅拌约12小时,得到了甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物粒子分散

液。再有,合成溶液的加热开始前的pH为7,加热开始2小时后的pH为6,反应结束时的pH为6。

[0231]	水系相	水	1280.0g
		聚乙烯基吡咯烷酮 (K-15)	8.0g
		过硫酸铵	4.8g
	油系相	甲苯	80.0g
		聚苯乙烯 (Mw45,000)	16.0g
		甲基丙烯酸甲酯	128.0g
		甲基丙烯酸缩水甘油酯	32.0g

[0232] (聚苯乙烯:Aldrich制Polystyrene、平均Mw计算值45,000)

[0233] 将得到的粒子分散液转移到另外的3,000mL的烧瓶中,确认了合成容器内(烧瓶和搅拌叶片)的附着物,结果在烧瓶周围和搅拌叶片发现了聚合物析出而成的凝聚物的块。

[0234] 接下来,由另外转移的粒子分散液使用公知的吸滤设备,用甲醇反复进行5次清洗-过滤-分级,真空干燥,得到了聚合物粒子B2。聚合物粒子B2中的各重复单元的组成比(摩尔比)为甲基丙烯酸甲酯:甲基丙烯酸缩水甘油酯=85:15。

[0235] 随机抽取得到的粒子100个,采用SEM观察了形状,结果大半为椭圆状、针状或棒状的聚合物粒子, L_{AV} 为21.6 μ m, P_{AV} 为5.9。

[0236] 再有,使用傅里叶变换红外分光光度计对得到的粒子的一部分进行了测定,结果波数910(1/cm)的来自环氧基的峰与合成前相比没有变化。

[0237] [比较例3]

[0238] 在2,000mL烧瓶中将下述所示的化合物一次性地进料,用Disper分散叶片以1,000rpm制备了悬浊液。然后,在氮气流下油浴温度80℃下加热・搅拌了8小时,得到了甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物粒子分散液。

[0239]	水	1325.0g
	甲基丙烯酸甲酯	134.4g
	甲基丙烯酸缩水甘油酯	33.6g
	过氧化月桂酰	8.3g
	聚乙烯基吡咯烷酮 (K-30)	17.0g

[0240] 将得到的粒子分散液转移到另外的3,000mL的烧瓶中。再有,确认了使用的烧瓶、搅拌叶片的附着物,结果在烧瓶周围和搅拌叶片发现了少许聚合物析出而成的凝聚物的块。

[0241] 接下来,由另外转移的粒子分散液反复进行5次离心分离,进行分级・清洗操作,得到了平均粒径为5 μ m的聚甲基丙烯酸甲酯单一的球状聚合物粒子B3。聚合物粒子B3中的各重复单元的组成比(摩尔比)为甲基丙烯酸甲酯:甲基丙烯酸缩水甘油酯=85:15。

[0242] 采用SEM观察了得到的粒子的形状,结果为体积平均粒径为5 μ m球状的聚合物粒子。

[0243] 再有,使用傅里叶变换红外分光光度计对得到的粒子的一部分进行了测定,结果波数910 (1/cm) 的来自环氧基的峰与合成前相比没有变化。

[0244] 将对于上述实施例1~6、比较例1~3中得到的粒子的MV、L_{AV}、D_{AV}、P_{AV}、粒子成分、形状的汇总示于表1中。

[0245] [表1]

[0246]

	聚合物粒子	MV (μm)	L _{AV} (μm)	D _{AV} (μm)	P _{AV}	主要形状	成分
实施例 1	A1	7.8	18.2	2.8	6.5	椭圆/ 针状	甲基丙烯酸甲酯 甲基丙烯酸缩水甘油酯
实施例 2	A2	5.6	16.1	2.1	8.1	椭圆/ 针状	甲基丙烯酸甲酯 甲基丙烯酸缩水甘油酯
实施例 3	A3	8.7	31.6	3.1	10.5	椭圆/ 针状	苯乙烯 甲基丙烯酸 甲基丙烯酸缩水甘油酯
实施例 4	A4	3.5	12.4	1.7	8.7	椭圆/ 针状	苯乙烯 甲基丙烯酸缩水甘油酯
实施例 5	A5	9.1	24.8	3.5	7.2	椭圆/ 针状	苯乙烯 甲基丙烯酰胺 甲基丙烯酸缩水甘油酯
实施例 6	A6	10.1	16.8	8.2	1.9	椭圆状	甲基丙烯酸甲酯 甲基丙烯酸缩水甘油酯
比较例 1	B1	7.6	14.5	2.4	5.5	椭圆/ 针状	甲基丙烯酸甲酯 甲基丙烯酸缩水甘油酯
比较例 2	B2	10.2	21.6	4.1	5.9	椭圆/ 针状	甲基丙烯酸甲酯 甲基丙烯酸缩水甘油酯
比较例 3	B3	5.0	-	-	1.0	球状	甲基丙烯酸甲酯 甲基丙烯酸缩水甘油酯

[0247] 将对于上述实施例1~6、比较例1~3中得到的粒子的SB、SD、吸水量、吸油量的汇总示于表2中。

[0248] [表2]

[0249]

	聚合物粒子	SB (m ² /g)	SD (m ² /g)	SB/SD	吸水量 (mL/100)	吸油量 (mL/100)
实施例 1	A1	2.3585	0.641	3.68	89.2	129.8
实施例 2	A2	3.3217	0.893	3.72	81.4	119.2
实施例 3	A3	2.1521	0.575	3.74	101.4	142.5
实施例 4	A4	3.5633	1.429	2.49	74.1	101.9
实施例 5	A5	2.4389	0.549	4.44	98.6	133.2
实施例 6	A6	2.0564	0.495	4.15	78.2	100.1
比较例 1	B1	3.2648	0.658	4.96	106.3	140.1
比较例 2	B2	2.6568	0.490	5.42	119.2	156.2
比较例 3	B3	0.7435	1.000	0.74	48.0	53.9

[0250] [2]耐化学品性试验

[0251] 在300mL烧瓶中装入实施例1~6或比较例1~3中得到的各粒子1g和下述表中记载的溶剂99g(1质量%),在27℃下搅拌了30分钟后,通过目视进行了粒子的分散状态的确认。

[0252] 接下来,采用吸滤器进行过滤,再次用使用溶剂和水冲洗后,将固体成分干燥,基于得到的粒子,通过重量减少率的测定和SEM进行了形状确认。

[0253] 重量减少率(%) = (1 - (试验后的粒子质量) / (试验前的粒子质量)) × 100

[0254] 将通过目视和SEM得到的形状的确定的结果示于表3中。另外,将重量减少率示于表4中。

[0255] [表3]

[0256]

溶剂	水		乙醇		乙酸乙酯		二甲基甲酰胺		甲乙酮		二丙二醇		丙酮		甲苯	
	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM
实施例 1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
实施例 2	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
实施例 3	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
实施例 4	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
实施例 5	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
实施例 6	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
比较例 1	○	1		2	X	3	X	3	X	3		2	X	3	X	3
比较例 2	○	1		2	X	3	X	3	X	3		2	X	3	X	3
比较例 3	○	1		2	X	3	X	3	X	3		2	X	3	X	3

[0257] ○:分散,△:部分分散,×:溶解

[0258] 1:为制作粒子的形状

[0259] 2:有变形

[0260] 3:无制作粒子的形状

[0261] [表4]

[0262]

溶剂	重量减少率 (%)							
	水	乙醇	乙酸乙酯	二甲基甲酰胺	甲乙酮	二丙二醇	丙酮	甲苯
实施例 1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.0	0.1	0.1
实施例 2	0.0	0.1	0.2	0.2	0.2	0.0	0.2	0.1
实施例 3	0.0	0.2	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3
实施例 4	0.0	0.2	0.3	0.4	0.2	0.1	0.3	0.4
实施例 5	0.0	0.4	1.0	0.6	0.6	0.3	0.7	1.1
实施例 6	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1
比较例 1	0.0	4.4	N	N	N	16.3	N	N
比较例 2	0.0	3.1	N	N	N	11.7	N	N
比较例 3	0.0	2.7	N	N	N	13.1	N	N

[0263] N:由于溶解,未得到干燥后的粒子。

[0264] 由本结果确认了本发明的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子的耐化学品性优异。

[0265] [3]耐热性试验

[0266] 在铝皿中放入实施例1~6或比较例1~3的各粒子0.5g,用干燥机在表5中记载的温度下加热2小时后,通过目视确认了粒子的熔融。另外,采用SEM进行了形状的确认。将它们的评价结果示于表5中。

[0267] [表5]

[0268]

温度	80℃		100℃		120℃		150℃		200℃		250℃	
	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM
实施例 1	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1
实施例 2	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1
实施例 3	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1
实施例 4	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1
实施例 5	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1		2
实施例 6	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1
比较例 1	O	1		2		2	X	3	X	3	X	3
比较例 2	O	1		2		2	X	3	X	3	X	3
比较例 3	O	1		2		2	X	3	X	3	X	3

[0269] ○:没有大的变化,△:部分熔融,×:熔融

[0270] 1:为制作粒子的形状

[0271] 2:部分粒子形状保持

[0272] 3:无粒子形状

[0273] 由本结果确认了本发明的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子的耐热性优异。

[0274] [4]耐热化学品性试验

[0275] 在300mL烧瓶中放入实施例1~6或比较例1~3的各粒子1g和下述表中记载的溶剂99g(1质量%),在70℃下搅拌了30分钟后,通过目视进行了粒子的分散状态的确认。

[0276] 接下来,采用吸滤器进行过滤,再次用使用溶剂和水冲洗后,将固体成分干燥,基于得到的粒子,进行了重量减少率的测定并且采用SEM进行了形状确认。

[0277] 重量减少率(%) = $(1 - (\text{试验后的粒子质量}) / (\text{试验前的粒子质量})) \times 100$

[0278] 将通过目视和SEM得到的形状的确定的结果示于表6中。另外,将重量减少率示于表7中。

[0279] [表6]

[0280]

溶剂	水		乙醇		乙酸乙酯		二甲基甲酰胺		甲乙酮		甲苯		二丙二醇	
	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM
实施例 1	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1
实施例 2	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1
实施例 3	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1
实施例 4	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1
实施例 5	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1
实施例 6	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1	O	1
比较例 1	O	1		2	X	3	X	3	X	3	X	3	X	3
比较例 2	O	1		2	X	3	X	3	X	3	X	3	X	3
比较例 3	O	1		2	X	3	X	3	X	3	X	3	X	3

[0281] ○:分散,△:部分分散,×:溶解

[0282] 1:为制作粒子的形状

[0283] 2:有变形

[0284] 3:无制作粒子的形状

[0285] [表7]

[0286]

溶剂	重量减少率(%)						
	水	乙醇	乙酸乙酯	二甲基甲酰胺	甲乙酮	甲苯	二丙二醇
实施例 1	0.0	0.1	0.1	0.2	0.3	0.4	0.1
实施例 2	0.0	0.1	0.4	0.3	0.4	0.3	0.2
实施例 3	0.1	0.4	0.6	0.7	0.8	0.8	0.4
实施例 4	0.0	0.4	0.5	0.8	0.6	0.9	0.2
实施例 5	0.0	0.8	2.0	1.3	1.2	1.8	1.4
实施例 6	0.0	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	0.1
比较例 1	1.1	19.2	N	N	N	N	N
比较例 2	0.8	16.4	N	N	N	N	N
比较例 3	0.4	17.1	N	N	N	N	N

[0287] N:由于溶解,未得到干燥后的粒子。

[0288] 由本结果确认了本发明的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子的耐热化学品性优异。

[0289] [5]光学测定片材的制作及其评价

[0290] 在丙烯酸系树脂成型用树脂(旭化成化学(株)制造:デルペット80NB)中加入各15质量%的成为基准的体积粒径类似的聚合物粒子A1(实施例1)、聚合物粒子B1(比较例1)或聚合物粒子B3(比较例3)作为漫射剂,形成母粒,经过干燥工序后使用双螺杆的挤出机,在230℃下熔融混炼,使用T型模头,制作了膜厚成为2mm的评价片材。将得到的片材分别记为光学

片1~3。

[0291] [实施例7、比较例4、5]

[0292] 对于得到的光学片1~3,通过目视确认了光学片的外观并且通过SEM确认了粒子形状。将结果示于表8中。

[0293] [表8]

[0294]

	光学片	聚合物粒子 (wt%)			粘接剂树脂	目视	SEM
		A1	B1	B3			
实施例 7	1	15	-	-	聚甲基丙烯酸甲酯	O	1
比较例 4	2	-	15	-	聚甲基丙烯酸甲酯	X	3
比较例 5	3	-	-	15	聚甲基丙烯酸甲酯	X	3

[0295] 目视:○:白浊片材,×:透明或半透明片材

[0296] SEM:1:维持粒子形状,2:变形或部分熔融,3:几乎全部熔融

[0297] [实施例8、比较例6、7]

[0298] 使用雾度计NDH-5000(日本电色工业(株)制造),对于光学片1~3进行了全光线透射率、雾度的测定。将结果示于表9中。

[0299] [表9]

[0300]

	光学片	全光线透射率 (%)	雾度 (%)	粒子形状
实施例 8	1	46.3	89.6	椭圆/针状
比较例 6	2	80.2	11.4	基本熔融
比较例 7	3	87.5	4.0	基本熔融

[0301] 确认了使用本发明的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子得到具有耐热性的光漫射片。

[0302] [6]反射散射性的评价

[0303] [实施例9、比较例8]

[0304] 将体积粒径类似的聚合物粒子A2(实施例9)或聚合物粒子B3(比较例8)边用化妆用粉扑儿轻拍边均匀地涂布(0.24mg/cm²)于黑色的合成皮革(5cm×8cm),制作了评价用片材。接下来,使用自动变角光度计((株)村上色彩技术研究所制Gonio Photometer GP-200),以入射角45°向评价用片材照射一定量的光,测定了反射光的光散射分布。将结果示于图2中。

[0305] 由图2中所示的结果确认了本发明的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子由于反射散射性优异,因此能够维持椭圆状特有的光学特性。

[0306] [7]紫外线透射光的评价

[0307] [实施例10、比较例9]

[0308] 将体积粒径类似的聚合物粒子A2(实施例10)或聚合物粒子B3(比较例9)与粘接剂树脂((株)可乐丽制PVA树脂)和精制水按下述表10中所示的比例混合,制备组合物,使用市售的棒涂器在厚100 μ m的PET膜(东洋纺(株)制E-5000)的单面涂布。涂布后,将干燥机设定为60 $^{\circ}$ C,进行20分钟热风干燥,制作了光学片4、5。光学片4、5的涂布层的厚度为40 μ m。

[0309] [表10]

[0310]

	光学片	聚合物粒子 (g)		粘接剂树脂 (g)	精制水 (g)
		A2	B3		
实施例 10	4	15.0	-	35.0	75.0
比较例 9	5	-	15.0	35.0	75.0

[0311] 对于光学片4、5,使用紫外可见分光光度计(日本分光(株)制UV-2450),进行了波长320nm、360nm、400nm处的UV的透射光分析。将结果示于表11中。

[0312] [表11]

[0313]

	光学片	透射率 (%)			粒子形状
		320 nm	360 nm	400 nm	
实施例 10	4	3.6	5.2	7.3	椭圆/针状
比较例 9	5	13.1	31.4	34.3	球状

[0314] 由紫外线透射光分析的结果确认了本发明的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子由于UV区域(特别是UV-A)中透射光降低,因此UV散射效果明显地高,能够维持椭圆状特有的光学特性。

[0315] 由反射散射性和紫外线透射光的评价结果确认了本发明的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子由于在可见光、UV光的区域中散射效果高,因此隐蔽性也高。

[0316] [8]官能试验和附着力评价

[0317] [实施例11、比较例10]

[0318] 对于体积粒径类似的聚合物粒子A2(实施例11)、聚合物粒子B3(比较例10),采用下述所示的方法进行了评价。将结果示于表12中。

[0319] <评价项目>

[0320] • 接触肌肤时的感觉:评价将各粒子在皮肤上铺展时的感觉。

[0321] • 滑动性:在黑色人造皮革上放置各粒子1g,评价用手指铺展时的长度。

[0322] • 粒子附着力:在黑色人造皮革上放置各粒子1g,用粉扑儿均等地铺展后,敲打人造皮革3次,用数字显微镜(VHX200、KEYENCE CORPORATION制造)观察评价粒子的残存量。

[0323] <详细评价>

[0324] 接触肌肤时的感觉:○有感觉,涂抹感觉好。△有触感,但一般。×有触感,但不舒

服。

[0325] 滑动性:○良好地铺展。△一般。×没有铺展。

[0326] 粒子附着力:○几乎全部维持附着状态。△部分地散见剥离。×大部分剥落。

[0327] [表12]

[0328]

	粒子	肌肤触感	滑动性	粒子附着力	主要形状
实施例11	A2	0	0	0	椭圆/针状
比较例10	B3		0	X	球状

[0329] 由上述结果确认了实施例11由于接触肌肤时的感觉、滑动性、粒子附着力的特性优异,因此发挥只由椭圆形状才有的特征。

[0330] 由以上可知,根据本发明得到的椭圆状、针状或棒状交联聚合物粒子具有耐热性、耐化学品性,同时充分地保持以往由具有的椭圆状获得的特性,因此可以在需要耐热性、耐化学品性和耐热化学品性的用途中开展应用,期待能够有效地在涂料、墨、成型品、化妆品、光漫射片等的光学材料、焙烧孔化成型物等用途中利用。

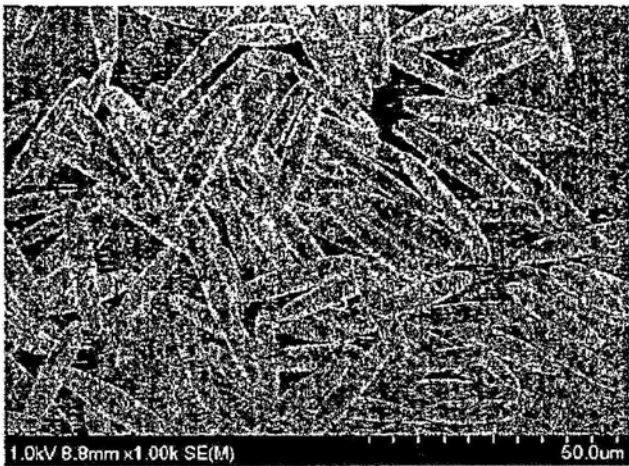


图1

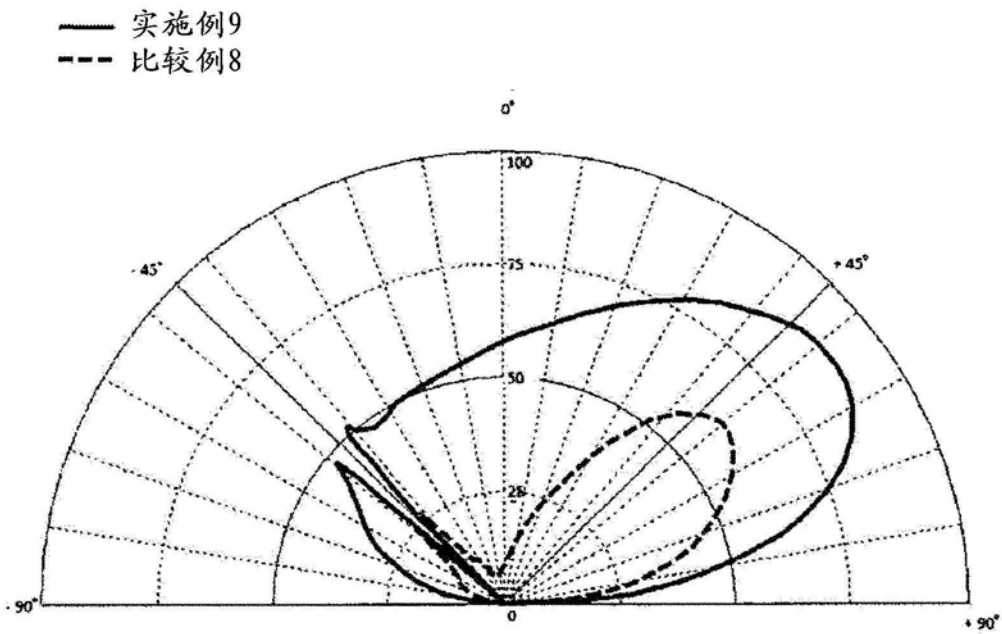


图2