



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107614550 B

(45) 授权公告日 2021.10.22

(21) 申请号 201680032307.7

(22) 申请日 2016.06.02

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107614550 A

(43) 申请公布日 2018.01.19

(30) 优先权数据  
2015-114273 2015.06.04 JP  
2016-071143 2016.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.12.01

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2016/066372 2016.06.02

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02016/195006 JA 2016.12.08

(73) 专利权人 株式会社日本触媒  
地址 日本大阪

(72) 发明人 大河内弘子 高田智成 松本和明  
中谷泰隆

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283  
代理人 刘兵 戴香芸

(51) Int.Cl.  
C08F 220/10 (2006.01)  
C08F 2/18 (2006.01)  
C08F 2/44 (2006.01)  
C08F 220/20 (2006.01)  
C08J 3/22 (2006.01)  
C08J 5/18 (2006.01)  
C08L 23/00 (2006.01)  
C08L 33/04 (2006.01)  
C08L 101/00 (2006.01)

审查员 方博文

权利要求书3页 说明书23页 附图1页

(54) 发明名称

有机聚合物微粒

(57) 摘要

本发明的目的在于提供用于薄膜用的防粘连剂时,从薄膜的脱落被高度抑制的有机聚合物微粒。本发明的有机聚合物微粒的特征在于,其为用双官能交联性单体交联的(甲基)丙烯酸类聚合物,其中,在交联的(甲基)丙烯酸类聚合物中,基于双官能交联性单体的结构单元为5质量%以上、35质量%以下,沉降开始时间为16秒以上,通过高频电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析法测定的Al含量、硫原子含量分别为1ppm以下、300ppm以下,并且,含有受阻酚类抗氧化剂或其来源成分。

1. 一种有机聚合物微粒作为薄膜用防粘连剂的应用,其特征在于,该有机聚合物微粒为圆球状且为用双官能交联性单体交联的(甲基)丙烯酸类聚合物,

在所述交联的(甲基)丙烯酸类聚合物中,基于所述双官能交联性单体的结构单元为5质量%以上、35质量%以下,

下述沉降开始时间为20秒以上,

通过高频电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析法测定的Al含量为1ppm以下,

通过高频电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析法测定的硫原子含量为300ppm以下,

质量平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $40\mu\text{m}$ 以下,

个数平均粒径( $D_n$ )与质量平均粒径( $D_w$ )的比( $D_n/D_w$ )为0.3以上、1以下,

含有0.2-2质量%的受阻酚类抗氧化剂或其来源成分,并且,不含硫类抗氧化剂;

[沉降开始时间]

准备充满液体温度 $20^\circ\text{C}$ 的去离子水20mL的截面积为 $5\text{cm}^2$ 以上、 $10\text{cm}^2$ 以下的玻璃制容器,将 $0.02\pm 0.005\text{g}$ 的有机聚合物微粒轻轻地漂浮在水面上,以直到第一个粒子开始沉降的时间作为沉降开始时间。

2. 一种有机聚合物微粒作为薄膜用防粘连剂的应用,其特征在于,该有机聚合物微粒为圆球状且为用双官能交联性单体交联的(甲基)丙烯酸类聚合物,

在所述交联的(甲基)丙烯酸类聚合物中,基于所述双官能交联性单体的结构单元为5质量%以上、35质量%以下,

下述沉降开始时间为20秒以上,

通过高频电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析法测定的Al含量为1ppm以下,

质量平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $40\mu\text{m}$ 以下,

个数平均粒径( $D_n$ )与质量平均粒径( $D_w$ )的比( $D_n/D_w$ )为0.3以上、1以下,

含有0.25-1质量%的受阻酚类抗氧化剂或其来源成分,并且,不含硫类抗氧化剂;

[沉降开始时间]

准备充满液体温度 $20^\circ\text{C}$ 的去离子水20mL的截面积为 $5\text{cm}^2$ 以上、 $10\text{cm}^2$ 以下的玻璃制容器,将 $0.02\pm 0.005\text{g}$ 的有机聚合物微粒轻轻地漂浮在水面上,以直到第一个粒子开始沉降的时间作为沉降开始时间。

3. 根据权利要求1或2所述的应用,其中,所述双官能交联性单体为具有2个(甲基)丙烯酰基的单体。

4. 根据权利要求1或2所述的应用,其中,所述有机聚合物微粒的质量平均粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下。

5. 一种作为薄膜用防粘连剂的有机聚合物微粒的制备方法,其特征在于,在0.1质量份以上、2.5质量份以下的聚合引发剂,以及0.2质量份以上、1质量份以下的受阻酚类抗氧化剂的存在下,并且硫类抗氧化剂不存在下,将(甲基)丙烯酸类单体和双官能度交联性单体的合计100质量份进行悬浮聚合,

不加入铝类絮凝剂进行固液分离从而回收聚合物。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其中,以满足受阻酚类抗氧化剂/聚合引发剂的比率为0.2以上、10以下的范围,使用作为所述抗氧化剂的受阻酚类抗氧化剂和所述聚合引发剂进行所述悬浮聚合。

7. 一种母料, 该母料含有作为薄膜用防粘连剂的有机聚合物微粒和树脂,  
该有机聚合物微粒为圆球状且为用双官能交联性单体交联的(甲基)丙烯酸类聚合物,  
在所述交联的(甲基)丙烯酸类聚合物中, 基于所述双官能交联性单体的结构单元为5  
质量%以上、35质量%以下,

下述沉降开始时间为20秒以上,

通过高频电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析法测定的Al含量为1ppm以下,

通过高频电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析法测定的硫原子含量为300ppm以下,

质量平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $40\mu\text{m}$ 以下,

个数平均粒径( $D_n$ )与质量平均粒径( $D_w$ )的比( $D_n/D_w$ )为0.3以上、1以下,

含有0.2-2质量%的受阻酚类抗氧化剂或其来源成分, 并且, 不含硫类抗氧化剂;

[沉降开始时间]

准备充满液体温度 $20^\circ\text{C}$ 的去离子水20mL的截面积为 $5\text{cm}^2$ 以上、 $10\text{cm}^2$ 以下的玻璃制容器, 将 $0.02\pm 0.005\text{g}$ 的有机聚合物微粒轻轻地漂浮在水面上, 以直到第一个粒子开始沉降的时间作为沉降开始时间。

8. 一种母料, 该母料含有作为薄膜用防粘连剂的有机聚合物微粒和树脂,  
该有机聚合物微粒为圆球状且为用双官能交联性单体交联的(甲基)丙烯酸类聚合物,  
在所述交联的(甲基)丙烯酸类聚合物中, 基于所述双官能交联性单体的结构单元为5  
质量%以上、35质量%以下,

下述沉降开始时间为20秒以上,

通过高频电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析法测定的Al含量为1ppm以下,

质量平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $40\mu\text{m}$ 以下,

个数平均粒径( $D_n$ )与质量平均粒径( $D_w$ )的比( $D_n/D_w$ )为0.3以上、1以下,

含有0.25-1质量%的受阻酚类抗氧化剂或其来源成分, 并且, 不含硫类抗氧化剂;

[沉降开始时间]

准备充满液体温度 $20^\circ\text{C}$ 的去离子水20mL的截面积为 $5\text{cm}^2$ 以上、 $10\text{cm}^2$ 以下的玻璃制容器, 将 $0.02\pm 0.005\text{g}$ 的有机聚合物微粒轻轻地漂浮在水面上, 以直到第一个粒子开始沉降的时间作为沉降开始时间。

9. 根据权利要求7或8所述的母料, 其中, 所述双官能交联性单体为具有2个(甲基)丙烯酰基的单体。

10. 根据权利要求7或8所述的母料, 其中, 所述有机聚合物微粒的质量平均粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下。

11. 根据权利要求7或8所述的母料, 其中, 所述树脂为聚烯烃类树脂。

12. 一种树脂薄膜, 该树脂薄膜含有作为薄膜用防粘连剂的有机聚合物微粒和树脂,  
该有机聚合物微粒为圆球状且为用双官能交联性单体交联的(甲基)丙烯酸类聚合物,  
在所述交联的(甲基)丙烯酸类聚合物中, 基于所述双官能交联性单体的结构单元为5  
质量%以上、35质量%以下,

下述沉降开始时间为20秒以上,

通过高频电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析法测定的Al含量为1ppm以下,

通过高频电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析法测定的硫原子含量为300ppm以下,

质量平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $40\mu\text{m}$ 以下，

个数平均粒径 ( $D_n$ ) 与质量平均粒径 ( $D_w$ ) 的比 ( $D_n/D_w$ ) 为 $0.3$ 以上、 $1$ 以下，

含有 $0.2$ - $2$ 质量%的受阻酚类抗氧化剂或其来源成分，并且，不含硫类抗氧化剂；

[沉降开始时间]

准备充满液体温度 $20^\circ\text{C}$ 的去离子水 $20\text{mL}$ 的截面积为 $5\text{cm}^2$ 以上、 $10\text{cm}^2$ 以下的玻璃制容器，将 $0.02\pm 0.005\text{g}$ 的有机聚合物微粒轻轻地漂浮在水面上，以直到第一个粒子开始沉降的时间作为沉降开始时间。

13. 一种树脂薄膜，该树脂薄膜含有作为薄膜用防粘连剂的有机聚合物微粒和树脂，

该有机聚合物微粒为圆球状且为用双官能交联性单体交联的(甲基)丙烯酸类聚合物，

在所述交联的(甲基)丙烯酸类聚合物中，基于所述双官能交联性单体的结构单元为 $5$ 质量%以上、 $35$ 质量%以下，

下述沉降开始时间为 $20$ 秒以上，

通过高频电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析法测定的Al含量为 $1\text{ppm}$ 以下，

质量平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $40\mu\text{m}$ 以下，

个数平均粒径 ( $D_n$ ) 与质量平均粒径 ( $D_w$ ) 的比 ( $D_n/D_w$ ) 为 $0.3$ 以上、 $1$ 以下，

含有 $0.25$ - $1$ 质量%的受阻酚类抗氧化剂或其来源成分，并且，不含硫类抗氧化剂；

[沉降开始时间]

准备充满液体温度 $20^\circ\text{C}$ 的去离子水 $20\text{mL}$ 的截面积为 $5\text{cm}^2$ 以上、 $10\text{cm}^2$ 以下的玻璃制容器，将 $0.02\pm 0.005\text{g}$ 的有机聚合物微粒轻轻地漂浮在水面上，以直到第一个粒子开始沉降的时间作为沉降开始时间。

14. 根据权利要求12或13所述的树脂薄膜，其中，所述双官能交联性单体为具有 $2$ 个(甲基)丙烯酰基的单体。

15. 根据权利要求12或13所述的树脂薄膜，其中，所述有机聚合物微粒的质量平均粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下。

16. 根据权利要求12或13所述的树脂薄膜，其中，所述有机聚合物微粒的含有率为 $0.01$ 质量%以上、 $10$ 质量%以下。

17. 根据权利要求12或13所述的树脂薄膜，其中，所述树脂薄膜的厚度为 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $1\text{mm}$ 以下。

18. 一种层压薄膜，该层压薄膜含有至少一层权利要求12-17中任意一项所述的树脂薄膜，和基材薄膜。

## 有机聚合物微粒

### 技术领域

[0001] 本发明涉及通过用双官能交联性单体交联的(甲基)丙烯酸类聚合物构成的有机聚合物微粒。

### 背景技术

[0002] 树脂薄膜广泛用作各种包装材料。树脂薄膜在卷状或者堆叠状态下保管时,薄膜之间有可能发生粘连,从而难以滑动导致难以剥离。为了防止这样的粘连,使用防粘连剂。此外,除非另有说明,本说明书中单纯表达为薄膜时表示树脂薄膜。

[0003] 作为防粘连剂,从维持薄膜的透明性,并且抑制划痕的观点来看,广泛使用树脂微粒。作为树脂微粒,例如,专利文献1中记载了含有硫类抗氧化剂的有机聚合物微粒。另外专利文献2中记载有不含有2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)的分解产物等的杂质、微粒中残存的(甲基)丙烯酸酯类单体的量为2000ppm以下的(甲基)丙烯酸酯类交联微粒。进一步专利文献3中记载有含有至少一种二官能度以上的多官能度单体(交联剂)的有机类的聚合物微粒。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利第5572383号公报

[0007] 专利文献2:日本专利第4034157号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2010-275356号公报

### 发明内容

[0009] 近年,为了提高薄膜的生产速度,伴随着薄膜延伸速度的高速化进行,以往使用的防粘连剂不能充分防止延伸时微粒从薄膜脱落,另外得到的薄膜摩擦时(薄膜之间相互摩擦时)也存在不能防止微粒从薄膜脱落的情况。本发明针对上述情况进行研究,其目的在于提供使用薄膜用防粘连剂时,微粒从薄膜的脱落被高度抑制的有机聚合物微粒。

[0010] 通常,薄膜与有机聚合物微粒的机械特性不同,由于这一区别使薄膜对延伸时和摩擦时应力的应答产生不同,有机聚合物微粒变得容易脱落。然而本发明的发明人从这样的观点出发为了解决所述课题进行了深入研究,意外地发现应力的改变速度越大,有机聚合物微粒表面特性的影响越大。并且,发现通过提高有机聚合物微粒的疏水性容易抑制有机聚合物微粒从薄膜脱落,其中抑制有机聚合物微粒表面的亲水化倾向、同时降低Al含量时,延伸时和摩擦时微粒从薄膜脱落被抑制。并且查明了,通过在调整悬浮聚合的条件时,不使用铝类絮凝剂,将得到的反应液进行固液分离并回收有机聚合物微粒,能够达成这样的特性,从而完成了本发明。

[0011] 此外,通常在从反应悬浊液中回收微粒时硫酸铝等的铝类絮凝剂是必要的不可缺少的。这是由于不使用铝类絮凝剂时,微粒的回收实际上变得困难。然而,絮凝剂的添加是当然的而不作为特征,因此即使使用凝结剂,其使用也无须明确记载。在本发明中并不是省

略了使用硫酸铝等的絮凝剂的记载,而是特征在于并没有使用絮凝剂这一点。

[0012] 另外作为进一步研究的结果,发现即使将有机聚合物微粒的疏水性略微降低时,如果预先使粒子中含有特定的抗氧化剂或其来源成分,能够抑制有机聚合物微粒从薄膜的脱落,从而完成了本发明。

[0013] 即本发明涉及的有机聚合物微粒,其特征在于,其为用双官能交联性单体交联的(甲基)丙烯酸类聚合物,其中,在所述交联的(甲基)丙烯酸类聚合物中,基于所述双官能交联性单体的结构单元为5质量%以上、35质量%以下,下述沉降开始时间为16秒以上,通过高频电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析法测定的Al含量为1ppm以下,通过高频电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析法测定的硫原子含量为300ppm以下,并且,含有受阻酚类抗氧化剂或其来源成分。

[0014] [沉降开始时间]

[0015] 准备充满液体温度20℃的去离子水20mL的截面积为5cm<sup>2</sup>以上、10cm<sup>2</sup>以下的玻璃制容器,将0.02±0.005g的有机聚合物微粒轻轻地漂浮在水面上,以直到第一个粒子开始沉降的时间作为沉降开始时间。

[0016] 另外,本发明涉及的有机聚合物微粒,其特征在于,其为用双官能交联性单体交联的(甲基)丙烯酸类聚合物,在所述交联的(甲基)丙烯酸类聚合物中,基于所述双官能交联性单体的结构单元为5质量%以上、35质量%以下,下述沉降开始时间为10秒以上,通过高频电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析法测定的Al含量为1ppm以下,并且,含有0.2质量%以上的受阻酚类抗氧化剂或其来源成分。

[0017] [沉降开始时间]

[0018] 准备充满液体温度20℃的去离子水20mL的截面积为5cm<sup>2</sup>以上、10cm<sup>2</sup>以下的玻璃制容器,将0.02±0.005g的有机聚合物微粒轻轻地漂浮在水面上,以直到第一个粒子开始沉降的时间作为沉降开始时间。

[0019] 本发明的有机聚合物微粒,所述双官能交联性单体优选为具有2个(甲基)丙烯酰基的单体。

[0020] 另外,本发明的有机聚合物微粒的质量平均粒径优选为1.0μm以上、15μm以下。

[0021] 本发明的有机聚合物微粒优选用作薄膜用防粘连剂。

[0022] 以下的有机聚合物微粒的制备方法也包含在本发明的技术范围内,其特征在于,在0.1质量份以上、2.5质量份以下的聚合引发剂,以及0.2质量份以上、1质量份以下的抗氧化剂的存在下,将(甲基)丙烯酸类单体和双官能度交联性单体的合计100质量份进行悬浮聚合,不加入铝类絮凝剂进行固液分离从而回收聚合物。

[0023] 另外,本发明的有机聚合物微粒的制备方法,优选在所述抗氧化剂的总量100质量份中,50质量份以上为受阻酚类抗氧化剂。

[0024] 本发明的有机聚合物微粒的制备方法,可以以比率(受阻酚类抗氧化剂/聚合引发剂)满足0.2以上、10以下的范围使用作为所述抗氧化剂的受阻酚类抗氧化剂和所述聚合引发剂进行所述悬浮聚合。

[0025] 进一步地,含有所述有机聚合物微粒和树脂的母料也是本发明的优选实施方式。所述树脂优选为聚烯烃类树脂。

[0026] 进一步地,含有所述有机聚合物微粒和树脂的树脂薄膜也包含在本发明的技术范

围中。所述有机聚合物微粒的含有率优选为0.01质量%以上、10质量%以下。另外,所述树脂薄膜的厚度优选为0.1 $\mu\text{m}$ 以上、1mm以下。

[0027] 进一步地,含有至少一层树脂薄膜,和基材薄膜的层压薄膜也是本发明的优选实施方式。

[0028] 本发明的有机聚合物微粒,由于抑制了表面的亲水化倾向并且降低了A1含量,从而抑制从树脂薄膜的脱落。

## 附图说明

[0029] 图1:图1是示出了树脂薄膜表面上来源于有机聚合物微粒的凸起和脱落痕的扫描型电子显微镜图像(放大倍率500倍)。

## 具体实施方式

[0030] 1.有机聚合物微粒

[0031] 本发明的有机聚合物微粒,由用双官能度单体交联的(甲基)丙烯酸类聚合物(以下称为“交联(甲基)丙烯酸类聚合物”)形成,通过提高其疏水性,抑制表面的亲水化倾向,并且降低其A1含量,即使在树脂薄膜延伸时和摩擦后也维持与树脂薄膜的紧贴性,能够抑制有机聚合物微粒从树脂薄膜的脱落。

[0032] 具体地,本发明的有机聚合物微粒满足下述沉降开始时间为10秒以上、或16秒以上的高疏水性标准。通过使其为16秒以上,微粒从薄膜脱落被抑制。此外,为了在沉降开始时间为16秒以上时能够确实抑制微粒的脱落,优选在该微粒中含有受阻酚类抗氧化剂或其来源成分。另外即使沉降开始时间不足16秒时(但是为10秒以上),如后述,通过在粒子中以规定量以上含有受阻酚类抗氧化剂或其来源成分,也能够防止微粒从薄膜脱落。

[0033] [沉降开始时间]

[0034] 准备充满液体温度20℃的去离子水20mL的截面积为5 $\text{cm}^2$ 以上、10 $\text{cm}^2$ 以下的玻璃制容器,将0.02 $\pm$ 0.005g的有机聚合物微粒轻轻地漂浮在水面上,以直到第一个粒子开始沉降的时间作为沉降开始时间。

[0035] 使有机聚合物微粒漂浮在水面上时,通过将粒子放置在刮刀(スパーテル)上靠近水面并将粒子放在水面上,从而能够使其轻轻地漂浮在水面上。另外,沉降的开始是漂浮在水面上的有机聚合物微粒的第一个粒子开始下沉的时刻。

[0036] 另外上述沉降开始时间至少测定2次,并取其平均值。

[0037] 此外有机聚合物微粒的密度比水大,例如为1.05 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,优选为1.1 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,更优选为1.15 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。另外密度的上限,例如为1.3 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,优选为1.2 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。另外,粒径形状以圆球、多孔、凸起、椭圆等球形为基本,也可以在粒子表面有程度不损害性能的修饰。

[0038] 像这样比水重的粒子长时间在水面上漂浮的本发明,是由于有机聚合物微粒的疏水性提高,抑制其从树脂薄膜脱落。沉降开始时间优选为16秒以上,更优选为20秒以上,进一步优选为25秒以上,特别优选为60秒以上。

[0039] 另外,由于本发明的有机聚合物微粒中含有的A1含量降低,水合水的残留被抑制,表面能够更加保持疏水性。因此,A1含量为1ppm以下,更优选为0.5ppm以下,进一步优选为

0.1ppm以下。

[0040] Al含量能够通过高频电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析法测定。

[0041] 有机聚合物微粒的含水率优选为1质量%以下。含水率可以通过卡尔费休法测定。

[0042] 另外有机聚合物微粒中硫元素的含量换算为硫原子的量优选为300ppm以下,更优选为200ppm以下,进一步优选为100ppm以下,更进一步优选为10ppm以下,特别优选为不足1ppm。

[0043] 构成本发明的粒子的交联(甲基)丙烯酸类聚合物由(A)(甲基)丙烯酸类单体和(B1)双官能交联性单体形成。

[0044] 作为所述(A)(甲基)丙烯酸类单体,能够使用1种或2种以上,可举出(甲基)丙烯酸酯酸;(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)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯等的(甲基)丙烯酸单烷基酯类;(甲基)丙烯酸四氢糠基酯等的含单环醚的丙烯酸酯类等。

[0045] 作为(A)(甲基)丙烯酸类单体,优选为(甲基)丙烯酸单烷基酯类,从粒子形成容易的观点来看,特别优选为(甲基)丙烯酸甲酯。另外,作为(甲基)丙烯酸类单体,优选为甲基丙烯酸类单体。

[0046] 作为将所述交联(甲基)丙烯酸类聚合物交联的(B1)双官能交联性单体,具有2个可与(A)(甲基)丙烯酸类单体共聚的聚合性官能基的单体即可,作为这样的聚合性官能基,可举出乙烯基、(甲基)丙烯酰基等,优选为(甲基)丙烯酰基,特别优选为甲基丙烯酰基。

[0047] 另外,构成所述2个聚合性官能基之间的最短直链的元素数量,优选为2以上,更优选为3以上,优选为15以下,更优选为9以下。另外,这些元素中含有的氧原子个数,优选为4个以下,更优选为3个以下,优选为2个以上。进一步地,从提高疏水性的观点来看,优选为1分子(B1)双官能交联性单体中含有的氧原子个数少的。

[0048] 作为(B1)双官能交联性单体,能够使用1种或2种以上,具体可举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯等的链烷二醇二(甲基)丙烯酸酯;1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯等的链烯二醇二(甲基)丙烯酸酯;聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等。聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯的乙二醇单元的重复数,从操作性和疏水性的观点来看优选为较少,例如优选为2-150,更优选为2-23,进一步优选为2-5,最优选为2或3。乙二醇单元的重复数越少熔点越低,即使在常温下也为液体,操作性提高。

[0049] 其中,作为双官能度交联性单体,优选为链烷二醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0050] (B1)双官能交联性单体为所述交联(甲基)丙烯酸类聚合物的5质量%以上,优选为10质量%以上,更优选为15质量%以上,为35质量%以下,优选为30质量%以下,更优选为25质量%以下。通过使用规定量以上的(B1)双官能交联性单体的比例,能够确保有机聚合物微粒的硬度。由此能够得到具有作为防粘连剂合适的物理性质的粒子,例如,能够确实降低掺合到薄膜时的薄膜之间的摩擦系数。

[0051] 本发明的有机聚合物微粒中,可以含有由上述(B1)双官能交联性单体以外的(B2)交联性单体形成的结构单元。作为这样的交联性单体,能够使用1种或2种以上,可举出:季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等的四官能(甲基)丙烯酸类单体;二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯



等的六官能(甲基)丙烯酸类单体等。

[0052] (B)全部交联性单体((B1)双官能交联性单体和(B2)其它的交联性单体的合计)优选为所述交联(甲基)丙烯酸类聚合物的5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上,优选为35质量%以下,更优选为30质量%以下,进一步优选为25质量%以下。

[0053] (B1)双官能交联性单体优选为(B)全部交联性单体的80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,特别优选为98质量%以上,最优选为100质量%。

[0054] 另外,(A)(甲基)丙烯酸类单体和(B1)双官能交联性单体的合计在构成有机聚合物微粒的全部单体中,优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,特别优选为98质量%以上,最优选为100质量%。

[0055] 进一步,本发明的有机聚合物微粒,作为可与上述的(甲基)丙烯酸类单体共聚的(C)其它单体,可以含有苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、对苯基苯乙烯、邻氯苯乙烯、间氯苯乙烯、对氯苯乙烯、乙基乙烯基苯等的苯乙烯类单体;间二乙烯基苯、对二乙烯基苯、二乙烯基萘、以及它们的衍生物等的芳香族二乙烯基化合物、N,N-二乙烯基苯胺、二乙烯基醚、二乙烯基砷、二乙烯基磺酸等的交联剂、聚丁二烯和特公昭57-56507号公报、特开昭59-221304号公报、特开昭59-221305号公报、特开昭59-221306号公报、特开昭59-221307号公报等中记载的反应性聚合物等的1种或2种以上。(C)其它单体在构成有机聚合物微粒的全部单体中,优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为2质量%以下。

[0056] 本发明的有机聚合物微粒的质量平均粒径( $D_w$ )优选为0.5 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为1.0 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为2.0 $\mu\text{m}$ 以上。另外,优选为40 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为30 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为15 $\mu\text{m}$ 以下,特别优选为10 $\mu\text{m}$ 以下,最优选为8 $\mu\text{m}$ 以下。

[0057] 本发明的有机聚合物微粒用于树脂薄膜中时,可以适当使用上述范围的质量平均粒径的有机聚合物微粒。其中优选根据树脂薄膜的厚度改变粒径,优选使有机聚合物微粒的质量平均粒径为树脂薄膜厚度的10倍以下(优选为8倍以下,更优选为6倍以下),下限没有特别的限定,可以为0.1倍以上(优选为0.5倍以上,更优选为1倍以上)。通过使相对于树脂薄膜的厚度的有机聚合物微粒的质量平均粒径的值在上述范围,可以抑制摩擦系数,同时抑制粒子从薄膜脱落,因而可以降低薄膜生产时脱落的有机聚合物微粒导致的薄膜制备装置污染、对薄膜的生产性和生产得到的薄膜的透明性的不良影响。

[0058] 另外有机聚合物微粒的个数平均粒径( $D_n$ )与质量平均粒径( $D_w$ )的比( $D_n/D_w$ ),例如为0.3以上,优选为0.4以上,也可以为0.6以上的高值。 $D_n/D_w$ 为粒径的单分散性的指标,值越高表示微小粒子比例少,接近1表示为单分散粒子。通过使 $D_n/D_w$ 接近1,可以更有效防止粒子的脱落。此外, $D_n/D_w$ 的上限例如为1以下,也可以为0.9以下。

[0059] 另外,有机聚合物微粒的粒径的变异系数(CV值)为通过质量基准的粒径分布求得值,优选为50%以下,更优选为45%以下,进一步优选为40%以下,优选为10%以上,更优选为20%以上,进一步优选为30%以上,特别优选为35%以上。CV值表示粒度分布,通过使数值为恰当的数值,能够更确切防止粒子的脱落。

[0060] 上述粒径能够通过使用了库尔特原理的精密粒度分布测定装置(例如,Beckman Coulter社制的“Coulter Multisizer III型”)测定。粒径以质量平均粒径( $D_w$ )和个数平均

粒径(Dn)来测定,质量平均粒径的变异系数(CV值)能够按照下述式子算出。

[0061] 平均粒径(Dw)的变异系数(%) = (平均粒径(Dw)的标准差 $\sigma$ /平均粒径(Dw))  $\times$  100

[0062] 此外,为了使有机聚合物微粒的粒径(Dw、Dn)、其比(Dn/Dw)、变异系数(CV)等在规定的范围内,可以根据需要进行分级。作为分级,能够使用湿式分级、干式分级中的任意一种。关于湿式分级例如可以通过将聚合后的聚合液通过金属制筛孔等,干式分级能够将聚合后、进一步干燥、粉碎之后的粒子使用合适的分级装置进行。

[0063] 本发明的有机聚合物微粒,如上述一样,沉降开始时间可以为不足16秒。即使在这样的情况下,沉降开始时间为10秒以上,优选为12秒以上,更优选为14秒以上时,通过在粒子中含有规定量以上的受阻酚类抗氧化剂或其来源成分,能够防止微粒从薄膜脱落。此外,受阻酚类抗氧化剂或其来源成分当然可以以规定量以上在沉降开始时间为16秒以上的所述微粒中含有。另外受阻酚类抗氧化剂或其来源成分,可以为有机聚合物微粒的聚合时使用的抗氧化剂在有机聚合物微粒中残留的成分,也可以在将有机聚合物微粒聚合后,在适当的阶段(例如粒子干燥后),与受阻酚类抗氧化剂或其来源成分混合了的物质。

[0064] 有机聚合物微粒中受阻酚类抗氧化剂或其来源成分的量,例如为0.2质量%以上,优选为0.25质量%以上,更优选为0.35质量%以上,例如为2质量%以下,优选为1质量%以下,更优选为0.6质量%以下。

[0065] 有机聚合物微粒中的受阻酚类抗氧化剂或其来源成分的量,例如,能够通过将有机聚合物微粒根据需要用适当的手段粉碎后,使用适当的有机溶剂(氯仿等)萃取出受阻酚类抗氧化剂或其来源成分,再使用色谱等进行定量分析而决定。

[0066] 本发明的有机聚合物微粒,亲水化倾向被抑制,并且A1含量降低。另外即使具有一些亲水化倾向,也含有受阻酚类抗氧化剂或其来源物。因此,从薄膜的脱落被高度抑制,适合用作各种薄膜的防粘连剂、润滑剂等。

[0067] 2.制备方法

[0068] 上述本发明的有机聚合物微粒,能够通过将上述(A)(甲基)丙烯酸类单体和(B1)双官能交联性单体在聚合引发剂以及抗氧化剂的存在下进行悬浮聚合,至少不加入铝类絮凝剂进行固液分离回收聚合物从而进行制备。

[0069] 在此为了达到规定的疏水性(沉降开始时间10秒以上,特别是16秒以上)重要的是抑制聚合引发剂的量,并使抗氧化剂共存这一点。

[0070] 通过抑制聚合引发剂的量,能够抑制残留的聚合引发剂的反应残渣的量,从而能够提高得到的聚合物微粒的疏水性。另外通过抑制聚合引发剂的量,并使抗氧化剂共存,聚合反应被抑制,(A)(甲基)丙烯酸类单体和(B1)双官能交联性单体的聚合容易均匀进行,其结果是得到的有机聚合物微粒表面的亲水化倾向被抑制。

[0071] 因此,相对于(A)(甲基)丙烯酸类单体和(B1)双官能交联性单体的合计100质量份,聚合引发剂为2.5质量份以下,更优选为1.8质量份以下,进一步优选为1.6质量份以下,特别优选为1.5质量份以下,为0.1质量份以上,优选为0.2质量份以上。

[0072] 另外,相对于(A)(甲基)丙烯酸类单体和(B1)双官能交联性单体的合计100质量份,抗氧化剂优选为0.1质量份以上,更优选为0.2质量份以上,特别优选为0.3质量份以上,优选为1质量份以下,更优选为0.7质量份以下。

[0073] 进一步在本发明中,回收得到的有机聚合物微粒时,至少不添加铝类絮凝剂,通

常,不添加含有该铝类絮凝剂的絮凝剂本身。絮凝剂通常在从微粒悬浊液回收微粒时使用,即使是微粒分散在溶剂中通过固液分离也难以回收的微粒悬浊液,也能够使微粒凝集、沉降,从而能够提高微粒的回收率。然而本发明中,发现通过不使用该絮凝剂,可以提高有机聚合物微粒表面的疏水性。

[0074] 作为在本发明中避免具体使用的公知惯用的铝类絮凝剂,例如氯化铝、硫酸铝、聚氯化铝、聚氢氧化铝等的铝盐;铝络合物等。

[0075] 以下,将本发明的有机聚合物微粒的制备方法分为各个工序进行说明。

[0076] 悬浮聚合时,首先,通过将上述(A)(甲基)丙烯酸类单体和(B1)双官能交联性单体,以及根据需要的(B2)其它交联性单体和(C)其它单体与溶剂进行分散、悬浊从而能够得到单体悬浊液。通过使得到的单体悬浊液中的单体聚合,能够得到有机聚合物微粒的悬浊液。

[0077] 作为所述聚合引发剂,优选使用自由基聚合引发剂。作为自由基聚合引发剂优选为热聚合引发剂,例如可举出过氧化物类聚合引发剂、偶氮化合物类聚合引发剂,优选为过氧化物类聚合引发剂。作为过氧化物类聚合引发剂,可举出过氧化苯甲酰、月桂酰过氧化物、辛酰基过氧化物、邻氯苯甲酰过氧化物、邻甲氧基苯甲酰过氧化物、过氧化二碳酸二异丙酯等的具有C(O)OOC(O)结构的过氧化物,过氧化环己酮、过氧化2-乙基己酸叔己酯(商品名:PERHEXL 0(注册商标))、1,1-二(叔己基过氧)环己烷(商品名:PERHEXA HC(注册商标))等的具有COOC结构的过氧化物,过氧化氢异丙苯、叔丁基氢过氧化物等的具有COOH结构的过氧化物,过氧化甲乙酮等的二聚酮型氧化物,过氧化氢二异丙苯等。另外,作为偶氮化合物类聚合引发剂,可举出2,2'-偶氮二异丁腈,2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2,3-二甲基丁腈),2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮二(2,3,3-三甲基丁腈)、2,2'-偶氮二(2-异丙基丁腈)、1,1'-偶氮二(环己烷-1-腈)、2,2'-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2-(氨基甲酰基偶氮)异丁腈、4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)、二甲基2,2'-偶氮二异丁酸酯等。

[0078] 聚合引发剂的10小时半衰期温度为40-90℃,优选为40-80℃,更优选为50-70℃的范围。聚合引发剂的10小时半衰期温度在该范围时,不但聚合反应容易调节,而且升温引起的聚合引发剂的去除变得容易。

[0079] 所述聚合引发剂可以单独使用,也可以2种以上组合使用。2种以上组合时,优选将10小时半衰期温度不同的聚合引发剂组合。将半衰期温度不同的聚合引发剂组合时,在聚合过程中的升温阶段、或者高温下的老化时间中半衰期温度较高一侧的引发剂分解,并进一步聚合。

[0080] 将10小时半衰期温度不同的聚合引发剂组合时,10小时半衰期温度最低的聚合引发剂的10小时半衰期温度,例如优选为40-80℃的范围,更优选为50-70℃的范围,最优选为50-65℃的范围。例如,作为具体例子可举出月桂酰过氧化物(10小时半衰期温度61.6℃)。

[0081] 将10小时半衰期温度不同的聚合引发剂组合时,10小时半衰期温度最高的聚合引发剂的10小时半衰期温度,相比所述最低的聚合引发剂,推荐例如高5℃以上,优选为10℃以上,更优选为15℃以上。例如作为10小时半衰期温度最低的聚合引发剂选择月桂酰过氧化物(10小时半衰期温度61.6℃)时,作为10小时半衰期温度最高的聚合引发剂,可以选择过氧化-2-乙基己酸叔己酯(商品名:PERHEXL 0(注册商标))(10小时半衰期温度69.9℃),

1,1-二(叔己基过氧)环己烷(商品名:PERHEXA HC(注册商标))(10小时半衰期温度87.1℃)等。

[0082] 另外,通过使抗氧化剂共存,可以提高得到的有机聚合物微粒的耐热性。作为抗氧化剂,优选含有具有自由基捕捉作用的物质,优选至少含有受阻酚类抗氧化剂。受阻酚类抗氧化剂是具有在苯酚的邻位取代有叔丁基等的大的(嵩高い)有机基团的结构抗氧化剂,具有捕捉自由基的作用。

[0083] 通过在粒子中添加这样的抗氧化剂,可以进一步提高粒子的疏水性,可以更高度防止粒子从薄膜的脱落。

[0084] 作为抗氧化剂使用具有自由基捕捉作用的化合物时,由于妨碍聚合反应的进行,通常情况下,为了聚合反应的进行需要增加聚合引发剂量。本发明中,值得注意的是,通过敢于减少聚合引发剂的量,从而提高有机聚合物微粒的疏水性。

[0085] 作为所述受阻酚类抗氧化剂,具体可举出季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](商品名:Irganox(注册商标)1010)、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-1-羟基苯基)丙酸酯、N,N'-己烷-1,6-二基二[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺]、苯丙酸、3,5-二(1,1-二甲基乙基)-4-羟基、C7-C9侧链烷基酯、3,3',3'',5,5',5''-六叔丁基-a,a',a''-(三甲苯基-2,4,6-三基)三-对甲酚、二乙基二[[[3,5-二(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]甲基]膦酸钙]、亚乙基二(氧乙烯)二[3-(5-叔丁基-4-羟基-间甲苯基)丙酸酯]、六亚甲基二[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三[(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲苯基)甲基]-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、N-苯基苯胺与2,4,4-三甲基苯的反应产物、二乙基[[[3,5-二(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]甲基]膦酸酯]、2,4-二甲基-6-(1-甲基十五烷基)苯酚、十八烷基-3-(3,5-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、2',3-二[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基]丙酰肼等。

[0086] 抗氧化剂的总量100质量份中,受阻酚类抗氧化剂优选为50质量份以上,更优选为80质量份以上,进一步优选为90质量份以上,特别优选为95质量份以上,最优选为98质量份以上,上限为100质量份。

[0087] 另外相对于单体的合计100质量份,受阻酚类抗氧化剂例如为0.2质量份以上,优选为0.3质量份以上,更优选为0.4质量份以上,例如为5质量份以下,优选为3质量份以下,更优选为2质量份以下。相对于单体,通过规定受阻酚类抗氧化剂其本身的量,能够调整聚合物粒子中受阻酚类抗氧化剂的量,从而能够更确实地提高聚合物粒子的薄膜脱落防止性能。

[0088] 受阻酚类抗氧化剂与所述聚合引发剂相比优选在特定的范围内使用。受阻酚类抗氧化剂与聚合引发剂的比率(受阻酚类抗氧化剂/聚合引发剂),例如为0.2以上,优选为0.25以上,更优选为0.3以上,更进一步优选为0.4以上,例如为10以下,优选为7以下,更优选为5以下,更进一步优选为2以下。相对于聚合引发剂,通过规定受阻酚类抗氧化剂的量,能够调整聚合物粒子中受阻酚类抗氧化剂的量,从而能够更确实地提高聚合物粒子的薄膜脱落防止性能。

[0089] 所述抗氧化剂,可以进一步含有磷类抗氧化剂、内酯类抗氧化剂、羟基胺类抗氧化剂、维生素E类抗氧化剂等。作为所述磷类抗氧化剂,可举出三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、三[2-[[[2,4,8,10-四-叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧磷基-6-基]氧]乙基]胺、二(2,

4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二[2,4-二(1,1-二甲基乙基)-6-甲基苯基]乙酯亚磷酸、四(2,4-二叔丁基苯基)[1,1-二苯基]-4,4'-二基双亚磷酸酯等;作为内酯类抗氧化剂,可举出3-羟基-5,7-二叔丁基呋喃-2-酮和邻二甲苯的反应产物(CAS No.181314-48-7)等;还原型牛脂为原料的烷基胺的氧化产物等的羟基胺类抗氧化剂;3,4-二氢-2,5,7,8-四甲基-2-(4,8,12-三甲基十三烷基)-2H-苯并吡喃-6-醇等的维生素E类抗氧化剂。

[0090] 进一步优选所述抗氧化剂为不含硫类抗氧化剂的抗氧化剂。因此有机聚合物微粒中硫类抗氧化剂的含量换算为硫原子的量优选不足1ppm。通过不使用硫类抗氧化剂从而抑制臭气的产生。

[0091] 作为所述分散稳定剂,可以为有机类分散稳定剂、无机类分散稳定剂中的任意一种。作为有机类分散稳定剂,可举出水溶性高分子、阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、两性离子型表面活性剂、藻酸盐、玉米醇溶蛋白、酪蛋白等。作为无机类分散稳定剂,可举出硫酸钡、硫酸钙等,碳酸钡、碳酸镁、磷酸钙、滑石、粘土、硅藻土、膨润土、氢氧化钛、氢氧化钪、金属氧化物粉末等。

[0092] 作为所述水溶性高分子,可举出聚乙烯醇、明胶、黄芪胶、淀粉、甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚丙烯酸钠、聚甲基丙烯酸钠等的水溶性高分子等。

[0093] 作为所述阴离子型表面活性剂,例如可举出油酸钠、蓖麻油钾等的脂肪酸盐;十二烷基硫酸钠、十二烷基硫酸铵等的烷基硫酸酯盐;十二烷基苯磺酸钠等的烷基苯磺酸盐;烷基萘磺酸盐;链烷磺酸盐;二烷基磺基琥珀酸盐;烷基磷酸酯盐;萘磺酸福尔马林缩合物;聚氧乙烯烷基醚硫酸盐等的聚氧化烯烷基醚硫酸盐;聚氧乙烯苯基醚硫酸酯盐等的聚氧化烯烷基醚硫酸酯盐;聚氧乙烯烷基硫酸酯盐等的聚氧化烯烷基硫酸酯盐等。

[0094] 作为所述阳离子型表面活性剂,可举出月桂胺乙酸盐、硬脂胺乙酸盐等的烷基胺盐;十二烷基三甲基烷基氯化铵等的季铵盐等。

[0095] 作为所述非离子型表面活性剂,例如可举出聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、脂肪酸甘油酯、氧乙烯-氧丙烯嵌段共聚物等。

[0096] 作为两性表面活性剂,例如可举出月桂基二甲基氧化胺等。

[0097] 其中,从聚合稳定性、悬浊稳定性良好的观点来看,优选为阴离子型表面活性剂,更优选为聚氧化烯烷基醚硫酸酯盐。

[0098] 本工序中,相对于单体的总量100质量份,表面活性剂优选为0.1质量份以上,更优选为0.5质量份以上,优选为5质量份以下,更优选为3质量份以下,进一步优选为2质量份以下。

[0099] 作为所述溶剂,优选为水系溶剂。水系溶剂可以为单独的水,也可以为水和非水溶剂的组合。从悬浊稳定性的观点来看,优选含有足量的水。水系溶剂100质量份中,例如,水为80质量份以上,优选为90质量份以上,进一步优选为95质量份以上,特别优选为99质量份以上。

[0100] 另外,作为所述非水溶剂,优选为水溶性有机溶剂。通过使用非水溶剂(特别是水溶性有机溶剂),可以调节得到的粒子的粒径。作为所述水溶性有机溶剂,例如可举出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、2-甲基丙醇、2-甲基-2-丙醇等的醇溶剂;丙酮、甲基乙基酮等的酮溶剂;乙酸乙酯等的酯溶剂;二氧六环、乙醚、四氢呋喃等的醚溶剂等。

[0101] 全部溶剂中,水的比例优选为95质量%以上,更优选为98质量%以上,进一步优选为99质量%以上,上限为100质量%。

[0102] 另外,相对于固体成分(从单体悬浊液中除去溶剂的成分)100质量份,溶剂优选为100质量份以上,更优选为120质量份以上,进一步优选为135质量份以上,优选为200质量份以下,更优选为160质量份以下,进一步优选为150质量份以下。

[0103] 表面活性剂、单体、聚合引发剂、抗氧化剂、溶剂的添加顺序没有特别的限定,例如,优选为首先混合溶剂和表面活性剂,然后混合单体、聚合引发剂和抗氧化剂。另外,优选预先在单体中溶解聚合引发剂和抗氧化剂。

[0104] 分散、悬浊这些单体、聚合引发剂、抗氧化剂以及根据需要的溶剂、分散稳定剂时,可以使用乳化分散装置。作为乳化分散装置,例如能够使用Milder((株)荏原制作所制)、T.K.高速乳化机(Primix(株)制)等的高速剪切涡轮型分散机;活塞式高压均质机(Gaulin制),微射流机(Microfluidics(株)制)等的高压射流均质机;超声波均化器((株)日本精机制作所制)等的超声波式乳化分散机;超微粉碎机(三井矿山(株)制)等的介质搅拌分散机;胶体磨((株)日本精机制作所制)等的强制间隙通过型分散机等。此外,在上述分散、悬浊之前可以用通常的桨翼等进行预搅拌。

[0105] 上述分散、悬浊时的搅拌速度,例如使用T.K.高速乳化机MARK II model 2.5(Primix(株)制)时优选为4000rpm以上,更优选为5000rpm以上。通过适当设定搅拌时间能够得到期望的粒径。使用上述T.K.高速乳化机MARK II model 2.5时搅拌时间优选为5-30分钟。另外,搅拌时间在所述范围时,能够防止液体温度的上升,聚合反应的调节变得容易。

[0106] 聚合温度优选为40-100℃,更优选为50-90℃。聚合温度能够根据使用的聚合引发剂的种类适当调整,例如,优选为比使用的聚合引发剂的10小时半衰期温度高2-4℃的温度。10小时半衰期温度是作为聚合引发剂的分解的标志的温度,聚合温度在所述范围时,聚合引发剂的分解适度进行,得到的粒子中的聚合引发剂的残存量降低,同时聚合稳定性也良好。特别是使用的聚合引发剂为月桂酰过氧化物时,由于月桂酰过氧化物的10小时半衰期温度为62℃,聚合温度优选为64-66℃。

[0107] 另外,聚合时间优选为5-600分钟,更优选为10-300分钟。聚合时间在所述范围时,聚合度适度提高,能够提高粒子的机械特性。聚合气氛优选为氮气气氛、稀有气体气氛等的惰性气氛。

[0108] 将得到的有机聚合物微粒的悬浊液冷却至50℃以下,实质上不进行絮凝剂的添加,通过固液分离回收有机聚合物微粒。相对于使用的单体100质量份,絮凝剂优选为0.005质量份以下,更优选为0.001质量份以下,进一步优选为0.0005质量份以下,特别优选为0.0002质量份以下。最优选为0质量份。

[0109] 作为固液分离的方法,可以从过滤、离心分离、它们的组合中选择最适的方法。

[0110] 得到的有机聚合物微粒优选预先进行干燥。干燥温度优选为60℃以上,更优选为70℃以上,优选为90℃以下,更优选为80℃以下。干燥时间优选为10小时以上、20小时以下,更优选为12小时以上、18小时以下。干燥时间越长,越容易干燥,干燥时间越短,能够抑制粒子的着色。

[0111] 进一步地,干燥后的有机聚合物微粒,可以根据需要进行破碎。破碎优选在10-40℃下进行,粉碎压力优选为0.1-0.5MPa。

### [0112] 3. 母料

[0113] 如上述,本发明的有机聚合物微粒,作为抑制从树脂脱落的树脂用添加剂是有用的,含有本发明的有机聚合物微粒和树脂的母料也包含在本发明的范围内。由于本发明的有机聚合物微粒与树脂的亲水性高,因此可以通过增加相对于树脂有机聚合物微粒的掺含量,并通过将有机聚合物微粒加工成母料,能够容易调节得到的树脂组合物和树脂薄膜中的有机聚合物微粒的掺含量,使有机聚合物微粒的分散状态更均匀,抑制有机聚合物微粒的偏析。

[0114] 作为母料中使用的树脂,能够使用分类为热塑性树脂的树脂。作为热塑性树脂,例如,可举出聚酯树脂;聚烯烃树脂;聚酰胺树脂;聚氨酯树脂;(甲基)丙烯酸酯树脂;聚碳酸酯树脂;聚苯乙烯树脂等。其中,优选为聚烯烃树脂。作为所述聚烯烃树脂,可举出聚乙烯、聚丙烯、聚(4-甲基戊烯)等,优选为聚丙烯。聚丙烯树脂中主要有:仅由聚丙烯构成的均聚物、聚丙烯(优选为95质量%以上)与少量(优选为5质量%以下)乙烯共聚合的无规聚合物。本发明中所称的聚丙烯树脂,指的是这两种或者与其它丙烯等共聚以改善物理性质的所有聚丙烯树脂。其中,优选为来源于丙烯的单元的比例优选为90质量%以上,更优选为95质量%以上的聚丙烯树脂。

[0115] 母料中树脂优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,特别优选为85质量%以上,优选为99质量%以下,更优选为95质量%以下。

[0116] 相对于母料中的树脂100质量份,母料中有机聚合物微粒的含量优选为0.1质量份以上,更优选为1质量份以上,进一步优选为5质量份以上,优选为100质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选为20质量份以下,更进一步优选为15质量份以下。

[0117] 本发明的母料优选还含有抗氧化剂。作为抗氧化剂,能够在上述例示的范围选择,优选为受阻酚类抗氧化剂、磷类抗氧化剂。特别是,受阻酚类抗氧化剂和磷类抗氧化剂的合计,优选为抗氧化剂中80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,特别优选为98质量%以上。

[0118] 另外,受阻酚类抗氧化剂优选为抗氧化剂中20-80质量%,更优选为30-70质量%,进一步优选为40-60质量%。

[0119] 进一步抗氧化剂相对于母料中的树脂100质量份优选为0.1质量份以上,更优选为0.5质量份以上,进一步优选为0.8质量份以上,优选为7质量份以下,更优选为4质量份以下,进一步优选为2质量份以下,特别优选为1.5质量份以下。

[0120] 作为调制母料的方法,例如可举出,在合成树脂的聚合阶段中添加混合聚合物粒子的方法;使用挤出机等对聚合后的树脂进行熔融混合的方法;在树脂溶解在溶剂中的状态下添加混合聚合物粒子的方法等。其中,为了容易制备以高浓度分散含有有机聚合物微粒的树脂组合物,优选为熔融混合的方法。

[0121] 调制的母料通常加工为粉末状或者小球状。

### [0122] 4. 含有微粒的树脂薄膜和树脂组合物

[0123] 含有本发明的有机聚合物微粒和树脂的树脂薄膜(以下也称为“含有微粒的树脂薄膜”)也包含在本发明的范围内。由于本发明的有机聚合物微粒为亲水性受到抑制的微粒,并且为Al含量降低的微粒,因此通过使用这种微粒,能够得到在薄膜制备时和薄膜摩擦后有机高分子微粒的脱落被抑制的含有微粒的树脂薄膜。

[0124] 作为所述含有微粒的树脂薄膜中使用的树脂(以下也称为“基质树脂”。),能够从作为所述母料中使用的树脂示例的范围中选择。此外,加工成母料之后再制备树脂薄膜时,基质树脂可以与母料中使用的树脂相同或不同。

[0125] 另外,含有微粒的树脂薄膜中含有的有机聚合物微粒,优选为0.01质量%以上,更优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上,优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为2质量%以下,特别优选为1质量%以下。

[0126] 另外,本发明的有机聚合物微粒是在含有微粒的树脂薄膜成型时抑制微粒从含有微粒的树脂薄膜脱落的有机聚合物微粒。粒子从含有微粒的树脂薄膜的脱落,能够用以下的脱落率评价。

[0127] 脱落率(%) = 脱落数 / (粒子数 + 脱落数)

[0128] 在此,所述脱落数是在放大倍率500倍的扫描型电子显微镜图像中,计数 $270\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 的区域中含有的粒子脱落痕的数量,将25个区域的粒子脱落痕的数量平均而得到的值。另外,粒子数是计数与测定粒子脱落痕的数量的区域相同的区域中含有的来源于有机聚合物微粒的凸起的数量,同样将25个区域的粒子数平均而得到的值。

[0129] 所述有机聚合物微粒的粒子脱落痕和来源于有机聚合物微粒的凸起,可以如图1所示那样区分。

[0130] 刚成型后从含有微粒的树脂薄膜的脱落率优选为3%以下,更优选为2.5%以下,进一步优选为1.5%以下。

[0131] 进一步地,通过使用本发明的有机聚合物微粒,即使在摩擦含有微粒的树脂薄膜之后,粒子从含有微粒的树脂薄膜的脱落也被抑制。例如,以下的摩擦试验后的脱落率,优选为10%以下,更优选为8%以下,进一步优选为6%以下。

[0132] [摩擦试验]

[0133] 将含有微粒的树脂薄膜固定在底面宽度63.5mm、底面长度63.5mm、重量200g的砝码上,在上面固定有含有微粒的树脂薄膜的测定台上,以使含有微粒的树脂薄膜彼此接触的方式放置固定有含有微粒的树脂薄膜的砝码。然后,将砝码以150mm/分钟的速度向相同的方向滑动。将砝码滑动20次的区域定为测定区域。

[0134] 此外,含有微粒的树脂薄膜的两面晶体生长程度存在差异,平滑度不同时,摩擦试验中,使用晶体生长少(更平滑)的表面。

[0135] 进一步地,所述含有微粒的树脂薄膜的静摩擦系数 $\mu_s$ ,优选为0.5以下,更优选为0.3以下,进一步优选为0.2以下,例如优选为0.01以上。

[0136] 另外,所述含有微粒的树脂薄膜的动摩擦系数 $\mu_k$ ,优选为0.3以下,更优选为0.2以下,进一步优选为0.15以下,例如优选为0.01以上。

[0137] 含有微粒的树脂薄膜的厚度,优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.7\mu\text{m}$ 以上,更进一步优选为 $1\mu\text{m}$ 以上,优选为1mm以下,更优选为 $500\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $400\mu\text{m}$ 以下。

[0138] 另外,有机聚合物微粒的质量平均粒径与含有微粒的树脂薄膜的厚度的比率(有机聚合物微粒径/含有微粒的树脂薄膜厚度)优选为1.5以上,更优选为2以上,进一步优选为2.5以上,优选为10以下,更优选为7以下,进一步优选为5.5以下。

[0139] 所述含有微粒的树脂薄膜可以进一步与基材薄膜层压。像这样,包含至少一层含



微粒的树脂薄膜,和基材薄膜的层压薄膜也包含在本发明的技术范围内。优选在基材薄膜上层压至少一层含有微粒的树脂薄膜,更优选在基材薄膜上层压两层含有微粒的树脂薄膜。另外,也可以层压在基材薄膜的两面或一面上,优选层压在基材薄膜的两面上。以下,将含有微粒的树脂薄膜和基材薄膜层压时,可以将含微粒树脂薄膜称为“微粒添加皮肤层”,将该基材薄膜称为“核层”。

[0140] 核层(基材薄膜)中使用的树脂,从作为所述母料中使用的树脂示例的范围中选择。另外,核层(基材薄膜)中使用的树脂,可以与含有微粒的树脂薄膜中使用的树脂相同或不同,优选为相同。核层(基材薄膜)中,可以含有有机聚合物微粒,也可以不含有。

[0141] 层压薄膜中,核层的厚度和微粒添加皮肤层的厚度的比率(核层厚度/微粒添加皮肤层厚度)优选为2以上,更优选为10以上,进一步优选为15以上,优选为50以下,更优选为30以下,进一步优选为20以下。

[0142] 另外,层压薄膜中含有的有机聚合物微粒,优选为0.01质量%以上,更优选为0.1质量%以上,进一步优选为0.2质量%以上,优选为5质量%以下,更优选为2质量%以下,进一步优选为1质量%以下。

[0143] 将微粒添加皮肤层和核层层叠的层压薄膜的厚度优选为5 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为10 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为15 $\mu\text{m}$ 以上,优选为1mm以下,更优选为500 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为400 $\mu\text{m}$ 以下。

[0144] 制备所述含有微粒的树脂薄膜时,将有机聚合物微粒直接加工或者加工成所述母料后,以上述比例与树脂进行混合(优选为熔融混合)作为树脂组合物,通过将该树脂组合物成型能够制备含有微粒的树脂薄膜。成型树脂组合物时,优选将树脂组合物熔融挤出,进而优选进行延伸。通过熔融挤出能够得到未延伸薄膜(挤塑薄膜),通过延伸该未延伸薄膜(挤塑薄膜)能够制备延伸薄膜。

[0145] 用于制备所述含有微粒的树脂薄膜的树脂组合物,也包含在本发明的技术的范围内。

[0146] 所述母料高浓度地含有有机聚合物微粒,通过进一步与树脂混合、稀释,能够得到所期望的有机聚合物微粒浓度的树脂组合物。作为此时使用的树脂,可以与上述母料中使用的树脂相同或不同。特别是从生产性、加工性的观点来看,优选为聚烯烃树脂,更优选为聚丙烯树脂,进一步优选为来源于丙烯的单元优选为90质量%以上,更优选为95质量%以上的聚丙烯树脂,特别优选为仅由聚丙烯构成的均聚物。通过使用母料,能够得到有机聚合物微粒的分散性良好的树脂组合物。

[0147] 使用母料时,相对于母料1质量份,用于稀释的树脂优选为2质量份以上、200质量份以下,更优选为3质量份以上、150质量份以下,进一步优选为5质量份以上、100质量份以下。

[0148] 作为将有机聚合物微粒和树脂混合,将树脂组合物成型的方法,优选为T模头法等熔融挤出成型法。将含有微粒的树脂薄膜和基材薄膜层叠制备层压薄膜时,可以共同挤出。此时,熔融温度优选为180-240 $^{\circ}\text{C}$ ,更优选为200-220 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0149] 未延伸薄膜(挤塑薄膜)的厚度,例如优选为1 $\mu\text{m}$ 以上、1mm以下。未延伸的含有微粒的树脂薄膜的厚度优选为1 $\mu\text{m}$ 以上、900 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为10 $\mu\text{m}$ 以上、700 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为15 $\mu\text{m}$ 以上、500 $\mu\text{m}$ 以下。

[0150] 另外将含有微粒的树脂薄膜(微粒添加皮肤层)和基材薄膜(核层)层叠时,将它们层叠的未延伸的层压薄膜的厚度,例如优选为100 $\mu\text{m}$ 以上、1mm以下,更优选为200 $\mu\text{m}$ 以上、500 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为250 $\mu\text{m}$ 以上、400 $\mu\text{m}$ 以下。

[0151] 另外,延伸未延伸薄膜(挤塑薄膜)时的延伸轴,可以为单轴或者双轴,优选为双轴。双轴延伸时,可以依次双轴延伸,也可以同时双轴延伸。延伸倍率优选为纵轴、横轴均为1-5倍,更优选为2-4倍。

[0152] 进一步地,延伸后的含有微粒的树脂薄膜的厚度,例如优选为0.1 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为0.5 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为0.7 $\mu\text{m}$ 以上,优选为50 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为20 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为10 $\mu\text{m}$ 以下,更进一步优选为5 $\mu\text{m}$ 以下,特别优选为3 $\mu\text{m}$ 以下。

[0153] 另外,将含有微粒的树脂薄膜(微粒添加皮肤层)和基材薄膜(核层)层叠时,将它们层叠并延伸后的层压薄膜的厚度,优选为5 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为10 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为15 $\mu\text{m}$ 以上,优选为100 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为50 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为30 $\mu\text{m}$ 以下。

[0154] 本发明的有机聚合物微粒从薄膜脱落受到抑制。因而,作为树脂薄膜用的防粘连剂是有用的。另外,本发明的含有机聚合物微粒的树脂薄膜,优选作为一般包装材料、食品包装薄膜等的食品包装材料,或者医药品包装薄膜等的医药品包装材料使用。

[0155] 本申请主张2015年6月4日申请的日本专利申请第2015-114273号以及2016年3月31日申请的日本专利申请第2016-071143号为基础的优先权的利益。上述申请的说明书的全部内容,引入到本发明中作为参考。

[0156] 实施例

[0157] 以下,通过举出实施例对本发明进行更具体的说明,本发明并不受下述实施例的限制,在符合前后文的主旨的范围内可以进行适当地变更实施,它们均包含在本发明的技术范围内。此外,下文中,如果没有特别的说明,“份”为“质量份”的意思,“%”为“质量%”的意思。

[0158] 各种测定和评价按以下的方法进行。

[0159] Al含量

[0160] Al的定量通过高频电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析法测定。

[0161] 将测定的有机聚合物微粒0.5g $\pm$ 0.05g加入铂坩埚,并在加热板上加热使其碳化。将铂坩埚放入磁力坩埚中用电炉升温至700 $^{\circ}\text{C}$ 使其灰化。在从电炉中取出的铂坩埚中加入硝酸一边进行加热一边使残渣溶解,将得到的产物用超纯水稀释至20ml。对于空白,用空的铂坩埚进行同样的操作。将样品溶液适当稀释,用高频电感耦合等离子体发光分析装置:iCAP 6500DUO(Thermo Fisher Scientific制)定量Al。

[0162] 上述装置的Al的定量极限为2.67ppb,空白的Al量为15ppb。

[0163] 硫原子含量

[0164] 硫原子的定量通过高频电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析法测定。

[0165] 将测定的有机聚合物微粒0.5g $\pm$ 0.05g加入铂坩埚,并在加热板上加热使其碳化。将铂坩埚放入磁力坩埚中用电炉升温至700 $^{\circ}\text{C}$ 使其灰化。在从电炉中取出的铂坩埚中加入硝酸一边进行加热一边使残渣溶解,将得到的产物用超纯水稀释至20ml。对于空白,用空的铂坩埚进行同样的操作。将样品溶液适当稀释,用高频电感耦合等离子体发光分析装置:iCAP 6500DUO(Thermo Fisher Scientific制)定量S。

[0166] 上述装置的硫的定量极限为4.05ppb,空白的硫量为30ppb。

[0167] 平均粒径·变异系数

[0168] 将有机聚合物微粒0.1g分散在表面活性剂(“NEOPELEX(注册商标)G15”,十二烷基苯磺酸钠盐,花王(株)制)0.5g中,然后在所述分散粘性液体中加入去离子水15g同时施加超音波,调制粒子处于分散状态的有机聚合物微粒分散液,使用精密粒度分布测定装置(Beckman Coulter制的“Coulter Multisizer III型”,孔径50 $\mu$ m),测定30000个粒子的粒径,求出质量平均粒径和粒径的变异系数。

[0169] 粒径的变异系数(%) =  $(\sigma/d) \times 100$

[0170] 在此, $\sigma$ 表示粒径的标准差,d表示质量平均粒径。

[0171] 热分解开始温度

[0172] 有机聚合物微粒的热分解开始温度使用热分析装置(DTG-50M,(株)岛津制作所制),在试样量15mg、升温速度10 $^{\circ}$ C/分钟(最高达到温度500 $^{\circ}$ C)、空气中、流量20mL/分钟的条件测定。首先,使用精密天秤在规定的铝杯中称取15mg的试样,将该铝杯设置在热分析装置的规定的位置,调整空气为以规定流量(20mL/分钟)流动,装置稳定后开始升温。将此时得到的TG曲线的基线(水平线部)的延长线与质量减少部分(右下的斜线部)的切线的交点作为有机聚合物微粒的热分解开始温度。

[0173] 疏水性测试

[0174] 准备充满使用恒温槽调整为20 $^{\circ}$ C的液体温度20 $^{\circ}$ C的去离子水20mL的截面积为5cm<sup>2</sup>以上、10cm<sup>2</sup>以下的玻璃制容器,将0.02 $\pm$ 0.005g的有机聚合物微粒轻轻地漂浮在水面上,以直到第一个粒子开始沉降的时间作为沉降开始时间。

[0175] 含水率的测定

[0176] 用卡尔费休容量滴定方式自动水分测定装置KF-07型(三菱化学(株)制)进行粒子的含水率的测定。滴定剂使用AQUAMICRON SS-Z 3mg(三菱化学(株)制),滴定剂的效价检测用去离子水进行。将充分粉碎的干燥粉碎粒子约0.1g在甲醇液中分散并使用上述滴定剂测定。

[0177] 此外,供给测定的干燥粉碎粒子是,将含水率1%以下的有机聚合物微粒使用超级气体粉碎机SJ-500(日清工程(株)制)在常温下用粉碎压力0.3MPa粉碎而得的。得到的干燥粉碎粒子的质量基准的平均粒径,在聚合结束后聚合液中的有机聚合物微粒的测定值 $\pm$ 0.2 $\mu$ m以内的范围内,并且变异系数在聚合液中的有机聚合物微粒 $\pm$ 2.5%以内的范围内。

[0178] 摩擦系数(COF)的测定

[0179] 使用实施例1-6、比较例1-4中得到的双轴延伸薄膜(BOPP)测定摩擦系数。将由T模头压出成型机((株)创研制)成型的薄膜卷取制作挤塑薄膜时,在与卷取辊接触的一侧,与其相反的一面(称为空气面)存在冷却速度的差异,辊面侧由于冷却速度快晶体生长被抑制。因此,成品挤塑薄膜的辊面侧光滑,在空气面侧观察到大的晶体生长从而不光滑。摩擦系数(COF)的测定中,以辊面侧作为测定对象。

[0180] 使用(株)岛津制作所制Autograph AG-X作为摩擦系数测定装置。作为摩擦系数测定用的夹具,使用测力传感器容量50N、专用的摩擦系数测定台(宽度200mm $\times$ 长度355mm)、移动砝码(尺寸宽度63.5mm $\times$ 长度63.5mm $\times$ 厚度6.4mm,质量200g)。

[0181] 测定使用薄膜中心部分的12cm $\times$ 12cm的区域和12cm $\times$ 18cm的区域。即从薄膜中心

部切一片12cm×18cm的试样、一片12cm×12cm的试样。然后将12cm×18cm的试样以作为摩擦抵抗测定面的辊面侧朝上的方式固定在测定台上,用透明胶带将试样的四角固定。另外将12cm×12cm的试样以其辊面侧在外的方式卷绕在移动砝码上,用透明胶带固定。

[0182] 将用样品包裹的移动砝码连接到十字头上,在贴在测定台的薄膜上以速度150mm/min滑动,测定运行阻力,从而决定以下的静摩擦系数和动摩擦系数。

[0183] 静摩擦系数( $\mu_s$ ) = 移动砝码启动时的最大拉伸试验力 / (移动砝码质量 × 重力加速度)

[0184] 动摩擦系数( $\mu_k$ ) = 移动砝码运行时的平均拉伸试验力 / (移动砝码质量 × 重力加速度)

[0185] 运行距离为100mm,求出动摩擦系数的距离为从运行开始点30mm到90mm。

[0186] 连续进行20次摩擦系数测定,从最初4次的测定值求出摩擦系数的平均值。

[0187] 此外,将测定20次运行阻力后的薄膜作为下述用脱落数计数的摩擦试验后薄膜样品。

[0188] 用SEM测定的脱落数的计数

[0189] 将得到的摩擦试验后的薄膜样品和未进行摩擦试验的薄膜样品的表面使用SEM(扫描型电子显微镜)VK-8500((株)Keyence制),在加速电压5kV下进行观察(二次电子图像)。

[0190] 对于各个薄膜样品,在500倍视野下拍摄270 $\mu$ m×200 $\mu$ m的区域25张。分别计数各个拍摄图像中含有的粒子数(来源于有机聚合物微粒的凸起的数量)和脱落数(粒子脱落痕),基于下述式子求出脱落数。此外,由未进行摩擦试验的薄膜样品的脱落数以及粒子数求出摩擦试验前(延伸时)的脱落率,由摩擦试验后薄膜样品的脱落数以及粒子数求出摩擦试验后的脱落率。

[0191] 脱落率(%) = 脱落数 / (粒子数 + 脱落数)

[0192] 如图1所示,SEM图像中能够清楚的观察到脱落粒子的痕,因此容易计数脱落数。

[0193] 受阻酚类抗氧化剂(Irganox(注册商标)1010)的定量

[0194] Irganox(注册商标)1010的定量使用高效液相色谱(High performance liquid chromatography, HPLC)进行。测定条件如下述所示。

[0195] 柱子:(株)资生堂制CAPCELL PAK C18 TYPE MG5 $\mu$ m Size 4.6mm I.D.×250mm

[0196] 柱子温度:40℃

[0197] 洗脱液:甲醇/乙腈=50/50

[0198] 检测器:UV 280nm

[0199] 流量:1mL/min

[0200] 样品调整、样品测定和抗氧化剂浓度的计算如下述所示。

[0201] (1) 样品调整

[0202] • Irganox(注册商标)1010标准样品

[0203] 制作Irganox(注册商标)1010(Ciba Specialty Chemicals Inc.)的乙腈溶液。在约10-100ppm的浓度范围中制成几个点。

[0204] • 有机聚合物微粒样品

[0205] 将有机聚合物微粒1g分散在氯仿10mL中,室温下搅拌1天。将搅拌后的分散液用

0.45 $\mu$ m以下孔径的过滤器过滤,收集滤液。将滤液浓缩,用乙腈稀释作为样品液。

[0206] (2) 样品测定

[0207] 在室温下测定Irganox(注册商标) 1010标准样品、有机聚合物微粒样品。根据Irganox(注册商标) 1010标准样品(峰位置约8.4-8.5min)的测定结果,制作校正曲线。使用该校正曲线,定量有机聚合物微粒样品中含有的Irganox(注册商标) 1010。

[0208] 实施例1

[0209] 有机聚合物微粒的制作

[0210] 在具备搅拌机、惰性气体导入管、回流冷却器和温度计的烧瓶中,加入溶解了聚氧乙烯二苯乙烯基苯基醚硫酸酯铵盐(商品名“HITENOL(注册商标) NF-08”,第一工业制药(株)制) 3.6份的去离子水523份。在其中加入预调制好的、作为单体的甲基丙烯酸甲酯(MMA) 252份、二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA) 108份、作为聚合引发剂的月桂酰过氧化物(LP0) 3.6份(相对于单体质量1质量%)、以及作为抗氧化剂的受阻酚类抗氧化剂(BASF日本制,商品名“Irganox(注册商标) 1010”,季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]) 1.8份(相对于单体0.5质量%),使用T.K.HOMOMIXER MARK II model 2.5(Primix(株)制),在5000rpm下搅拌10分钟成为均一的悬浊液。

[0211] 在悬浊液中追加去离子水900份,然后,边吹入氮气边将反应溶液加热至65 $^{\circ}$ C,反应容器在65 $^{\circ}$ C下保温,由于自发热液体温度达到75 $^{\circ}$ C时开始反应,在该温度下持续搅拌1.5小时后,将聚合液进一步升温至85 $^{\circ}$ C搅拌2小时完成聚合反应。然后,将反应液(悬浊液)冷却至50 $^{\circ}$ C以下,过滤并滤取聚合产物。将其用热风干燥机(Yamato科学(株)制)在80 $^{\circ}$ C干燥15小时以上得到有机聚合物微粒。有机聚合物微粒的含水率为1%以下。

[0212] 得到的干燥有机聚合物微粒由于干燥而凝集,使用超级气体粉碎机SJ-500(日清工程(株)制)在常温下用粉碎压力0.3MPa粉碎。由此得到不凝集的有机聚合物微粒。

[0213] 薄膜的制作

[0214] 进一步地,将得到的有机聚合物微粒10份、聚丙烯小球(NOVATEC(注册商标) FY4日本聚丙烯(株)制) 90份、作为抗氧化剂的Irganox(注册商标) 1010 0.5份、以及Irgafos(注册商标) 168 0.5份,使用同向双螺杆混炼挤出机((HK-25D) Parker Corporation制)进行混合并在212 $^{\circ}$ C下熔融混炼,水冷得到线状体。通过适当切断制作加入了10%有机聚合物微粒的聚丙烯母料。

[0215] 使用得到的聚丙烯母料和聚丙烯小球制作2种3层的挤塑薄膜。采用在核层的两侧层压微粒添加皮肤层的构成。薄膜的制作使用T模头压出成型机((株)创研制)。2层微粒添加皮肤层使用有机聚合物微粒为10%的母料1份、聚丙烯小球9份,核层仅使用聚丙烯小球180份。挤塑薄膜的厚度如下:微粒添加皮肤层均为16 $\mu$ m,核层为288 $\mu$ m,得到合计厚度为320 $\mu$ m的挤塑薄膜。

[0216] 将得到的挤塑薄膜切成长 $\times$ 宽=9 $\times$ 9cm,采用同时双轴延伸机(东洋精机(株)制)在165 $^{\circ}$ C的加热条件下以延伸倍率为长3倍、宽3倍的设定进行同时双轴延伸。得到的薄膜的大小为22cm $\times$ 22cm。此外,延伸后的薄膜中心部分的厚度平均为20 $\mu$ m,薄膜端部分为100 $\mu$ m左右,中心部分12cm $\times$ 12~18cm的部分主要为薄膜厚度约20 $\mu$ m。

[0217] 此外,由T模头压出成型机((株)创研制)成型的薄膜,在制作挤塑薄膜时通过卷取获得,将与卷取辊接触的一侧称为辊面,相反的一面被称为空气面。通常,在辊面侧,由于冷

却速度快,晶体生长被抑制,成品挤塑薄膜的辊面光滑,在空气面侧观察到大的晶体生长,与辊面侧相比,为更有凹凸的表面。

[0218] 得到的有机聚合物微粒的平均粒径、变异系数、平均粒径比 ( $D_n/D_w$ )、沉降开始时间、热分解开始温度、薄膜的摩擦系数 ( $\mu_s$ 、 $\mu_k$ )、摩擦试验前后的薄膜脱落率表示在表2中。

[0219] 实施例2-6

[0220] 除了单体的组成以及聚合引发剂的用量变更为如表1所示以外,与实施例1相同地制备有机聚合物微粒。干燥后的有机聚合物微粒的含水率均为1%以下。进一步地,与实施例1相同地制备薄膜。

[0221] 得到的有机聚合物微粒的平均粒径、变异系数、平均粒径比 ( $D_n/D_w$ )、沉降开始时间、热分解开始温度、薄膜的摩擦系数 ( $\mu_s$ 、 $\mu_k$ )、摩擦试验前后的薄膜脱落率表示在表2中。

[0222] 另外,测定实施例3得到的有机聚合物微粒的Al含量时,为不满30ppb。

[0223] 实施例7

[0224] 单体组成和聚合引发剂的用量与实施例2相同地制备有机聚合物微粒。干燥后的有机聚合物微粒的含水率为1%以下。得到的干燥有机聚合物微粒由于干燥而凝集,使用超级气体粉碎机SJ-500(日清工程(株)制)在常温下用粉碎压力0.3MPa粉碎。由此得到不凝集的有机聚合物微粒。得到的微粒使用分级机TC-15(日清工程(株)制),进行主要去除1 $\mu$ m以下的微小粒子的工作。

[0225] 得到的有机聚合物微粒的平均粒径、变异系数、平均粒径比 ( $D_n/D_w$ )、沉降开始时间、热分解开始温度、薄膜的摩擦系数 ( $\mu_s$ 、 $\mu_k$ )、摩擦试验前后的薄膜脱落率表示在表2中。

[0226] 实施例8

[0227] 除了将聚合引发剂的用量变更为7.2份以外,与实施例2同样地制备有机聚合物微粒。

[0228] 得到的有机聚合物微粒的平均粒径、变异系数、平均粒径比 ( $D_n/D_w$ )、沉降开始时间、热分解开始温度、薄膜的摩擦系数 ( $\mu_s$ 、 $\mu_k$ )、摩擦试验前后的薄膜脱落率表示在表2中。

[0229] 实施例9

[0230] 除了作为聚合引发剂追加使用PERHEXL 0(注册商标)(过氧化2-乙基己酸叔己酯(日油(株)制)3.6份追加以外,与实施例2同样地制备有机聚合物微粒。

[0231] 得到的有机聚合物微粒的平均粒径、变异系数、平均粒径比 ( $D_n/D_w$ )、沉降开始时间、热分解开始温度、薄膜的摩擦系数 ( $\mu_s$ 、 $\mu_k$ )、摩擦试验前后的薄膜脱落率表示在表2中。

[0232] 实施例10

[0233] 除了作为聚合引发剂追加使用PERHEXA HC(注册商标)(1,1-二(叔己基过氧)环己烷(日油(株)制)3.6份以外,与实施例2同样地制备有机聚合物微粒。

[0234] 得到的有机聚合物微粒的平均粒径、变异系数、平均粒径比 ( $D_n/D_w$ )、沉降开始时间、热分解开始温度、薄膜的摩擦系数 ( $\mu_s$ 、 $\mu_k$ )、摩擦试验前后的薄膜脱落率表示在表2中。

[0235] 实施例11

[0236] 除了作为双官能性交联单体使用1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯,聚合引发剂变更为7.2份以外,与实施例2同样地制备有机聚合物微粒。

[0237] 得到的有机聚合物微粒的平均粒径、变异系数、平均粒径比 ( $D_n/D_w$ )、沉降开始时间、热分解开始温度、薄膜的摩擦系数 ( $\mu_s$ 、 $\mu_k$ )、摩擦试验前后的薄膜脱落率表示在表2中。

[0238] 实施例12

[0239] 除了不添加抗氧化剂以外,与实施例3相同地制备有机聚合物微粒,干燥后的有机聚合物微粒的含水率为1%以下。得到的干燥有机聚合物微粒由于干燥而凝集,使用超级气体粉碎机SJ-500(日清工程(株)制)在常温下用粉碎压力0.3MPa粉碎。由此得到不凝集的有机聚合物微粒。

[0240] 相对于该有机聚合微粒100质量份,添加0.5份作为受阻酚类抗氧化剂的irganox(注册商标)1010,在研钵中混合,制备添加了抗氧化剂的有机聚合物微粒。

[0241] 得到的有机聚合物微粒的平均粒径、变异系数、平均粒径比( $D_n/D_w$ )、沉降开始时间、热分解开始温度、薄膜的摩擦系数( $\mu_s$ 、 $\mu_k$ )、摩擦试验前后的薄膜脱落率表示在表2中。

[0242] 比较例1、2、3

[0243] 除了将单体的组成变更为如表1所示以外,与实施例1相同地使聚合反应完成。然后,将反应液(悬浊液)从70℃冷却至80℃,添加0.6%硫酸铝水溶液25份并搅拌30分钟以上。然后将冷却至50℃以下得到的反应液过滤,滤取聚合产物,并将其用热风干燥机(Yamato科学(株)制)在80℃干燥15小时以上得到有机聚合物微粒。

[0244] 得到的干燥有机聚合物微粒由于干燥而凝集,使用超级气体粉碎机SJ-500(日清工程(株)制)在常温下用粉碎压力0.3MPa粉碎。由此得到不凝集的有机聚合物微粒。进一步地,与实施例1相同地制备薄膜。

[0245] 另外,测定得到的有机聚合物微粒的A1含量时,比较例2的有机聚合物微粒为42.3ppm,比较例3的有机聚合物微粒为32.8ppm。

[0246] 得到的有机聚合物微粒的平均粒径、变异系数、平均粒径比( $D_n/D_w$ )、沉降开始时间、热分解开始温度、薄膜的摩擦系数( $\mu_s$ 、 $\mu_k$ )、摩擦试验前后的薄膜脱落率表示在表2中。

[0247] 比较例4

[0248] 除了使用抗氧化剂A0-412S(商品名)(2,2-二((3-十二烷基硫基)1-氧代丙基甲基)丙烷-1,3-二基二3-(十二烷基硫基)丙酸酯((株)ADEKA制)1.44份、使用irganox(注册商标)1010 0.36份以外,与实施例2相同地制备有机聚合物微粒。

[0249] 得到的有机聚合物微粒的平均粒径、变异系数、平均粒径比( $D_n/D_w$ )、沉降开始时间、热分解开始温度、硫原子含量、薄膜的摩擦系数( $\mu_s$ 、 $\mu_k$ )、摩擦试验前后的薄膜脱落率表示在表2中。

[0250] 比较例5

[0251] 除了将单体组成变更为MMA 356.4份、EGDMA 3.6份以外,与实施例1相同地制备有机聚合物微粒。

[0252] 得到的有机聚合物微粒的平均粒径、变异系数、平均粒径比( $D_n/D_w$ )、沉降开始时间、热分解开始温度、薄膜的摩擦系数( $\mu_s$ 、 $\mu_k$ )、摩擦试验前后的薄膜脱落率表示在表2中。

[0253] 比较例6

[0254] 除了不添加受阻酚类抗氧化剂以外,与实施例3相同地制备有机聚合物微粒。

[0255] 得到的有机聚合物微粒的平均粒径、变异系数、平均粒径比( $D_n/D_w$ )、沉降开始时间、热分解开始温度、薄膜的摩擦系数( $\mu_s$ 、 $\mu_k$ )、摩擦试验前后的薄膜脱落率表示在表2中。

[0256] 【表1】

[0257]

组成（上段：质量份、下段：相对于单体合计100%的比例（%））														
实施例														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	比较例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1
单体	MMA	252	288	324	324	324	288	288	288	288	288	288	324	288
		份												
	EGDMA	70	80	90	90	90	80	80	80	80	80	80	90	90
		份												
	1.6HX	108	72	36			72	72	72	72	72		36	72
		份												
引发剂	LPO	30	20	10			20	20	20	20	20		10	20
		份												
	PERHEXYL 0													
	(注册商标)													
	PERHEXA HC													
	(注册商标)													
抗氧化剂	Irganox1010													
	(注册商标)													
	AO-412S													
	(商品名)													
	受阻酚类抗氧化剂/													
	引发剂													
絮凝剂	0.6%													
	硫酸铝水溶液													
	(*)													
	实施例12不添加抗氧化剂制备有机聚合物微粒，干燥、粉碎后添加抗氧化剂[Irganox (注册商标) 1010]													

[0258] 表中，“MMA”表示甲基丙烯酸甲酯，  
[0259] “EGDMA”表示二甲基丙烯酸乙二醇酯，



- [0260] “1.6HX”表示1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯，
- [0261] “3EG”表示二甲基丙烯酸三乙二醇酯，
- [0262] “1.4BGDMA”表示1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯，
- [0263] “TMPTMA”表示三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯，
- [0264] “LPO”表示月桂酰过氧化物，
- [0265] “PERHEXL 0 (注册商标)”表示过氧化2-乙基己酸叔己酯，
- [0266] “PERHEXA HC (注册商标)”表示1,1-二(叔己基过氧)环己烷，
- [0267] “Irganox (注册商标) 1010”表示季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]，
- [0268] “A0-412S (商品名)”为2,2-二((3-十二烷基硫基)1-氧代丙基甲基)丙烷-1,3-二基二3-(十二烷基硫基)丙酸酯。
- [0269] **【表2】**

[0270]

		实施例												比较例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6
粒子 形状	平均粒径 (质量)	4.3	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.6	4.6	4.5	4.5	4.5	4.8	4.5	4.5	4.5	4.6	4.2
	变异系数																		
	平均粒径 (个数)	37.1	36.5	38.1	36.2	36.2	36.7	35	37.7	37.5	37.7	39	38.1	36.2	40.1	38.1	36.5	38.3	35.1
	Dn/Dw	1.98	2.03	2.1	1.95	2.12	2.3	3.2	2.2	2.1	1.99	2.03	2.1	2.0	2.1	2.2	1.99	2.13	1.99
抗氧 化剂		0.46	0.45	0.47	0.43	0.47	0.51	0.71	0.48	0.46	0.44	0.45	0.47	0.42	0.47	0.49	0.44	0.46	0.47
	Irganox 1010 (注册商标) 含量																		
	%	0.38	0.40	0.46	0.39	0.46	0.40	0.40	0.40	0.35	0.36	0.41	0.48	0.38	0.40	0.42	0.04	0.45	ND
粒子 特性	沉降开始时间	18	20	86	123	42	23	22	14	35	40	12	38	6	13	30	18	103	32
	热分解开始温度	316	322	323	325	314	320	322	322	321	322	320	321	320	297	323	299	320	275
	硫原子含量																380		
	静摩擦系数 (μ s)	0.14	0.17	0.16	0.18	0.14	0.17	0.17	0.17	0.16	0.16	0.15	0.18	0.17	0.18	0.16	0.16	0.25	0.18
	动摩擦系数 (μ k)	0.08	0.08	0.08	0.12	0.09	0.08	0.08	0.08	0.07	0.08	0.064	0.082	0.08	0.1	0.08	0.12	0.18	0.09
	脱落率 (摩擦试验前)	1.4	2.0	2.1	1.2	1.3	2.0	1.5	3.5	1.9	1.3	1.1	2.1	4.0	2.1	3.8	3.9	ND	3.3
脱落率 (摩擦试验后)		6.0	5.8	7.9	6.0	5.4	6.0	7.0	10.2	7.7	8.0	8.7	8.4	11.2	11.7	11.9	12.5	ND	11.6

[0271] 本发明的有机聚合物微粒抑制从薄膜的脱落。因而，作为树脂薄膜用的防粘连剂有用。另外，含有本发明的有机聚合物微粒的树脂薄膜适合用作一般包装材料、食品包装薄

膜等的食品包装材料,或者医药品包装薄膜等的医药品包装材料。

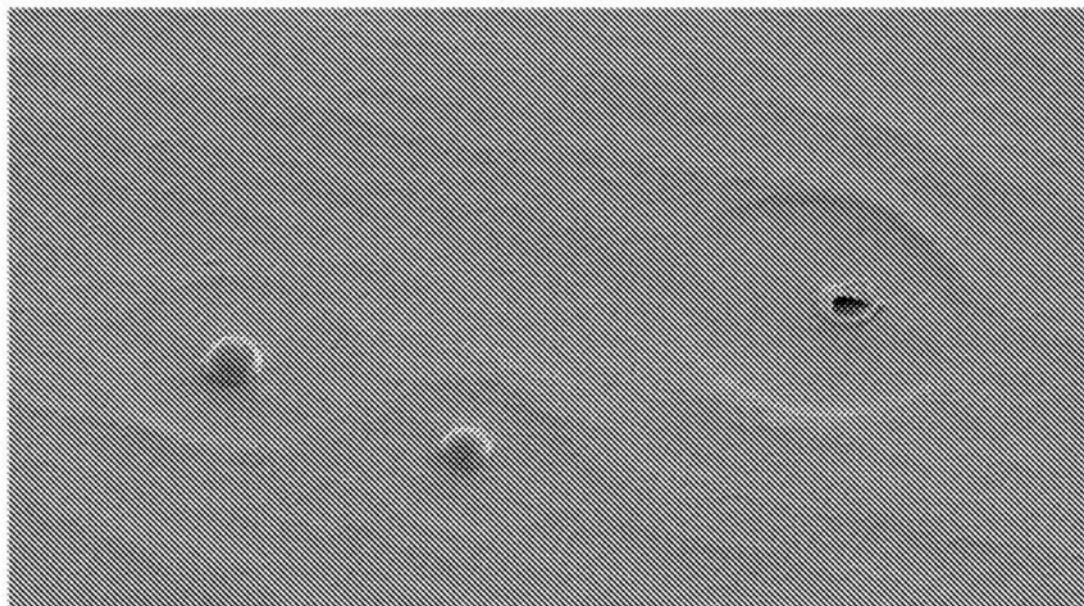


图1