(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3556000号
(P3556000)
(45)発行日　平成16年8月18日(2004.8.18)　(24)登録日　平成16年5月21日(2004.5.21)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08F 2/18	C08F 2/18	
C08F 2/44	C08F 2/44	A
C08F 6/24	C08F 6/24	
C08L 23/00	C08L 23/00	

請求項の数 8　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願平6-328386
(22)出願日　平成6年12月28日(1994.12.28)
(65)公開番号　特開平8-183807
(43)公開日　平成8年7月16日(1996.7.16)
審査請求日　平成13年7月19日(2001.7.19)

(73)特許権者　000004628
株式会社日本触媒
大阪府大阪市中央区高麗橋４丁目１番１号
(74)代理人　100072349
弁理士　八田　幹雄
(72)発明者　鳥淵　浩伸
大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒　機能開発研究所内
(72)発明者　浦島　伸晃
大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒　機能開発研究所内
(72)発明者　池田　勇人
大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒　機能開発研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】樹脂粒子、その製造方法および用途

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（メタ）アクリル系モノマーを主成分とする重合性単量体（Ａ）を、－ＳＨ、－Ｓ－Ｓ－、－ＣＯＯＨ、－NO_2および－ＯＨからなる群から選ばれる少なくとも１種の構造単位を有し、水に対して実質的に不溶性でかつ前記重合性単量体（Ａ）に対して難溶性の化合物（Ｂ）の存在下に水系懸濁重合を行ない、

得られる１～１００μｍの平均粒径を有する球状粒子の懸濁液中に疎水性指数が５０．５～６４．５である水不溶性微粒子（Ｃ）を添加し、該球状粒子同士を凝集させ、懸濁媒体中より分離することを特徴とする樹脂粒子の製造方法。

【請求項２】

化合物（Ｂ）が、－ＳＨ、－Ｓ－Ｓ－、－ＣＯＯＨ、－NO_2および－ＯＨからなる群から選ばれる構造単位を２種以上有するものである請求項１に記載の樹脂粒子の製造方法。

【請求項３】

化合物（Ｂ）の添加量が、重合性単量体（Ａ）に対して２０～０．０００１重量％である請求項１または２に記載の樹脂粒子の製造方法。

【請求項４】

請求項１～３のいずれか１つに記載の製造方法によって得られた樹脂粒子。

【請求項５】

（メタ）アクリル系モノマーを主成分とする重合性単量体（Ａ）を、－ＳＨ、－Ｓ－Ｓ－、－ＣＯＯＨ、－NO_2および－ＯＨからなる群から選ばれる少なくとも１種の構造単位

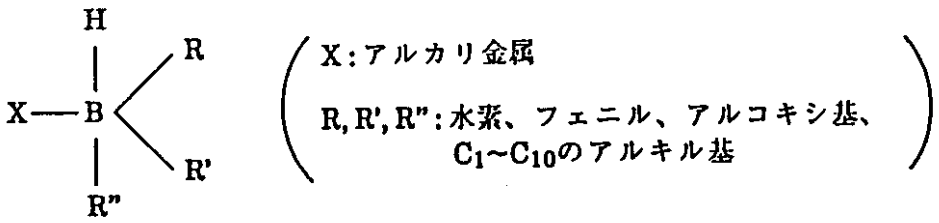
を有し、水に対して実質的に不溶性でかつ前記重合性単量体（Ａ）に対して難溶性の化合物（Ｂ）の存在下に水系懸濁重合を行ない、得られる１～１００μｍの平均粒径を有する球状粒子に疎水性指数が５０．５～６４．５である水不溶性微粒子（Ｃ）が付着してなる樹脂粒子であって、
水に対する接触角が６０°以上であり、かつ水に対する濡れ速度が３０秒以上である樹脂粒子。
【請求項６】
流動パラフィンに対する接触角が１５°以下であり、かつ流動パラフィンに対する濡れ速度が７０秒以下である請求項４または５に記載の樹脂粒子。
【請求項７】
平均粒子径が０．１～５００μｍである請求項４～６のいずれか１つに記載の樹脂粒子。
【請求項８】
請求項４～７のいずれか１つに記載の樹脂粒子をポリオレフィンに配合してなるポリオレフィン系重合体組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、樹脂粒子、その製造方法および用途に関するものである。詳しく述べると本発明は、粒径分布が狭くかつ重金属を含むことのない（メタ）アクリル系樹脂粒子を、懸濁重合法により簡便にかつ安定して提供する技術に関するものである。さらに本発明は、例えばポリオレフィン系重合体などの樹脂マトリックス中に懸濁重合樹脂粒子を配合して成膜ないし成形を行なう場合における、ボイドの発生、ダイスないしノズルの汚染による操業性低下などといった不具合の発生を抑制し得る樹脂粒子に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
（メタ）アクリル系樹脂粒子、特にその平均粒子径が０．１～５００μｍ程度のものは、例えば、樹脂フィルム用耐ブロッキング剤、静電荷像現像用トナー用添加剤、粉体塗料および水分散型塗料、化粧板用添加剤、人工大理石用添加剤、化粧品用充填剤、クロマトグラフィーのカラム充填剤などの用途における適用が期待される。
【０００３】
従来、樹脂粒子の製造方法としては、機械的粉砕によるもの、懸濁重合によるものおよび乳化重合によるものなどが知られている。このうち機械的粉砕による方法は、粉砕のために多大なエネルギーを必要とし、さらに得られる微粒子を均一な粒径のものとするために多段階にわたる分級処理を必要とするものであった。さらにこの方法により得られる微粒子は、不定形のものであるため流動性、耐凝集性等に問題の残るものであった。また乳化重合による方法は、粒径の均一な微粒子を得ることができるが、得られる微粒子の粒径は０．１μｍ程度であり、直接前記したような用途に用いることができない。これに対し懸濁重合による方法は、機械的攪拌により単量体の懸濁粒子を調製し重合するものであるので所望の粒径の樹脂粒子を比較的容易に得ることができ、また溶剤を使用しないこと、反応制御が容易であることなどの利点を有するものである。
【０００４】
しかしながら、懸濁重合に際して水相中において乳化重合による微粒子が副次的に形成されることが知られている。このため、収率の低下、重合安定性の低下が起こり、またこのように形成された乳化重合微粒子は懸濁重合粒子界面に多く付着し完全に除去することが困難であるため、得られる樹脂粒子の物性の低下をもたらすこととなる。特に、懸濁重合によって得ようとする樹脂粒子径が微細化され、例えば０．１～５００μｍ程度のものとされる場合には、懸濁微粒子の安定化を図るために水相に添加する分散安定剤の量は一般的な懸濁重合の場合と比べて多くなるため、分散工程および重合工程で水相中に溶解する重合性単量体の量が増大し、このような乳化重合による微粒子の副生が問題となっている。

【０００５】
懸濁重合法において、水相中において併発する乳化重合を防止する方法としては、系内に無機水溶性禁止剤を添加することが知られている。例えば特開昭５５－８２１２５号公報においては、水中に０．０１～１０重量％のチオシアン酸アンモニウム、塩化第二銅等の水溶性禁止剤を添加することが、また特開昭６０－８３０２号公報には、分散安定剤とともに五酸化バナジウムおよび／または塩化第二銅を添加することが、特開昭６２－２０５１０８号公報には、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、塩化第二銅などのような水溶性禁止剤を全ビニルモノマーに対して１０ｐｐｍ以上水に溶解することが、特開平２－２８４９０５号公報には、亜硝酸塩などの水溶性禁止剤および有機過酸化物からなる重合開始剤を用いて懸濁重合を行なうことが、さらに特開平３－２３７１０５号公報には、水、水混和性有機溶媒および亜硝酸ナトリウム、ハイドロキノンなどのような水溶性重合禁止剤を含む連続水相中で懸濁重合を行なうことが、それぞれ示されている。

【０００６】
また、特開昭６１－２５５３２３号公報に示されるように、水系懸濁重合において乳化重合の併発を防止するために、水溶性メルカプタン化合物を添加する技術も知られている。そして、水溶性メルカプタン化合物としては、２－メルカプトエタノール、チオグリコール酸、システイン、グルタチオン、ジメルカプロール、１，４－ジチオスレイトール、ジメルカプト琥珀酸、および２，３－ジメルカプト－１－プロパンスルホン酸などが開示されている。

【０００７】
さらに、特開昭５２－１０２３９１号には、

【０００８】
【化１】

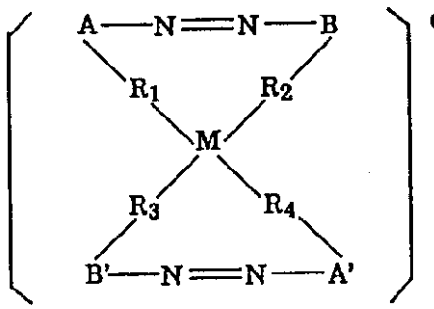


【０００９】
で表わされるホウ水素化物、アルカリ金属亜硝酸塩、アルカリ土類金属亜硝酸塩もしくは亜硝酸アンモニウムから選ばれた水溶性禁止剤を単量体１００重量部当り約０．０００５～約０．０２重量部、油溶性でかつアルコール溶性ニグロシンからなる油溶性禁止剤を約０．０００１～約０．００５重量部添加することが開示されている。

【００１０】
また、特開平５－６１２５３号には、水溶性ニグロシンを添加して懸濁重合を行うことが開示されている。

【００１１】
さらに、特開平５－９３００５号には、少なくとも重合性単量体からなる分散相と連続相とを各々独立した槽に保持し、それぞれ独立した経路を通して、両者を制御された比率で１回ないし２回以上造粒機に供給して所望の大きさの重合性液滴を有する懸濁液を得て、しかる後該懸濁液を重合槽中に導いて重合を完結させて重合体を得る懸濁重合法において、連続層中に下記一般式で表わされるモノアゾ染料の金属錯体化合物を含有させることが開示されている。

【００１２】
【化２】



式中、A,A'は非置換または置換基を有するフェニレン基であり、B,B'は非置換または置換基を有するナフチル基である。また、Mは金属を表し、R1,R2,R3,R4はO,NH,O−Oを表す。

【００１３】
しかしながら、（メタ）アクリル系モノマーを懸濁重合するに際して無機水溶性禁止剤を添加しても、その乳化重合防止効果は弱く、多量に添加する必要が生じてくる。殊に懸濁重合によって得ようとする微粒子の粒径が小さいほどこの傾向は顕著となるものであった。

【００１４】
また水溶性メルカプタン化合物を用いて乳化重合の併発を防止した場合、該メルカプタン化合物に起因して得られる樹脂粒子あるいは廃水に異臭が付着してしまい、この異臭は洗浄を行なっても容易に除去できないものであった。

【００１５】
さらに、水溶性禁止剤としてのホウ水素化物の使用は、該化合物自体の取扱いが難しく、懸濁重合条件等の厳密な制御を要求するものとなってしまうものであった。

【００１６】
また、水溶性ニグロシンを添加して懸濁重合を行った場合にも、その乳化重合防止効果効果が弱く、添加量が多くなってしまい、帯電特性が正にふれやすいという問題があった。

【００１７】
さらにモノアゾ染料の金属錯体化合物を用いた場合、重合系、さらには得られる樹脂粒子中にもクロム等の重金属が含まれてしまうこととなり、対環境性、安全性の面から問題であった。

【００１８】
ところで、（メタ）アクリル系樹脂粒子の用途としては、前記したような各種のものが考えられるが、例えば、樹脂フィルム用ブロッキング防止剤として用いる場合、望まれる特性としては、これを添加する樹脂系と屈折率が近似することおよび耐熱安定性が良好であることなどが挙げられる。以下、この点をさらに詳述する。

【００１９】
ポリオレフィンフィルムは、包装材料として食品を始めとして種々の物品の包装に使用されているが、該フィルムを積層した場合フィルムが互いに密着する、いわゆるブロッキングを起こし、包装などの作業性を著しく低下させるという欠点を有している。従来ポリオレフィンフィルム中のブロッキングを防止し、滑り性を向上させる手段として、微粉末のシリカ、タルク等の無機物の微粒子をフィルム中に均一に混合する方法が一般に実施されているが、このような無機物を使用してポリオレフィンフィルムに十分な耐ブロッキング性および滑り性を付与するためには多量の無機物を混合する必要があり、また無機物を混合したポリオレフィンフィルムを延伸処理する場合、無機物の周囲にボイドが発生し、フィルムの透明性および機械的強度の低下を引起こすという問題が生じていた。

【００２０】
上記のような無機物に代えてポリアミドの微粉や、トリアジン環を有する縮合型樹脂球状体を使用することも提案されている。ポリアミドの微粉を使用する方法は透明性の低下防止に関しては有効であるが、多量の混合を必要とするため得られるフィルムの強度が低下し、またコストアップにもつながる問題がある。またトリアジン環を有する縮合型樹脂の球状体を使用する方法は、ポリオレフィンとトリアジン環を有する縮合型樹脂の屈折率に差があり、透明性の低下防止について問題があり、またトリアジン環を有する縮合型樹脂

中に残存している未反応のホルマリン等の揮発分が、延伸処理時にボイドを形成するためフィルムの透明性あるいは機械的強度の低下をもたらす欠点を有している。さらにこのような樹脂粒子を配合する場合、樹脂粒子の耐熱性が十分なものでないと、フィルム用樹脂の溶融混練時に樹脂粒子が分解し、分解成分による臭気の発生およびボイドの形成が生じ、環境汚染、および機械的、光学的特性の低下の虞れがあるため、耐熱性の向上が望まれるところであった。

【００２１】

このような観点から、本発明者らは先に、（メタ）アクリル系モノマーを主成分とする重合性単量体の水系懸濁重合を行なう際に併発する乳化重合を抑制するために、－ＳＨ、－Ｓ－Ｓ－、－ＣＯＯＨ、－NO_2　および－ＯＨからなる群から選ばれる少なくとも１種の構造単位を有し、水に対して実質的に不溶性でかつ前記重合性単量体に対して難溶性である化合物を水系懸濁重合時に存在させておくことを提唱している（特開平６－７３１０６号）。このような化合物の存在下に懸濁重合を行なって得られた（メタ）アクリル系重合体樹脂粒子は、粒子分布が狭く、かつ従来のものと比較して非常に耐熱安定性に優れているものであったため、例えば、ポリオレフィンなどの樹脂フィルム用ブロッキング防止剤としての用途が期待できるものであった。

【００２２】

この（メタ）アクリル系重合体樹脂粒子をブロッキング防止剤として用いた場合、従来用いられている無機物あるいは縮合型樹脂粒子を用いた場合に比較して、得られるフィルムの透明性、機械的強度等が向上し、かつボイドの発生および操業性低下などといった不具合の発生も大幅に低減されたものとなった。しかしながら、ボイドの発生、操業安定性という面からはさらに改善の余地が残るものであった。

【００２３】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、改良された樹脂粒子、その製造方法およびこの樹脂粒子を適用する各種の用途を提供することを目的とするものである。本発明はまた、（メタ）アクリル系モノマーを主成分とする重合性単量体を懸濁重合して得られる物性の優れた樹脂粒子およびその製造方法を提供することを目的とするものである。本発明はまた、乳化重合による副生微粒子の存在が少ない懸濁重合樹脂粒子およびその製造方法を提供することを目的とするものである。本発明はさらに、粒径分布が狭くかつ重金属を含むことのない（メタ）アクリル系樹脂粒子を、懸濁重合法により簡便にかつ安定して提供することを目的とするものである。さらに本発明は、例えばポリオレフィン系重合体などの樹脂マトリックス中に懸濁重合樹脂粒子を配合して成膜ないし成形を行なう場合における、ボイドの発生、ダイスないしノズルの汚染による操業性低下などといった不具合の発生を抑制し得る樹脂粒子を提供することを目的とするものである。

【００２４】

【課題を解決しようとするための手段】

上記諸目的は、（メタ）アクリル系モノマーを主成分とする重合性単量体（Ａ）を、－ＳＨ、－Ｓ－Ｓ－、－ＣＯＯＨ、－NO_2　および－ＯＨからなる群から選ばれる少なくとも１種の構造単位を有し、水に対して実質的に不溶性でかつ前記重合性単量体（Ａ）に対して難溶性の化合物（Ｂ）の存在下に水系懸濁重合を行ない、得られる１～１００μｍの平均粒径を有する球状粒子の懸濁液中に水不溶性微粒子（Ｃ）を添加し、該球状粒子同士を凝集させ、懸濁媒体中より分離することを特徴とする樹脂粒子の製造方法によって達成される。

【００２５】

この化合物（Ｂ）としては、特に、－ＳＨ、－Ｓ－Ｓ－、－ＣＯＯＨ、－NO_2　および－ＯＨからなる群から選ばれる構造単位を２種以上有するものであることが望まれる。また、化合物（Ｂ）の添加量は、重合性単量体（Ａ）に対して２０～０．０００１重量％であることが望まれる。

【００２６】

また前記水不溶性微粒子（Ｃ）としては疎水性指数が５以上であるものが望ましい。
【００２７】
また本発明においては、該樹脂粒子同士を凝集させるに際し、該樹脂粒子の樹脂に対して非溶媒である有機溶剤を添加する態様も好ましいものである。
【００２８】
さらに上記諸目的は、（メタ）アクリル系モノマーを主成分とする重合性単量体（Ａ）を、－ＳＨ、－Ｓ－Ｓ－、－ＣＯＯＨ、－NO_2　および－ＯＨからなる群から選ばれる少なくとも１種の構造単位を有し、水に対して実質的に不溶性でかつ前記重合性単量体（Ａ）に対して難溶性の化合物（Ｂ）の存在下に水系懸濁重合を行ない、得られる１～１００μｍの平均粒径を有する球状粒子の懸濁液中に水不溶性微粒子（Ｃ）を添加し、該球状粒子同士を凝集させ、懸濁媒体中より分離することにより得られた樹脂粒子によっても達成される。
【００２９】
さらに上記諸目的は、（メタ）アクリル系モノマーを主成分とする重合性単量体（Ａ）を、－ＳＨ、－Ｓ－Ｓ－、－ＣＯＯＨ、－NO_2および－ＯＨからなる群から選ばれる少なくとも１種の構造単位を有し、水に対して実質的に不溶性でかつ前記重合性単量体（Ａ）に対して難溶性の化合物（Ｂ）の存在下に水系懸濁重合を行ない、得られる１～１００μｍの平均粒径を有する球状粒子に疎水性指数が５０．５～６４．５である水不溶性微粒子（Ｃ）が付着してなる水に対する接触角が６０°以上でありかつ水に対する濡れ速度が３０秒以上である樹脂粒子によっても達成される。
前記樹脂粒子は、流動パラフィンに対する接触角が１５°以下でありかつ流動パラフィンに対する濡れ速度が７０秒以下であること、さらに空気中２７０℃で４０分間保持した時の有機成分の分解率が６０重量％以下であることが望まれる。この樹脂粒子は、平均粒子径が０．１～５００μｍであることが望ましい。また、この樹脂粒子は、その屈折率を１．４５～１．５５程度のものとすることができる。
【００３０】
本発明はまた、上記樹脂粒子をポリオレフィンに配合してなるポリオレフィン系重合体組成物である。ポリオレフィンに対する樹脂粒子の配合量は０．００１～４０重量％程度が適当である。
【００３１】
【作用】
（メタ）アクリル系モノマーを主成分とする重合性単量体の水系懸濁重合を行なう際に併発する乳化重合は、主として懸濁粒子界面で生起しているが、上記したような特定の構造単位を有し、水に対して実質的に不溶性でかつ前記重合性単量体に対して難溶性の化合物（Ｂ）を水系懸濁重合時に存在させておくと、水系懸濁重合においてこの化合物（Ｂ）を懸濁粒子界面に効率よく配することができ、これによって懸濁粒子界面で生起する乳化重合を効果的に抑制することができる。
【００３２】
ここで、この懸濁重合によって得られた球状粒子の表面部には、非常に微量ながら、化合物（Ｂ）に起因する官能基が存在しているものと思われ、この官能基の存在によって、この球状粒子を例えばポリオレフィン等の樹脂に配合して成膜ないし成形を行なった場合に、ボイドの発生、ダイスないしノズルの汚染による操業性低下などといった不具合が発生することがある。
【００３３】
しかしながら、懸濁重合終了後において、さらにこの球状粒子の懸濁液中に水不溶性微粒子（Ｃ）を添加し、該球状粒子同士を凝集させ、懸濁媒体中より分離することにより樹脂粒子を得ると、分離操作が簡便となるのみならず、驚くべきことに、上記したような表面官能基に起因すると思われる不具合の発生が抑制されるものであった。
【００３４】
以下本発明を実施態様に基づき詳細に説明する。

【００３５】
本発明において用いられる重合性単量体（Ａ）は、（メタ）アクリル系モノマーを主成分とするものであり、好ましくは（メタ）アクリル系モノマーを５０～１００重量％、より好ましくは６０～１００重量％含有するものである。なお、重合性単量体（Ａ）において（メタ）アクリル系モノマーの配合割合が極端に少なくなると後述するような化合物（Ｂ）による乳化重合禁止効果があまり期待できなくなる。この点からさらに、重合性単量体（Ａ）のＳＰ（溶解パラメータ）値としては、９．０以下であることが望まれる。

【００３６】
（メタ）アクリル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ｎ－オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリルなどが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。また、これらの（メタ）アクリル系モノマーを複数種組合せて用いることも可能である。

【００３７】
さらに分子間に架橋構造を有する樹脂粒子を得ようとする場合、重合性二重結合基を分子中に複数個有する（メタ）アクリル系モノマーを上記（メタ）アクリル系モノマーと共重合させることが可能である。このような架橋性（メタ）アクリル系モノマーとしては、トリアクリル酸トリメチロールプロパン、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸デカエチレングリコール、ジメタクリル酸ペンタデカエチレングリコール、ジメタクリル酸ペンタコンタヘクタエチレングリコール、ジメタクリル酸１，３－ブチレン、メタクリル酸アリル、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、テトラメタクリル酸ペンタエリスリトール、ジメタクリル酸フタル酸ジエチレングリコール等の（メタ）アクリル系モノマーが挙げられ、これらを複数種組合せて用いることも可能である。また、さらに前記重合性単量体（Ａ）における（メタ）アクリル系モノマーの配合割合を阻害しない範囲内において、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、これらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物、Ｎ，Ｎ－ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルサルファイド、ジビニルスルホン酸等の架橋剤、さらに、ポリブダジエン、ポリイソプレン不飽和ポリエステルおよび特公昭５７－５６，５０７号公報、特開昭５９－２２１，３０４号公報、特開昭５９－２２１，３０５号公報、特開昭５９－２２１，３０６号公報、特開昭５９－２２１，３０７号公報等に記載される反応性重合体などを使用することも可能である。

【００３８】
一方、本発明において用いられる重合性単量体（Ａ）中に含まれ得る他のモノマーとしては、前記したような（メタ）アクリル系モノマーと共重合可能なものであればよく、例えばスチレン、ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メトキシスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、ｐ－フェニルスチレン、ｏ－クロロスチレン、ｍ－クロロスチレン、ｐ－クロロスチレン等のスチレン系モノマー、エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－ビニルピロリドン等が挙げられる。

【００３９】
本発明の樹脂粒子の製造方法においては、前記したような重合性単量体（Ａ）を水系懸濁重合するにおいて、水に対して実質的に不溶性でかつ前記重合性単量体（Ａ）に対して難溶性の化合物（Ｂ）を懸濁重合系に添加する。

【００４０】
このように本発明において用いられる化合物（Ｂ）は、水に対して実質的に不溶性でかつ重合性単量体（Ａ）に対しても難溶性であるために、懸濁重合系においてこの化合物（Ｂ）は、懸濁重合系に添加される後述するような界面活性剤等の分散安定剤の作用によって

、懸濁粒子界面に存在することとなり、懸濁粒子界面において生起する乳化重合を効果的に抑制する。化合物（Ｂ）の水に対する溶解性が高いと、懸濁重合の際、連続相である水相に化合物（Ｂ）が移行し乳化重合を防止できなくなり、一方、化合物（Ｂ）の重合性単量体（Ａ）に対する溶解性が高いと、懸濁粒子（モノマー）中で連鎖移動を起こしやすくなり得られる樹脂粒子の重合度が上がらないものとなる。

【００４１】

さらに、この化合物（Ｂ）の水に対する溶解度としては、２５℃±５℃、７６０Ｔｏｒｒの条件において、０～１重量％、より好ましくは０～０．１重量％程度であることが望ましく、一方、重合性単量体（Ａ）に対する溶解度としては、２５℃±５℃、７６０Ｔｏｒｒの条件において、０～５０重量％、より好ましくは０．０１～２０重量％、さらに好ましくは０．０１～１０重量％程度であることが望ましい。

【００４２】

このような水および重合性単量体（Ａ）に対する溶解度条件を満たす化合物（Ｂ）としては、例えば－ＳＨ、－Ｓ－Ｓ－、－ＣＯＯＨ、－NO_2　および－ＯＨからなる群から選ばれる構造単位を少なくとも１種以上有するものが好ましく用いられる。

【００４３】

－ＳＨ基を有する化合物として具体的には、チオクレゾール、トリチオグリコール酸トリメチロールプロパン、ジチオヒドロキノン、キシレンジチオール、２－メルカプトナフタリンなどが挙げられ、－Ｓ－Ｓ－基を有する化合物として具体的には、ジアリルジスルフィド、ジチオジプロピオン酸ジオクチルエステル等が挙げられ、－ＣＯＯＨ基を有する化合物としては、例えばケイ皮酸、安息香酸、クロル安息香酸、フタル酸、イソフタル酸等が挙げられ、－NO_2　基を有する化合物としては、ニトロナフタリン、ニトロアニリン等が挙げられ、またＯＨ基を有する化合物としては、アミノクレゾール、アミノナフトール、ｍ－クレゾール、オキシアントラセン、オキシアントラキノン、オキサントロン、３－オキシ－９－アントロン、オキシナフトキノン、ジオキシアントラセン、ジオキシアントラキノン、１，５－ジオキシナフタリン、１，８－ジオキシナフタリン、２，６－ジオキシナフタリン、３，５－ジメチルフェノール、ナフトール等が挙げられる。

【００４４】

さらに本発明において用いられる化合物（Ｂ）としては、－ＳＨ、－Ｓ－Ｓ－、－ＣＯＯＨ、－NO_2　および－ＯＨからなる群から選ばれる構造単位を２種以上有するものが特に好ましく、具体的には、例えばサリチル酸、チオサリチル酸、ジチオサリチル酸、ニトロ安息香酸、ジニトロ安息香酸、ニトロフェノール等がある。

【００４５】

本発明に関わる水系懸濁重合において、このような化合物（Ｂ）の添加量は、使用される化合物（Ｂ）の種類および重合性単量体（Ａ）の組成等によっても左右されるが、前記重合性単量体（Ａ）に対して２０～０．０００１重量％、より好ましくは１０～０．００１重量％、さらに好ましくは５～０．０１重量％程度である。化合物（Ｂ）の添加量が０．０００１重量％未満であると乳化重合に対する禁止効果が小さく微粒子の発生を防止できず、一方添加量が２０重量％を越えると、懸濁粒子（モノマー）中で連鎖移動を起こしやすくなり得られる樹脂粒子の重合度が上がらないものとなる。

【００４６】

なおこのような化合物（Ｂ）の添加方法としては特に限定されず、前記重合性単量体（Ａ）中に添加する方法、水相に添加する方法およびメタノール等の溶媒に溶解したのち水相中に分散させる方法などを用いることができる。

【００４７】

本発明に関わる樹脂粒子の製造方法は、前記したような（メタ）アクリル系モノマーを主成分とする重合性単量体（Ａ）を上記したような化合物（Ｂ）を存在下に水系懸濁重合を行なうものである。重合温度としては、１０～９０℃、好ましくは３０～８０℃程度が適当である。この懸濁重合は、重合性単量体（Ａ）懸濁粒子の粒子径の規制を行なった後あるいは粒子径の規制を行ないながら反応を行なうことが好ましいが、特に粒子径の規制を

行なった後に反応を行なうことが好ましい。この粒子径の規制は、例えば、所定の成分を水性媒体に分散させた懸濁液をＴ．Ｋ．ホモミキサーにより撹拌して行なう。あるいはラインミキサー（例えばエバラマイルダー）等の高速撹拌機に１回ないし数回通過させることにより行われる。

【００４８】

また懸濁重合においては、懸濁粒子の安定化を図るために分散安定剤を添加することができる。分散安定剤としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、トラガント、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸ナトリウム等の水溶性高分子、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性イオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等があり、その他アルギン酸塩、ゼイン、カゼイン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、タルク、粘土、ケイソウ土、ベントナイト、水酸化チタン、水酸化トリウム、金属酸化物粉末等が用いられる。

【００４９】

アニオン性界面活性剤としては、オレイン酸ナトリウム、ヒマシ油カリ等の脂肪酸油、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム等のアルキル硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等がある。ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレン－オキシプロピレンブロックポリマー等がある。カチオン性界面活性剤としては、ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等のアルキルアミン塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩等がある。両性イオン界面活性剤としては、ラウリルジメチルアミンオキサイド等がある。

【００５０】

これら分散安定剤は、得られる樹脂粒子の粒子径が所定の大きさ、例えば０．１～５００μｍ、好ましくは０．５～１００μｍ、さらに好ましくは０．５～３０μｍとなるように、その組成や使用量を適宜調節して使用すべきものであり、例えば、重合性単量体（Ａ）に対して０．０１～２９重量％、好ましくは０．１～１０重量％の量で用いられる。

【００５１】

また重合に用いる重合開始剤としては、通常懸濁重合に用いられる油溶性の過酸化物系あるいはアゾ系開始剤が利用できる。一例を挙げると、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化オクタノイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、キュメンハイドロパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等の過酸化物系開始剤、２，２´－アゾビスイソブチロニトリル、２，２´－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２´－アゾビス（２，３－ジメチルブチロニトリル）、２，２´－アゾビス（２－メメチルブチロニトリル）、２，２´－アゾビス（２，３，３－トリメチルブチロニトリル）、２，２´－アゾビス（２－イソプロピルブチロニトリル）、１，１´－アゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）、２，２´－アゾビス（４－メチキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）、２－（カルバモイルアゾ）イソブチロニトリル、４，４´－アゾビス（４－シアノバレリン酸）、ジメチル－２，２´－アゾビスイソブチレート等がある。該重合開始剤は、重合性単量体（Ａ）に対して、０．０１～２０重量％、特に、０．１～１０重量％使用されるのが好ましい。

【００５２】

さらに懸濁重合に際して、前記重合性単量体（Ａ）中あるいは水相中には、必要に応じて顔料、染料などの着色剤、あるいはその他の添加剤等を配合ないし添加することもできる。

【００５３】

顔料としては、例えば、鉛白、鉛丹、黄鉛、カーボンブラック、群青、酸化亜鉛、酸化コバルト、二酸化チタン、酸化鉄、シリカ、チタン黄、チタンブラック等の無機顔料、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローＳ、ハンザーイエロー１０Ｇ、ベンジジンイエローＧ、ベンジジンイエローＧＲ、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローＮＣＧ、タートラジンレーキ等の黄色顔料、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジＲＫ、ベンジジンオレンジＧ、インダンスレンブリリアントオレンジＧＫ等の橙色顔料、パーマネントレッド４Ｒ、リソールレッド、ピラゾロン、レッド４Ｒ、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッドＤ、ブリリアントカーミン６Ｂ、エオミンレーキ、ローダミンレーキＢ、アザリンレーキ、ブリリアントカーミンＢ等の赤色顔料、ファストバイオレットＢ、メチルバイオレットレーキ、ジオキサンバイオレット等の紫色顔料、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩化物、ファストスカイブルー、インダンスブルーＢＣ等の青色顔料、ビグメントグリーンＢ、マラカイトグリーンレーキ、ファナルイエローグリーンＧ等の緑色顔料、その他、イソインドリノン、キナクリドン、ペリノン顔料、ペリレン顔料、不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、染色レーキ等の有機顔料が用いられる。

【００５４】

また染料としては、例えば、ニトロソ染料、ニトロ染料、アゾ染料、スチルベンアゾ染料、ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料、アクリジン染料、キノリン染料、メチン染料、ポリメチン染料、チアゾール染料、インダミン染料、インドフェノール染料、アジン染料、オキサジン染料、チアジン染料、硫化染料等が用いられる。

【００５５】

またその他の添加剤としては、可塑剤、重合安定剤、蛍光増白剤、磁性粉、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤などを挙げることができる。

【００５６】

なお、これらの着色剤及びその他の添加剤は、重合性単量体への分散性の向上を目的として種々の方法により表面処理されたものであってもよい。表面処理方法としては、ステアリン酸、オレイン酸等の長鎖の炭化水素で処理する方法、アクリル酸、メタクリル酸等の極性基を有する重合性単量体で処理する方法、トリメチロールプロパン等の多価アルコールで処理する方法、トリエタノールアミン等のアミン類等で処理する方法、各種カップリング剤で処理する方法、あるいは着色剤またはその他の添加剤とこれらの表面の官能基と反応し得るアジリジン基、オキサゾリン基、Ｎ－ヒドロキシアルキルアミド基、エポキシ基、チオエポキシ基、イソシアネート基、ビニル基、ケイ素系加水分解基、アミノ基等の反応基を有する重合体を２０～３５０℃の温度で反応させ、着色剤またはその他の添加剤の表面に重合体をグラフト化する方法などを挙げることができる。特に、例えば、着色剤としてカーボンブラックを用いた場合は、特開昭６３－２７０，７６７号および特開昭６３－２６５，９１３号に記載のカーボンブラックグラフトポリマーが好適である。また、カーボンブラック以外の着色剤を用いる場合も、特開平１－１１８，５７３号に記載の方法により得れる表面処理された着色剤が好適である。

【００５７】

さらに本発明の懸濁重合法においては、重合により形成された球状粒子の懸濁液中に、水不溶性微粒子（Ｃ）を添加し、該球状粒子同士を凝集させる。

【００５８】

水不溶性微粒子を用いた場合、公知の凝集剤を用いた場合と同様の安定した凝集が得られ、好ましい大きさのフロック状粒子となり、安定した濾過操作がおこなえ、樹脂粒子を懸濁媒体中より容易に分離することができる。しかも得られる樹脂粒子は公知の凝集剤を用

いた場合にみられるような性能面における問題は起じず、かつ化合物（Ｂ）に起因して樹脂粒子表面に存在する官能基により生ずると思われる諸問題を改善することができる。

【００５９】

本発明において用いられる水不溶性微粒子（Ｃ）は、球状粒子同士の凝集を最適状態に保ち、その後の解砕性を著しく向上させると共に解砕して得られる樹脂粒子に、より高い物性を発現させるためのものである。従って、水不溶性微粒子（Ｃ）の粒子径は懸濁重合により得られる球状粒子より小さくなければならず、該球状粒子の粒子径の１／２以下であることが望ましい。具体的には、水不溶性微粒子（Ｃ）の粒子径は０．００１～１０μｍとするのが好ましく、より好ましくは０．００５～５μｍである。水不溶性微粒子（Ｃ）の粒子径が０．００１μｍより小さいと、微粒子の添加による効果、すなわち凝集性、あるいは例えば解砕性やブロッキング防止剤として用いる場合の分散性などに悪影響を及ぼす虞れがある。一方、水不溶性微粒子（Ｃ）の粒子径が１０μｍを越えると、水不溶性微粒子（Ｃ）の添加による効果が小さくなり、またブロッキング防止剤として用いる場合にフィルム物性の低下などを引き起こす場合がある。水不溶性微粒子（Ｃ）の添加量は、使用する水不溶性微粒子（Ｃ）の種類や粒子径に応じて広い範囲とすることができるが、あまりに少量では水不溶性微粒子（Ｃ）の添加による効果が発現し難く、過度に多量に用いるとブロッキング防止剤として用いる際にフィルムの透明性を低下させるなどの悪影響が誘発される場合があるので、重合性単量体成分１００重量部に対して０．０１～１００重量部とするのが好ましく、より好ましくは０．０５～５０重量部、さらに好ましくは０．１～１０重量部である。

【００６０】

凝集剤として用いられる水不溶性微粒子（Ｃ）としては各種有機微粒子および無機微粒子が用いられ得る。

【００６１】

有機微粒子の例としては、架橋、非架橋のポリマー微粒子、あるいは前記したような有機顔料、あるいは電荷制御剤、ワックス類等の微粒子を挙げることができる。架橋および非架橋の樹脂微粒子としては、例えば、スチレン系樹脂微粒子、アクリル系樹脂微粒子、メタクリル系樹脂微粒子、ポリエチレン系樹脂微粒子、ポリプロピレン系樹脂微粒子、シリコーン系樹脂微粒子、ポリエステル系樹脂粒子、ポリウレタン系樹脂微粒子、ポリアミド系樹脂微粒子、エポキシ系樹脂微粒子、ポリビニルブチラール系樹脂微粒子、、ロジン系樹脂微粒子、テルペン系樹脂微粒子、フェノール系樹脂微粒子、メラミン系樹脂微粒子、グアナミン系樹脂微粒子等が挙げられる。

【００６２】

電荷制御剤としては、例えば、ニグロシン、モノアゾ染料、亜鉛、ヘキサデシルサクシネート、ナフトエ酸のアルキルエステルまたはアルキルアミド、ニトロフミン酸、Ｎ，Ｎ－テトラメチルジアミンベンゾフェノン、Ｎ，Ｎ－テトラメチルベンジジン、トリアジン、サリチル酸金属錯体等、電子写真分野で電荷制御剤と呼ばれている物質の微粒子が挙げられる。

【００６３】

ワックス類としては、例えば、環状法軟化点８０～１８０℃の重合体、融点６０～７０℃の高融点パラフィンワックス、脂肪酸エステル類、およびその部分ケン化物類、高級脂肪酸類、脂肪酸金属類、高級アルコール類等の微粒子が挙げられる。

【００６４】

無機微粒子の例としては、例えば、アルミナ、二酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、各種無機酸化物顔料、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ微粉体、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ホウ素、炭化タングステン、炭化チタン、カーボンブラックなどの粉末ないし粒子が挙げられる。

【００６５】

さらにこれらの水不溶性微粒子の内で、疎水性指数（Ｍｗ：メタノールウェッタビリティー）が５以上のものが得られる樹脂粒子に良好な耐湿性が得られることからより好ましい。その例としては疎水性シリカ、疎水性チタニア、疎水性ジルコニア等の疎水化処理した各種無機酸化物、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック等の導電性カーボンブラック等が挙げられる。

【００６６】

ここで本発明でいう疎水性指数とは、以下の手順で得られた数値をいう。

▲１▼試料０．２ｇを２００ｍｌビーカーに秤取し純水５０ｍｌを加える　。

▲２▼電磁攪拌しながら、液面下へメタノールを加える。

▲３▼液面上に試料が認められなくなった点を終点とする。

▲４▼要したメタノール量から次式により疎水化度を算出する。

疎水性指数（％）＝｛ｘ／（５０＋ｘ）｝×１００

注）　ｘはメタノール使用量（ｍｌ）である。

【００６７】

なお、本発明を実施するに当っては、これらの水不溶性微粒子（Ｃ）を単独あるいは２種以上併用してもよい。

【００６８】

また凝集処理は、上記のごとき水不溶性微粒子（Ｃ）を、球状粒子の懸濁液中に添加し、必要に応じて攪拌を行ないながら所定時間保持することにより行なわれ、懸濁球状粒子を凝集ないし沈殿を生起させるために、微粒子の添加後に特に加熱処理を行なう必要はない。しかしながら、操作効率の面から考慮すると、該樹脂粒子の過度の融着をもたらさない限りにおいて、懸濁液を該球状粒子を構成する重合体のT_g　以上に加熱する加熱処理を行なうことは可能である。

【００６９】

また本発明においては、該球状粒子同士を凝集させるに際し、該球状粒子の樹脂に対して非溶媒である有機溶剤を添加することも可能である。該球状粒子に対する非溶媒である有機溶剤が、高分子物質の単離精製あるいは分別の際に、これらが凝集を誘起しうるものである。さらに上記したような水不溶性微粒子（Ｃ）と併用することは、水不溶性微粒子（Ｃ）が球状粒子表面上に付着することを促進するので好ましい。このような非溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、石油エーテル等の炭化水素類、メタノール、エタノール等の低級アルコール等がある。ここでいう球状粒子に対する非溶媒とは、該球状粒子の樹脂を溶解もしくは分散させない溶剤をいう。

【００７０】

さらに、上記したような水不溶性微粒子（Ｃ）を用いた凝集処理において、球状粒子凝集体の嵩密度が０．１～０．９ｇ／ｃｍ^3　、特に０．２～０．７ｇ／ｃｍ^3　の範囲の凝集状態とするのがより好ましい。球状粒子凝集体の形状および大きさは制限されるものではないが、次の工程である粒子の濾過、乾燥、解砕等を考慮すれば、２０～１０，０００μｍ、より好ましくは３０～１，０００μｍの粒子を生成させる方がよい。大きさが２０μｍ未満であれば、粒子取出しにおいて非常に大きなエネルギーあるいは特殊な装置が必要であり１０，０００μｍ越えると、解砕においてよりエネルギーが必要となる。

【００７１】

凝集処理後の樹脂粒子と懸濁液との固液分離は、懸濁液中の球状粒子が上記したように適当な大きさの粒子へと凝集しているために、吸引濾過、加圧濾過、遠心濾過等による一般的な各種固液分離装置を用いて容易に行なうことができる。

【００７２】

懸濁液より分離された球状粒子凝集体は、次に、乾燥工程を経た後、該球状粒子凝集体を、実質凝集前の球状粒子の平均粒径に解砕する解砕工程に運ばれる。解砕は、従来から工業的に粉体、粒子等を生産するために用いられている粉砕機を制限なく使用することができる。なお該凝集体において、球状粒子同士はその界面において点接合ないしはわずかな面接合しているのみであるので、比較的簡単な機構の粉砕機によってわずかなエネルギー

によって容易に凝集前の球状粒子の平均粒径に解砕することができる。

【００７３】

上記したような本発明の樹脂粒子の製造方法によって得られる樹脂粒子は、懸濁重合の際に、前記化合物（Ｂ）の作用によって懸濁粒子と水相との界面において副次的に起こる乳化重合が抑制されるため、乳化重合による副生微粒子の発生がなく、平均粒径が０．１～５００μｍ、特に０．５～１００μｍ、さらに特に０．５～３０μｍ程度で粒径分布の極めて狭いものとなる。また本発明の製造方法によって得られる樹脂粒子は、非常に耐熱性の高いものとなり、代表的には、空気中２７０℃で４０分間保持した時の有機成分の分解率が６０重量％以下、好ましくは４０重量％以下、さらに好ましくは３０重量％以下である。

【００７４】

なお、本明細書において述べられるこの定温保持の有機成分の分解率は、室温より２００℃までの昇温は、４０℃／分程度の速度で行ない、その後は昇温速度を次第に下げることにより室温より２７０℃に達するまでの時間を２０分に調節し、２７０℃に達した時点を時刻０として４０分間保持した後の重量減少を測定することにより算出されたものであり、また樹脂サンプル量は約２０ｍｇとし、さらに測定においては清浄空気を約４０ｍｌ／分の割合で流す条件下において測定されたものである。またここで述べる有機成分とは、重合性単量体に起因する重合体成分のみを指し、樹脂粒子中に必要に応じて添加される有機着色剤等の成分は除外して考察したものである。

【００７５】

さらに本発明の製造方法によって得られる樹脂粒子は、前記水不溶性微粒子（Ｃ）の作用によって樹脂粒子表面性状が安定化し、水に対する接触角が６０°以上、特に８０°以上でかつ水に対する濡れ速度が３０秒以上、特に６０秒以上のもの、あるいは、流動パラフィンに対する接触角が１５°以下でかつ流動パラフィンに対する濡れ速度が７０秒以下のものとなり、例えばブロッキング防止剤として用いられた場合におけるボイドの発生、操業性低下などといった不具合が抑制される。

【００７６】

ここで、本発明でいう接触角および濡れ速度とは以下の方法で与えられた数値を言う。

【００７７】

・接触角

樹脂粒子を常温（２５℃±５℃）でプレス成形し測定用試料とし、接触角計により測定する。なお、試料が液体と接触してから５秒後の値を接触角とする。

【００７８】

・濡れ速度

樹脂粒子を常温（２５℃±５℃）でプレス成形し測定用試料とし、直径１．５ｍｍの液滴が接触してから試料に吸収され消失するまでの時間を濡れ速度とする。

【００７９】

本発明の製造方法によって得られる樹脂粒子ないしは樹脂粒子の懸濁液は、上記のごとく耐熱安定性に優れ、また粒径分布が極めて狭い等の優れた特性を有することから、各種の用途において好適に用いられる。

【００８０】

例えば、本発明に係わる樹脂粒子は、フィルム成形品へのブロッキング防止剤、特に、特にポリオレフィンフィルムへのブロッキング防止剤として好適である。

【００８１】

本発明に係わるポリオレフィン系重合体組成物は、上記樹脂粒子をポリオレフィンに配合してなるものである。このポリオレフィン系重合体組成物は、この組成物をそのまま、あるいはこの組成物にさらにポリオレフィンを配合して、フィルム状に成形してポリオレフィン系重合体フィルムを得るために使用できる。

【００８２】

上記樹脂粒子をポリオレフィンに配した場合、前記したように樹脂粒子の耐熱安定性が高

く、かつ粒子表面性状も安定したものであるために、フィルム成形における溶融混練時に該樹脂粒子を構成する成分が分解し揮発分が発生してボイドを生じるといった虞れがなく、フィルムの光学的および機械的特性の低下がなく、またこのような揮発分の臭気による環境汚染の虞れ、さらにダイスないしノズルの汚染による操業性低下の虞れもない。

【００８３】

また、本発明に係わる樹脂粒子は、着色剤等を添加しない態様において、その屈折率が１．４５～１．５５の範囲内にあり、ポリオレフィンの屈折率と近似している。このため、ブロッキング防止剤として本発明に係わる樹脂粒子をポリオレフィン系重合体に配した場合、透明性低下の虞れがない。一般に樹脂粒子の耐熱性を向上させるために何らかの添加剤を使用した場合には屈折率が上記範囲外のものとなる虞れが大きいが、本発明に係わる樹脂粒子においてはこのような添加剤を必要としないために、好ましい屈折率を有している。なお、このようにポリオレフィンにブロッキング防止剤として配合する場合における樹脂粒子の屈折率としては、さらに１．４７～１．５３、特に１．４８～１．５２であることが望ましい。

【００８４】

加えて、本発明に係わる樹脂粒子は、架橋構造を有していることが好ましく、また粒子の硬度は、例えば鉛筆硬度において５Ｈ以下、好ましくは４Ｈ以下と比較的低く、ポリオレフィンフィルムに配合された場合において、良好な耐スクラッチ性を発揮する。

【００８５】

本発明の前記ポリオレフィン系重合体組成物における樹脂粒子の配合量は、ポリオレフィンに対して０．００１～４０重量％、好ましくは０．００５～３５重量％程度が適当である。樹脂粒子の配合量が０．００１重量％よりも少ない場合、例えばフィルム化した場合の耐ブロッキング性および滑り性が発現し難く、また配合量が４０重量％よりも多い場合均一に分散・混合することが困難になる。

【００８６】

また、このようなブロッキング防止剤として使用する場合、本発明の樹脂粒子の平均粒子径は、０．１～３０μｍ、好ましくは０．３～２５μｍ、さらに好ましくは０．５～２０μｍであることが望ましい。平均粒子径が０．１μｍよりも小さい場合、耐ブロッキング性効果および滑り性向上効果が十分に発現しないために多量の添加を必要としフィルムの機械的強度が損なわれる虞れがある。一方、平均粒子径が３０μｍよりも大きい場合、フィルムから粒子が脱落し易くなり、機械的強度の低下を引き起こす虞れがある。

【００８７】

本発明のポリオレフィン系重合体組成物において使用されるポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブチレン等のα－オレフィンの単独重合体、ランダム共重合体、ブロック共重合体あるいはこれらの混合物などが挙げられる。これらのうちエチレンおよび／またはプロピレンを主成分とする重合体が好適に用いられる。また本発明のポリオレフィン系重合体組成物には、前記樹脂粒子の配合による効果に悪影響を及ぼさない範囲で種々の添加剤を配合することも可能である。これらの添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の各種安定剤、難燃剤、帯電防止剤、着色剤および無機充填剤等が挙げられる。また、シリカ、ゼオライトおよびポリメチルシルセスキオキサン等の従来用いられているブロッキング防止剤を併用してもよい。

【００８８】

本発明に係わる樹脂粒子をポリオレフィン樹脂に混合分散させるには、例えば、リボンブレンダー、バンバリーミキサー、スーパーミキサー、押出機等の従来から知られている混合機を使用すればよく、樹脂粒子の含有量を調節する方法としては、上記方法で高濃度のマスターバッチを製造し、このマスターバッチをポリオレフィン樹脂で希釈しフィルム化する方法が、樹脂粒子がより均一に分散するので好ましい。

【００８９】

本発明のポリオレフィン系重合体組成物は、例えばインフレーション加工、カレンダー加工、Ｔダイ加工等の従来公知の種々の製法によってポリオレフィン系重合体フィルムとす

ることができ、単一組成を有する単層フィルムあるいは同種または異種のフィルムと積層した積層フィルムとしてもよい。積層フィルムを得る方法としては、それぞれのフィルムを形成した後ドライラミネート、ヒートラミネート法により積層化する方法、あらかじめ形成したフィルムに樹脂を押出しラミネートする方法、多層共押出法により積層フィルムを同時に成形する方法などが挙げられる。

【００９０】

これらの方法によって得られたフィルムをさらに延伸加工を行ない、延伸ポリオレフィンフィルムとすることも可能である。さらに、必要であれば、ポリオレフィン系重合体フィルムの少なくとも片面を、コロナ放電処理してもよい。コロナ放電処理により、耐ブロッキング性、滑り性等の特性が良好なものとなる場合がある。

【００９１】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、これらの実施例は本発明を何ら限定するものではない。また以下に述べる実施例において記載する「部」は、いずれも重量部を表すものである。

【００９２】

実施例１

攪拌機、不活性ガス導入管、還流冷却器および温度計を備えたフラスコに、ポリオキシエチレンアルキルスルフォアンモニウム（ハイテノールＮ－０８、第一工業製薬（株）製）１部を溶解した脱イオン水９００部を仕込んだ。そこへ予め調製しておいたメタクリル酸メチル９０部、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン１０部、アゾイソブチロニトリル１部およびチオサリチル酸１部を配合した混合物を仕込み、Ｔ．Ｋ．ホモジナイザー（特殊機化工業（株）製）により８０００ｒｐｍで５分間攪拌して均一な懸濁液とした。

【００９３】

次いで、窒素ガスを吹き込みながら７５℃に加熱し、この温度で５時間攪拌を続けて懸濁重合反応を行なった結果、平均粒子径が２．６７μｍ、標準偏差が１．２μｍの樹脂粒子の懸濁液を得た。なお、懸濁液中に副生した乳化重合物は０．３％であった。７５℃に保たれたこの樹脂粒子の懸濁液に、疎水性指数５０．５を示す疎水性アエロジルＲ９７２（日本アエロジル社製）１０部を予めメタノール９０部に分散させた分散液１０部を添加し、さらに７５℃を保持するように３０分間加熱を行なったところ、懸濁液中で粒子同士が凝集してなるフロック状物が形成した。その後、この懸濁液を吸引濾過器を用いて濾過したところ、濾過性がよく、含水率も４５重量％程度であった。さらに減圧乾燥機を用い８０℃で８時間乾燥しブロック状物を得た。このブロック状物をパルペライザＡＰ－４ＴＨ（ホソカワミクロン株式会社）を用いて解砕し樹脂粒子（１）を得た。

【００９４】

この樹脂粒子（１）の水および流動パラフィンに対する接触角、水および流動パラフィンに対する濡れ速度、並びに有機成分の分解率を測定した結果を表１に示す。

なお、水および流動パラフィンに対する接触角、水および流動パラフィンに対する濡れ速度、並びに有機成分の分解率は下記の方法により測定した。

【００９５】

・水および流動パラフィンに対する接触角

樹脂粒子を常温（２５℃±５℃）でプレス成形し測定用試料とし、ＦＡＣＥ接触角計ＣＡ－Ａ型（協和界面化学株式会社製）により測定した。なお、試料が液体と接触してから５秒後の値を接触角とした。

【００９６】

・水および流動パラフィンに対する濡れ速度

樹脂粒子を常温（２５℃±５℃）でプレス成形し測定用試料とし、直径１．５ｍｍの液滴が接触してから試料に吸収され消失するまでの時間を濡れ速度とした。

【００９７】

・有機成分の分解率

熱重量測定装置ＤＴＧ－４０（島津製作所製）を用い、室温より２００℃までの昇温は４０℃／分程度の速度で行い、その後は昇温速度を次第に下げることにより室温から２７０℃に達する時間を２０分に調節し、２７０℃に達した時点を時刻０として４０分間保持した後の重量減少を測定することにより算出した。このときの樹脂サンプル量は約２０ｍｇとし、さらに測定においては清浄空気を４０ｍｌ／分の割合で流す条件下において測定した。

【００９８】

実施例２

実施例１で用いたと同様のフラスコに、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（ノニポール２００、三洋化成工業（株）製）０．５部を溶解した脱イオン水９００部を仕込んだ。そこへ予め調製しておいたメタクリル酸メチル８０部、ジメタクリル酸エチレングリコール２０部、アゾイソブチロニトリル１部および２，２´－ジチオサリチル酸１部を配合した混合物を仕込み、Ｔ．Ｋ．ホモジナイザー（特殊機化工業（株）製）により６０００ｒｐｍで５分間攪拌して均一な懸濁液とした。

【００９９】

次いで、窒素ガスを吹き込みながら７５℃に加熱し、この温度で５時間攪拌を続けて懸濁重合反応を行なった結果、平均粒子径が４．５２μｍ、標準偏差が１．８μｍの樹脂粒子の懸濁液を得た。なお、懸濁液中に副生した乳化重合物は０．２％であった。この樹脂粒子の懸濁液に、疎水性指数６４．５をである疎水性アエロジルＲ８０９（日本アエロジル社製）１０部を予めメタノール９０部に分散させた分散液１０部を添加し、さらに３０分間混合攪拌を行なったところ、懸濁液中で粒子同士が凝集してなるフロック状物が形成した。その後、この懸濁液を吸引濾過器を用いて濾過を行ない、さらに減圧乾燥機を用いて８０℃で８時間乾燥しブロック状物を得た。このブロック状物をパルペライザＡＰ－４ＴＨ（ホソカワミクロン株式会社）を用いて解砕し樹脂粒子（２）を得た。

この樹脂粒子（２）の性状を実施例１と同様に調べた結果を表１に示す。

【０１００】

実施例３

実施例１で用いたと同様のフラスコに、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（ノニポール２００、三洋化成工業（株）製）０．５部を溶解した脱イオン水９００部を仕込んだ。そこへ予め調製しておいたメタクリル酸メチル８０部、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン２０部、アゾイソブチロニトリル１部および３，４´－ジニトロ安息香酸１部を配合した混合物を仕込み、Ｔ．Ｋ．ホモジナイザー（特殊機化工業（株）製）により４０００ｒｐｍで３分間攪拌して均一な懸濁液とした。

【０１０１】

次いで、窒素ガスを吹き込みながら７５℃に加熱し、この温度で５時間攪拌を続けて懸濁重合反応を行なった結果、平均粒子径が１２．２μｍ、標準偏差が３．８μｍの樹脂粒子の懸濁液を得た。なお、懸濁液中に副生した乳化重合物は０．９％であった。この樹脂粒子の懸濁液に、疎水性指数６４．５をである疎水性アエロジルＲ８０９（日本アエロジル社製）１０部を予めメタノール９０部に分散させた分散液１０部を添加し、さらに３０分間混合攪拌を行なったところ、懸濁液中で粒子同士が凝集してなるフロック状物が形成した。その後、この懸濁液を吸引濾過器を用いて濾過を行ない、さらに減圧乾燥機を用いて８０℃で８時間乾燥しブロック状物を得た。このブロック状物をパルペライザＡＰ－４ＴＨ（ホソカワミクロン株式会社）を用いて解砕し樹脂粒子（３）を得た。

この樹脂粒子（３）の性状を実施例１と同様に調べた結果を表１に示す。

【０１０２】

比較例１

実施例１で用いたと同様のフラスコに、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（ノニポール２００、三洋化成工業（株）製）１部を溶解した脱イオン水９００部を仕込んだ。そこへ予め調製しておいたメタクリル酸メチル９０部、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン１０部、アゾイソブチロニトリル１部およびチオサリチル酸１部を配合した混

合物を仕込み、Ｔ．Ｋ．ホモジナイザー（特殊機化工業（株）製）により８０００ｒｐｍで５分間攪拌して均一な懸濁液とした。

【０１０３】

次いで、窒素ガスを吹き込みながら７５℃に加熱し、この温度で５時間攪拌を続けて懸濁重合反応を行なった結果、平均粒子径が２．７２μｍ、標準偏差が１．３μｍの樹脂粒子の懸濁液を得た。なお、懸濁液中に副生した乳化重合物は０．３％であった。この懸濁液をスプレードライヤーパルビスＧＢ２２難（ヤマト科学（株）製）を用い、入口温度１５０℃、出口温度８０℃、乾燥空気量０．５m^3／ｍｉｎ、噴霧空気圧１．０ｋｇ／cm^2の条件で乾燥させ比較用樹脂粒子（１）を得た。

得られた比較用樹脂粒子（１）の性状を実施例１と同様に調べた結果を表１に示す。

【０１０４】

比較例２

実施例１で用いたと同様のフラスコに、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（ノニポール２００、三洋化成工業（株）製）０．５部を溶解した脱イオン水９００部を仕込んだ。そこへ予め調製しておいたメタクリル酸メチル８０部、ジメタクリル酸エチレングリコール２０部、アゾイソブチロニトリル１部および３，４－ジニトロ安息香酸１部を配合した混合物を仕込み、Ｔ．Ｋ．ホモジナイザー（特殊機化工業（株）製）により４０００ｒｐｍで３分間攪拌して均一な懸濁液とした。

【０１０５】

次いで、窒素ガスを吹き込みながら７５℃に加熱し、この温度で５時間攪拌を続けて懸濁重合反応を行なった結果、平均粒子径が４．２３μｍ、標準偏差が１．６μｍの樹脂粒子の懸濁液を得た。なお、懸濁液中に副生した乳化重合物は０．９％であった。７５℃に保たれたこの樹脂粒子の懸濁液に、液体硫酸バンド４部および脱イオン水９６部からなる凝集剤３０部を添加し、さらに７５℃を保持するように３０分間加熱を行ったところ、懸濁液中で粒子同士が凝集してなるフロック状物が形成した。その後、この懸濁液を吸引濾過器を用いて濾過を行ない、さらに減圧乾燥機を用いて８０℃で８時間乾燥しブロック状物を得た。このブロック状物をパルペライザＡＰ－４ＴＨ（ホソカワミクロン株式会社）を用いて解砕し比較用樹脂粒子（２）を得た。

この樹脂粒子（２）の性状を実施例１と同様に調べた結果を表１に示す。

【０１０６】

比較例３

実施例１で用いたと同様のフラスコに、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ－２０５、クラレ（株）製）０．５部を溶解した脱イオン水９００部を仕込んだ。そこへ予め調製しておいたメタクリル酸メチル８０部、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン２０部、アゾイソブチロニトリル１部および３，４－ジニトロ安息香酸１部を配合した混合物を仕込み、Ｔ．Ｋ．ホモジナイザー（特殊機化工業（株）製）により４０００ｒｐｍで３分間攪拌して均一な懸濁液とした。

【０１０７】

次いで、窒素ガスを吹き込みながら７５℃に加熱し、この温度で５時間攪拌を続けて懸濁重合反応を行なった結果、平均粒子径が１３．５μｍ、標準偏差が３．８μｍの樹脂粒子の懸濁液を得た。なお、懸濁液中に副生した乳化重合物は２７％であった。７５℃に保たれたこの樹脂粒子の懸濁液に、液体硫酸バンド４部および脱イオン水９６部からなる凝集剤３０部を添加し、さらに７５℃を保持するように３０分間加熱を行ったところ、懸濁液中で粒子同士が凝集してなるフロック状物が形成した。その後、この懸濁液を吸引濾過器を用いて濾過を行ない、さらに減圧乾燥機を用いて８０℃で８時間乾燥しブロック状物を得た。このブロック状物をパルペライザＡＰ－４ＴＨ（ホソカワミクロン株式会社）を用いて解砕し比較用樹脂粒子（３）を得た。

この樹脂粒子（３）の性状を実施例１と同様に調べた結果を表１に示す。

【０１０８】

実施例４

ポリプロピレン（メルトフローインデックス（ＭＩ）２ｇ／１０分、ヘプタン可溶分３％）９９部に対して、実施例１で得られた樹脂粒子（１）を１部配合しバンバリーミキサーにて２３０℃で練込みペレット化しポリオレフィン系重合体組成物（１）を得た。得られたポリオレフィン系重合体組成物（１）について以下に示す条件でフィルムを作製し、フィルム作製時に副生する熱劣化物の成長割合、フィルムの濁度、動摩擦係数、ブロッキング強度および引張弾性率について測定した。

【０１０９】

・フィルム作製の条件

樹脂粒子の含有量が、０．１％となるように上記ポリプロピレンで希釈し、押出機にて２６０℃でシート状に押出し、縦方向延伸温度１４０℃、横方向延伸温度１７５℃の条件で縦５倍、横９倍の倍率に延伸して延伸ポリプロピレンフィルムとした。

【０１１０】

・濁度

ＪＩＳ　Ｋ　６７１４に準じ、日本電色工業株式会社製測色色差計ＮＤＨ－１００１ＤＰ（濁度計）を用いて測定した。

【０１１１】

・動摩擦係数

試料寸法幅５０ｍｍのフィルムを２枚重ね荷重２００ｇ下において摩擦速度３５ｍｍ／ｍｉｎでフィルムの一方を滑らせて、抵抗値（ｇ）を測定し下記式より係数を求めた。なお、抵抗値の測定は、東洋精機製滑り試験機を用いた。

動摩擦係数＝（チャート目盛り（ｇ））／（２００ｇ）

・ブロッキング強度（ｇ／ｃｍ^2　）

試料寸法１２０ｍｍ×１２０ｍｍのフィルムを重ね合わせ７３ｇ／ｃｍ^2　の荷重下で４０℃、９０％ＲＨの雰囲気中に２４時間放置後、試料をブロッキングの面積が１２ｃｍ^2　となるように切り出し、オートグラフにて剪断剥離強度（ｇ）を測定し下記式より求めた。

ブロッキング強度＝（剪断剥離強度（ｇ））／（１２ｃｍ^2　）

・引張弾性率（ｋｇ／ｍｍ^2　）

ＡＳＴＭ　Ｄ－８８２に準じて測定した。

【０１１２】

実施例５および比較例４，５

樹脂粒子（１）に替え、実施例２で得られた樹脂粒子（２）、比較例（１）で得られた比較用樹脂粒子（１）および比較例（２）で得られた比較用樹脂粒子（２）を用い実施例３と同様の方法を繰り返して、それぞれポリオレフィン系重合体組成物（２）、比較用ポリオレフィン重合体組成物（１）および比較用ポリオレフィン重合体組成物（２）を得た。それぞれのポリオレフィン系重合体組成物について実施例３と同様にその性状を測定した。結果を表２に示す。

【０１１３】

実施例６および比較例６

低密度ポリエチレン（メルトフローインデックス（ＭＩ）２．０ｇ／１０分、密度０．９２ｇ／ｃｍ^3　）７５部に対して、実施例３で得られた樹脂粒子（３）および比較例３で得られた比較用樹脂粒子（３）を２５部配合し、バンバリーミキサーにて２２０℃で練込みペレット化して、それぞれポリオレフィン系重合体組成物（３）および比較用ポリオレフィン系重合体組成物（３）を得た。得られたポリオレフィン系重合体組成物（３）および比較用ポリオレフィン系重合体組成物（３）について以下に示す条件でフィルムを作製し実施例４と同様にフィルム作製時に副生する熱劣化物の成長割合、フィルムの濁度、動摩擦係数、ブロッキング強度および引張弾性率について測定した。

【０１１４】

・フィルム作製の条件

樹脂粒子の含有量が、０．５％となるように上記低密度ポリエチレンで希釈し、押出機に

て２００℃でシート状にＴダイより押出し、ポリエチレンフィルムとした。

【０１１５】

【表１】

番号	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
樹脂粒子	(1)	(2)	(3)	比較(1)	比較(2)	比較(3)
粒子径(μm)	2.67	4.52	12.2	2.72	4.23	13.5
粒子径の標準偏差(μm)	1.2	1.8	3.8	1.3	1.6	3.8
乳化重合物量(%)	0.3	1.2	0.9	0.3	0.9	27
水に対する接触角(°)	104	97	115	57	49	106
水に対する濡れ速度(秒)	133	100	200	17	15	142
流動パラフィンに対する接触角(°)	11	10	13	12	16	14
流動パラフィンに対する濡れ速度(秒)	51	53	42	139	83	48
有機成分の分解率(%)	13	20	25	14	24	98

【０１１６】

【表２】

番号			実施例4	実施例5	実施例6	比較例4	比較例5	比較例6
ポリオレフィン系重合体組成物			(1)	(2)	(3)	比較(1)	比較(2)	比較(3)
樹脂粒子			(1)	(2)	(3)	比較(1)	比較(2)	比較(3)
熱劣化物の成長速度(mm)			<0.2	<0.2	<0.2	1.0	2.0	1.2
フィルムの性状	フィルム厚さ(μm)		20	20	50	20	20	50
	濁度		0.9	0.8	5.4	1.2	1.4	10.4
	動摩擦係数		0.15	0.22	0.30	0.15	0.18	0.34
	ブロッキング強度(g/cm^2)		<10	<10	<10	<10	<10	<10
	引張弾性率(kg/mm^2)	縦方向	192	181	14	183	185	9
		横方向	330	298	16	303	297	10

【０１１７】

【発明の効果】

以上述べたように本発明によれば、（メタ）アクリル系モノマーを主成分とする重合性単

量体（Ａ）を、－ＳＨ、－Ｓ－Ｓ－、－ＣＯＯＨ、－NO_2　および－ＯＨからなる群から選ばれる少なくとも１種の構造単位を有し、水に対して実質的に不溶性でかつ前記重合性単量体（Ａ）に対して難溶性の化合物（Ｂ）の存在下に水系懸濁重合を行ない、得られる１～１００μｍの平均粒径を有する球状粒子の懸濁液中に水不溶性微粒子（Ｃ）を添加し、該球状粒子同士を凝集させ、懸濁媒体中より分離することを特徴とするものであるので、水相中に一部溶解した重合性単量体（Ａ）により乳化重合が副生することを抑制でき、重合安定性、収率、および得られる粒子の物性、特に耐熱安定性、粒径の均一性などの向上を図ることができ、さらに懸濁重合終了後、この球状粒子の懸濁液中に水不溶性微粒子（Ｃ）を添加し、該球状粒子同士を凝集させ、懸濁媒体中より分離するために、分離操作が簡便となるのみならず、得られる樹脂粒子の表面性状を改質することができるものである。

【０１１８】

また、このようにして得られた本発明の樹脂粒子を、例えばポリオレフィン系重合体などの樹脂マトリックス中に配合して成膜ないし成形をした場合においては、ボイドの発生、ダイスないしノズルの汚染による操業性低下などといった不具合の発生が抑制され、工業上有利なものとなる。

フロントページの続き

(72)発明者　森　悦邦
大阪府大阪市中央区高麗橋４丁目１番１号　株式会社日本触媒　大阪本社内

審査官　▲吉▼澤　英一

(56)参考文献　特開平０６－０７３１０６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０４０３６６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C08F　2/00-2/60
C08F　6/24