



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105683227 B

(45)授权公告日 2019.03.01

(21)申请号 201580000359.1

(22)申请日 2015.02.16

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105683227 A

(43)申请公布日 2016.06.15

(30)优先权数据

2014-201702 2014.09.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.08.31

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/054179 2015.02.16

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2016/051814 JA 2016.04.07

(73)专利权人 积水化成品工业株式会社

地址 日本大阪府

(72)发明人 高桥智之

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

C08F 220/14(2006.01)

C08F 212/08(2006.01)

C08F 222/14(2006.01)

C08L 33/12(2006.01)

C08L 71/02(2006.01)

C09D 133/00(2006.01)

C08J 7/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 102893219 A, 2013.01.23,

JP 2000095967 A, 2000.04.04,

WO 2005087816 A1, 2005.09.22,

JP 2008239734 A, 2008.10.09,

审查员 李亚坤

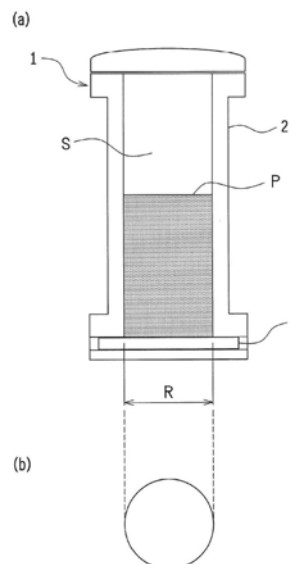
权利要求书2页 说明书52页 附图2页

(54)发明名称

聚合物颗粒、其制造方法及其用途

(57)摘要

本发明提供分散性和分散均匀性优异的聚合物颗粒及其制造方法、以及使用聚合物颗粒的光学薄膜。聚合物颗粒的粒径的变异系数为15.0%以下、聚合物颗粒每单位表面积的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量为 $2.0 \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ 、聚合物颗粒每单位表面积的其他表面活性剂的含量为 $10.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ 以下。



1. 一种聚合物颗粒,其特征在于,其含有具有聚氧乙烯链的表面活性剂,所述具有聚氧乙烯链的表面活性剂为具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂,

粒径的变异系数为15.0%以下,

所述聚合物颗粒每单位面积的所述具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量为 $2.0 \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$,

所述聚合物颗粒每单位面积的其他表面活性剂的含量为 $10.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ 以下。

2. 根据权利要求1所述的聚合物颗粒,其特征在于,向聚合物颗粒5.0g中添加水15.0g,使用超声波清洗器进行60分钟分散处理从而使聚合物颗粒分散在水中,装入内径24mm的离心管并使用离心分离机在K系数6943、旋转时间30分钟的条件下进行离心分离后,在回收上清液时,上清液中的非挥发成分的浓度小于1.0重量%。

3. 根据权利要求1或2所述的聚合物颗粒,其特征在于,该聚合物颗粒由(甲基)丙烯酸类聚合物、苯乙烯类聚合物和(甲基)丙烯酸-苯乙烯类共聚物中的至少1种构成。

4. 根据权利要求1或2所述的聚合物颗粒,其特征在于,凝胶率为90%以上。

5. 根据权利要求1所述的聚合物颗粒,其特征在于,折射率为1.490~1.600。

6. 根据权利要求2所述的聚合物颗粒,其特征在于,折射率为1.490~1.600。

7. 根据权利要求3所述的聚合物颗粒,其特征在于,折射率为1.490~1.600。

8. 根据权利要求4所述的聚合物颗粒,其特征在于,折射率为1.490~1.600。

9. 根据权利要求1或2所述的聚合物颗粒,其特征在于,其是使种子颗粒吸收乙烯基类单体,在含有具有聚氧乙烯链的表面活性剂的表面活性剂的存在下进行聚合而得到的。

10. 根据权利要求1、2、5、6、7或8所述的聚合物颗粒,其特征在于,其用于光学构件。

11. 根据权利要求1、2、5、6、7或8所述的聚合物颗粒,其特征在于,其用于防眩构件。

12. 一种光学薄膜,其是将含有权利要求1~11中任一项所述的聚合物颗粒和粘结剂的涂布用树脂组合物涂覆在薄膜基材上而成的。

13. 根据权利要求12所述的光学薄膜,其特征在于,其用于防眩。

14. 一种根据权利要求1~11中任一项所述的聚合物颗粒的制造方法,其特征在于,其包括下述工序:

聚合工序,在液态的介质中、在含有具有聚氧乙烯链的表面活性剂的表面活性剂的存在下使乙烯基类单体聚合,得到含有聚合物颗粒和所述介质的粗产物,所述聚合物颗粒包含所述具有聚氧乙烯链的表面活性剂;

固液分离工序,将所述粗产物投入过滤器中,一方面使所投入的所述粗产物中含有的介质通过所述过滤器的过滤材料,另一方面使所述粗产物中含有的聚合物颗粒保持在所述过滤材料上;

清洗工序,向在所述过滤材料上保持有所述聚合物颗粒的所述过滤器中投加清洗液,使所述清洗液与所述聚合物颗粒接触,使与所述聚合物颗粒接触过的所述清洗液通过所述过滤材料,由此在所述过滤材料上得到经所述清洗液清洗的聚合物颗粒;

在所述固液分离工序中,每单位时间通过所述过滤材料的所述介质的量满足下述条件式(1):

$$X \leq 5.50 \times A \cdots (1)$$

式(1)中,X表示每单位时间通过所述过滤材料的所述介质的量,X以kg/min计,A表示过

滤材料与被过滤物的界面的面积, A以 m^2 计,

在所述清洗工序中, 每单位时间通过所述过滤材料的所述清洗液的量满足下述条件式(2):

$$2.50 \times A \leq Y \leq 8.50 \times A \cdots (2)$$

式(2)中, Y表示每单位时间通过所述过滤材料的所述清洗液的量, Y以 kg/min 计, A表示过滤材料与被过滤物的界面的面积, A以 m^2 计,

所述清洗工序中, 使用保持在所述过滤材料上的聚合物颗粒的重量的9倍以上且18倍以下的重量的清洗液。

聚合物颗粒、其制造方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及适宜作为光扩散薄膜、防眩薄膜等光学构件的原料使用的聚合物颗粒及其制造方法、以及该聚合物颗粒的用途(光学薄膜)。更具体而言,本发明涉及聚合物颗粒的每单位表面积含有规定量的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的聚合物颗粒及其制造方法、以及该聚合物颗粒的用途(光学薄膜)。

背景技术

[0002] 体积平均粒径为1~100 μm 的聚合物颗粒用于例如涂料等涂布剂用的添加剂(消光剂等)、墨用的添加剂(消光剂等)、粘接剂的主要成分或添加剂、人造大理石用的添加剂(低收缩化剂等)、纸处理剂、化妆品等外用剂的填充材料(用于提高滑动性的填充剂)、色谱中使用的柱填充材料、静电图像显影中使用的调色剂用的添加剂、薄膜用的抗粘连剂、光学构件(光扩散薄膜、防眩薄膜等光学薄膜、光扩散体等)用的光扩散剂等用途。

[0003] 这种聚合物颗粒可以通过使聚合性的单体聚合来制造。作为用于使聚合性的单体聚合的聚合方法,已知有悬浮聚合、种子聚合、乳液聚合等。这些聚合方法通常使用表面活性剂以稳定地进行聚合反应、抑制粗大颗粒的产生。

[0004] 例如,专利文献1中,作为用作光扩散剂的树脂微粒(聚合物颗粒),公开了一种树脂微粒,其通过在含有表面活性剂(实施例1中为不具有聚氧乙烯链的其他表面活性剂)的介质中使乙烯基类单体聚合而得到,该树脂微粒中残留的表面活性剂量相对于树脂微粒100重量份为0.05重量份以下(实施例1中为0.005~0.036重量份)。

[0005] 此外,专利文献2中,作为在环氧类树脂组合物中配混的有机类颗粒,公开了一种有机类颗粒,其对通过乳液聚合或悬浮聚合而得到的、表面附着有表面活性剂的有机类颗粒(聚合物颗粒)进行了清洗处理。专利文献2中未公开具有聚氧乙烯链的表面活性剂,并且未公开清洗处理后的有机类颗粒中的表面活性剂的残留量。

[0006] 专利文献3中,作为用作静电潜像显影用调色剂的着色树脂颗粒,公开了通过进行清洗而从着色树脂颗粒的分散液中取出的着色树脂颗粒。专利文献3中未公开具有聚氧乙烯链的表面活性剂,并且未公开清洗后的有机类颗粒中的表面活性剂的残留量。

[0007] 专利文献4中公开了一种静电图像显影用调色剂,其含有粘结树脂、着色剂和具有特定的重复单元的电荷控制性树脂,其残留的表面活性剂(实施例1中为不具有聚氧乙烯链的其他表面活性剂)为1~1000ppm。

[0008] 专利文献5中公开了一种涂料组合物,其含有有机颗粒和表面活性剂,前述表面活性剂的含量相对于前述有机颗粒为500~2000ppm。进而,专利文献5的实施例5中公开了变异系数为6.2%、含有聚氧乙烯二苯乙基苯基醚硫酸酯铵盐(具有聚氧乙烯链的表面活性剂中的1种)520~1550ppm(0.1200%)且不含其他表面活性剂的有机颗粒。专利文献5的实施例2和4中公开了变异系数为35.5~37.1%、含有聚氧乙烯二苯乙基苯基醚硫酸酯铵盐520~1550ppm(0.0520~0.1550%)且不含其他表面活性剂的有机颗粒。此外,专利文献5的实施例3中公开了按总和计含有聚氧乙烯二苯乙基苯基醚硫酸酯铵盐和月桂基硫酸钠

(不具有聚氧乙烯链的其他表面活性剂的1种) 1950ppm (0.1950%) 的有机颗粒。

[0009] 专利文献6中公开了一种调色剂颗粒的制造方法, 其将含有粘结树脂、着色剂、静电控制剂和脱模剂的调色剂用的原料溶解或分散在有机溶剂中来制备油性原料液而无需实施清洗处理, 将该油性原料液供给至喷雾干燥机, 边进行喷雾干燥边进行造粒, 形成着色树脂颗粒。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1: 日本特开2006-233055号公报

[0013] 专利文献2: 日本特开2007-161830号公报

[0014] 专利文献3: 日本特开2011-158889号公报

[0015] 专利文献4: 日本特开2002-189317号公报

[0016] 专利文献5: 日本特开2009-203378号公报

[0017] 专利文献6: 日本特开2009-175632号公报

发明内容

[0018] 发明要解决的问题

[0019] 然而, 作为光扩散薄膜、防眩薄膜等光学薄膜, 有的是将含有聚合物颗粒和粘结剂的树脂组合物涂覆在薄膜基材上而成的。

[0020] 在制作这种光学薄膜时, 为了通过薄膜基材上的由上述树脂组合物形成的涂膜获得均匀的光学特性, 在薄膜基材上涂覆树脂组合物之前, 需要预先使聚合物颗粒均匀分散在该树脂组合物中 (具体为粘结剂中)。

[0021] 然而, 即使将使用专利文献1~5中公开的表面活性剂制造的聚合物颗粒均匀地分散在粘结剂和有机溶剂的混合物中来制作树脂组合物, 在将所制作的树脂组合物涂覆在上述薄膜基材上形成涂膜的过程中, 有时该树脂组合物中的聚合物颗粒的分散状态也会变得不均匀。例如, 在使用专利文献1~5中公开的聚合物颗粒制作上述光学薄膜时, 上述树脂组合物中的聚合物颗粒的分散状态不稳定, 有时在通过前述涂覆形成涂膜的过程中上述树脂组合物中的聚合物颗粒的分散状态变得不均匀, 聚合物颗粒会在局部过度聚集。其结果, 有时聚合物颗粒无法在形成于上述基材薄膜上的涂膜整体中均匀地扩散, 光学薄膜的光学特性变得不均匀, 无法在光学薄膜整体中获得所期望的光学特性。

[0022] 认为上述树脂组合物中的聚合物颗粒的分散状态不稳定, 在通过前述涂覆形成涂膜的过程中上述树脂组合物中的聚合物颗粒的分散状态变得不均匀的原因是聚合物颗粒表面的表面残留成分量的偏差和由此导致的表面状态的偏差, 因此期望使聚合物颗粒表面的表面残留分量一定 (一样)。为了使聚合物颗粒表面的表面残留分量一定, 认为除去与聚合物颗粒表面牢固连接并有助于聚合物颗粒表面修饰的成分 (例如有助于聚合物颗粒表面修饰的量的具有聚氧乙烯链的表面活性剂), 尽可能减小聚合物颗粒表面的表面残留分量即可。

[0023] 在光扩散薄膜、防眩薄膜等光学薄膜中使用聚合物颗粒时, 通常需要将聚合物颗粒的折射率调整为所期望的折射率, 因此通过调整聚合物颗粒的组成来调整聚合物颗粒的折射率。使用在粘结剂和有机溶剂的混合物中分散有聚合物颗粒的树脂组合物来制作光学

薄膜时,根据聚合物颗粒的组成,有时难以在溶解度参数(以下称为“SP值”)高的有机溶剂中均匀分散。例如,由(甲基)丙烯酸类聚合物、苯乙烯类聚合物和(甲基)丙烯酸-苯乙烯类共聚物中的至少1种构成的聚合物颗粒的SP值为较低的 $14.3 \sim 19.4 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ($7.0 \sim 9.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$),即使想要分散到SP值高的有机溶剂(以下称为“高SP值有机溶剂”)、特别是SP值为 $20.5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ($10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$)以上的有机溶剂、例如SP值为 $24.3 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ($11.9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$)的异丙醇中,有时聚集也会变显著,难以均匀分散。

[0024] 作为用于改善聚合物颗粒在高SP值有机溶剂中的分散性的手法,可考虑通过在用于聚合物颗粒的制造的单体中添加亲水性高的单体来对聚合物颗粒的表面进行改性。然而,想要在用于聚合物颗粒的制造的单体中添加亲水性高的单体来对聚合物颗粒赋予在高SP值有机溶剂中的分散性时,聚合物颗粒自身的组成会改变,因此会难以控制折射率。

[0025] 此外,专利文献6的制造方法中,通过不实施清洗处理而进行喷雾干燥来制造着色树脂颗粒,因此如果在制造中使用的粘结树脂含有聚合中使用的添加剂(其他表面活性剂、分散稳定剂、阻聚剂等)的情况下、为制造中使用的粘结树脂含有聚合反应时产生的副产物(乳液聚合产物)的树脂颗粒的情况下,难以去除其他表面活性剂等添加剂、副产物(乳液聚合产物),会成为着色树脂颗粒对粘结剂、有机溶剂的分散性变得不均匀的原因。

[0026] 另外,在此,“乳液聚合产物”是指在用于制造粒径一致的聚合物颗粒的种子聚合中,通过作为副反应的在水相中的乳液聚合而生成的、具有明显比目标聚合物颗粒的粒径小的粒径(例如300nm以下的粒径)的聚合物颗粒。在种子聚合中,为了抑制副产物(乳液聚合产物)的产生,常常在阻聚剂的存在下进行聚合,但即使使用阻聚剂也难以完全防止副产物(乳液聚合产物)的产生。此外,通过增加阻聚剂的添加量,可以提高抑制其副产物(乳液聚合产物)的产生的效果,但另一方面,所得聚合物颗粒中的残留单体的量会增加,会影响聚合物颗粒的质量。

[0027] 其结果,有时聚合物颗粒无法在形成于上述基材薄膜上的涂膜整体中均匀地扩散,光学薄膜的光学特性变得不均匀,无法在光学薄膜整体中获得所期望的光学特性。

[0028] 因此,期望开发出对高SP值有机溶剂的分散性良好、在将使聚合物颗粒分散到粘结剂中而得的树脂组合物涂覆在上述薄膜基材上来形成涂膜的过程中可得到均匀的分散状态、能够对光学薄膜赋予均匀的光学特性的分散均匀性(分散状态的均匀性)优异的聚合物颗粒。

[0029] 本发明是鉴于上述情况而作出的,其目的在于提供分散性和分散均匀性优异的聚合物颗粒及其制造方法、以及使用聚合物颗粒的光学薄膜。

[0030] 用于解决问题的方案

[0031] 本申请发明人等鉴于上述问题进行了深入研究,结果发现,聚合物颗粒的表面的状态会影响分散性和分散均匀性,要想提高分散性和分散均匀性,重要的是对聚合物颗粒表面适量附着具有聚氧乙烯链的表面活性剂,并且将其他表面活性剂的含量抑制在规定量以下,从而完成了本发明。

[0032] 本发明的聚合物颗粒的特征在于,其含有具有聚氧乙烯链的表面活性剂,粒径的变异系数为15.0%以下,前述聚合物颗粒每单位表面积的前述具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量为 $2.0 \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2$,前述聚合物颗粒每单位表面积的其他表面活性剂(具有聚氧乙烯链的表面活性剂以外的表面活性剂、即不具有聚氧乙烯链的表面活性剂)的含量

为 $10.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ 以下。

[0033] 上述构成的聚合物颗粒由于前述聚合物颗粒每单位面积的前述具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量为 $2.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ 以上,来源于具有聚氧乙烯链的表面活性剂的亲水性部位在聚合物颗粒的表面适量展开(聚合物颗粒的表面被上述亲水性部位修饰),因此无需在构成聚合物颗粒的聚合物的组成中含有来源于亲水性高的单体的亲水性部位便能够提高在高SP值有机溶剂中的分散性。

[0034] 进而,上述构成的聚合物颗粒由于粒径的变异系数为15.0%以下,前述聚合物颗粒每单位面积的前述具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量被抑制在 $15.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ 以下,并且前述聚合物颗粒每单位面积的其他表面活性剂的含量被控制在 $10.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ 以下,因此聚合物颗粒之间的表面状态的差异小,因此在与粘结剂混合使用的情况下,在前述粘结剂中的分散均匀性优异。尤其,上述构成的聚合物颗粒如前所述,通过使前述聚合物颗粒每单位面积的前述具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量为 $2.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ 以上而提高了在高SP值有机溶剂中的分散性,因此,在高SP值有机溶剂中的分散没有偏差,能够在高SP值有机溶剂与粘结剂的混合物中形成均匀的分散状态,分散均匀性优异。此外,在将使上述构成的聚合物颗粒分散在粘结剂中(特别是高SP值有机溶剂与粘结剂的混合物中)而得的树脂组合物涂覆在薄膜基材上时,聚合物颗粒在该树脂组合物中的均匀分散状态在通过前述涂覆形成涂膜的过程中基本被稳定维持,前述涂覆时的聚合物颗粒的过度的聚集受到抑制。其结果,前述聚合物颗粒没有不均地在薄膜基材上扩散,能够对通过前述涂覆而形成的涂膜整体赋予没有不均的均匀的光扩散性、防眩性等光学特性。

[0035] 此外,上述构成的聚合物颗粒由于粒径的变异系数为15.0%以下,因此在将聚合物颗粒用于防眩薄膜、光扩散薄膜等光学构件时,能够提高光学构件的防眩性、光扩散性等光学特性。

[0036] 本发明的光学薄膜的特征在于,其是将含有本发明的聚合物颗粒和粘结剂的涂布用树脂组合物涂覆在薄膜基材上而成的。

[0037] 本发明的光学薄膜是将含有分散性和分散均匀性优异的本发明的聚合物颗粒的涂布用树脂组合物涂覆在基材上而成的,因此在通过前述涂覆所形成的涂膜整体中,可获得没有不均的均匀的光扩散性、防眩性等光学特性。

[0038] 聚合物颗粒的制造方法包括聚合工序,进而根据需要而包括固液分离工序、清洗工序、干燥工序和分级工序。有可能使聚合物颗粒表面的残留成分量的均匀性和由此带来的表面状态的均匀性产生差异的工序是固液分离工序和清洗工序,这些工序变得不稳定时,会对聚合物颗粒的制造中使用的表面活性剂当中的不需要部分(无助于聚合物颗粒表面修饰的多余的具有聚氧乙烯链的表面活性剂和视需要而使用的其他表面活性剂)、视需要而使用的高分子分散稳定剂等的去除处理产生不良影响,聚合物颗粒表面的残留成分量会产生偏差。因此,本申请发明人发现,通过将固液分离工序和清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量和清洗工序中的清洗液的量调整至规定范围内,能够制造分散均匀性优异、并且通过用具有聚氧乙烯链的表面活性剂修饰表面而提高了分散性的聚合物颗粒,从而完成了本发明。

[0039] 本发明的聚合物颗粒的制造方法的特征在于,其包括下述工序:聚合工序,在液态的介质中、在含有具有聚氧乙烯链的表面活性剂的存在下使乙烯基类单体聚

合,得到含有聚合物颗粒和前述介质的粗产物,所述聚合物颗粒包含前述具有聚氧乙烯链的表面活性剂;固液分离工序,将前述粗产物投入过滤器中,一方面使所投入的前述粗产物中含有的介质通过前述过滤器的过滤材料,另一方面使前述粗产物中含有的聚合物颗粒保持在前述过滤材料上;清洗工序,向在前述过滤材料上保持有前述聚合物颗粒的前述过滤器中投加清洗液,使前述清洗液与前述聚合物颗粒接触,使与前述聚合物颗粒接触过的前述清洗液通过前述过滤材料,由此在前述过滤材料上得到经前述清洗液清洗的聚合物颗粒;在前述固液分离工序中,单位时间通过前述过滤材料的前述介质的量满足下述条件式(1):

$$[0040] \quad X \leq 5.50 \times A \cdots (1)$$

[0041] (式(1)中,X表示每单位时间通过前述过滤材料的前述介质的量(kg/min),A表示过滤材料与被过滤物的界面的面积(m^2)),在前述清洗工序中,每单位时间通过前述过滤材料的前述清洗液的量满足下述条件式(2):

$$[0042] \quad 2.50 \times A \leq Y \leq 8.50 \times A \cdots (2)$$

[0043] (式(2)中,Y表示每单位时间通过前述过滤材料的前述清洗液的量(kg/min),A表示过滤材料与被过滤物的界面的面积(m^2)),前述清洗工序中,使用保持在前述过滤材料上的聚合物颗粒的重量的9倍以上且18倍以下的重量的清洗液。

[0044] 上述制造方法由于在固液分离工序中,每单位时间通过过滤材料的介质的量满足条件式(1),在清洗工序中,每单位时间通过过滤材料的清洗液的量满足条件式(2),并且在清洗工序中,使用保持在过滤材料上的聚合物颗粒的重量的9倍以上且18倍以下的重量的清洗液,因此可以将在聚合工序中附着于聚合物颗粒的含有具有聚氧乙烯链的表面活性剂的表面活性剂(无助于聚合物颗粒表面修饰的部分)与介质和清洗液一起适量(无助于聚合物颗粒表面修饰的多余的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的量)去除。进而,在含有具有聚氧乙烯链的表面活性剂和其他表面活性剂这两者的表面活性剂的存在下进行聚合时,可以将其他表面活性剂的大部分与介质和清洗液一起充分去除。其结果,聚合物颗粒每单位面积的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量(残留量)为适量($2.0 \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{g}/\text{m}^2$),聚合物颗粒每单位面积的其他表面活性剂的含量(残留量)极少($10.0 \times 10^{-5} \text{g}/\text{m}^2$ 以下),能够得到分散性和分散均匀性优异的聚合物颗粒。

[0045] 另外,在通过上述制造方法制造由(甲基)丙烯酸类聚合物、苯乙烯类聚合物和(甲基)丙烯酸-苯乙烯类共聚物中的至少1种构成的聚合物颗粒时,其他表面活性剂通过清洗基本被去除(聚合物颗粒每单位面积的其他表面活性剂的含量为 $10.0 \times 10^{-5} \text{g}/\text{m}^2$ 以下),而具有聚氧乙烯链的表面活性剂难以通过清洗去除,确认到以聚合物颗粒每单位面积的含量为 $2.0 \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{g}/\text{m}^2$ 的水平残留在聚合物颗粒表面(被覆聚合物颗粒表面)。推测其原因是,具有聚氧乙烯链的表面活性剂的聚氧乙烯链的SP值为 $14.3 \sim 19.4 (\text{MPa})^{1/2}$ ($7.0 \sim 9.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)左右,接近(甲基)丙烯酸类聚合物、苯乙烯类聚合物和(甲基)丙烯酸-苯乙烯类共聚物的SP值($14.3 \sim 19.4 (\text{MPa})^{1/2}$ ($7.0 \sim 9.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)左右),因而与聚合物颗粒的连接强,不易用水、温水去除。

[0046] 发明的效果

[0047] 根据本发明,可以提供分散性和分散均匀性优异的聚合物颗粒及其制造方法、以及使用聚合物颗粒的光学薄膜。

附图说明

[0048] 图1是示出可以在本发明的实施方式中使用的加压过滤器的大致构成的示意图,图1的(a)是前述加压过滤器的剖视示意图,图1的(b)是前述加压过滤器的耐压容器的内部的俯视示意图。

[0049] 图2是示出实施例1中得到的聚合物颗粒的SEM(扫描型电子显微镜)图像的图。

[0050] 图3是示出实施例1的固液分离工序和清洗工序之后得到的聚合物颗粒的SEM图像的图。

具体实施方式

[0051] 下面对本发明进行详细说明。

[0052] [聚合物颗粒]

[0053] 本发明的聚合物颗粒含有具有聚氧乙烯链的表面活性剂,粒径的变异系数为15.0%以下,前述聚合物颗粒每单位表面积的前述具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量为 $2.0 \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$,前述聚合物颗粒每单位表面积的其他表面活性剂的含量为 $10.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ 以下。

[0054] 上述构成的聚合物颗粒如前所述,无需在构成聚合物颗粒的聚合物的组成中含有来源于亲水性高的单体的亲水性部位便能够提高在高SP值有机溶剂中的分散性。进而,上述构成的聚合物颗粒如前所述,由于聚合物颗粒之间的表面状态的差异小,因此在与粘结剂(特别是高SP值有机溶剂与粘结剂的混合物)混合使用的情况下,在前述粘结剂中(特别是在高SP值有机溶剂与粘结剂的混合物中)的分散均匀性优异。此外,上述构成的聚合物颗粒由于聚合物颗粒的表面状态的经时变化、聚合物颗粒在制造批次间的表面状态的差异小,因此质量稳定性优异。作为其结果,上述构成的聚合物颗粒在分散在粘结剂中作为树脂组合物使用时,树脂组合物在制造批次间的分散状态的差异小,分散稳定性优异。

[0055] 上述构成的聚合物颗粒向聚合物颗粒5.0g中添加水15.0g,使用超声波清洗器进行60分钟分散处理从而使聚合物颗粒分散在水中,装入内径24mm的离心管并使用离心分离机在K系数6943、旋转时间30分钟的条件下进行离心分离后,在回收上清液时,上清液中的非挥发成分(在聚合物颗粒用种子聚合制造时相当于副产物(乳液聚合产物))的浓度优选小于1.0重量%,更优选小于0.5重量%,进一步优选小于0.3重量%。由此,可以减小存在于聚合物颗粒之间的表面的副产物(乳液聚合产物)等的量的差,因此在将聚合物颗粒与粘结剂(特别是高SP值有机溶剂与粘结剂的混合物)混合使用时,能够进一步提高在前述粘结剂中(特别是高SP值有机溶剂与粘结剂的混合物中)的聚合物颗粒的分散均匀性。

[0056] 前述聚合物颗粒每单位表面积的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量更优选为 $3.0 \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ 。由此,能够进一步提高上述聚合物颗粒对高SP值有机溶剂的分散性。此外,前述聚合物颗粒每单位表面积的前述具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量进一步优选为 $4.0 \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ 。由此,能够进一步提高上述聚合物颗粒的分散均匀性。

[0057] 前述聚合物颗粒每单位表面积的其他表面活性剂的含量更优选为 $7.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ 以下,进一步优选为 $5.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ 以下,最优选为 $3.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ 以下。由此,能够进一步提高上述聚合物颗粒的分散均匀性。

[0058] 上述聚合物颗粒的粒径的变异系数更优选为12.0%以下,进一步优选为10.0%以

下。由此,能够进一步提高上述聚合物颗粒的分散均匀性。

[0059] 另外,聚合物颗粒中的具有聚氧乙烯链的表面活性剂和其他表面活性剂的含量例如可以如下算出:将使用液相色谱质谱法(LC-MS-MS)测得的聚合物颗粒中的具有聚氧乙烯链的表面活性剂和其他表面活性剂的含量分别除以使用BET法(氮吸附法)测得的聚合物颗粒的比表面积,从而算出。

[0060] 本发明的聚合物颗粒中含有的表面活性剂是在该聚合物颗粒的制造中所使用的表面活性剂的残留物。因此,作为上述表面活性剂,可列举出聚合物颗粒的制造所通常使用的所有表面活性剂,例如后述的[聚合物颗粒的制造方法]项目中记载的具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂、具有聚氧乙烯链的非离子性表面活性剂、具有聚氧乙烯链的阳离子性表面活性剂、具有聚氧乙烯链的双离子性表面活性剂。此外,本发明的聚合物颗粒中含有的表面活性剂优选含有阴离子性表面活性剂和非离子性表面活性剂中的至少一者,更优选含有阴离子性表面活性剂。本发明的聚合物颗粒含有阴离子性表面活性剂时,能够确保聚合反应时的分散稳定性。与此相对,本发明的聚合物颗粒中含有的表面活性剂仅为非离子性表面活性剂时,在聚合反应时仅存在非离子性表面活性剂,有时会在聚合反应时产生显著聚集。

[0061] 此外,本发明的聚合物颗粒中含有的具有聚氧乙烯链的表面活性剂优选含有具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂和具有聚氧乙烯链的非离子性表面活性剂中的至少一者,更优选含有具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂。本发明的聚合物颗粒含有具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂时,能够确保聚合反应时的分散稳定性。与此相对,本发明的聚合物颗粒中含有的具有聚氧乙烯链的表面活性剂仅为具有聚氧乙烯链的非离子性表面活性剂时,在聚合反应时存在的具有聚氧乙烯链的表面活性剂仅为具有聚氧乙烯链的非离子性表面活性剂,有时会在聚合反应时产生显著聚集。

[0062] 构成本发明的聚合物颗粒的聚合物例如为乙烯基类单体的聚合物。作为上述乙烯基类单体,可列举出具有1个烯属不饱和基团的单官能乙烯基类单体和具有2个以上烯属不饱和基团的多官能乙烯基类单体。

[0063] 作为上述单官能乙烯基类单体,例如可列举出:(甲基)丙烯酸酯类单体;苯乙烯类单体(芳香族乙烯基类单体);乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯等饱和脂肪酸乙烯基酯类单体;丙烯腈、甲基丙烯腈等丙烯腈类单体;丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、柠康酸、衣康酸、马来酸、富马酸等烯属不饱和羧酸;马来酸酐等烯属不饱和羧酸酐;单丁基马来酸等烯属不饱和二羧酸单烷基酯;上述烯属不饱和羧酸、烯属不饱和二羧酸单烷基酯的铵盐或碱金属盐等烯属不饱和羧酸盐类;丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺等烯属不饱和羧酸酰胺类;N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、羟甲基化二丙酮丙烯酰胺以及这些单体与碳数1~8的醇类的醚化物(例如N-异丁氧基甲基丙烯酰胺)等烯属不饱和羧酸酰胺类的羟甲基化物及其衍生物等。

[0064] 作为上述(甲基)丙烯酸酯类单体,可列举出:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯等丙烯酸烷基酯类单体;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸硬脂酯等甲基丙烯酸烷基酯类单体;丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等具有环氧基(缩水甘油基)的(甲基)丙烯酸酯;甲基丙烯

酸-2-羟乙酯、丙烯酸-2-羟丙酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯;甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯等具有氨基的(甲基)丙烯酸酯等。上述(甲基)丙烯酸酯类单体优选含有丙烯酸烷基酯类单体和甲基丙烯酸烷基酯类单体中的至少一者。另外,在本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0065] 作为上述苯乙烯类单体,可列举出:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙基乙烯基苯等。

[0066] 作为上述多官能乙烯基类单体,例如可列举出:(甲基)丙烯酸烯丙酯、二乙烯基苯、邻苯二甲酸二烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等。

[0067] 上述乙烯基类单体可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0068] 上述聚合物颗粒优选由(甲基)丙烯酸类聚合物、苯乙烯类聚合物和(甲基)丙烯酸-苯乙烯类共聚物中的至少1种构成。由此,能够实现透光性高的聚合物颗粒。上述(甲基)丙烯酸类聚合物为(甲基)丙烯酸酯类单体的聚合物,或者(甲基)丙烯酸酯类单体与除(甲基)丙烯酸酯类单体和苯乙烯类单体以外的乙烯基类单体的共聚物。上述苯乙烯类聚合物为苯乙烯类单体的聚合物,或者苯乙烯类单体与除(甲基)丙烯酸酯类单体和苯乙烯类单体以外的乙烯基类单体的共聚物。此外,上述(甲基)丙烯酸-苯乙烯类共聚物为(甲基)丙烯酸酯类单体与苯乙烯类单体的共聚物,或者(甲基)丙烯酸酯类单体、苯乙烯类单体、以及除(甲基)丙烯酸酯类单体和苯乙烯类单体以外的乙烯基类单体的共聚物。从光扩散性和防眩性的角度来看,在这些当中,上述聚合物颗粒优选由(甲基)丙烯酸-苯乙烯类共聚物构成。

[0069] 构成上述聚合物颗粒的聚合物优选为上述单官能乙烯基类单体与上述多官能乙烯基类单体的共聚物(交联聚合物)。因此,从光扩散性和防眩性的角度来看,构成上述聚合物颗粒的聚合物特别优选为(甲基)丙烯酸-苯乙烯类交联共聚物。例如,相对于上述聚合物100重量%,上述聚合物中的来源于上述多官能乙烯基类单体的构成单元的量优选在5~50重量%的范围内。来源于上述多官能乙烯基类单体的构成单元的量低于上述范围时,上述聚合物的交联度降低。结果,在将聚合物颗粒与粘结剂混合作为树脂组合物进行涂覆时,存在聚合物颗粒发生溶胀、树脂组合物的粘度上升、涂覆的作业性降低之虞。进而,上述聚合物的交联度降低的结果,在将聚合物颗粒与粘结剂混合进行成型的用途(所谓的混炼用途)中混合时、成型时使聚合物颗粒遇热时,聚合物颗粒变得容易熔化或变形。来源于上述多官能乙烯基类单体的构成单元的量高于上述范围时,有时确认不到与上述多官能乙烯基类单体的用量相应的效果提高,生产成本会上升。

[0070] 本发明的聚合物颗粒的凝胶率优选为90%以上,更优选为97%以上。凝胶率小于90%时,无法确保充分的耐溶剂性,因此例如在将聚合物颗粒和粘结剂一起与有机溶剂混合并涂覆在薄膜基材上制成防眩薄膜、光扩散薄膜等光学薄膜的情况下,存在聚合物颗粒会溶解于有机溶剂、无法充分获得光扩散性、防眩性等光学特性之虞。另外,在本说明书中,凝胶率是指例如通过实施例项目中记载的方法测得的凝胶率。

[0071] 本发明的聚合物颗粒的折射率优选为1.490~1.600。由此,上述方案的聚合物颗粒在用于防眩薄膜、光扩散薄膜等光学构件时,能够实现具有良好的光学特性(例如透光

性、防眩性、光扩散性等)的光学构件。此外,对于通过向均聚物的折射率高的单体(例如苯乙烯类单体)中添加亲水性高的单体而制造的聚合物颗粒,由于亲水性高的单体通常均聚物的折射率低(例如1.488以下),因此与不添加亲水性高的单体而制造的聚合物颗粒相比折射率较低。因此,这种方案的聚合物颗粒难以实现折射率为1.570~1.600的聚合物颗粒。与此相对,本发明的聚合物颗粒由于不需要添加亲水性高的单体,因此能够容易地实现折射率为1.570~1.600的聚合物颗粒。

[0072] 此外,上述聚合物颗粒的体积平均粒径优选为0.5~100 μm ,更优选在1~30 μm 的范围内。由此,在将聚合物颗粒用于防眩薄膜、光扩散薄膜等光学构件时,能够提高光学构件的防眩性、光扩散性等光学特性。另外,在本说明书中,聚合物颗粒的体积平均粒径是指通过库尔特法、例如实施例项目中记载的方法测得的体积基准的粒度分布的算术平均值。

[0073] 上述聚合物颗粒优选通过在表面活性剂的存在下,特别是在含有具有聚氧乙烯链的表面活性剂的存在下进行聚合而得到,更优选通过在表面活性剂的存在下,特别是在含有具有聚氧乙烯链的表面活性剂的存在下使种子颗粒吸收乙烯基类单体进行聚合(即进行种子聚合)而得到。通过种子聚合得到的聚合物颗粒由于粒径的偏差小,因此在用于防眩薄膜、光扩散薄膜等光学构件时,能够提高光学构件的防眩性、光扩散性等光学特性。

[0074] [聚合物颗粒的制造方法]

[0075] 本发明的聚合物颗粒可以通过本发明的制造方法制造。

[0076] 本发明的聚合物颗粒的制造方法包括下述工序:聚合工序,在液态的介质中、在含有具有聚氧乙烯链的表面活性剂的存在下使乙烯基类单体聚合,得到含有聚合物颗粒和前述介质的粗产物,所述聚合物颗粒包含前述具有聚氧乙烯链的表面活性剂;固液分离工序,将前述粗产物投入过滤器中,一方面使所投加的前述粗产物中含有的介质通过前述过滤器的过滤材料,另一方面使前述粗产物中含有的聚合物颗粒保持在前述过滤材料上;清洗工序,向将前述聚合物颗粒保持在前述过滤材料上的前述过滤器中投加清洗液,使前述清洗液与前述聚合物颗粒接触,使与前述聚合物颗粒接触过的前述清洗液通过前述过滤材料,由此在前述过滤材料上得到经前述清洗液清洗的聚合物颗粒。本发明的制造方法适宜作为制造前述本发明的聚合物颗粒的方法。

[0077] 下面对本制造方法的各工序进行详细说明。

[0078] [聚合工序]

[0079] 聚合工序中,在液态的介质中、在含有具有聚氧乙烯链的表面活性剂的存在下使乙烯基类单体聚合,得到含有聚合物颗粒和前述介质的粗产物,所述聚合物颗粒包含前述具有聚氧乙烯链的表面活性剂。

[0080] 作为液态的介质(粗产物中含有的介质),优选水性介质,例如可列举出:水;甲醇、乙醇等低级醇(碳数5以下的醇);水与低级醇的混合物等。

[0081] 此外,在上述聚合工序中,上述表面活性剂使乙烯基类单体在液态的介质中的分散稳定化。作为上述具有聚氧乙烯链的表面活性剂,可以使用具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂、具有聚氧乙烯链的阳离子性表面活性剂、具有聚氧乙烯链的非离子性表面活性剂和具有聚氧乙烯链的双离子性表面活性剂中的任意种,在上述聚合工序中,从能够确保乙烯基类单体在液态的介质中的分散更稳定且能够得到粒径一致的聚合物颗粒的方面

出发,优选使用具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂和具有聚氧乙烯链的非离子性表面活性剂中的至少一者。作为上述具有聚氧乙烯链的表面活性剂,更优选至少使用具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂。由此,能够确保聚合反应时的分散稳定性。与此相对,作为上述具有聚氧乙烯链的表面活性剂,仅使用具有聚氧乙烯链的非离子性表面活性剂时,有时会在聚合反应时发生显著聚集。

[0082] 作为上述具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂,可以使用脂肪酸盐型、硫酸酯盐型、磺酸盐型、磷酸酯盐型、磷酸酯型等公知的阴离子性表面活性剂中的任意种,例如可列举出:聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸酯盐;聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠等聚氧乙烯烷基醚硫酸盐;聚氧乙烯烷基硫酸酯;聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚硫酸酯铵等聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚硫酸酯盐;聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸盐(例如聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸钠)等聚氧乙烯烷基苯基醚磷酸盐;聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚磷酸酯;聚氧乙烯烷基醚磷酸酯等。这些具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0083] 作为上述具有聚氧乙烯链的非离子性表面活性剂,可以使用酯型、醚型、酯·醚型等公知的非离子性表面活性剂中的任意种,例如可列举出:聚氧乙烯十三烷基醚等聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚等聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐单月桂酸酯等聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、环氧乙烷-环氧丙烷嵌段聚合物等。这些具有聚氧乙烯链的非离子性表面活性剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0084] 上述具有聚氧乙烯链的表面活性剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。作为上述具有聚氧乙烯链的表面活性剂,优选对液温25℃的水的溶解度为0.3g/100ml~5.0g/100ml,更优选为0.5g/100ml~3.0g/100ml。如果使用上述溶解度小于0.3g/100ml的具有聚氧乙烯链的表面活性剂,则在上述聚合工序中,上述液态的介质为水性介质时,存在乙烯基类单体未在该水性介质中稳定分散之虞,并且由于该表面活性剂难溶于水,因此在清洗聚合物颗粒的后述清洗工序中需要大量的清洗液,在生产率方面不优选。另一方面,上述溶解度超过5.0g/100ml的具有聚氧乙烯链的表面活性剂由于缺乏疏水基团的效力,缺乏在水性介质中使乙烯基类单体的分散稳定化的效果,因此如果使用该具有聚氧乙烯链的表面活性剂,则在上述聚合工序中,在上述液态的介质为水性介质时,为了使乙烯基类单体在该水性介质中的分散稳定化,需要大量的具有聚氧乙烯链的表面活性剂,在生产率方面不优选。

[0085] 上述表面活性剂可以含有其他表面活性剂(除具有聚氧乙烯链的表面活性剂以外的表面活性剂、即不具有聚氧乙烯链的表面活性剂)。作为上述其他表面活性剂,可以使用不具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂、不具有聚氧乙烯链的阳离子性表面活性剂、不具有聚氧乙烯链的非离子性表面活性剂和不具有聚氧乙烯链的双离子性表面活性剂中的任意种,而从在上述聚合工序中,能够确保乙烯基类单体在液态的介质中的分散更稳定且能够得到粒径一致的聚合物颗粒的方面出发,优选使用不具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂和不具有聚氧乙烯链的非离子性表面活性剂中的至少一者。作为上述表面活性剂,更优选至少使用阴离子性表面活性剂。由此,能够确保聚合反应时的分散稳定性。与此相对,作为上述表面活性剂仅使用非离子性表面活性剂时,有时会在聚合反应时发生显著聚集。

[0086] 作为上述不具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂,可以使用脂肪酸盐型、硫酸酯盐型、磺酸盐型、磷酸酯盐型等公知的阴离子性表面活性剂中的任意种,例如可列举出:油酸钠、蓖麻油钾皂等脂肪酸皂;月桂基硫酸盐(例如月桂基硫酸钠、月桂基硫酸铵等)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、链烷磺酸盐、二(2-乙基己基)磺基琥珀酸盐(钠盐)、二辛基磺基琥珀酸盐(钠盐)等二烷基磺基琥珀酸盐;链烯基琥珀酸盐(二钾盐);烷基磷酸酯盐;萘磺酸甲醛缩合物等。这些不具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0087] 作为上述不具有聚氧乙烯链的非离子性表面活性剂,可以使用酯型、醚型、酯·醚型等公知的非离子性表面活性剂中的任意种,例如可列举出:亚烷基的碳数为3以上的聚氧亚烷基十三烷基醚等聚氧亚烷基烷基醚、山梨醇酐脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯等。这些不具有聚氧乙烯链的非离子性表面活性剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0088] 作为上述不具有聚氧乙烯链的阳离子性表面活性剂,可以使用胺盐型、季铵盐型等公知的阳离子性表面活性剂中的任意种,水溶性的阳离子性表面活性剂在其处理上是有利的。作为上述不具有聚氧乙烯链的阳离子性表面活性剂的具体例子,可列举出:月桂基胺乙酸酯、硬脂基胺乙酸酯等烷基胺盐;月桂基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、椰油酰基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵等烷基三甲基氯化铵;十六烷基二甲基苄基氯化铵、月桂基二甲基苄基氯化铵等烷基二甲基苄基氯化物等。这些不具有聚氧乙烯链的阳离子性表面活性剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0089] 作为上述不具有聚氧乙烯链的双离子性表面活性剂,可列举出月桂基二甲基氧化胺、磷酸酯类表面活性剂、亚磷酸酯类表面活性剂等。这些不具有聚氧乙烯链的双离子性表面活性剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0090] 上述不具有聚氧乙烯链的表面活性剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。作为上述不具有聚氧乙烯链的表面活性剂,优选对液温25℃的水的溶解度为0.3g/100ml以上~15.0g/100ml,更优选为0.5g/100ml~5.0g/100ml。如果使用上述溶解度小于0.3g/100ml的不具有聚氧乙烯链的表面活性剂,则在上述聚合工序中,在上述液态的介质为水性介质时,存在乙烯基类单体不在该水性介质中稳定分散之虞,并且由于该表面活性剂难溶于水,因此在清洗聚合物颗粒的后述清洗工序中需要大量的清洗液,在生产率方面不优选。另一方面,上述溶解度超过15.0g/100ml的不具有聚氧乙烯链的表面活性剂由于缺乏疏水基团的效力,缺乏在水性介质中使乙烯基类单体的分散稳定化的效果,因此如果使用该不具有聚氧乙烯链的表面活性剂,则在上述聚合工序中,在上述液态的介质为水性介质时,为了使乙烯基类单体在该水性介质中的分散稳定化,需要大量的不具有聚氧乙烯链的表面活性剂,在生产率方面不优选。

[0091] 对于上述乙烯基类单体的聚合中的表面活性剂的用量(在作为表面活性剂仅使用不具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂的情况下为不具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂的用量,在作为表面活性剂使用不具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂和其他表面活性剂的情况下为不具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂的用量与其他表面活性剂的用量的总和),相对于乙烯基类单体的用量100重量份,优选在0.01~5重量份的范围内。表面活性剂的用量低于上述范围时,存在聚合稳定性降低之虞。此外,表面活性剂的用量高于上述范围时,成本上不经济。

[0092] 作为乙烯基类单体的聚合方法,只要是使用液态的介质和表面活性剂的公知聚合方法就没有特别限定,例如可列举出种子聚合、乳液聚合、悬浮聚合等方法。这些聚合方法当中,由于所得聚合物颗粒的粒径的偏差最小而最优选种子聚合。

[0093] 上述乳液聚合是指将液态的介质、难溶于该介质的乙烯基类单体和表面活性剂(乳化剂)混合,向其中加入能溶于介质的聚合引发剂进行聚合的聚合方法。上述乳液聚合具有所得聚合物颗粒的粒径的偏差小的特征。上述悬浮聚合是指对乙烯基类单体和水等水性介质进行机械搅拌,使乙烯基类单体悬浮在水性介质中进行聚合的聚合方法。上述悬浮聚合具有能够得到粒径小且粒径比较规整的聚合物颗粒的特征。

[0094] 上述种子聚合是在开始乙烯基类单体的聚合时加入另行制作的包含乙烯基类单体的聚合物的种子(seed)颗粒进行聚合的方法。更详细而言,上述种子聚合是使用包含乙烯基类单体的聚合物的聚合物颗粒作为种子颗粒,在水性介质中使上述种子颗粒吸收乙烯基类单体,在种子颗粒内使乙烯基类单体聚合的方法。该方法通过使种子颗粒生长,能够得到粒径比原来的种子颗粒大的聚合物颗粒。如上所述,作为乙烯基类单体的聚合方法,最优选种子聚合,因此,在本发明的制造方法中,上述聚合工序优选包括在液态的介质中、在种子颗粒和含有具有聚氧乙烯链的表面活性剂的存在下使乙烯基类单体进行种子聚合,得到含有包含前述具有聚氧乙烯链的表面活性剂的聚合物颗粒和前述介质的粗产物的步骤。

[0095] 下面说明种子聚合的常规方法,但本发明的制造方法中的聚合方法并不限于该方法。

[0096] 种子聚合中,首先向含有乙烯基类单体、水性介质和含有具有聚氧乙烯链的表面活性剂的表面活性剂的乳化液(悬浊液)中添加种子颗粒。上述乳化液可以通过公知的方法制备。例如,通过将乙烯基类单体和含有具有聚氧乙烯链的表面活性剂的表面活性剂添加到水性介质中,利用均化器、超声波处理机、Nanomizer(注册商标)等微乳化机进行分散,从而能够得到乳化液。作为上述水性介质,可以使用水或水与有机溶剂(例如低级醇(碳数5以下的醇))的混合物。

[0097] 上述种子聚合中的表面活性剂的用量相对于乙烯基类单体100重量份优选在0.01~5重量份的范围内。表面活性剂的用量低于上述范围时,存在聚合稳定性降低之虞。此外,表面活性剂的用量高于上述范围时,成本上不经济。

[0098] 种子颗粒可以直接添加到乳化液中,也可以以分散在水性介质中的形态添加到乳化液中。将种子颗粒添加到乳化液中后,乙烯基类单体被种子颗粒吸收。该吸收通常可以通过将乳化液在室温(约20℃)下搅拌1~12小时来进行。此外,为了促进乙烯基类单体被种子颗粒吸收,可以将乳化液加温至30~50℃左右。

[0099] 种子颗粒因吸收乙烯基类单体而发生溶胀。关于乙烯基类单体与种子颗粒的混合比率,相对于种子颗粒1重量份,乙烯基类单体优选在5~300重量份的范围内,更优选在50~250重量份的范围内。乙烯基类单体的混合比率低于上述范围时,由聚合带来的粒径的增加减少,因此制造效率降低。另一方面,乙烯基类单体的混合比率高于上述范围时,乙烯基类单体未完全被种子颗粒吸收,在水性介质中独自进行悬浮聚合,有时会生成目标以外的异常粒径的聚合物颗粒。另外,乙烯基类单体被种子颗粒吸收的结束可以通过用光学显微镜的观察确认粒径的扩大来判定。

[0100] 接着,通过使被种子颗粒吸收的乙烯基类单体聚合,可得到聚合物颗粒。另外,也可以通过重复数次使种子颗粒吸收乙烯基类单体并聚合的工序来得到聚合物颗粒。

[0101] 在上述乙烯基类单体中,可以根据需要而添加聚合引发剂。对于上述聚合引发剂,可以将上述聚合引发剂与乙烯基类单体混合后,使所得到的混合物分散在水性介质中,也可以将分别使聚合引发剂与乙烯基类单体这两者分散到水性介质中而得到的分散物混合。关于所得乳化液中存在的乙烯基类单体的液滴的粒径,小于种子颗粒的粒径时,乙烯基类单体高效被种子颗粒吸收,故优选。

[0102] 作为上述聚合引发剂,并没有特别限定,例如可列举出:过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、邻氯过氧化苯甲酰、邻甲氧基过氧化苯甲酰、过氧化3,5,5-三甲基己酰、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、二叔丁基过氧化物等有机过氧化物;2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2,3-二甲基丁腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮双(2,3,3-三甲基丁腈)、2,2'-偶氮双(2-异丙基丁腈)、1,1'-偶氮双(环己烷-1-腈)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、(2-氨基甲酰基偶氮)异丁腈、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、二甲基-2,2'-偶氮双异丁酸酯等偶氮化合物等。上述聚合引发剂相对于乙烯基类单体100重量份优选在0.1~1.0重量份的范围内使用。

[0103] 上述种子聚合的聚合温度可以根据乙烯基类单体的种类、视需要而使用的聚合引发剂的种类来适当选择。上述种子聚合的聚合温度具体优选为25~110℃,更优选为50~100℃。此外,上述种子聚合的聚合时间优选为1~12小时。上述种子聚合的聚合反应可以在对聚合为惰性的非活性气体(例如氮气)的氛围下进行。另外,上述种子聚合的聚合反应优选在乙烯基类单体和视需要而使用的聚合引发剂完全被种子颗粒吸收后升温来进行。

[0104] 在上述种子聚合中,为了提高聚合物颗粒的分散稳定性,可以将高分子分散稳定剂添加到聚合反应体系中。作为上述高分子分散稳定剂,例如可列举出:聚乙烯醇、聚羧酸、纤维素类(羟乙基纤维素、羧甲基纤维素等)、聚乙烯吡咯烷酮等。此外,可以组合使用上述高分子分散稳定剂和三聚磷酸钠等无机类水溶性高分子化合物。这些高分子分散稳定剂当中,优选聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮。上述高分子分散稳定剂的添加量相对于乙烯基类单体100重量份优选在1~10重量份的范围内。

[0105] 此外,为了抑制上述聚合反应中在水性介质中的乳液聚合产物(粒径过小的聚合物颗粒)的产生,可以将亚硝酸钠等亚硝酸盐类、亚硫酸盐类、氢醌类、维生素C类、水溶性维生素B类、柠檬酸、多酚类等水溶性的阻聚剂添加到水性介质中。上述阻聚剂的添加量相对于乙烯基类单体100重量份优选在0.02~0.2重量份的范围内。

[0106] 另外,对于用于使乙烯基类单体聚合来得到种子颗粒的聚合方法没有特别限定,可以使用分散聚合、乳液聚合、无皂乳液聚合(不使用作为乳化剂的表面活性剂的乳液聚合)、种子聚合、悬浮聚合等。为了通过种子聚合得到粒径大致均匀的聚合物颗粒,需要在最初使用粒径大致均匀的种子颗粒,使这些种子颗粒大致一样地生长。作为原料的粒径大致均匀的种子颗粒可以通过使乙烯基类单体以无皂乳液聚合(不使用表面活性剂的乳液聚合)和分散聚合等聚合方法进行聚合来制造。因此,作为用于使乙烯基类单体聚合来得到种子颗粒的聚合方法,优选乳液聚合、无皂乳液聚合、种子聚合和分散聚合。

[0107] 在用于得到种子颗粒的聚合中,也可根据需要而使用聚合引发剂。作为前述聚合引发剂,例如可列举出:过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠等过硫酸盐类;过氧化苯甲酰、过氧

化月桂酰、邻氯过氧化苯甲酰、邻甲氧基过氧化苯甲酰、过氧化3,5,5-三甲基己酰、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、二叔丁基过氧化物等有机过氧化物;2,2'-偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮双环己烷腈、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)等偶氮类化合物等。相对于为了得到种子颗粒而使用的乙烯基类单体100重量份,上述聚合引发剂的用量优选在0.1~3重量份的范围内。通过上述聚合引发剂的用量的增减,可以调整所得种子颗粒的重均分子量。

[0108] 在用于得到种子颗粒的聚合中,可以为了调整所得种子颗粒的重均分子量而使用分子量调节剂。作为前述分子量调节剂,可以使用正辛基硫醇、叔十二烷基硫醇等硫醇类; α -甲基苯乙烯二聚体; γ -萜品烯、二戊烯等萜烯类;氯仿、四氯化碳等卤化烃类等。通过上述分子量调节剂的用量的增减,可以调整所得种子颗粒的重均分子量。

[0109] [固液分离工序]

[0110] 固液分离工序中,向过滤器中投加前述粗产物,使所投加的前述粗产物中含有的介质通过前述过滤器的过滤材料,并且将前述粗产物中含有的聚合物颗粒保持在前述过滤材料上。

[0111] 上述固液分离工序中,每单位时间通过前述过滤材料的前述介质的量满足下述条件式(1):

[0112] $X \leq 5.50 \times A \cdots (1)$

[0113] (式(1)中,X表示每单位时间通过前述过滤材料的前述介质的量(kg/min),A表示过滤材料与过滤物的界面的面积(m^2))。

[0114] 在上述固液分离工序中,通过控制每单位时间通过前述过滤材料的前述介质的量满足上述条件式(1),能够与介质一起去除粗产物中含有的、在聚合反应中产生的副产物(乳液聚合产物)、视需要而使用的具有聚氧乙烯链的表面活性剂当中无助于聚合物颗粒表面修饰的多余的具有聚氧乙烯链的表面活性剂、视需要而使用的其他表面活性剂、视需要而使用的高分子分散稳定剂、视需要而使用的聚合添加物(例如阻聚剂)等不需要成分,能够减少残留在过滤材料上的聚合物颗粒中的上述不需要成分的残留量(具体为在聚合物颗粒的表面的附着量)。

[0115] 在上述固液分离工序中,作为前述过滤器没有特别限定,例如可列举出如图1所示的、具备具有圆柱状的内部空间的耐压容器2、配置在该耐压容器2的内底部的过滤材料3和将压缩气体(氮等非活性气体、空气等)供给至耐压容器内的压缩气体供给机(未图示)的加压过滤器1。图1所示的加压过滤器1中,耐压容器2的圆柱状的内部空间的底面的面积(参见图1的(b))同过滤材料3与被过滤物(粗产物P)的界面的面积大致相同。

[0116] 使用上述加压过滤器1的固液分离工序中,例如,向加压过滤器1的耐压容器2中以浆料溶液的形态投加粗产物P,在耐压容器2内的过滤材料3上填充粗产物P,通过利用压缩气体供给机向耐压容器2内的过滤材料3的上侧空间S供给压缩气体来对耐压容器2的内部中的过滤材料3的上侧空间S进行加压。由此,将粗产物P压向过滤材料3,使粗产物P中所含的液态的介质通过过滤材料3,该液态的介质作为滤液而被排出到耐压容器2之外。并且,聚合物颗粒的滤饼残留在过滤材料3上。

[0117] 作为前述耐压容器2,例如优选为不锈钢制且具备0.50MPa以上的耐压性。

[0118] 作为过滤材料3,只要能确实地捕集聚合物颗粒就没有特别限定,例如可列举出:由天然纤维、合成纤维等形成的织物、无纺布等滤布;由烧结金属形成的金属网;由烧结金

属形成的无纺布;由天然纤维、玻璃纤维等形成的过滤板(多孔板);由合成树脂形成的网;滤纸;玻璃纤维过滤器等,优选滤布。

[0119] 在上述固液分离工序中,使用加压过滤器1对耐压容器2内的过滤材料3的上侧空间S进行加压时的加压条件只要满足上述条件式(1)的压力,就没有特别限定,优选以使耐压容器2的内压在0.01MPa~0.50MPa的范围内的方式进行加压。另外,在固体分离工序中,耐压容器2的内压优选从加压开始到固液分离工序结束为止以满足上述条件式(1)的方式保持为基本一定,但耐压容器2的内压在加压后,随着粗产物P中含有的介质通过过滤材料3,耐压容器2内的压力会缓慢降低。具体而言,通过过滤材料3的介质减少或几乎没有时,耐压容器2内的压缩空气压力会从底部漏出,难以将耐压容器2的内压维持为加压时的压力,会低于前述加压时的压力。

[0120] 此外,上述固液分离工序中,相对于向过滤器(加压过滤器1)中投加的粗产物P中含有的介质的量(将聚合工序中得到的所有粗产物投加到过滤器中时为聚合工序中使用的介质的量)100重量%,优选使70重量%以上的量的介质通过过滤材料3,去除粗产物P中含有的介质。在上述固液分离工序中,相对于向过滤器(加压过滤器1)中投加的粗产物P中含有的介质的量100重量%,通过使70重量%以上的量的介质通过过滤材料3,能够与介质一起充分去除残留在过滤材料3上的聚合物颗粒表面所附着的、在聚合反应中产生的副产物(乳液聚合产物)、视需要而使用的具有聚氧乙烯链的表面活性剂当中无助于聚合物颗粒表面修饰的多余的具有聚氧乙烯链的表面活性剂、视需要而使用的其他表面活性剂、视需要而使用的高分子分散稳定剂、视需要而使用的聚合添加物(例如阻聚剂)等不需要成分,能够减少聚合物颗粒中的上述不需要成分的残留量。在上述固液分离工序中通过过滤材料3的介质的量(排出量)相对于粗产物P中含有的介质的量100重量%小于70重量%时,存在无法充分去除聚合反应中产生的副产物(乳液聚合产物)、视需要而使用的具有聚氧乙烯链的表面活性剂当中无助于聚合物颗粒表面修饰的多余的具有聚氧乙烯链的表面活性剂、视需要而使用的其他表面活性剂、视需要而使用的高分子分散稳定剂、视需要而使用的聚合添加物(例如阻聚剂)等不需要成分之虞。

[0121] 例如,在上述固液分离工序中,作为过滤器,使用加压过滤器1时,该固液分离工序优选在以下时刻结束:相对于向加压过滤器1中投加的粗产物P中含有的介质的量(将聚合工序中得到的所有粗产物P投加到加压过滤器1中时为聚合工序中使用的介质的量)100重量%,70重量%以上的量的介质通过过滤材料3,并且耐压容器2的内压达到加压时的压力的2/3以下。由此,能够确实地减少残留在过滤材料3上的聚合物颗粒中的在聚合反应中产生的副产物(乳液聚合产物)、视需要而使用的具有聚氧乙烯链的表面活性剂当中无助于聚合物颗粒表面修饰的多余的具有聚氧乙烯链的表面活性剂、视需要而使用的其他表面活性剂、视需要而使用的高分子分散稳定剂、视需要而使用的聚合添加物(例如阻聚剂)等不需要成分的残留量。

[0122] [清洗工序]

[0123] 清洗工序中,向将前述聚合物颗粒保持在前述过滤材料上的前述过滤器中投加清洗液,使前述清洗液与前述聚合物颗粒接触,使与前述聚合物颗粒接触过的前述清洗液通过前述过滤材料,由此在前述过滤材料上得到经前述清洗液清洗的聚合物颗粒。

[0124] 前述清洗工序中,每单位时间通过前述过滤材料的前述清洗液的量满足下述条件

式(2)：

$$[0125] \quad 2.50 \times A \leq Y \leq 8.50 \times A \cdots (2)$$

[0126] (式(2)中,Y表示每单位时间通过前述过滤材料的前述清洗液的量(kg/min),A表示过滤材料与被过滤物的界面的面积(m^2)。)。每单位时间通过前述过滤材料的前述清洗液的量Y少于 $2.50 \times A$ 时,清洗工序会过于耗费时间,存在生产率降低之虞。每单位时间通过前述过滤材料的前述清洗液的量Y多于 $8.50 \times A$ 时,聚合物颗粒与清洗液相接触的时间短,因此无法充分去除聚合物颗粒的表面所附着的、在聚合反应中产生的副产物(乳液聚合产物)、视需要而使用的具有聚氧乙烯链的表面活性剂当中无助于聚合物颗粒表面修饰的多余的具有聚氧乙烯链的表面活性剂、视需要而使用的其他表面活性剂、视需要而使用的高分子分散稳定剂、视需要而使用的聚合添加物(例如阻聚剂)等不需要成分,存在上述不需要成分大量残留在最终得到的聚合物颗粒上的担心。

[0127] 此外,前述清洗工序中的每单位时间通过前述过滤材料的前述清洗液的量优选的是,从通过使前述清洗液通过过滤材料而进行的前述聚合物颗粒的清洗的开始到结束为止,平均满足下述条件式(3)：

$$[0128] \quad 2.50 \times A \leq Y \leq 8.50 \times A \cdots (3)$$

[0129] (式(3)中,Y表示每单位时间通过前述过滤材料的前述清洗液的量(kg/min),A表示过滤材料与被过滤物的界面的面积(m^2)。)。前述清洗工序中的每单位时间通过前述过滤材料的前述清洗液的量平均满足上述条件式(3)时,能够高效地充分去除聚合物颗粒的表面所附着的、在聚合反应中产生的副产物(乳液聚合产物)、视需要而使用的具有聚氧乙烯链的表面活性剂当中无助于聚合物颗粒表面修饰的多余的具有聚氧乙烯链的表面活性剂、视需要而使用的其他表面活性剂、视需要而使用的高分子分散稳定剂、视需要而使用的聚合添加物(例如阻聚剂)等不需要成分,减少最终得到的聚合物颗粒中的上述不需要成分的残留量。

[0130] 例如,在上述固液分离工序中使用如图1所示的加压过滤器1时,在将残留在过滤材料3上的聚合物颗粒的滤饼原样保持在过滤材料3上的状态下,将清洗液供给至耐压容器2内,由此使前述滤饼与清洗液接触,利用压缩气体供给机向耐压容器2内的过滤材料3的上侧空间S供给压缩气体,由此对过滤材料3的上侧空间S进行加压。由此,前述滤饼与清洗液接触而被清洗,接着,清洗后的清洗液作为滤液被排出到耐压容器2之外。需要说明的是,可以在供给清洗液后、进行加压前,通过使用搅拌器将供给至耐压容器2内的清洗液与前述滤饼混合来进行浆料化。此外,可以在供给清洗用的清洗液前,使用搅拌器来修复滤饼的裂纹。由此,清洗液不会走短路,能够进行高效的清洗。

[0131] 在上述清洗工序中,使用加压过滤器1对耐压容器2内的过滤材料3的上侧空间S进行加压时的加压条件只要是满足上述条件式(2)的压力,就没有特别限定,优选以使耐压容器2的内压在 $0.01\text{MPa} \sim 0.50\text{MPa}$ 的范围内的方式进行加压。此外,过滤材料3的上侧空间S优选以 $0.01 \sim 0.30\text{MPa/min}$ 的速度进行加压。需要说明的是,在清洗工序中,耐压容器2的内压优选从加压开始到清洗工序结束为止以满足上述条件式(2)的方式保持基本一定,但耐压容器2的内压在加压后,随着向耐压容器2中投加的清洗液通过过滤材料3,耐压容器2内的压力会缓慢降低。具体而言,通过过滤材料3的清洗液减少或几乎没有时,耐压容器2内的压缩空气压力会从底部漏出,难以将耐压容器2的内压维持为加压时的压力,会低于前述加压

时的压力。

[0132] 作为在前述清洗工序中使用的清洗液,优选水性介质,例如可列举出:水;甲醇、乙醇等低级醇(碳数5以下的醇);水与低级醇的混合物等,优选使用与上述聚合工序中使用的介质同样的物质。

[0133] 关于清洗工序中使用的清洗液的重量,无论在上述聚合工序是否使用至少1种其他表面活性剂,均为保持在过滤材料3上的聚合物颗粒的重量(在固液分离工序中将聚合工序中得到的所有粗产物投加到过滤器中时为聚合工序中使用的乙烯基类单体的总量)的9倍以上且18倍以下。清洗工序中使用的清洗液的重量小于保持在过滤材料3上的聚合物颗粒的重量的9倍时,聚合物颗粒所含有的、在聚合反应中产生的副产物(乳液聚合产物)、视需要而使用的具有聚氧乙烯链的表面活性剂当中无助于聚合物颗粒表面修饰的多余的具有聚氧乙烯链的表面活性剂、视需要而使用的其他表面活性剂、视需要而使用的高分子分散稳定剂、视需要而使用的聚合添加物(例如阻聚剂)等不需要成分的去除变得不充分,存在无法获得所期望的聚合物颗粒(特别是前述聚合物颗粒每单位表面积的其他表面活性剂的含量为 $10.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ 以下的聚合物颗粒)之虞。通过使清洗工序中使用的清洗液的重量为保持在过滤材料3上的聚合物颗粒的重量的18倍以下,在清洗工序中,防止非多余部分(有助于聚合物颗粒表面修饰的部分)的具有聚氧乙烯链的表面活性剂溶出,能够确实地得到前述聚合物颗粒每单位表面积的前述具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量为 2.0g/m^2 以上的聚合物颗粒。因此,能够确实地得到对高SP值有机溶剂的分散性优异的聚合物颗粒。

[0134] 此外,在上述聚合工序中使用至少1种其他表面活性剂时,清洗工序中使用的清洗液的重量 $B(\text{kg})$ 优选为上述聚合工序中使用的每种其他表面活性剂通过以下计算式(4)算出的清洗液的重量的下限值 $B_L(\text{kg})$ 的总量 ΣB_L (在上述聚合工序中使用1种其他表面活性剂的情况下等于 B_L)(kg)以上,且为上述聚合工序中使用的每种其他表面活性剂通过以下计算式(5)算出的清洗液的重量的上限值 $B_H(\text{kg})$ 的总量 ΣB_H (在上述聚合工序中使用1种其他表面活性剂的情况下等于 B_H)以下。即,清洗工序中使用的清洗液的重量 $B(\text{kg})$ 优选满足以下不等式(6)。在上述聚合工序中使用1种其他表面活性剂时,以下不等式(6)为以下不等式(7)。

$$[0135] \quad B_L = (C \div D) \times 1.8 \cdots (4)$$

$$[0136] \quad B_H = (C \div D) \times 2.3 \cdots (5)$$

$$[0137] \quad \Sigma B_L \leq B \leq \Sigma B_H \cdots (6)$$

$$[0138] \quad B_L \leq B \leq B_H \cdots (7)$$

[0139] (在式(4)和式(5)中, C 表示1种其他表面活性剂的用量(g), D 表示前述1种其他表面活性剂对液温 25°C 的清洗液的溶解度($\text{g}/100\text{ml}$))

[0140] 清洗工序中使用的清洗液的重量为上述聚合工序中使用的每种其他表面活性剂通过上述计算式(4)算出的清洗液的重量的下限值 $B_L(\text{kg})$ 的总量 $\Sigma B_L(\text{kg})$ 以上时,能够进一步减少聚合物颗粒中的、聚合物颗粒的表面所附着的、在聚合反应中产生的副产物(乳液聚合产物)、视需要而使用的具有聚氧乙烯链的表面活性剂当中无助于聚合物颗粒表面修饰的多余的具有聚氧乙烯链的表面活性剂、视需要而使用的其他表面活性剂、视需要而使用的高分子分散稳定剂、视需要而使用的聚合添加物(例如阻聚剂)等不需要成分的含量。在含有具有聚氧乙烯链的表面活性剂和其他表面活性剂这两者的表面活性剂的存在下进行

聚合的情况下,清洗工序中使用的清洗液的重量超过上述聚合工序中使用的每种其他表面活性剂通过上述计算式(5)算出的清洗液的重量上限值 B_H (kg)的总量 ΣB_H (kg)时,非多余部分(有助于聚合物颗粒表面修饰的部分)的具有聚氧乙烯链的表面活性剂也会缓慢溶出,聚合物颗粒表面的基于具有聚氧乙烯链的表面活性剂的修饰量会变得不均匀。

[0141] 此外,清洗中使用的清洗液的温度优选为具有聚氧乙烯链的表面活性剂和其他表面活性剂充分溶出的温度,例如优选为 $40\sim 80^{\circ}\text{C}$,更优选为 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。另外,作为将清洗液加热至上述温度进行清洗的方法,可以使用将经加热的清洗液供给至过滤器(例如加压过滤器1的耐压容器2)的方法,也可以使用将清洗液供给至过滤器后通过配设在过滤器周围的加热夹套对清洗液进行加热的方法。

[0142] 上述清洗工序优选在以下时刻结束:通过过滤材料3的清洗液的导电率变为向过滤器(加压过滤器1)投加前的清洗液的导电率的2.0倍以下,并且耐压容器2的内压变为加压时的压力的 $2/3$ 以下。通过向耐压容器2中投加清洗液直至通过过滤材料3的清洗液的导电率变为向过滤器(加压过滤器1)投加前的清洗液的导电率的2.0倍以下,能够确实地减少最终得到的聚合物颗粒所含有的、在聚合反应中产生的副产物(乳液聚合产物)、视需要而使用的具有聚氧乙烯链的表面活性剂当中无助于聚合物颗粒表面修饰的多余的具有聚氧乙烯链的表面活性剂、视需要而使用的其他表面活性剂、视需要而使用的高分子分散稳定剂、视需要而使用的聚合添加物(例如阻聚剂)等不需要成分的残留量。此外,通过使耐压容器2中投加的清洗液通过过滤材料3直至耐压容器2的内压变为加压时的压力的 $2/3$ 以下为止,能够减少可被聚合物颗粒吸收的水分量,能够缩短清洗后的聚合物颗粒的干燥所需的时间。

[0143] 清洗工序中得到的聚合物颗粒通过用真空干燥机干燥来基本完全去除清洗液,根据需要而分级(优选为气流分级),由此能够制成可用作产品的聚合物颗粒。

[0144] 根据聚合物颗粒的上述制造方法,在固液分离工序中,每单位时间通过过滤材料的介质的量满足条件式(1),在清洗工序中,每单位时间通过过滤材料的清洗液量满足条件式(2),并且在该清洗工序中,使用保持在过滤材料上的聚合物颗粒的重量的9倍以上且18倍以下的重量的清洗液,因此可以在聚合工序中将附着于聚合物颗粒的含有具有聚氧乙烯链的表面活性剂的表面活性剂(无助于聚合物颗粒表面修饰的部分)与介质和清洗液一起适量(无助于聚合物颗粒表面修饰的多余的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的量)去除。进而,在含有具有聚氧乙烯链的表面活性剂和其他表面活性剂这两者的表面活性剂的存在下进行聚合时,可以将其他表面活性剂的大部分与介质和清洗液一起充分去除。其结果,聚合物颗粒每单位面积的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量(残留量)为适量(特别是 $2.0\sim 15.0\times 10^{-3}\text{g}/\text{m}^2$),聚合物颗粒每单位面积的其他表面活性剂的含量(残留量)极少(特别是 $10.0\times 10^{-5}\text{g}/\text{m}^2$ 以下),能够得到分散性和分散均匀性优异的聚合物颗粒。

[0145] 进而,根据上述制造方法,聚合反应中产生的副产物(乳液聚合产物)、视需要而使用的高分子分散稳定剂、视需要而使用的聚合添加物(例如阻聚剂)等不需要成分也在固液分离工序和清洗工序中被大量去除。因此,上述制造方法中得到的聚合物颗粒能够成为这些不需要成分的量也少的聚合物颗粒。

[0146] [聚合物颗粒的用途]

[0147] 本发明的聚合物颗粒适宜作为防眩薄膜、光扩散薄膜等光学薄膜、光扩散体等光

学构件用,特别适宜作为防眩构件用。

[0148] [光学薄膜]

[0149] 本发明的光学薄膜将含有本发明的聚合物颗粒和粘结剂的涂布用树脂组合物涂覆在薄膜基材上而成。本发明的光学薄膜例如通过如下得到:使上述聚合物颗粒分散在粘结剂中而得到涂布用树脂组合物,将所得涂布用树脂组合物涂覆在薄膜基材上,在上述薄膜基材上形成由上述涂布用树脂组合物形成的涂膜。

[0150] 作为上述粘结剂,只要是根据透明性、聚合物颗粒分散性、耐光性、耐湿性和耐热性等所要求的特性而在该领域中使用的物质,就并没有特别限定。作为上述粘结剂,例如可列举出:(甲基)丙烯酸类树脂;(甲基)丙烯酸-聚氨酯类树脂;聚氨酯类树脂;聚氯乙烯类树脂;聚偏二氯乙烯类树脂;三聚氰胺类树脂;苯乙烯类树脂;醇酸类树脂;酚类树脂;环氧类树脂;聚酯类树脂;烷基聚硅氧烷类树脂等有机硅类树脂;(甲基)丙烯酸-有机硅类树脂、有机硅-醇酸类树脂、有机硅-聚氨酯类树脂、有机硅-聚酯树脂等改性有机硅树脂;聚偏二氟乙烯、氟烯烃乙烯基醚聚合物等氟类树脂等粘结剂树脂。

[0151] 从提高涂布用树脂组合物的耐久性的观点来看,上述粘结剂树脂优选为能够通过交联反应形成交联结构的固化性树脂。上述固化性树脂可以在各种固化条件下固化。上述固化性树脂根据固化类型而分类为紫外线固化性树脂、电子射线固化性树脂等电离辐射线固化性树脂、热固性树脂、热风固化性树脂等。

[0152] 作为上述热固性树脂,可列举出:由丙烯酸多元醇和异氰酸酯预聚物形成的热固型聚氨酯树脂、酚醛树脂、尿素三聚氰胺树脂、环氧树脂、不饱和聚酯树脂、有机硅树脂等。

[0153] 作为上述电离辐射线固化性树脂,可列举出:多元醇多官能(甲基)丙烯酸酯等之类的多官能(甲基)丙烯酸酯树脂;由二异氰酸酯、多元醇和具有羟基的(甲基)丙烯酸酯等合成的之类的多官能氨基甲酸酯丙烯酸酯树脂等。作为上述电离辐射线固化性树脂,优选多官能(甲基)丙烯酸酯树脂,更优选1分子中具有3个以上(甲基)丙烯酰基的多元醇多官能(甲基)丙烯酸酯。作为1分子中具有3个以上(甲基)丙烯酰基的多元醇多官能(甲基)丙烯酸酯,具体可列举出:三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,2,4-环己烷三(甲基)丙烯酸酯、五甘油三丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇三丙烯酸酯、三季戊四醇六丙烯酸酯等。上述电离辐射线固化性树脂可以组合使用两种以上。

[0154] 作为上述电离辐射线固化性树脂,除了这些还可以使用具有丙烯酸酯类的官能团的聚醚树脂、聚酯树脂、环氧树脂、醇酸树脂、螺缩醛(spiroacetal)树脂、聚丁二烯树脂、聚硫醇多烯树脂等。

[0155] 上述电离辐射线固化性树脂当中使用紫外线固化性树脂时,向紫外线固化性树脂中加入光聚合引发剂制成粘结剂。上述光聚合引发剂可以使用任何光聚合引发剂,优选使用适合所使用紫外线固化性树脂的光聚合引发剂。

[0156] 作为上述光聚合引发剂,可列举出:苯乙酮类、苯偶姻类、二苯甲酮类、氧化膦类、缩酮类、 α -羟基烷基苯酮类、 α -氨基烷基苯酮、蒽醌类、噻吨酮类、偶氮化合物、过氧化物类(日本特开2001-139663号公报等中记载)、2,3-二烷基二酮化合物类、二硫醚化合物类、氟胺化合物类、芳香族铈类、鎏盐类、硼酸盐、活性卤化物、 α -酰基肟酯等。

[0157] 作为上述苯乙酮类,例如可列举出:苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、对二甲基苯乙酮、1-羟基二甲基苯基酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-4-甲硫基-2-吗啉代苯丙酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮等。作为上述苯偶姻类,例如可列举出:苯偶姻、苯偶姻苯甲酸酯、苯偶姻苯磺酸酯、苯偶姻甲磺酸酯、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚等。作为上述二苯甲酮类,例如可列举出:二苯甲酮、2,4-二氯二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、对氯二苯甲酮等。作为上述氧化膦类,例如可列举出:2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦等。作为上述缩酮类,例如可列举出:2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮等苄基甲基缩酮类。作为上述 α -羟基烷基苯酮类,例如可列举出:1-羟基环己基苯基酮。作为上述 α -氨基烷基苯酮类,例如可列举出:2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮。

[0158] 作为市售的光自由基聚合引发剂,作为优选例可列举出:BASF Japan Ltd.制造的商品名“IRGACURE (注册商标) 651”(2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮)、BASF Japan Ltd.制造的商品名“IRGACURE (注册商标) 184”、BASF Japan Ltd.制造的商品名“IRGACURE (注册商标) 907”(2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮)等。

[0159] 上述光聚合引发剂的用量相对于粘结剂100重量%通常在0.5~20重量%的范围内,优选在1~5重量%的范围内。

[0160] 作为上述粘结剂树脂,除了上述固化性树脂以外,可以使用热塑性树脂。作为上述热塑性树脂,可列举出:醋酸纤维素、硝基纤维素、醋酸丁基纤维素、乙基纤维素、甲基纤维素等纤维素衍生物;乙酸乙烯酯的均聚物和共聚物、氯乙烯的均聚物和共聚物、偏二氯乙烯的均聚物和共聚物等乙烯基类树脂;聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇缩丁醛等缩醛树脂;丙烯酸酯的均聚物和共聚物、甲基丙烯酸酯的均聚物和共聚物等(甲基)丙烯酸类树脂;聚苯乙烯树脂;聚酰胺树脂;线性聚酯树脂;聚碳酸酯树脂等。

[0161] 此外,作为上述粘结剂,除了上述粘结剂树脂以外还可以使用合成橡胶、天然橡胶等橡胶类粘结剂、无机类粘结剂等。作为上述橡胶类粘结剂树脂,可列举出:乙丙橡胶、聚丁二烯橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶等。这些橡胶类粘结剂树脂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0162] 作为上述无机类粘结剂,可列举出二氧化硅溶胶、碱性硅酸盐、硅醇盐、磷酸盐等。作为上述无机类粘结剂,也可以使用使金属醇盐或硅醇盐进行水解和脱水缩合而得的无机类或有机无机复合类基质。作为上述无机类或有机无机复合系基质,可以使用使硅醇盐、例如四乙氧基硅烷等进行水解和脱水缩合而得的氧化硅类基质。这些无机类粘结剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0163] 上述涂布用树脂组合物中的聚合物颗粒的量相对于粘结剂的固体成分100重量份优选为2重量份以上,更优选为4重量份以上,进一步优选为6重量份以上。通过使上述聚合物颗粒的量相对于粘结剂的固体成分100重量份为2重量份以上,容易使由涂布用树脂组合物形成的涂膜的消光性充分。因此,容易使将涂布用树脂组合物涂覆在薄膜基材上而成的薄膜的防眩性、光扩散性等光学特性充分。上述涂布用树脂组合物中的聚合物颗粒的量相对于粘结剂的固体成分100重量份优选为300重量份以下,更优选为200重量份以下,进一步优选为100重量份以下。通过使上述聚合物颗粒的量相对于粘结剂的固体成分100重量份为300重量份以下,容易使由涂布用树脂组合物形成的涂膜的直线透射性充分。

[0164] 上述涂布用树脂组合物可以还含有有机溶剂。在后述的薄膜基材等基材上涂覆上

述涂布用树脂组合物时,上述有机溶剂如果通过使涂布用树脂组合物中含有其而使涂布用树脂组合物在基材上的涂覆变容易则并没有特别限定。作为上述有机溶剂,例如可以使用甲苯、二甲苯等芳香族类溶剂;甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、丙二醇单甲醚等醇类溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类溶剂;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮等酮类溶剂;2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇甲醚等二醇醚类;乙酸-2-甲氧基乙酯、乙酸-2-乙氧基乙酯(溶纤剂乙酸酯)、乙酸-2-丁氧基乙酯、丙二醇甲醚乙酸酯等二醇醚酯类;氯仿、二氯甲烷(dichloromethane)、三氯甲烷、二氯甲烷(methylene chloride)等氯类溶剂;四氢呋喃、二乙醚、1,4-二噁烷、1,3-二氧杂环戊烷等醚类溶剂;N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、二甲基乙酰胺等酰胺类溶剂等。这些有机溶剂可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0165] 本发明的聚合物颗粒由于对高SP值有机溶剂的分散性优异,因此在将含有本发明的聚合物颗粒、粘结剂和有机溶剂的涂布用树脂组合物涂覆在薄膜基材上制造本发明的光学薄膜时,效果显著。作为高SP值有机溶剂,具体可列举出:例如通过Fedors法算出的SP值为 $24.3 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ($11.9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) 的异丙醇、SP值为 $28.2 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ($13.8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) 的甲醇、SP值为 $26.2 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ($12.6 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) 的乙醇等之类的SP值为 $20.5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ($10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) 以上的有机溶剂。另外,在本说明书中,“SP值”是指通过Fedors法算出的溶解度参数。

[0166] 上述薄膜基材优选是透明的。作为透明的薄膜基材,例如可列举出由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯类聚合物、二醋酸纤维素、三醋酸纤维素(TAC)等纤维素类聚合物、聚碳酸酯类聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯等(甲基)丙烯酸类聚合物等聚合物形成的薄膜。此外,作为透明的薄膜基材,还可举出由聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物等苯乙烯类聚合物、聚乙烯、聚丙烯、具有环状或降冰片烯结构的聚烯烃、乙烯-丙烯共聚物等烯烃类聚合物、氯乙烯类聚合物、尼龙、芳香族聚酰胺等酰胺类聚合物等聚合物形成的薄膜。进而,作为透明的薄膜基材,还可举出由酰亚胺类聚合物、砜类聚合物、聚醚砜类聚合物、聚醚醚酮类聚合物、聚苯硫醚类聚合物、乙烯醇类聚合物、偏二氯乙烯类聚合物、乙烯醇缩丁醛类聚合物、芳酯类聚合物、聚甲醛类聚合物、环氧类聚合物、上述聚合物的共混物等聚合物形成的薄膜等。作为上述薄膜基材,特别适宜使用双折射率小的薄膜基材。此外,在这些薄膜上进一步设置了(甲基)丙烯酸类树脂、共聚聚酯类树脂、聚氨酯类树脂、苯乙烯-马来酸接枝聚酯树脂、丙烯酸接枝聚酯树脂等易粘接层的薄膜也可以作为上述薄膜基材使用。

[0167] 上述薄膜基材的厚度可以适当决定,一般从强度、处理等的作业性、薄层性等角度来看在 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 的范围内,优选在 $20 \sim 300 \mu\text{m}$ 的范围内,更优选在 $30 \sim 200 \mu\text{m}$ 的范围内。

[0168] 此外,在薄膜基材中可以加入添加剂。作为上述添加剂,例如可列举出:紫外线吸收剂、红外线吸收剂、抗静电剂、折射率调节剂、增强剂等。

[0169] 作为将上述涂布用树脂组合物涂布到薄膜基材上的方法,可列举出:棒涂布、刮刀涂布、旋转涂布、逆转涂布、模涂布、喷雾涂布、辊涂布、凹版涂布、微凹版涂布、唇口涂布、气刀涂布、浸渍法等公知的涂覆方法。

[0170] 上述涂布用树脂组合物中含有的粘结剂为电离辐射线固化性树脂时,在上述涂布

用树脂组合物的涂布后,根据需要而使溶剂干燥,进而照射活性能量射线,由此使电离辐射线固化性树脂固化即可。

[0171] 作为上述活性能量射线,例如可以使用氙灯、低压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、碳弧灯、钨灯等光源所发出的紫外线;通常20~2000KeV的科克罗夫特-沃尔顿型、范德格拉夫型、谐振变压型、绝缘芯变压器型、直线型、地那米型、高频型等电子射线加速器所发出的电子射线、 α 射线、 β 射线、 γ 射线等。

[0172] 对通过涂布用树脂组合物的涂布(和固化)所形成的在粘结剂中分散有聚合物颗粒的层的厚度没有特别限定,可根据聚合物颗粒的粒径来适当决定,优选在1~10 μm 的范围内,更优选在3~7 μm 的范围内。

[0173] 上述本发明的光学薄膜可以适宜作为光扩散用或防眩用,即作为光扩散薄膜或防眩薄膜使用。

[0174] [树脂成型体]

[0175] 本发明的聚合物颗粒也可以用于树脂成型体。上述树脂成型体是将含有本发明的聚合物颗粒和透明树脂的成型用树脂组合物成型而成的。在上述树脂成型体中,上述聚合物颗粒作为光扩散颗粒发挥作用。因此,上述树脂成型体作为光扩散板等光扩散体发挥作用,可以用作LED照明罩等。

[0176] 上述透明树脂是上述树脂成型体的基材,例如可列举出:(甲基)丙烯酸类树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、(甲基)丙烯酸-苯乙烯树脂((甲基)丙烯酸酯与苯乙烯的共聚物)等。这些当中,优选聚苯乙烯树脂或(甲基)丙烯酸-苯乙烯树脂作为上述透明树脂。

[0177] 上述树脂组合物中含有的聚合物颗粒的量相对于透明树脂100重量份优选在0.01~5重量份的范围内,更优选在0.1~5重量份的范围内。在上述树脂组合物中,可以加入紫外线吸收剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、荧光增白剂等添加剂。

[0178] 上述树脂成型体的厚度和形状等可以根据树脂成型体的用途来适当选择。

[0179] 上述树脂成型体可以通过将上述透明树脂和上述聚合物颗粒用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机等进行熔融混炼而得到。此外,可以将通过熔融混炼得到的树脂组合物利用T模和辊单元成型为板状来得到树脂成型体。此外,可以将通过熔融混炼得到的树脂组合物粒料化,将粒料通过注塑成型、压制成型等成型为板状来得到树脂成型体。

[0180] 上述树脂成型体是将含有分散均匀性优异的本发明的聚合物颗粒的成型用树脂组合物成型而得到的,因此在该树脂成型体中,可获得没有不均的均匀的光扩散性、防眩性等光学特性。

[0181] 实施例

[0182] 下面通过实施例和比较例对本发明进行说明,但本发明并不限于此。首先,说明以下实施例和比较例中的、聚合物颗粒的体积平均粒径和粒径的变异系数的测定方法、聚合物颗粒的制造中使用的种子颗粒的体积平均粒径的测定方法、聚合物颗粒的制造的固液分离工序中的X值(每单位时间通过过滤材料的介质的量(kg/min))的测定方法、聚合物颗粒的制造的清洗工序中的Y值(每单位时间通过过滤材料的清洗液量(kg/min))的测定方法、聚合物颗粒中的表面活性剂的含量的测定方法、聚合物颗粒每单位表面积的表面活性剂的含量的算出方法、聚合物颗粒中的副产物(乳液聚合产物)的含量的测定方法、聚合物颗粒的凝胶率的测定方法、聚合物颗粒的折射率的测定方法、聚合物颗粒在高SP值有机溶

剂中的分散性的评价方法、以及1种其他表面活性剂对液温25℃的清洗液的溶解度的测定方法。

[0183] [聚合物颗粒的体积平均粒径和粒径的变异系数的测定方法]

[0184] 聚合物颗粒的体积平均粒径通过库尔特Multisizer™ 3(贝克曼库尔特公司制造的测定装置)进行测定。测定使用按照贝克曼库尔特公司发行的Multisizer™ 3用户手册进行了校准的小孔管(aperture)实施。

[0185] 另外,测定中使用的小孔管根据所测定的聚合物颗粒的大小来适当选择。Current(小孔电流)和Gain(增益)根据所选择的小孔管的尺寸来适当设定。例如,选择了具有50μm的尺寸的小孔管时,Current(小孔电流)设定为-800、Gain(增益)设定为4。

[0186] 作为测定用试样,使用如下得到的试样:利用TOUCH MIXER(Yamato Scientific Co.,Ltd.制造、“TOUCHMIXER MT-31”)和超声波清洗器(Velvo-Clear Co.,Ltd.制造、“ULTRASONIC CLEANER VS-150”)将聚合物颗粒0.1g分散在0.1重量%非离子性表面活性剂水溶液10ml中并制成分散液。测定中预先以不使烧杯内混入气泡的程度缓慢搅拌,在对10万个聚合物颗粒进行了测定的时刻结束测定。聚合物颗粒的体积平均粒径为10万个颗粒的体积基准的粒度分布中的算术平均值。

[0187] 聚合物颗粒的粒径的变异系数(CV值)通过以下算式算出。

[0188] 聚合物颗粒的粒径的变异系数=(聚合物颗粒的体积基准的粒度分布的标准偏差÷聚合物颗粒的体积平均粒径)×100

[0189] [种子颗粒的体积平均粒径的测定方法]

[0190] 聚合物颗粒的制造中使用的种子颗粒的体积平均粒径的测定通过激光衍射/散射方式粒度分布测定装置(贝克曼库尔特公司制造的“LS 13 320”)和通用液体样品模块进行。

[0191] 具体而言,使用如下得到的试样:利用TOUCH MIXER(Yamato Scientific Co.,Ltd.制造、“TOUCHMIXER MT-31”)和超声波清洗器(Velvo-Clear Co.,Ltd.制造、“ULTRASONIC CLEANER VS-150”)将含有种子颗粒的浆料0.1g分散在0.1重量%非离子性表面活性剂水溶液10ml中并制成分散液。

[0192] 测定在通过在通用液体样品模块中进行泵循环使上述种子颗粒分散的状态并且使超声波单元(ULM ULTRASONIC MODULE)启动的状态下进行,算出种子颗粒的体积平均粒径(体积基准的粒度分布中的算术平均粒径)。测定条件如下所示。

[0193] 介质=水

[0194] 介质的折射率=1.333

[0195] 固体的折射率=种子颗粒的折射率

[0196] PIDS相对浓度:40~55%程度

[0197] [X值的测定方法]

[0198] 在固液分离工序中,测定从开始使粗产物中含有的介质通过过滤材料到结束使前述介质通过过滤材料为止的时间T₁(min)。并且,测量在固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量G₁(kg)。接着,通过以下计算式求出每单位时间通过过滤材料的介质的量X(kg/min)。

[0199] $X(\text{kg/min}) = G_1(\text{kg}) / T_1(\text{min})$

[0200] [Y值的测定方法]

[0201] 测定清洗工序中使用的清洗液的重量 G_2 (kg)。并且,测定在清洗工序中从开始使清洗液通过过滤材料到清洗工序中使用的清洗液的重量 G_2 (g)的0.8倍重量的清洗液通过过滤材料为止所花的时间 T_2 (min)。接着,通过以下计算式求出每单位时间通过过滤材料的清洗液的量 Y (kg/min)。

[0202] $Y \text{ (kg/min)} = 0.8 \times G_2 \text{ (kg)} / T_2 \text{ (min)}$

[0203] [聚合物颗粒中的表面活性剂的含量的测定方法]

[0204] 关于聚合物颗粒中的表面活性剂的含量,利用溶剂对聚合物颗粒进行提取,使用液相色谱质谱仪(LC/MS/MS装置)进行测定。

[0205] 需要说明的是,关于后述的实施例和比较例的聚合物颗粒中的表面活性剂的含量的测定,作为LC/MS/MS装置,使用Thermo Fisher Scientific制造的“UHPLC ACCELA”和Thermo Fisher Scientific制造的“Linear Ion Trap LC/MSⁿ LXQ”。

[0206] 此外,关于后述的实施例和比较例中的聚合物颗粒,作为表面活性剂,使用二(2-乙基己基)磺基琥珀酸盐、聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸盐、月桂基硫酸盐、链烯基琥珀酸盐、聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚硫酸酯盐和聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚磷酸酯中的至少1种,实施例和比较例的聚合物颗粒中的表面活性剂的含量根据以下所示的方法测定。

[0207] 精确称取作为试样的聚合物颗粒约0.10g至离心管,用全容吸移管注入作为提取液的甲醇5mL,将聚合物颗粒与提取液充分混合。在室温下进行15分钟超声波提取后,以转速3500rpm进行15分钟离心分离,将由此得到的上清作为试验液。

[0208] 使用LC/MS/MS装置测定该试验液中的表面活性剂浓度。接着,根据测得的试验液中的表面活性剂浓度($\mu\text{g/ml}$)、用作试样的聚合物颗粒的重量(试样重量(g))和提取液的量(提取液量(ml)),通过下述计算式求出聚合物颗粒中的表面活性剂的含量($\mu\text{g/g}$)。需要说明的是,提取液量为5ml。

[0209] 表面活性剂的含量($\mu\text{g/g}$)

[0210] $= \{\text{试验液中的表面活性剂浓度} (\mu\text{g/ml}) \times \text{提取液量} (\text{ml})\} \div \text{试样重量} (\text{g})$

[0211] 另外,表面活性剂浓度使用LC/MS/MS装置,根据由所得谱图上的峰面积值预先制作的标准曲线算出含量。此外,在聚合物颗粒含有多种表面活性剂时,分别针对这些表面活性剂制作标准曲线,根据制作的标准曲线算出表面活性剂浓度,将算出的各表面活性剂的表面活性剂浓度的总和作为上述计算式中的“试验液中的表面活性剂浓度($\mu\text{g/ml}$)”,求出聚合物颗粒中的表面活性剂的含量。

[0212] 标准曲线制作方法根据实施例和比较例中使用的表面活性剂的种类如下。

[0213] -二(2-乙基己基)磺基琥珀酸盐的标准曲线制作方法-

[0214] 制备二(2-乙基己基)磺基琥珀酸盐的约1000ppm中间标准液(甲醇溶液)后,进一步用甲醇分阶段稀释制备0.1ppm、0.2ppm、0.5ppm、1.0ppm、2.0ppm的标准曲线制作用标准液。在后述的LC测定条件和MS测定条件下测定各浓度的标准曲线制作用标准液,得到监测离子 $m/z=421.3$ (前体离子) $\rightarrow 227.2$ (产物离子)的谱图上的峰面积值。将各浓度和面积值描点,通过最小二乘法求出近似曲线(二次曲线),将其作为定量用的标准曲线。

[0215] -聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸盐的标准曲线制作方法-

[0216] 制备聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸盐的约1000ppm中间标准液(甲醇溶液)后,进一步

用甲醇分阶段稀释制备0.1ppm、0.5ppm、1.0ppm、2.0ppm、10.0ppm的标准曲线制作用标准液。在后述的LC测定条件和MS测定条件下测定各浓度的标准曲线制作用标准液,得到监测离子 $m/z=502.3$ (前体离子) $\rightarrow 485.2$ (产物离子) 的谱图上的峰面积值。将各浓度和面积值描点,通过最小二乘法求出近似曲线(二次曲线),将其作为定量用的标准曲线。

[0217] -月桂基硫酸盐的标准曲线制作方法-

[0218] 制备月桂基硫酸盐的约1000ppm中间标准液(甲醇溶液)后,进一步用甲醇分阶段稀释制备0.1ppm、0.2ppm、0.5ppm、1.0ppm、2.0ppm的标准曲线制作用标准液。在后述的LC测定条件和MS测定条件下测定各浓度的标准曲线制作用标准液,得到监测离子 $m/z=421.3$ (前体离子) $\rightarrow 227.2$ (产物离子) 的谱图上的峰面积值。将各浓度和面积值描点,通过最小二乘法求出近似曲线(二次曲线),将其作为定量用的标准曲线。

[0219] -链烯基琥珀酸盐的标准曲线制作方法-

[0220] 制备链烯基琥珀酸盐的约1000ppm中间标准液(甲醇溶液)后,进一步用甲醇分阶段稀释制备0.03ppm、0.15ppm、0.60ppm、1.5ppm、3.0ppm的标准曲线制作用标准液。在后述的LC测定条件和MS测定条件下测定各浓度的标准曲线制作用标准液,得到监测离子 $m/z=339.3$ (前体离子) $\rightarrow 295.2$ (产物离子) 的谱图上的峰面积值。将各浓度和面积值描点,通过最小二乘法求出近似曲线(二次曲线),将其作为定量用的标准曲线。

[0221] -聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚硫酸酯盐的标准曲线制作方法-

[0222] 制备聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚硫酸酯盐的约1000ppm中间标准液(甲醇溶液)后,进一步用甲醇分阶段稀释制备0.1ppm、0.5ppm、1.0ppm、2.0ppm、10.0ppm的标准曲线制作用标准液。在后述的LC测定条件和MS测定条件下测定各浓度的标准曲线制作用标准液,得到监测离子 $m/z=601.4$ (前体离子) $\rightarrow 301.2$ (产物离子) 的谱图上的峰面积值。将各浓度和面积值描点,通过最小二乘法求出近似曲线(二次曲线),将其作为定量用的标准曲线。

[0223] -聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚磷酸酯的标准曲线制作方法-

[0224] 制备聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚磷酸酯的约1000ppm中间标准液(甲醇溶液)后,进一步用甲醇分阶段稀释制备0.1ppm、0.5ppm、1.0ppm、2.0ppm、10.0ppm的标准曲线制作用标准液。在后述的LC测定条件和MS测定条件下测定各浓度的标准曲线制作用标准液,得到监测离子 $m/z=601.4$ (前体离子) $\rightarrow 301.2$ (产物离子) 的谱图上的峰面积值。将各浓度和面积值描点,通过最小二乘法求出近似曲线(二次曲线),将其作为定量用的标准曲线。

[0225] -LC测定条件-

[0226] 测定装置:UHPLC ACCELA(Thermo Fisher Scientific制造)

[0227] 色谱柱:Thermo Fisher Scientific制造的Hypersil GOLD C181.9 μ m(内径2.1mm、长度100mm)

[0228] -MS测定条件-

[0229] 测定装置:Linear Ion Trap LC/MSⁿ LXQ(Thermo Fisher Scientific制造)

[0230] 离子化法(Ionization):(ESI/negative)

[0231] 鞘气(Sheath Gas):30arb

[0232] 辅助气(AUX Gas):10arb

[0233] 吹扫气(Sweep Gas):0arb

[0234] 喷雾电压(I Spray Voltage):5.0kV

- [0235] 毛细管温度 (Capillary Temp): 350°C
- [0236] 毛细管电压 (Capillary voltage): -20V
- [0237] 套管透镜电压 (Tube lens Voltage): -100V
- [0238] 监测离子 (Monitoring ion) (m/Z):
- [0239] 二(2-乙基己基) 磺基琥珀酸盐 ($n=421.3/n_2=227.2$)
- [0240] 聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸盐 ($n=502.3/n_2=485.2$)
- [0241] 月桂基硫酸盐 ($n=421.3/n_2=227.2$)
- [0242] 链烯基琥珀酸盐 ($n=339.3/n_2=295.2$)
- [0243] 聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚硫酸酯盐 ($n=601.4/n_2=301.2$)
- [0244] 聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚磷酸酯 ($n=601.4/n_2=301.2$)
- [0245] [聚合物颗粒的比表面积测定方法]
- [0246] 聚合物颗粒的比表面积通过ISO 9277第1版JIS Z 8830:2001记载的BET法(氮吸附法)测定。针对作为对象的聚合物颗粒,使用株式会社岛津制作所制造的自动比表面积/细孔分布测定装置Tristar3000测定BET氮气吸附等温线,根据氮气吸附量使用BET多点法算出比表面积。实施利用加热气体吹扫进行的前处理后,作为被吸附物使用氮气,在被吸附物截面面积 0.162nm^2 的条件下使用恒定容积法进行测定。其中,前述前处理具体通过如下操作进行:一边以65°C对装有聚合物颗粒的容器进行加热,一边进行20分钟氮气吹扫,在室温下自然冷却后,一边以65°C对该容器进行加热,一边进行真空脱气直至前述容器内的压力变为0.05mmHg以下。
- [0247] [聚合物颗粒每单位表面积的表面活性剂的含量的算出方法]
- [0248] 根据通过上述测定方法测得的聚合物颗粒中的表面活性剂的含量和通过上述测定方法测得的聚合物颗粒的比表面积,通过以下计算式算出聚合物颗粒每单位表面积的表面活性剂的含量。
- [0249] (聚合物颗粒每单位表面积的表面活性剂的含量) (g/m^2) =
- [0250] = (聚合物颗粒中的表面活性剂的含量) ($\text{g}/1\text{g}$ 聚合物颗粒)
- [0251] \div 聚合物颗粒的比表面积 ($\text{m}^2/1\text{g}$ 聚合物颗粒)
- [0252] [聚合物颗粒中的副产物(乳液聚合产物)的含量的测定方法(溶剂分散法)]
- [0253] 使聚合物颗粒分散在水中并进行离心分离时,具有目标粒径的聚合物颗粒发生沉降,而聚合物颗粒中含有的副产物(乳液聚合产物)悬浮并与少量的水一起构成上清液。因此,在此以上清液中的非挥发成分的含量的形式测定聚合物颗粒中的种子聚合的副产物(乳液聚合产物)的含量。
- [0254] [上清液的制作]
- [0255] 首先,将各实施例和各比较例中得到的聚合物颗粒5.0g装入内容量50ml的样品瓶,添加水15.0g。然后,通过使用超声波清洗器(Velvo-Clear Co., Ltd. 制造的“ULTRASONIC CLEANER VS-150”、振荡频率:50Hz、高频输出:150W)进行60分钟分散处理使聚合物颗粒分散在水中,得到分散液。另外,聚合物颗粒难以分散在水中时,可以将聚合物颗粒用微量(上限0.8g)的醇(例如乙醇)湿润后分散在水中。
- [0256] 接着,向内径24mm的离心管、例如内容量50mL且内径24mm的离心管(Thermo Fisher Scientific公司制造、商品名“NALGENE(注册商标) 3119-0050”)中装入上述分散液

20.0g,将该离心管安装入转子、例如角转子(angle rotor)(型号“RR24A”、日立工机株式会社制造、可装8根内容容量50mL的离心管),将前述转子安装入离心分离机、例如高速冷却离心机(high-Speed refrigerated centrifuge)(型号“CR22GII”、日立工机株式会社制造),使用前述高速冷却离心机在K系数6943(在使用前述角转子的情况下,在转速4800rpm时K系数为6943)、旋转时间30分钟的条件下进行离心分离后,回收上清液。

[0257] [副产物(乳液聚合产物)的定量评价]

[0258] 接着,对回收的上清液5.0g中含有的副产物(乳液聚合产物)的含量进行评价。即,首先称取上清液5.0g至预先进行了称重的内容容量10ml的样品瓶,放入温度60℃的真空烘箱5小时使水分蒸发。测量包括经蒸发干固的残留物、即非挥发成分的样品瓶的重量(g)。

[0259] 接着,根据包括非挥发成分的样品瓶的重量(g)、样品瓶的重量(g)和装入样品瓶的上清液的重量(g)(=5.0g),通过以下计算式算出上清液中的非挥发成分(相当于副产物(乳液聚合产物))的浓度(重量%)。

[0260] (上清液中的非挥发成分的浓度)(重量%)

[0261] $= \{ (\text{包括非挥发成分的样品瓶的重量} (g) - (\text{样品瓶的重量} (g)) \}$

[0262] $\div (\text{装入样品瓶的上清液的重量} (g)) \times 100$

[0263] [聚合物颗粒的凝胶率的测定方法]

[0264] 聚合物颗粒的凝胶率表示聚合物颗粒的交联度,按照以下方法测定。即,首先精确称量作为试样的聚合物颗粒1.0g和沸騰石0.03g投入200mL茄形瓶,进一步注入甲苯100mL后,在所述茄形瓶上安装冷凝管,将所述茄形瓶浸在保持130℃的油浴中回流24小时。

[0265] 回流后,对所述茄形瓶内的内容物(溶解液),使用安装了ADVANTEC公司制造的玻璃纤维过滤器“GB-140(Φ37mm)”和“GA-200(Φ37mm)”并进行了称重的TOP Corporation制造的布氏漏斗型过滤器3G(玻璃颗粒细孔直径20~30μm、容量30mL)进行过滤,在所述布氏漏斗型过滤器3G内回收固体成分。接着,将在所述布氏漏斗型过滤器3G内回收的固体成分连同前述布氏漏斗型过滤器3G一起在130℃的真空烘箱中干燥1小时后,在表压0.06MPa下干燥2小时去除甲苯,冷却至室温。

[0266] 冷却后,在所述布氏漏斗型过滤器3G内包括前述固体成分的状态下,测定布氏漏斗型过滤器3G、玻璃纤维过滤器和固体成分的总重量。接着,将测得的总重量减去布氏漏斗型过滤器3G、玻璃纤维过滤器的重量和沸騰石的重量,求出干燥粉体的重量(g)。

[0267] 接着,使用干燥粉体的重量(g)和向茄形瓶中投加的试样的重量(g),通过以下计算式算出凝胶率。

[0268] 凝胶率(重量%) = $\{ \text{干燥粉体} (g) / \text{试样重量} (g) \} \times 100$

[0269] [聚合物颗粒的折射率的测定方法]

[0270] 聚合物颗粒的折射率测定利用贝克法进行。首先,在载玻片上放置聚合物颗粒,滴加折射液(CARGILLE公司制造:CARGILLE标准折射液、以折射率差0.002的间隔准备多个折射率nD25为1.538~1.562的折射液)。接着,将聚合物颗粒与折射液充分混合后,一边从下方照射岩崎电气株式会社制造的高压钠灯“NX35”(中心波长589nm)的光,一边从上部通过光学显微镜观察聚合物颗粒的轮廓。接着,将看不到轮廓的情况判断为折射液与聚合物颗粒的折射率相等。

[0271] 需要说明的是,利用光学显微镜的观察只要是在能够确认聚合物颗粒的轮廓的倍

率下观察,就没有问题,如果是粒径 $5\mu\text{m}$ 的聚合物颗粒则适宜为500倍左右的观察倍率。通过上述操作,由于聚合物颗粒与折射液的折射率越接近则越难以看到聚合物颗粒的轮廓,因此判断难以辨别聚合物颗粒的轮廓的折射液的折射率与该聚合物颗粒的折射率相等。

[0272] 此外,在折射率差为0.002的2种折射液之间聚合物颗粒看起来没有差别时,将这2种折射液的中间值判断为该聚合物颗粒的折射率。例如,在分别用折射率1.554和1.556的折射液进行试验时,在两折射液中聚合物颗粒看起来没有差别时,将这些折射液的中间值1.555判定为聚合物颗粒的折射率。

[0273] 另外,上述测定在试验室气温 $23^{\circ}\text{C}\sim 27^{\circ}\text{C}$ 的环境下实施测定。

[0274] [聚合物颗粒在高SP值有机溶剂中的分散性的评价方法(溶剂分散法)]

[0275] 在专用的塑料容器中称取聚合物颗粒0.05g和作为高SP值有机溶剂的异丙醇5.0g,使用搅拌脱泡机(产品名“THINKY MIXER AR-100”、THINKY CORPORATION制造)搅拌5分钟,得到聚合物颗粒分散液。

[0276] 然后,在载玻片上滴加1滴聚合物颗粒分散液,盖上盖玻片通过数码显微镜(型号“VHX-500”、基恩士公司制造)在倍率1000倍、视野 $300\mu\text{m}\times 300\mu\text{m}$ 下进行观察。接着,按照以下评价标准评价在高SP值有机溶剂中的分散性。

[0277] <评价标准>

[0278] ◎:聚合物颗粒极均匀地分散而不发生聚集(聚合物颗粒集合5个以上聚集而成的聚集体小于3处;在高SP值有机溶剂中的分散性非常好)

[0279] ○:聚合物颗粒均匀地分散而不发生聚集(聚合物颗粒集合5个以上聚集而成的聚集体为3处以上且5处以下;在高SP值有机溶剂中的分散性良好)

[0280] △:聚合物颗粒的一部分发生聚集(聚合物颗粒集合5个以上聚集而成的聚集体为6处以上且15处以下;在高SP值有机溶剂中的分散性略差)

[0281] ×:聚合物颗粒发生聚集(聚合物颗粒集合5个以上聚集而成的聚集体为16处以上;在高SP值有机溶剂中的分散性差)

[0282] [1种其他表面活性剂对液温 25°C 的清洗液的溶解度的测定方法]

[0283] 液体溶质在溶剂中的溶解度一般用将液体溶质溶解在溶剂中而成的溶液的“雾度”、“白浊度”进行判定,因此,在此,通过测定将1种其他表面活性剂溶解在清洗液中而成的液温 25°C 的溶液的“透射率”来进行对1种其他表面活性剂对液温 25°C 的清洗液的溶解度(D)的测定。需要说明的是,由于液体溶质的一部分未溶于溶剂而析出,导致在透明液体(溶液)中产生白浊,溶液的透射率降低。

[0284] 下面记载1种其他表面活性剂对作为液温 25°C 的清洗液的纯水的溶解度(D)的测定步骤。

[0285] 1) 首先,向专用比色皿中注入4ml的纯水,测定波长380nm下的纯水的透射率 T_{water} 。

[0286] 2) 接着,在室温气氛下(25°C),通过将1种其他表面活性剂Xg溶解于纯水100g来制备调整液,将4ml调整液注入专用比色皿,测定波长380nm下的调整液的透射率 T_s 。

[0287] 3) 接着,通过下式算出调整液相对于纯水的透射率的相对透射率T。

[0288] $T = (T_s) \div (T_{\text{water}})$

[0289] 接着,边重复改变X,边算出调整液的相对透射率T,求出下式成立的X的值作为1种其他表面活性剂的溶解度 S_0 (g/4ml)。

[0290] $T = (T_s) \div (T_{\text{water}}) = 0.98$

[0291] 接着,将该溶解度 S_0 (g/4ml)通过下式换算成1种其他表面活性剂的溶解度 D (g/100ml)。

[0292] $D = S_0 \times 100/4$

[0293] 另外,透射率 T_{water} 和透射率 T_s 的测定使用紫外可见分光光度计 (UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER) (型号:UV-2450、株式会社岛津制作所制造)进行。

[0294] [种子颗粒的制造例1]

[0295] 向具备搅拌器、温度计和回流冷凝器的可拆式烧瓶中投加作为水性介质的水1250g、作为(甲基)丙烯酸酯类单体的甲基丙烯酸甲酯64g和作为分子量调节剂的正辛基硫醇0.64g,一边对可拆式烧瓶的内容物进行搅拌,一边对可拆式烧瓶的内部进行氮气置换,将可拆式烧瓶的内温升温至70℃。进而一边将可拆式烧瓶的内温保持在70℃,一边向可拆式烧瓶内的内容物中添加使作为聚合引发剂的过硫酸钾0.32g溶解于水50g而得的水溶液后,进行5小时的聚合反应。

[0296] 然后,重新投加甲基丙烯酸甲酯256g和作为分子量调节剂的正辛基硫醇2.56g,投加到聚合反应液中后,再次对可拆式烧瓶的内部进行氮气置换,将可拆式烧瓶的内温升温至70℃。一边将可拆式烧瓶的内温保持在70℃,一边向可拆式烧瓶内的内容物中添加使作为聚合引发剂的过硫酸钾1.28g溶解于水50g而得的水溶液后,进行12小时聚合反应。

[0297] 将聚合后的反应液用400目(孔径32μm)的金属网进行过滤,制得按固体成分计含有20重量%由聚甲基丙烯酸甲酯形成的种子颗粒(称为种子颗粒(1))的浆料。该浆料中含有的种子颗粒(1)是体积平均粒径为0.54μm的球形颗粒。

[0298] [种子颗粒的制造例2]

[0299] 向具备搅拌器、温度计和回流冷凝器的可拆式烧瓶中投加作为水性介质的水1450g、作为(甲基)丙烯酸酯类单体的甲基丙烯酸甲酯250g和作为分子量调节剂的正辛基硫醇2.5g,一边对可拆式烧瓶的内容物进行搅拌,一边对可拆式烧瓶的内部进行氮气置换,将可拆式烧瓶的内温升温至70℃。进而一边将可拆式烧瓶的内温保持在70℃,一边向可拆式烧瓶内的内容物中添加使作为聚合引发剂的过硫酸钾1.25g溶解于水50g而得的水溶液后,进行12小时聚合反应。

[0300] 将聚合后的反应液用400目(孔径32μm)的金属网进行过滤,制得按固体成分计含有14重量%由聚甲基丙烯酸甲酯形成的种子颗粒(称为种子颗粒(2))的浆料。该浆料中含有的种子颗粒(2)是体积平均粒径为0.42μm的球形颗粒。

[0301] [种子颗粒的制造例3]

[0302] 向具备搅拌器和温度计的5L的反应器中投加作为水性介质的水3300g、作为(甲基)丙烯酸酯类单体的甲基丙烯酸甲酯360g和作为分子量调节剂的正辛基硫醇3.6g,以按固体成分(种子颗粒)计为35.0g的方式加入种子颗粒的制造例2中制造种子颗粒(2)的浆料,一边搅拌内容物一边对内部进行氮气置换,将反应器的内温升温至70℃。进而一边将反应器的内温保持在70℃,一边向反应器内的内容物中添加使作为聚合引发剂的过硫酸钾1.8g溶解于水60g而得的水溶液后,进行12小时聚合反应。

[0303] 将聚合后的反应液用400目(孔径32μm)的金属网进行过滤,制得按固体成分计含有10重量%由聚甲基丙烯酸甲酯形成的种子颗粒(以下称为种子颗粒(3))的浆料。该浆料

中含有的种子颗粒(3)是体积平均粒径为 $1.02\mu\text{m}$ 的球形颗粒。

[0304] [实施例1:聚合物颗粒的制造例]

[0305] (1) 聚合工序

[0306] 对于在作为(甲基)丙烯酸酯类单体的甲基丙烯酸甲酯(MMA) 400g、作为苯乙烯类单体的苯乙烯(St) 300g和作为多官能乙烯基类单体的乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA) 300g中溶解作为聚合引发剂的过氧化苯甲酰6g而得到的单体混合物,将其与在作为水性介质的离子交换水1000g中添加有按纯成分计为10g的、作为不具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂(其他表面活性剂)的二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠(日油株式会社制造、产品名“RAPISOL(注册商标)A-80”、对液温 25°C 的水的溶解度; $1.5\text{g}/100\text{ml}$)而得的物质混合,投入均质混合机(PRIMIX Corporation制造的“T.K.HOMOMIXER MARKII 2.5型”)并以转速 10000rpm 处理10分钟得到乳化液。向该乳化液中以按固体成分(种子颗粒)计为9.6g的方式加入种子颗粒的制造例1中得到的种子颗粒(1)的浆料,在 30°C 下搅拌5小时,得到分散液。

[0307] 向该分散液中加入溶解有按纯成分计为10g的、作为具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂的聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸钠(东邦化学株式会社制造、产品名“PHOSPHANOL(注册商标)L0-529”)和作为阻聚剂的亚硝酸钠0.60g而得的水溶液2000g,然后在 80°C 下搅拌5小时、接着在 105°C 下搅拌3小时进行聚合反应,作为粗产物得到聚合物颗粒的浆料(以下称为浆料(1))。

[0308] (2) 固液分离工序

[0309] 向具有图1所示的构成的加压过滤器1的耐压容器2中投加作为粗产物P的聚合物颗粒的浆料(1),在作为耐压容器2内的过滤材料3的滤布(Shikishima Canvas Co.,Ltd.制造的“T713”)上填充聚合物颗粒的浆料(1)后,利用压缩气体供给机向耐压容器2内的过滤材料3的上侧空间S供给压缩气体,由此将耐压容器2的内部(具体为过滤材料3的上侧空间S)加压至 0.15MPa 。由此,对作为粗产物P的聚合物颗粒的浆料(1)进行加压过滤·脱水,将作为水性介质的水以滤液的形式从聚合物颗粒的浆料(1)中去除。在滤液的量达到 2.10kg (聚合工序中使用的水的重量的70%)以上且耐压容器2的内压达到 0.10MPa (加压时的压力的 $2/3$)以下时,结束加压。由此,在过滤材料3上得到聚合物颗粒的滤饼。

[0310] 需要说明的是,本实施例中使用的加压过滤器1的过滤材料3(滤布)与被过滤物(即粗产物P)的界面为圆形,其直径与耐压容器2的内部空间的底面的直径(图1的符号R所表示的直径)相同,为 0.115m 。因此,本实施例中使用的加压过滤器1的过滤材料3(滤布)与被过滤物(即粗产物P)的界面的面积A为 0.0104m^2 。

[0311] 另外,本实施例的固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为 2.24kg ,从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为45.0分钟。因此,在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量X为 $0.0498\text{kg}/\text{min}$ 。

[0312] (3) 清洗工序

[0313] 以在过滤材料3上保持上述聚合物颗粒的滤饼的状态,将作为清洗液的 60°C 的水(在其他实施例和比较例的清洗工序中也使用 60°C 的水)供给至耐压容器2内的过滤材料3上后,利用压缩气体供给机向耐压容器2内的过滤材料3的上侧空间S供给压缩气体,由此将耐压容器2的内部(具体为过滤材料3的上侧空间S)加压至 0.10MPa 。由此进行加压过滤·脱

水,对上述聚合物颗粒的滤饼进行清洗,并且将清洗后的水以滤液的形式去除,在过滤材料3上得到清洗后的聚合物颗粒。清洗使用聚合工序中得到的聚合物颗粒(聚合工序中使用的乙烯基类单体的总量1000g)的重量的10倍以上重量的清洗液,进行至滤液的导电率变为清洗前的水的导电率的2.0倍以下(具体为15 μ S以下)且耐压容器2的内压变为0.066MPa(加压时的压力的2/3)以下。

[0314] 另外,对于上述聚合工序中使用的1种其他表面活性剂,通过前述计算式(4)和(5)算出的清洗液的重量的下限值 B_L (kg)和上限值 B_H (kg)如下。

$$[0315] \quad B_L = (10 \text{ (g)} \div 1.5 \text{ (g/100ml)}) \times 1.8 = 12.0 \text{ (kg)}$$

$$[0316] \quad B_H = (10 \text{ (g)} \div 1.5 \text{ (g/100ml)}) \times 2.3 = 15.3 \text{ (kg)}$$

[0317] 本实施例的清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 为13.0kg(聚合工序中得到的聚合物颗粒的13.0倍的重量的),是在前述下限值 B_L 以上、前述上限值 B_H 以下的范围内的重量。

[0318] 此外,在本实施例的清洗工序中,从开始使清洗液通过过滤材料3到10.4kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的0.8倍的重量的)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 T_2 (min)为140.5分钟。因此,在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 Y 为0.0740kg/min。

[0319] (4) 后处理工序

[0320] [干燥工序]

[0321] 使用真空干燥机(破碎干燥机),在以下干燥条件下,将通过清洗工序得到的清洗后的聚合物颗粒干燥至用卡尔·费休法测得的聚合物颗粒的水分值小于1.0重量%。

[0322] (干燥条件)

[0323] 真空度:-0.1~-0.3MPa

[0324] 温度:50~60 $^{\circ}$ C

[0325] [分级工序(粗大颗粒去除)]

[0326] 使用气流分级机(Nisshin Engineering Inc.制造的“TURBO CLASSIFIER(注册商标)TC-15”),以去除具有目标聚合物颗粒的粒径的2.5倍以上的粒径的颗粒的方式对通过干燥工序得到的干燥后的聚合物颗粒进行分级,得到目标聚合物颗粒。

[0327] (具有聚氧乙烯链的表面活性剂对聚合物颗粒表面修饰的确认)

[0328] 对于实施例1的聚合物颗粒,通过前述的表面活性剂的含量的测定方法(超声波提取时间15分钟)测定作为具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂的聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸钠的含量,结果为0.79重量%。

[0329] 仅凭该测定结果无法否认具有聚氧乙烯链的表面活性剂被吸收到聚合物颗粒内部的可能性。因此,将聚合物颗粒浸渍在甲醇中进行提取,观察提取成分中含有的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的量的经时变化。可认为,在提取时间短(15分钟~30分钟)的情况下,提取成分大体上仅由提取自聚合物颗粒表面的成分构成,随着提取时间变长,提取成分中含有的提取自聚合物颗粒内部的成分的比例增加。

[0330] 对于实施例1的聚合物颗粒,将超声波提取时间分别变更为30分钟、12小时、24小时,除此之外与前述的表面活性剂的含量的测定方法同样进行,测定聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸钠的含量(提取成分中含有的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的量),结果分别为0.79重

量%、0.80重量%、0.80重量%。

[0331] 此外,对于实施例1的聚合物颗粒,作为提取液,使用水代替甲醇,将超声波提取时间分别变更为30分钟、12小时、24小时,除此之外与前述的表面活性剂的含量的测定方法同样进行,测定聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸钠的含量(提取成分中含有的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的量),结果分别为0.003重量%、0.004重量%、0.004重量%。这些测定结果汇总示于表1。

[0332] [表1]

[0333]

溶剂\提取时间	30分钟	12小时	24小时
甲醇	0.79重量%	0.80重量%	0.80重量%
水	0.003重量%	0.004重量%	0.004重量%

[0334] 由表1的结果可知,作为提取液使用甲醇和水的任一种的情况下,即使从提取时间30分钟→12小时→24小时为止进行观察,也未确认到提取成分中含有的聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸钠的量的显著增加。由此可知,没有(极少的)聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸钠提取自聚合物颗粒内部,即,可判断具有聚氧乙烯链的表面活性剂未被吸收到聚合物颗粒内部。

[0335] (副产物(乳液聚合产物)的确认)

[0336] 实施例1中得到的刚聚合反应后的聚合物颗粒的SEM图像示于图2,在实施例1的固液分离工序和清洗工序之后得到的聚合物颗粒的SEM图像示于图3。由图2确认到作为副产物(乳液聚合产物)的粒径100~200nm左右的颗粒附着于聚合物颗粒表面。由图3确认到副产物(乳液聚合产物)几乎未附着于聚合物颗粒表面(仅附着极少量)。

[0337] [实施例2:聚合物颗粒的制造例]

[0338] 作为不具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂(其他表面活性剂),使用按纯成分计为50g的月桂基硫酸钠(花王株式会社制造、产品名“Ema1(注册商标)2FG”、对液温25℃的水的溶解度;10g/100ml)代替按纯成分计为10g的二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠,变更固液分离工序的条件以使得固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为2.30kg、从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为50.0分钟,将清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 变更为10.5kg(聚合工序中得到的聚合物颗粒的10.5倍的重量),变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3到8.4kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的0.8倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 T_2 (min)为150.2分钟,除此之外与实施例1同样进行,得到目标聚合物颗粒。

[0339] 在固液分离工序中,每单位时间通过过滤材料的介质的量 X 为0.0460kg/min,在清洗工序中,每单位时间通过过滤材料的介质的量 Y 为0.0559kg/min。

[0340] 此外,对于上述聚合工序中使用的1种其他表面活性剂,通过前述计算式(4)和(5)算出的清洗液的重量下限值 B_L (kg)和上限值 B_H (kg)如下。

[0341] $B_L = (50(g) \div 10(g/100ml) \times 1.8 = 9.0(kg)$

[0342] $B_H = (50(g) \div 10(g/100ml)) \times 2.3 = 11.5(kg)$

[0343] 本实施例的清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 为10.5kg(聚合工序中得到的聚合物颗粒的10.5倍的重量),是在前述下限值 B_L 以上、前述上限值 B_H 以下的范围内的

重量。

[0344] [实施例3:聚合物颗粒的制造例]

[0345] 作为不具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂(其他表面活性剂),使用按纯成分计为10g的链烯基琥珀酸二钾(花王株式会社制造、产品名“LATEMUL(注册商标)ASK”、对液温25℃的水的溶解度;1.7g/100ml)代替按纯成分计为10g的二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠,除此之外与实施例1同样进行得到目标聚合物颗粒。

[0346] 需要说明的是,本实施例的固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为2.30kg,从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为40.9分钟。因此,在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 X 为0.0562kg/min。

[0347] 此外,对于上述聚合工序中使用的1种其他表面活性剂,通过前述计算式(4)和(5)算出的清洗液的重量下限值 B_L (kg)和上限值 B_H (kg)如下。

[0348] $B_L = (10 \text{ (g)} \div 1.7 \text{ (g/100ml)}) \times 1.8 = 10.6 \text{ (kg)}$

[0349] $B_H = (10 \text{ (g)} \div 1.7 \text{ (g/100ml)}) \times 2.3 = 13.5 \text{ (kg)}$

[0350] 本实施例的清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 为13.0kg(聚合工序中得到的聚合物颗粒的13.0倍的重量),是在前述下限值 B_L 以上、前述上限值 B_H 以下的范围内的重量。

[0351] 此外,在本实施例的清洗工序中,从开始使清洗液通过过滤材料3到10.4kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的0.8倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 T_2 (min)为132.0分钟。因此,在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 Y 为0.0788kg/min。

[0352] [实施例4:聚合物颗粒的制造例]

[0353] 作为具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂,使用按纯成分计为10g的聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚硫酸酯铵(第一工业制药株式会社制造、产品名“HITENOL(注册商标)NF-08”)代替按纯成分计为10g的聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸钠,变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3到10.4kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的0.8倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 T_2 (min)为129.0分钟,除此之外与实施例1同样进行,得到目标聚合物颗粒。

[0354] 需要说明的是,本实施例的固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为2.28kg,从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为41.0分钟。因此,在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 X 为0.0556kg/min。此外,在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 Y 为0.0806kg/min。

[0355] 此外,对于上述聚合工序中使用的1种其他表面活性剂,通过前述计算式(4)和(5)算出的清洗液的重量下限值 B_L (kg)和上限值 B_H (kg)与实施例1同样。本实施例的清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 为13.0kg(聚合工序中得到的聚合物颗粒的13.0倍的重量),是在前述下限值 B_L (=12.0(kg))以上、前述上限值 B_H (=15.3(kg))以下的范围内的重量。

[0356] [实施例5:聚合物颗粒的制造例]

[0357] 作为具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂,使用按纯成分计为10g的聚氧乙烯苯乙炔化苯基醚磷酸酯(第一工业制药株式会社制造、产品名“PLYSURF(注册商标)AL”)代替按纯成分计为10g的聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸钠,变更固液分离工序的条件以使得固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为2.25kg、从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为40.8分钟,变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3到10.4kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的0.8倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 T_2 (min)为133.5分钟,除此之外与实施例1同样进行,得到目标聚合物颗粒。

[0358] 在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 X 为0.0551kg/min。在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 Y 为0.0779kg/min。

[0359] 此外,对于上述聚合工序中使用的1种其他表面活性剂,通过前述计算式(4)和(5)算出的清洗液的重量下限值 B_L (kg)和上限值 B_H (kg)与实施例1同样。本实施例的清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 为13.0kg(聚合工序中得到的聚合物颗粒的13.0倍的重量),是在前述下限值 B_L (=12.0(kg))以上、前述上限值 B_H (=15.3(kg))以下的范围内的重量。

[0360] [实施例6:聚合物颗粒的制造例]

[0361] 作为在聚合工序中用于得到乳化液的表面活性剂,使用按纯成分计为20g的、作为具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂的聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸钠(东邦化学株式会社制造、产品名“PHOSPHANOL(注册商标)L0-529”)代替按纯成分计为10g的二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠,在聚合工序中未对分散液添加聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸钠(作为加入分散液的水溶液,使用溶解有亚硝酸钠0.60g的水溶液2000g代替溶解有按纯成分计为10g的聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸钠和亚硝酸钠0.60g的水溶液2000g),并且将本实施例的清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 变更为10.0kg(聚合工序中得到的聚合物颗粒的10.0倍的重量),变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3到8.0kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的0.8倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 T_2 (min)为100.6分钟,除此之外与实施例1同样进行,得到目标聚合物颗粒。

[0362] 需要说明的是,本实施例的固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为2.29kg,从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为43.0分钟。因此,在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 X 为0.0533kg/min。此外,在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 Y 为0.0795kg/min。

[0363] [实施例7:聚合物颗粒的制造例]

[0364] 不使用苯乙烯(St),将甲基丙烯酸甲酯(MMA)的用量变更为700g,变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3到10.4kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的0.8倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 T_2 (min)为143.8分钟,除此之外与实施例1同样进行,得到目标聚合物颗粒。

[0365] 需要说明的是,本实施例的固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为2.31kg,从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为43.2分钟。因此,在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量

X为0.0535kg/min。此外,在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量Y为0.0723kg/min。

[0366] 此外,对于上述聚合工序中使用的1种其他表面活性剂,通过前述计算式(4)和(5)算出的清洗液的重量下限值 B_L (kg)和上限值 B_H (kg)与实施例1同样。本实施例的清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 为13.0kg(聚合工序中得到的聚合物颗粒的13.0倍的重量),是在前述下限值 B_L (=12.0(kg))以上、前述上限值 B_H (=15.3(kg))以下的范围内的重量。

[0367] [实施例8:聚合物颗粒的制造例]

[0368] 不使用甲基丙烯酸甲酯(MMA),将苯乙烯(St)的用量变更为900g,将乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)的用量变更为100g,变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3到10.4kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的0.8倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 T_2 (min)为137.5分钟,除此之外与实施例1同样进行,得到目标聚合物颗粒。

[0369] 需要说明的是,本实施例的固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为2.30kg,从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为44.0分钟。因此,在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量X为0.0523kg/min。此外,在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量Y为0.0756kg/min。

[0370] 此外,对于上述聚合工序中使用的1种其他表面活性剂,通过前述计算式(4)和(5)算出的清洗液的重量下限值 B_L (kg)和上限值 B_H (kg)与实施例1同样。本实施例的清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 为13.0kg(聚合工序中得到的聚合物颗粒的13.0倍的重量),是在前述下限值 B_L (=12.0(kg))以上、前述上限值 B_H (=15.3(kg))以下的范围内的重量。

[0371] [实施例9:聚合物颗粒的制造例]

[0372] 以按固体成分(种子颗粒)计为4.7g的方式加入种子颗粒的制造例3中得到的种子颗粒(3)的浆料代替以按固体成分(种子颗粒)计为9.6g的方式加入种子颗粒(1)的浆料,变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3到10.4kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的0.8倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 T_2 (min)为130.0分钟,除此之外与实施例1同样进行,得到目标聚合物颗粒。

[0373] 需要说明的是,本实施例的固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为2.45kg,从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为45.0分钟。因此,在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量X为0.0544kg/min。此外,在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量Y为0.0800kg/min。

[0374] 此外,对于上述聚合工序中使用的1种其他表面活性剂,通过前述计算式(4)和(5)算出的清洗液的重量下限值 B_L (kg)和上限值 B_H (kg)与实施例1同样。本实施例的清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 为13.0kg(聚合工序中得到的聚合物颗粒的13.0倍的重量),是在前述下限值 B_L (=12.0(kg))以上、前述上限值 B_H (=15.3(kg))以下的范围内的重量。

[0375] [比较例1:聚合物颗粒的制造例]

[0376] 变更固液分离工序的条件以使得固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为2.33kg、从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为47.5分钟,省略清洗工序(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 视为0),除此之外与实施例1同样进行,得到目标聚合物颗粒。在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 X 为0.0491kg/min。

[0377] [比较例2:聚合物颗粒的制造例]

[0378] 变更固液分离工序的条件以使得固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为2.41kg、从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为45.0分钟,将清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 变更为5.0kg(聚合工序中得到的聚合物颗粒的5.0倍的重量),变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3到4.0kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的0.8倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 T_2 (min)为48.6分钟,除此之外与实施例1同样进行,得到目标聚合物颗粒。

[0379] 在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 X 为0.0536kg/min,在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 Y 为0.0823kg/min。

[0380] [比较例3:聚合物颗粒的制造例]

[0381] 变更固液分离工序的条件以使得固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为2.39kg、从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为47.7分钟,将清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 变更为5.0kg(聚合工序中得到的聚合物颗粒的5.0倍的重量),变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3到4.0kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的0.8倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 T_2 (min)为55.2分钟,除此之外与实施例4同样进行,得到目标聚合物颗粒。

[0382] 在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 X 为0.0501kg/min,在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 Y 为0.0725kg/min。

[0383] [比较例4:聚合物颗粒的制造例]

[0384] 使用按纯成分计为50g的、作为高分子分散稳定剂的聚乙烯醇(PVA)(日本合成化学工业株式会社制造、产品名“GOHSENOL GM-14L”)代替按纯成分计为10g的聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸钠,变更固液分离工序的条件以使得固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为2.35kg、从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为44.8分钟,变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3到10.4kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的0.8倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 T_2 (min)为142.9分钟,除此之外与实施例1同样进行,得到目标聚合物颗粒。

[0385] 在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 X 为0.0525kg/min,在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 Y 为0.0728kg/min。

[0386] [实施例10:聚合物颗粒的制造例]

[0387] 使用按纯成分计为10g的、作为具有聚氧乙烯链的非离子性表面活性剂的聚氧乙

烯苯乙烯化苯基醚(第一工业制药株式会社制造、产品名“NOIGEN(注册商标)EA-167”)代替按纯成分计为10g的、作为具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂的聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸钠,变更固液分离工序的条件以使得固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为2.29kg、从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为51.0分钟,除此之外与实施例1同样进行,得到目标聚合物颗粒。

[0388] 在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 X 为0.0499kg/min。

[0389] 此外,对于上述聚合工序中使用的1种其他表面活性剂,通过前述计算式(4)和(5)算出的清洗液的重量下限值 B_L (kg)和上限值 B_H (kg)与实施例1同样。本实施例的清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 为13.0kg(聚合工序中得到的聚合物颗粒的13.0倍的重量)。

[0390] 此外,在本实施例的清洗工序中,从开始使清洗液通过过滤材料3到10.4kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的0.8倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 T_2 (min)为170.0分钟。因此,在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 Y 为0.0612kg/min。

[0391] [实施例11:聚合物颗粒的制造例]

[0392] 将作为具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂的聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸钠(东邦化学株式会社制造、产品名“PHOSPHANOL(注册商标)L0-529”)的按纯成分计的添加量从10g变更为25g,变更固液分离工序的条件以使得固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为2.35kg、从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为43.3分钟,变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3到10.4kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的0.8倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 T_2 (min)为126.8分钟,除此之外与实施例1同样进行,得到目标聚合物颗粒。

[0393] 在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 X 为0.0543kg/min,在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 Y 为0.0820kg/min。

[0394] 此外,对于上述聚合工序中使用的1种其他表面活性剂,通过前述计算式(4)和(5)算出的清洗液的重量下限值 B_L (kg)和上限值 B_H (kg)与实施例1同样。本实施例的清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 为13.0kg(聚合工序中得到的聚合物颗粒的13.0倍的重量),是在前述下限值 B_L (=12.0(kg))以上、前述上限值 B_H (=15.3(kg))以下的范围内的重量。

[0395] [实施例12:聚合物颗粒的制造例]

[0396] 将作为具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂的聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸钠(东邦化学株式会社制造、产品名“PHOSPHANOL(注册商标)L0-529”)的按纯成分计的添加量从10g变更为5g,变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3到10.4kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的0.8倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 T_2 (min)为135.5分钟,除此之外与实施例1同样进行,得到目标聚合物颗粒。

[0397] 需要说明的是,本实施例的固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为2.32kg,从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为45.5分钟。因此,在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量

X为0.0510kg/min。此外,在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量Y为0.0768kg/min。

[0398] 此外,对于上述聚合工序中使用的1种其他表面活性剂,通过前述计算式(4)和(5)算出的清洗液的重量的下限值 B_L (kg)和上限值 B_H (kg)与实施例1同样。本实施例的清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 为13.0kg(聚合工序中得到的聚合物颗粒的13.0倍的重量),是在前述下限值 B_L (=12.0(kg))以上、前述上限值 B_H (=15.3(kg))以下的范围内的重量。

[0399] [实施例13:聚合物颗粒的制造例]

[0400] 将清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 变更为12.1kg(聚合工序中得到的聚合物颗粒的12.1倍的重量),变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3到9.68kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的0.8倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 T_2 (min)为110.0分钟,除此之外与实施例1同样进行,得到目标聚合物颗粒。在本实施例的清洗工序中,每单位时间通过过滤材料的介质的量Y为0.0880kg/min。

[0401] 需要说明的是,本实施例的固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为2.37kg,从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为43.2分钟。因此,在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量X为0.0549kg/min。

[0402] 此外,对于上述聚合工序中使用的1种其他表面活性剂,通过前述计算式(4)和(5)算出的清洗液的重量的下限值 B_L (kg)和上限值 B_H (kg)与实施例1同样。本实施例的清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 (=12.1kg)是在前述下限值 B_L (=12.0(kg))以上、前述上限值 B_H (=15.3(kg))以下的范围内的重量。

[0403] [实施例14:聚合物颗粒的制造例]

[0404] 变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3到10.4kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的0.8倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 T_2 (min)为357.4分钟,除此之外与实施例1同样进行,得到目标聚合物颗粒。在本实施例的清洗工序中,在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量Y为0.0291kg/min。

[0405] 需要说明的是,本实施例的固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为2.34kg,从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为50.2分钟。因此,在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量X为0.0466kg/min。

[0406] 此外,对于上述聚合工序中使用的1种其他表面活性剂,通过前述计算式(4)和(5)算出的清洗液的重量的下限值 B_L (kg)和上限值 B_H (kg)与实施例1同样。本实施例的清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 为13.0kg(聚合工序中得到的聚合物颗粒的13.0倍的重量),是在前述下限值 B_L (=12.0(kg))以上、前述上限值 B_H (=15.3(kg))以下的范围内的重量。

[0407] [实施例15:聚合物颗粒的制造例]

[0408] 将清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 变更为12.0kg(聚合工序中得到的聚合物颗粒的12.0倍的重量),变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3

到9.60kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的0.8倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 T_2 (min)为109.0分钟,除此之外与实施例1同样进行,得到目标聚合物颗粒。在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 Y 为0.0881kg/min。

[0409] 需要说明的是,本实施例的固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为2.30kg,从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为41.5分钟。因此,在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 X 为0.0554kg/min。

[0410] 此外,对于上述聚合工序中使用的1种其他表面活性剂,通过前述计算式(4)和(5)算出的清洗液的重量下限值 B_L (kg)和上限值 B_H (kg)与实施例1同样。本实施例的清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 (=12.0kg)是在前述下限值 B_L (=12.0(kg))以上、前述上限值 B_H (=15.3(kg))以下的范围内的重量。

[0411] [比较例5:聚合物颗粒的制造例]

[0412] 将作为具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂的聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸钠(东邦化学株式会社制造、产品名“PHOSPHANOL(注册商标)L0-529”)的按纯成分计的添加量从10g变更为40g,将清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 变更为5.0kg(聚合工序中得到的聚合物颗粒的5.0倍的重量),变更固液分离工序的条件以使得固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为2.30kg、从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为42.8分钟,变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3到4.0kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的0.8倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 T_2 (min)为49.7分钟,除此之外与实施例1同样进行,得到目标聚合物颗粒。

[0413] 在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 X 为0.0537kg/min,在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 Y 为0.0805kg/min。

[0414] [比较例6:聚合物颗粒的制造例]

[0415] 将清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 变更为25.0kg(聚合工序中得到的聚合物颗粒的25.0倍的重量),变更固液分离工序的条件以使得固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为2.31kg、从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为54.2分钟,变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3到20.0kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的0.8倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 T_2 (min)为250.0分钟,除此之外与实施例1同样进行,得到目标聚合物颗粒。

[0416] 在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 X 为0.0426kg/min,在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 Y 为0.0800kg/min。

[0417] [比较例7:聚合物颗粒的制造例]

[0418] 变更固液分离工序的条件以使得固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为2.25kg、从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为21.8分钟,变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3到10.4kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的0.8倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 T_2 (min)为93.3分钟,除此之外与实施例1同样进行,得到目标聚合物

颗粒。

[0419] 在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 X 为 $0.1032\text{kg}/\text{min}$,在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 Y 为 $0.1115\text{kg}/\text{min}$ 。

[0420] [比较例8:聚合物颗粒的制造例]

[0421] 变更固液分离工序的条件以使得固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为 2.25kg 、从开始使粗产物 P 中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为 17.7 分钟,变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3到 10.4kg (清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的 0.8 倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 $T_2(\text{min})$ 为 118.3 分钟,除此之外与实施例1同样进行,得到目标聚合物颗粒。

[0422] 在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 X 为 $0.1271\text{kg}/\text{min}$,在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 Y 为 $0.0879\text{kg}/\text{min}$ 。

[0423] [比较例9:聚合物颗粒的制造例]

[0424] 变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3到 10.4kg (清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的 0.8 倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 $T_2(\text{min})$ 为 90.0 分钟,除此之外与实施例1同样进行,得到目标聚合物颗粒。在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 Y 为 $0.1156\text{kg}/\text{min}$ 。

[0425] 需要说明的是,本比较例的固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为 2.33kg ,从开始使粗产物 P 中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为 55.2 分钟。因此,在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 X 为 $0.0422\text{kg}/\text{min}$ 。

[0426] [比较例10:聚合物颗粒的制造例]

[0427] 将清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 变更为 3.0kg (聚合工序中得到的聚合物颗粒的 3.0 倍的重量),变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3到 2.4kg (清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量 G_2 的 0.8 倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间 $T_2(\text{min})$ 为 27.3 分钟,除此之外与实施例6同样进行,得到目标聚合物颗粒。

[0428] 需要说明的是,本比较例的固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量 G_1 为 2.25kg ,从开始使粗产物 P 中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间 T_1 为 40.2 分钟。因此,在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 X 为 $0.0560\text{kg}/\text{min}$ 。在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量 Y 为 $0.0880\text{kg}/\text{min}$ 。

[0429] [比较例11:聚合物颗粒的制造例]

[0430] 按照专利文献5(日本特开2009-203378号公报)的实施例5制备聚合物颗粒。即,首先向具备冷凝管、温度计和滴加口的四口烧瓶中装入离子交换水 529g 、 25 摩尔%氨水溶液 1.6g 和甲醇 118g ,边搅拌边自滴加口向该混合液中添加3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制造、KBM-503) 25g ,进行3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的水解、缩合制备有机聚硅氧烷颗粒。自反应开始2小时后,对得到的有机聚硅氧烷颗粒的乳浊液进行采样,按[聚合物颗粒的体积平均粒径和粒径的变异系数的测定方法]中记载的测定方法测定体积平均粒径,结果体积平均粒径为 $1.9\mu\text{m}$ 。

[0431] 接着,向将作为具有聚氧乙烯链的阴离子性表面活性剂的聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚硫酸酯铵盐(第一工业制药株式会社制造、产品名“HITENOL(注册商标)NF-08”)20.0g(按纯成分计约19g左右)用离子交换水1750g溶解而得到的溶液中,加入溶解有苯乙烯(St)600g、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯(HDDMA)400g、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(和光纯药工业株式会社制造、V-65)20g的溶液,通过TK HOMOMIXER(PRIMIX Corporation(旧・特殊机化工业株式会社)制造)以6000rpm乳化分散5分钟制备乳化液,将所得单体乳液添加到有机聚硅氧烷颗粒的乳浊液中,进一步进行搅拌。自单体乳液添加2小时后,对反应液采样用显微镜观察,结果确认到有机聚硅氧烷颗粒吸收单体而发生了肥大化。

[0432] 接着,将反应液在氮气氛围下升温至65℃,在65℃下保持2小时进行单体的自由基聚合。将反应液冷却后,过滤,滤取聚合产物。此时,回收物(所滤取的聚合产物)的固体成分浓度为67重量%。

[0433] 向回收物中加入离子交换水1kg使固体成分浓度为40重量%,搅拌30分钟后,过滤回收经清洗的聚合产物。此时,清洗后回收物的固体成分浓度为60重量%。

[0434] 将清洗后回收物用干燥机在100℃下干燥6小时得到有机无机复合颗粒。针对所得有机无机复合颗粒,通过前述的测定方法测定体积平均粒径和粒径的变异系数,结果体积平均粒径为3.82μm、粒径的变异系数为7.22%。并且,针对所得有机无机复合颗粒通过前述的测定方法测定表面活性剂的含量,结果为1940重量ppm(0.19重量%)。

[0435] 另外,第1次的过滤,使用定量滤纸(Advantec Toyo Kaisha,Ltd.制造、定量滤纸No.5C)代替滤布作为过滤材料3,变更固液分离工序的条件以使得固液分离工序中得到的滤液(介质)的总重量G₁为0.80kg、从开始使粗产物P中含有的介质(水)通过过滤材料3到结束前述介质通过过滤材料3为止的时间T₁为18.5分钟,除此之外与实施例1的固液分离工序同样进行。第2次的过滤将清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量G₂变更为1.0kg(聚合工序中得到的聚合物颗粒的1.0倍的重量)以使固体成分浓度为40重量%,变更清洗工序的条件以使得从开始使清洗液通过过滤材料3到0.8kg(清洗工序中使用的作为清洗液的水的重量G₂的0.8倍的重量)的清洗液通过过滤材料3为止所花的时间T₂(min)为28.9分钟,使用定量滤纸(Advantec Toyo Kaisha,Ltd.制造、定量滤纸No.5C)代替滤布作为过滤材料3,除此之外与实施例1的清洗工序同样进行。

[0436] 在固液分离工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量X为0.0432kg/min,在清洗工序中每单位时间通过过滤材料的介质的量Y为0.0277kg/min。

[0437] [实施例16:光学薄膜的制造例]

[0438] 向10ml的样品管中添加实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g和作为高SP值有机溶剂的异丙醇1.00g,使用超声波清洗器(Velvo-Clear Co.,Ltd.制造“ULTRASONIC CLEANER VS-150”)搅拌1分钟,使聚合物颗粒分散在作为有机溶剂的乙酸丁酯中,得到分散液。向该分散液中进一步添加丙烯酸类树脂(DIC株式会社制造的“ACRYDIC(注册商标)A-817”、含有作为有机溶剂的甲苯和乙酸丁酯49.0~51.0重量%)1.50g,用上述超声波清洗器搅拌2分钟左右,得到涂布用树脂组合物。将该涂布用树脂组合物静置4小时后,向涂布用树脂组合物中添加作为有机溶剂的乙酸丁酯5.50g,用上述超声波清洗器搅拌1分钟,得到涂布用树脂组合物的稀释液。

[0439] 使用75μm狭缝的涂布机将所得的涂布用树脂组合物的稀释液涂覆在厚度100μm的

PET薄膜(富士胶片株式会社制造、商品名“复印机用FUJIX(注册商标) OHP薄膜”)上。涂覆后,放入温度保持在70℃的干燥机放置1小时,由此得到光学薄膜。

[0440] [实施例17:光学薄膜的制造例]

[0441] 使用实施例2中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0442] [实施例18:光学薄膜的制造例]

[0443] 使用实施例3中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0444] [实施例19:光学薄膜的制造例]

[0445] 使用实施例4中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0446] [实施例20:光学薄膜的制造例]

[0447] 使用实施例5中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0448] [实施例21:光学薄膜的制造例]

[0449] 使用实施例6中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0450] [实施例22:光学薄膜的制造例]

[0451] 使用实施例7中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0452] [实施例23:光学薄膜的制造例]

[0453] 使用实施例8中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0454] [实施例24:光学薄膜的制造例]

[0455] 使用实施例9中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0456] [比较例12:光学薄膜的比较制造例]

[0457] 使用比较例1中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0458] [比较例13:光学薄膜的比较制造例]

[0459] 使用比较例2中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0460] [比较例14:光学薄膜的比较制造例]

[0461] 使用比较例3中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0462] [比较例15:光学薄膜的比较制造例]

[0463] 使用比较例4中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0464] [实施例25:光学薄膜的制造例]

[0465] 使用实施例10中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0466] [实施例26:光学薄膜的制造例]

[0467] 使用实施例11中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0468] [实施例27:光学薄膜的制造例]

[0469] 使用实施例12中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0470] [实施例28:光学薄膜的制造例]

[0471] 使用实施例13中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0472] [实施例29:光学薄膜的制造例]

[0473] 使用实施例14中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0474] [实施例30:光学薄膜的制造例]

[0475] 使用实施例15中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0476] [比较例16:光学薄膜的比较制造例]

[0477] 使用比较例5中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0478] [比较例17:光学薄膜的比较制造例]

[0479] 使用比较例6中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0480] [比较例18:光学薄膜的比较制造例]

[0481] 使用比较例7中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0482] [比较例19:光学薄膜的比较制造例]

[0483] 使用比较例8中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0484] [比较例20:光学薄膜的比较制造例]

[0485] 使用比较例9中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0486] [比较例21:光学薄膜的比较制造例]

[0487] 使用比较例10中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0488] [比较例22:光学薄膜的比较制造例]

[0489] 使用比较例11中得到的聚合物颗粒0.20g代替实施例1中得到的聚合物颗粒0.20g,除此之外与实施例16同样进行,得到光学薄膜。

[0490] 对于实施例16~30和比较例12~22的光学薄膜,通过以下所示的方法评价光学特

性。

[0491] [光学特性(雾度的偏差的多少)的评价方法]

[0492] 将切割成6cm×6cm的正方形的光学薄膜作为试验片。对试验片的涂覆有涂布用树脂组合物的面的上下左右4个端部和中央部(共5处)各处的雾度,按照JIS K 7136使用日本电色工业株式会社制造的“NDH-4000”进行测定。接着,使用所测得的5处的雾度(%)的最大值、最小值和平均值,通过以下计算式算出雾度差(%),按照以下评价标准评价其雾度差(%)。

[0493] <雾度差(%)的计算式>

[0494] $R = \{ (Hz_{MAX} - Hz_{MIN}) / Hz_{AVE} \} \times 100$

[0495] R:雾度差(%)

[0496] Hz_{MAX}:5处雾度(%)的最大值

[0497] Hz_{MIN}:5处雾度(%)的最小值

[0498] Hz_{AVE}:5处雾度(%)的平均值

[0499] <评价标准>

[0500] ◎:雾度差小于0.5%

[0501] ○:雾度差为0.5%以上且小于1.0%

[0502] △:雾度差为1.0%以上且小于3.0%

[0503] ×:雾度差为3.0%以上

[0504] 关于实施例1~15和比较例1~11,表2和表4示出聚合工序中使用的种子颗粒的编号(种子颗粒编号)、聚合工序中使用的单体的组成(单体组成)、聚合工序中使用的其他表面活性剂和具有聚氧乙烯链的表面活性剂的种类、聚合工序中使用的高分子分散稳定剂的种类、固液分离工序中的X值(每单位时间通过过滤材料的介质的量(kg/min))的测定结果、清洗工序中的Y值(每单位时间通过过滤材料的清洗液的量(kg/min))的测定结果、清洗工序中使用的清洗液(水)的量(kg)、所得的聚合物颗粒的体积平均粒径(μm)和粒径的变异系数(CV值(%))的测定结果、所得的聚合物颗粒的折射率的测定结果、以及所得的聚合物颗粒的凝胶率(%)的测定结果。

[0505] 此外,关于实施例1~15和比较例1~11中得到的聚合物颗粒,表3和表5示出聚合物颗粒的比表面积(m²/g)的测定结果、聚合物颗粒中的其他表面活性剂的含量(重量ppm)的测定结果、聚合物颗粒中的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量(重量ppm)的测定结果、聚合物颗粒每单位面积的聚合物颗粒中的其他表面活性剂的含量(×10⁻³g/m²)的测定结果、聚合物颗粒每单位面积的聚合物颗粒中的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量(×10⁻⁵g/m²)的测定结果、聚合物颗粒在高SP值有机溶剂中的分散性的评价结果、以及聚合物颗粒中的副产物(乳液聚合产物)的含量的测定结果。此外,关于实施例16~30和比较例12~22的光学薄膜,表3和表5一并示出光学薄膜的雾度差(%)的测定结果、和光学薄膜的光学特性的评价结果。

[0506] 另外,在表2和表4中,DSS表示二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠,LS表示月桂基硫酸钠,ASK表示链烯基琥珀酸二钾,POEPS表示聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸钠,ASPSE表示聚氧乙烯苯乙稀化苯基醚硫酸酯铵,POESE表示聚氧乙烯苯乙稀化苯基醚磷酸酯,PVA表示聚乙烯醇,PSE表示聚氧乙烯苯乙稀化苯基醚。

[0507] [表2]

	种子 颗粒 编号	单体组成	表面活性剂		高分子 分散 稳定剂	X值 (kg/min)	Y值 (kg/min)	清洗 液量 (kg)	体积 平均 粒径 (μm)	CV值 (%)	折 射 率	凝胶 率 (重量%)
			其他 表面 活性剂	含聚氧乙 烯链的表 面活性剂								
实施例1	(1)	MMA-St-EGDMA	DSS	POEPS	-	0.0498	0.0740	13.0	2.95	7.90	1.525	98.2
实施例2	(1)	MMA-St-EGDMA	LS	POEPS	-	0.0460	0.0559	10.5	2.94	7.78	1.525	98.9
实施例3	(1)	MMA-St-EGDMA	ASK	POEPS	-	0.0562	0.0788	13.0	2.95	8.01	1.525	97.8
实施例4	(1)	MMA-St-EGDMA	DSS	ASPSE	-	0.0556	0.0806	13.0	2.95	7.72	1.525	97.9
实施例5	(1)	MMA-St-EGDMA	DSS	POESE	-	0.0551	0.0779	13.0	2.94	7.66	1.525	98.2
实施例6	(1)	MMA-St-EGDMA	-	POEPS	-	0.0533	0.0795	10.0	2.96	8.00	1.525	98.0
实施例7	(1)	MMA-EGDMA	DSS	POEPS	-	0.0535	0.0723	13.0	2.95	7.53	1.495	96.7
实施例8	(1)	St-EGDMA	DSS	POEPS	-	0.0523	0.0756	13.0	2.97	7.72	1.580	97.3
实施例9	(3)	MMA-St-EGDMA	DSS	POEPS	-	0.0544	0.0800	13.0	6.01	6.33	1.525	98.2
比较例1	(1)	MMA-St-EGDMA	DSS	POEPS	-	0.0491	-	-	2.95	7.64	1.525	98.0
比较例2	(1)	MMA-St-EGDMA	DSS	POEPS	-	0.0536	0.0823	5.0	2.96	7.63	1.525	97.2
比较例3	(1)	MMA-St-EGDMA	DSS	ASPSE	-	0.0501	0.0725	5.0	2.96	7.61	1.525	96.9
比较例4	(1)	MMA-St-EGDMA	DSS	-	PVA	0.0525	0.0728	13.0	2.95	7.53	1.525	97.8

[0508]

[0509] [表3]

[0510]

	比 表 面 积 (m ² /g)	表面活性剂含量		每单位面积的 表面活性剂含量		分散 性	副产物 含量 (重量%)		光学特性	
		含聚氧乙烯 链的表面活 性剂 (重量%)	其他表面活 性剂 (重量ppm)	含聚氧乙烯 链的表面活 性剂 ×10 ⁻³ (g/m ²)	其他表面活 性剂 ×10 ⁻⁵ (g/m ²)				雾 度 差 (%)	评 价 结 果
实施例1	1.87	0.79	23	4.22	1.23	○	0.12	实施例16	0.33	◎
实施例2	1.85	0.76	21	4.11	1.14	○	0.11	实施例17	0.29	◎
实施例3	1.92	0.80	29	4.17	1.51	○	0.09	实施例18	0.44	◎
实施例4	1.90	0.81	29	4.26	1.53	○	0.13	实施例19	0.42	◎
实施例5	1.91	0.79	26	4.14	1.36	○	0.13	实施例20	0.38	◎
实施例6	1.88	1.77	—	9.41	—	○	0.11	实施例21	0.39	◎
实施例7	1.88	0.78	25	4.15	1.33	○	0.08	实施例22	0.48	◎
实施例8	1.95	0.75	27	3.85	1.38	○	0.10	实施例23	0.43	◎
实施例9	1.11	0.66	28	5.95	2.52	○	0.05	实施例24	0.42	◎
比较例1	1.99	0.92	8231	4.62	413.62	△	4.33	比较例12	4.01	×
比较例2	1.93	0.82	2543	4.25	131.76	△	2.03	比较例13	3.11	×
比较例3	1.98	0.77	2898	3.89	146.36	△	1.99	比较例14	3.11	×
比较例4	1.95	—	23	—	1.18	×	0.08	比较例15	1.44	△

[0511] [表4]

[0512]

	种子 颗粒 编号	单体组成	表面活性剂		高分子 分散 稳定剂	X值 (kg/min)	Y值 (kg/min)	清洗 液量 (kg)	体积 平均 粒径 (μm)	CV值 (%)	折 射 率	凝胶 率 (重量%)
			其他 表面 活性剂	含聚氧乙 烯链的表 面活性剂								
实施例10	(1)	MMA-St-EGDMA	DSS	PSE	-	0.0499	0.0612	13.0	2.98	7.89	1.525	98.1
实施例11	(1)	MMA-St-EGDMA	DSS	POEPS	-	0.0543	0.0820	13.0	2.98	7.81	1.525	98.3
实施例12	(1)	MMA-St-EGDMA	DSS	POEPS	-	0.0510	0.0768	13.0	2.97	7.84	1.525	98.0
实施例13	(1)	MMA-St-EGDMA	DSS	POEPS	-	0.0549	0.0880	12.1	2.97	7.69	1.525	97.5
实施例14	(1)	MMA-St-EGDMA	DSS	POEPS	-	0.0466	0.0291	13.0	2.97	7.77	1.525	97.7
实施例15	(1)	MMA-St-EGDMA	DSS	POEPS	-	0.0554	0.0881	12.0	2.96	7.83	1.525	98.0
比较例5	(1)	MMA-St-EGDMA	DSS	POEPS	-	0.0537	0.0805	5.0	2.96	7.80	1.525	97.9
比较例6	(1)	MMA-St-EGDMA	DSS	POEPS	-	0.0426	0.0800	25.0	2.97	7.79	1.525	98.4
比较例7	(1)	MMA-St-EGDMA	DSS	POEPS	-	0.1032	0.1115	13.0	2.98	7.66	1.525	98.1
比较例8	(1)	MMA-St-EGDMA	DSS	POEPS	-	0.1271	0.0879	13.0	2.98	7.85	1.525	98.0
比较例9	(1)	MMA-St-EGDMA	DSS	POEPS	-	0.0422	0.1156	13.0	2.97	7.99	1.525	98.5
比较例10	(1)	MMA-St-EGDMA	-	POEPS	-	0.0560	0.0880	3.0	2.96	7.60	1.525	98.2
比较例11	其他	St-HDDMA	-	ASPSE	-	0.0432	0.0277	1.0	3.82	7.22	1.525	96.5

[0513] [表5]

[0514]

	比表面积 (m^2/g)	表面活性剂含量		每单位表面积的表面活性剂含量		分散性	副产物含量 (重量%)		光学特性	
		含聚氧乙烯链的表面活性剂 (重量%)	其他表面活性剂 (重量ppm)	含聚氧乙烯链的表面活性剂 $\times 10^{-3}(\text{g}/\text{m}^2)$	其他表面活性剂 $\times 10^{-5}(\text{g}/\text{m}^2)$				雾度差 (%)	评价结果
实施例10	1.97	0.76	23	3.86	1.17	○	0.19	实施例25	0.44	◎
实施例11	1.90	2.34	35	12.32	1.84	◎	0.25	实施例26	0.35	◎
实施例12	1.95	0.42	29	2.15	1.49	○	0.13	实施例27	0.61	○
实施例13	1.85	0.79	155	4.27	8.38	◎	0.14	实施例28	0.63	○
实施例14	1.82	0.60	16	3.30	0.88	○	0.14	实施例29	0.64	○
实施例15	1.88	0.88	98	4.68	5.21	○	0.82	实施例30	0.73	○
比较例5	1.85	3.22	3543	17.41	191.51	×	2.78	比较例16	4.20	×
比较例6	1.92	0.28	19	1.46	0.99	×	0.19	比较例17	3.33	×
比较例7	1.90	0.81	566	4.26	29.79	△	2.33	比较例18	1.99	△
比较例8	1.89	0.80	233	4.23	12.33	△	1.98	比较例19	2.01	△
比较例9	1.95	0.55	233	2.82	11.95	△	1.89	比较例20	2.22	△
比较例10	1.88	2.85	—	15.16	—	×	3.33	比较例21	4.31	×
比较例11	1.76	0.19	—	1.08	—	×	2.22	比较例22	1.08	△

[0515] 实施例1~15和比较例1~11的固液分离工序和清洗工序中使用的加压过滤器1(参见图1)的过滤材料3(滤布)与过滤物(即粗产物P)的界面的面积A为 $0.0104(\text{m}^2)$ 。因此,在实施例1~15和比较例1~11中,满足前述条件式(1)的X值(每单位时间通过过滤材料的介质的量(kg/min))的上限值为 $0.0572\text{kg}/\text{min}$ 。此外,满足上述条件式(2)的Y值(每单位时间通过过滤材料的清洗液的量(kg/min))的下限值为 $0.0260\text{kg}/\text{min}$ 、上限值为 $0.0884\text{kg}/\text{min}$ 。

[0516] 由表2~5所示的结果可知,在组合使用了具有聚氧乙烯链的表面活性剂和其他表面活性剂的实施例·比较例中得到的聚合物颗粒当中,对于清洗中使用的清洗液(水)的量

为聚合物颗粒的重量的9倍以上(9kg以上)、具体为10.0~13.0倍的实施例1~15中得到的聚合物颗粒,聚合物颗粒每单位表面积的其他表面活性剂的含量为 $10.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ 以下、具体为 $0.88 \sim 8.38 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$,是较少的,而对于省略了清洗工序(相当于清洗中使用的清洗液(水)的量0的情况)的比较例1和清洗中使用的清洗液(水)的量小于聚合物颗粒的重量的9倍(小于9kg)、具体为5.0倍的比较例2、3、5中得到的聚合物颗粒,聚合物颗粒每单位表面积的其他表面活性剂的含量大于 $10.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ 、具体为 $131.76 \sim 413.62 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$,是较多的。因此确认到:根据清洗中使用的清洗液(水)的量为聚合物颗粒的重量的9倍以上的本发明的制造方法,能够减少聚合工序中使用的其他表面活性剂在聚合物颗粒表面的每单位表面积的附着量。

[0517] 由表2~5所示的结果可知,对于清洗中使用的清洗液(水)的量为聚合物颗粒的重量的18倍以下(18kg以下)、具体为10.0~13.0倍的实施例1~15中得到的聚合物颗粒,聚合物颗粒每单位表面积的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量为 $2.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2 \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ 、具体为 $2.15 \sim 12.32 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$,而对于清洗中使用的清洗液(水)的量大于聚合物颗粒的重量的18倍(大于18kg)、具体为25.0倍(25.0kg)的比较例6中得到的聚合物颗粒,聚合物颗粒每单位表面积的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量小于 $2.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ 、具体为 $1.46 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$,是较少的。因此确认到:根据清洗中使用的清洗液(水)的量为聚合物颗粒的重量的9倍以上且18倍以下的本发明的制造方法,能够使聚合工序中使用的具有聚氧乙烯链的表面活性剂在聚合物颗粒表面的每单位表面积的附着量为适度的范围 $2.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2 \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ 。

[0518] 此外,对于清洗中使用的清洗液(水)的量为聚合物颗粒的重量的9倍以上(9kg以上)、具体为10.0~13.0倍的实施例1~15中得到的聚合物颗粒,副产物(乳液聚合产物)的含量的测定值小于1.0重量%、具体为0.05~0.82重量%,是较少的,而对于省略了清洗工序(相当于清洗中使用的清洗液(水)的量0的情况)的比较例1和清洗中使用的清洗液(水)的量小于聚合物颗粒的重量的9倍(小于9kg)、具体为1.0~5.0倍的比较例2、3、5、10、11中得到的聚合物颗粒,副产物(乳液聚合产物)的含量的测定值为1.0重量%以上、具体为1.99~4.33重量%,是较多的。因此确认到:根据清洗中使用的清洗液(水)的量为聚合物颗粒的重量的9倍以上的本发明的制造方法,能够减少聚合物颗粒中的副产物(乳液聚合产物)的含量。

[0519] 此外,在组合使用了具有聚氧乙烯链的表面活性剂和其他表面活性剂的实施例·比较例中得到的聚合物颗粒当中,对于X值(每单位时间通过过滤材料的介质的量)为满足前述条件式(1)的上限值0.0572(kg/min)以下(具体为0.0460~0.0566(kg/min))的实施例1~15中得到的聚合物颗粒,聚合物颗粒每单位表面积的其他表面活性剂的含量为 $10.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ 以下、具体为 $0.88 \sim 8.38 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$,是较少的,而对于X值大于满足前述条件式(1)的上限值0.0572(kg/min)(具体为0.1032~0.1271(kg/min))的比较例7、8中得到的聚合物颗粒,聚合物颗粒每单位表面积的其他表面活性剂的含量大于 $10.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ (具体为 $12.33 \sim 29.79 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$),是较多的。因此确认到:根据X值满足前述条件式(1)的本发明的制造方法,能够减少聚合工序中使用的其他表面活性剂在聚合物颗粒表面的每单位表面积的附着量。

[0520] 此外,对于X值为满足前述条件式(1)的上限值0.0572(kg/min)以下(具体为

0.0460~0.0566 (kg/min)) 的实施例1~15中得到的聚合物颗粒,副产物(乳液聚合产物)的含量的测定值小于1.0重量%、具体为0.05~0.82重量%,是较少的,而对于X值大于满足前述条件式(1)的上限值0.0572 (kg/min) (具体为0.0762~0.1271 (kg/min)) 的比较例7、8、11中得到的聚合物颗粒,副产物(乳液聚合产物)的含量的测定值为1.0重量%以上(具体为1.98~2.33重量%),是较多的。因此确认到:根据X值满足前述条件式(1)的本发明的制造方法,能够减少聚合物颗粒中的副产物(乳液聚合产物)的含量。

[0521] 此外,在组合使用了具有聚氧乙烯链的表面活性剂和其他表面活性剂的实施例·比较例中得到的聚合物颗粒当中,对于Y值(每单位时间通过过滤材料的清洗液的量)为满足前述条件式(2)的0.0260 (kg/min)~0.0884 (kg/min) 的范围内(具体为0.0291~0.0881 (kg/min)) 的实施例1~15中得到的聚合物颗粒,聚合物颗粒每单位表面积的其他表面活性剂的含量为 $10.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ 以下、具体为 $0.88 \sim 8.38 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$,是较少的,而对于Y值大于满足前述条件式(2)的上限值0.0884kg/min(具体为0.1115~0.1156 (kg/min)) 的比较例7、9中得到的聚合物颗粒,聚合物颗粒每单位表面积的其他表面活性剂的含量大于 $10.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ (具体为 $11.95 \sim 29.79 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$),是较多的。因此确认到:根据Y值满足前述条件式(2)的本发明的制造方法,能够减少聚合工序中使用的其他表面活性剂在聚合物颗粒表面的每单位表面积的附着量。

[0522] 此外,对于Y值满足前述条件式(2) (具体为0.0291~0.0881 (kg/min)) 的实施例1~15中得到的聚合物颗粒,副产物(乳液聚合产物)的含量的测定值小于1.0重量%、具体为0.05~0.82重量%,是较少的,而对于Y值大于满足前述条件式(2)的上限值0.0884kg/min (具体为0.1115~0.1156 (kg/min)) 的比较例7、9中得到的聚合物颗粒,副产物(乳液聚合产物)的含量的测定值为1.0重量%以上(具体为1.89~2.33重量%),是较多的。因此确认到:根据Y值满足前述条件式(2)的本发明的制造方法,能够减少聚合物颗粒中的副产物(乳液聚合产物)的含量。

[0523] 此外确认到:对于聚合物颗粒每单位表面积的其他表面活性剂的含量为 $10.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ 以下(具体为 $0.88 \sim 8.38 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$) 的实施例1~15的聚合物颗粒,与聚合物颗粒每单位表面积的其他表面活性剂的含量大于 $10.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ (具体为 $11.95 \sim 413.62 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$) 的比较例1~3、5、7~9的聚合物颗粒相比,对高SP值有机溶剂的分散性优异。

[0524] 此外确认到:对于涂覆含有聚合物颗粒每单位表面积的其他表面活性剂的含量为 $10.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ 以下的实施例1~15的聚合物颗粒的涂布用树脂组合物而成的实施例16~30的光学薄膜,与涂覆含有聚合物颗粒每单位表面积的表面活性剂的含量大于 $10.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ 的比较例1~3、5、7~9的聚合物颗粒的涂布用树脂组合物而成的比较例12~14、16、18~20的光学薄膜相比,雾度差少,光扩散性的不均匀程度小。即,确认到含有聚合物颗粒每单位表面积的其他表面活性剂的含量为 $10.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ 以下的聚合物颗粒的光学薄膜可获得更均匀的光学特性(防眩性和光扩散性)。这表示聚合物颗粒每单位表面积的其他表面活性剂的含量为 $10.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ 以下的聚合物颗粒的分散均匀性优异。

[0525] 此外确认到:对于聚合物颗粒每单位表面积具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量为 $2.0 \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ (具体为 $2.15 \sim 12.32 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$) 的实施例1~15的聚合物颗粒,与未使用具有聚氧乙烯链的表面活性剂(相当于聚合物颗粒每单位表面积具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量为0的情况) 的比较例4的聚合物颗粒和聚合物颗粒每单位表面积的

具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量小于 $2.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ (具体为 $0.80 \sim 1.46 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$) 的比较例6、11的聚合物颗粒相比,对高SP值有机溶剂的分散性优异。

[0526] 此外确认到:对于涂覆含有聚合物颗粒每单位面积的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量为 $2.0 \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ 的实施例1~15的聚合物颗粒的涂布用树脂组合物而成的实施例16~30的光学薄膜,与涂覆含有未使用具有聚氧乙烯链的表面活性剂(相当于聚合物颗粒每单位面积的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量为0的情况)的比较例4的聚合物颗粒的涂布用树脂组合物而成的比较例15的光学薄膜和涂覆含有聚合物颗粒每单位面积的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量小于 $2.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ 的比较例6、11的聚合物颗粒的涂布用树脂组合物而成的比较例17、22的光学薄膜相比,雾度差少,光扩散性的不均匀程度小。即,确认到含有聚合物颗粒每单位面积的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量为 $2.0 \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ 的聚合物颗粒的光学薄膜可获得更均匀的光学特性(防眩性和光扩散性)。这表示聚合物颗粒每单位面积的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量为 $2.0 \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ 的聚合物颗粒的分散均匀性优异。

[0527] 此外确认到:对于聚合物颗粒每单位面积的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量为 $2.0 \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ (具体为 $2.15 \sim 12.32 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$) 的实施例1~15的聚合物颗粒,与聚合物颗粒每单位面积的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量大于 $15.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ (具体为 $15.16 \sim 17.41 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$) 的比较例5、10的聚合物颗粒相比,对高SP值有机溶剂的分散性优异。

[0528] 此外确认到:对于涂覆含有聚合物颗粒每单位面积的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量为 $2.0 \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ 的实施例1~15的聚合物颗粒的涂布用树脂组合物而成的实施例16~30的光学薄膜,与涂覆含有聚合物颗粒每单位面积的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量大于 $15.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ 的比较例5、10的聚合物颗粒的涂布用树脂组合物而成的比较例16、21的光学薄膜相比,雾度差少,光扩散性的不均匀程度小。即,确认到含有聚合物颗粒每单位面积的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量为 $2.0 \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ 的聚合物颗粒的光学薄膜可获得更均匀的光学特性(防眩性和光扩散性)。这表示聚合物颗粒每单位面积的具有聚氧乙烯链的表面活性剂的含量为 $2.0 \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ 的聚合物颗粒的分散均匀性优异。

[0529] 此外确认到:对于副产物(乳液聚合产物)的含量的测定值小于1.0重量%(具体为0.05~0.82重量%)的实施例1~15的聚合物颗粒,与副产物(乳液聚合产物)的含量的测定值为1.0重量%以上的比较例1~3、5、7~11的聚合物颗粒相比,对高SP值有机溶剂的分散性优异。

[0530] 此外确认到:对于涂覆含有副产物(乳液聚合产物)的含量的测定值小于1.0重量%的实施例1~15的聚合物颗粒的涂布用树脂组合物而成的实施例16~30的光学薄膜,与涂覆含有副产物(乳液聚合产物)的含量的测定值为1.0重量%以上的比较例1~3、5、7~11的聚合物颗粒的涂布用树脂组合物而成的比较例12~14、16、18~22的光学薄膜相比,雾度差少,光扩散性的不均匀程度小。即,确认到含有副产物(乳液聚合产物)的含量的测定值小于1.0重量%的聚合物颗粒的光学薄膜可获得更均匀的光学特性(防眩性和光扩散性)。这表示副产物(乳液聚合产物)的含量的测定值小于1.0重量%的聚合物颗粒的分散均匀性优异。

[0531] 本发明可以在不脱离其精神或主要特征的情况下以其他各种各样的形式实施。因此,上述实施例在各方面均仅仅是例示,不应做限定性解释。本发明的范围通过权利要求给出,不受说明书正文的任何限制。进而,属于权利要求的等同范围的变形、变更全部落在本发明的范围内。

[0532] 此外,本申请要求基于2014年9月30日在日本提交的日本特愿2014-201702的优先权。通过提及而将其全部内容并入本申请。

[0533] 附图标记说明

[0534] 1 加压过滤器

[0535] 2 耐压容器

[0536] 3 过滤材料

[0537] R 过滤材料与过滤物的界面(脱液面)的直径

[0538] P 粗产物

[0539] S 过滤材料的上侧空间

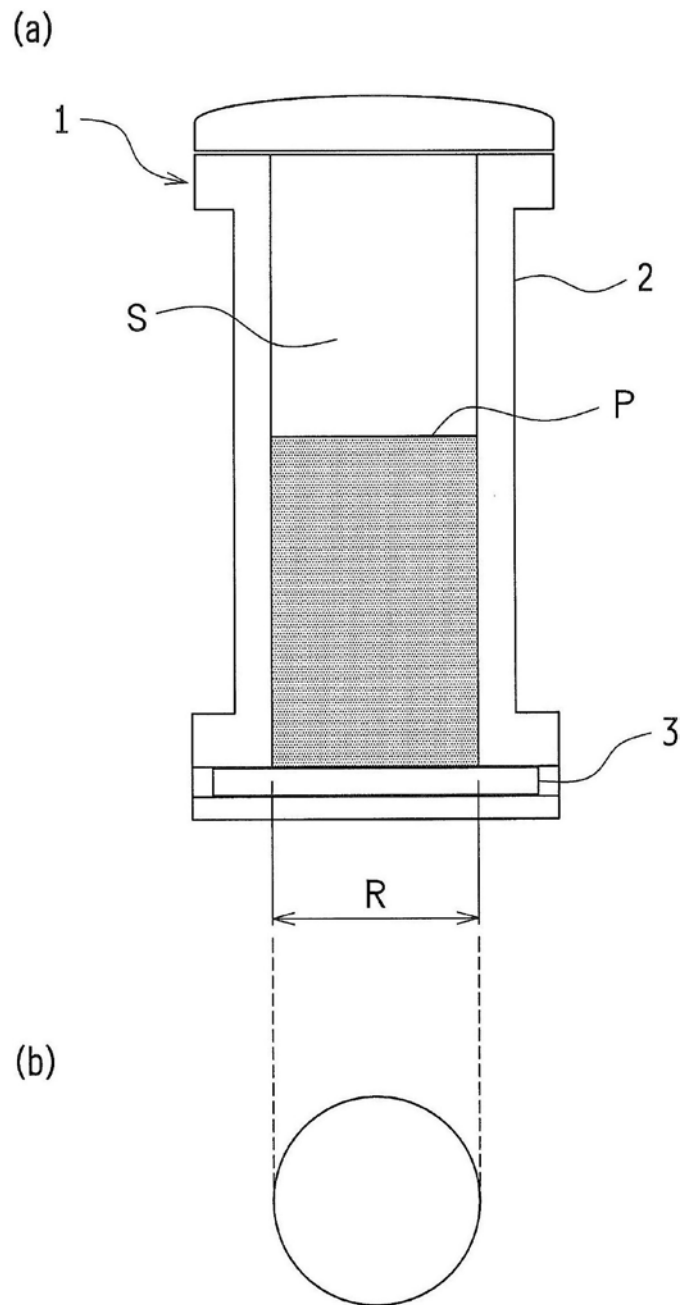


图1

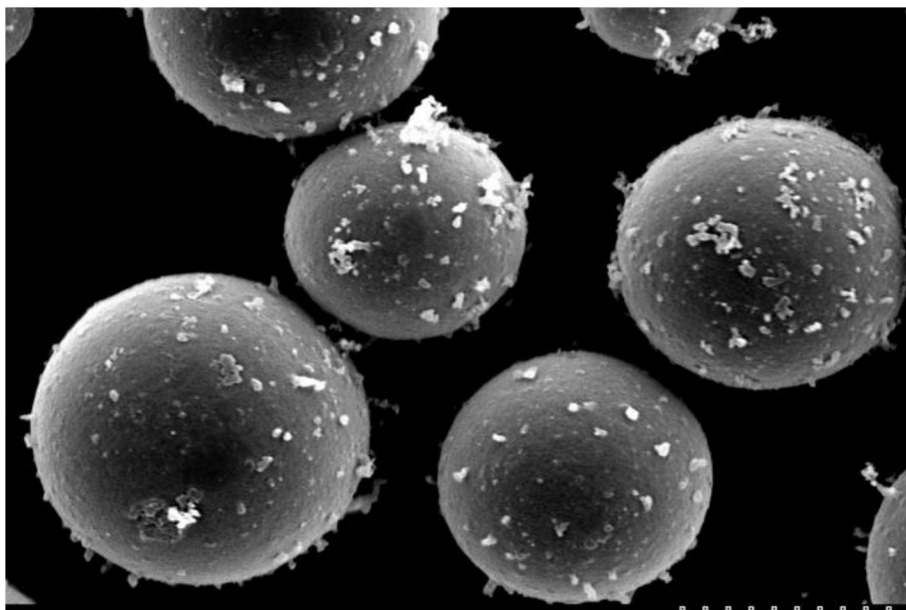


图2

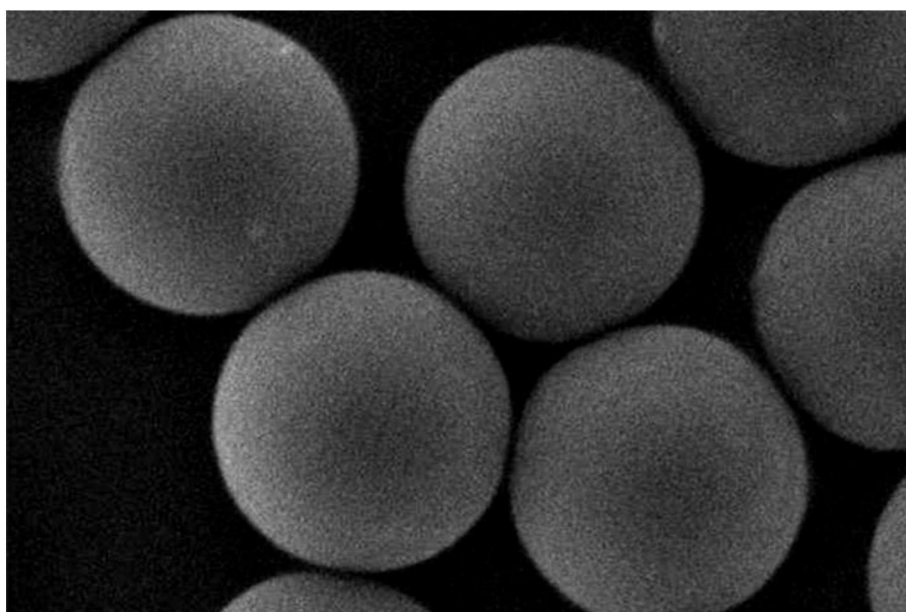


图3