

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7329353号
(P7329353)

(45)発行日 令和5年8月18日(2023.8.18)

(24)登録日 令和5年8月9日(2023.8.9)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 8 F 20/10 (2006.01)	C 0 8 F 20/10	
C 0 8 J 3/22 (2006.01)	C 0 8 J 3/22	C E S
C 0 8 J 5/18 (2006.01)	C 0 8 J 5/18	
C 0 8 L 23/00 (2006.01)	C 0 8 L 23/00	
C 0 8 L 33/04 (2006.01)	C 0 8 L 33/04	
請求項の数 8 (全22頁)		

(21)出願番号	特願2019-78311(P2019-78311)	(73)特許権者	000004628 株式会社日本触媒
(22)出願日	平成31年4月17日(2019.4.17)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(65)公開番号	特開2019-189861(P2019-189861A)	(74)代理人	110002837 弁理士法人アスフィ国際特許事務所
(43)公開日	令和1年10月31日(2019.10.31)	(72)発明者	中村 涼 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内
審査請求日	令和4年1月11日(2022.1.11)	(72)発明者	中谷 泰隆 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内
(31)優先権主張番号	特願2018-81730(P2018-81730)	(72)発明者	井川 洋一 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内
(32)優先日	平成30年4月20日(2018.4.20)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ビニル重合体微粒子並びにそれを用いたマスターバッチ及び樹脂フィルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の(1)~(4)を満たすことを特徴とするビニル重合体微粒子。

(1) 粒子径の変動係数が体積基準で30%以上である

(2) 体積平均粒子径の1.7倍以上2.5倍以下であるビニル重合体微粒子の割合が個数基準で0.030%以下である

(3) 体積平均粒子径が3.7μm以上10.0μm以下である

(4) 前記ビニル重合体微粒子は、(メタ)アクリル系単官能モノマーと(メタ)アクリル系二官能架橋性モノマーの共重合体である

【請求項2】

前記(メタ)アクリル系単官能モノマーが(メタ)アクリル酸C₁₋₄アルキルエステルであり、前記(メタ)アクリル系二官能架橋性モノマーがアルカンジオールジ(メタ)アクリレートである請求項1に記載のビニル重合体微粒子。

【請求項3】

(メタ)アクリル系単官能モノマーの残存量が700ppm以下である請求項1又は2に記載のビニル重合体微粒子。

【請求項4】

請求項1~3のいずれか1項に記載のビニル重合体微粒子と、樹脂とを含むマスターバッチ。

【請求項5】

前記樹脂がポリオレフィン樹脂である請求項 4 に記載のマスターバッチ。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のビニル重合体微粒子と、樹脂とを含む樹脂フィルム。

【請求項 7】

前記ビニル重合体微粒子の含有率が 0 . 0 1 質量 % 以上 1 0 質量 % 以下である請求項 6 に記載の樹脂フィルム。

【請求項 8】

厚みが 0 . 1 μm 以上 1 mm 以下である請求項 6 又は 7 に記載の樹脂フィルム。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、ビニル重合体微粒子並びにそれを用いたマスターバッチ及び樹脂フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

樹脂フィルムは、各種の包装資材として広く用いられている。樹脂フィルムは、ロールにした状態や重ねた状態で保管すると、フィルム同士のブロッキングが生じ、滑りにくくなったり剥離しにくくなる場合がある。こうしたブロッキングを防止するために、アンチブロッキング剤が用いられている。なお、本明細書において単にフィルムと表現する場合には、特に断りのない限り、樹脂フィルムを示す。

20

【0003】

アンチブロッキング剤としては、フィルムの透明性を維持し、かつ傷付きを抑制する観点から、樹脂微粒子が広く用いられている。例えば特許文献 1 には、粒子径の大きな微粒子の割合を少なくした有機重合体微粒子を含む積層樹脂フィルムが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】国際公開第 2 0 1 8 / 0 3 0 4 6 1 号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところが特許文献 1 に記載の有機重合体微粒子では、粒子径が極端に大きい微粒子は少ないものの粒子径が比較的大きい微粒子は相当数含まれている場合があった。粒子径が大きい微粒子は摩擦低減に寄与する一方で、粒子径が大きい微粒子が多いとフィルム表面から脱落する微粒子の平均体積が大きくなってしまいう問題があった。粒子径の大きな微粒子が脱落すると、樹脂フィルム表面の汚れが目立ってしまい、外観が損なわれる場合があるため、脱落する微粒子の平均体積をできるだけ小さくすることが求められている。

さらに特許文献 1 に記載の有機重合体微粒子では、粒子径が比較的大きい微粒子が低減されている場合もあったが、そのような有機重合体微粒子をアンチブロッキング剤として用いると、得られるフィルムは外観が劣るものであった。

40

【0006】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、フィルムの摩擦を低減しつつ、フィルム表面から脱落する微粒子の平均体積を小さくすることができ、フィルムの外観を良好にできるビニル重合体微粒子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、体積平均粒子径の 1 . 7 倍以上 2 . 5 倍以下であるビニル重合体微粒子の割合を減らし、かつ微粒子の体積平均粒子径の範囲が 3 . 7 μm 以上となるようにすることで、フィルムの摩擦低減と大きい微粒子の脱落の抑制（フィルム表面の汚染抑制）と

50

を両立可能とし、フィルムの外観を良好にできることを明らかにして、本発明を完成した。

【0008】

本発明は、以下の発明を含む。

[1] 以下の(1)～(3)を満たすことを特徴とするビニル重合体微粒子。

(1) 粒子径の変動係数が体積基準で30%以上である

(2) 体積平均粒子径の1.7倍以上2.5倍以下であるビニル重合体微粒子の割合が個数基準で0.040%以下である

(3) 体積平均粒子径が3.7 μ m以上である

[2] (メタ)アクリル系単官能モノマーと(メタ)アクリル系二官能架橋性モノマーの共重合体である[1]に記載のビニル重合体微粒子。

[3] 前記(メタ)アクリル系単官能モノマーが(メタ)アクリル酸C₁₋₄アルキルエステルであり、前記(メタ)アクリル系二官能架橋性モノマーがアルカンジオールジ(メタ)アクリレートである[2]に記載のビニル重合体微粒子。

[4] (メタ)アクリル系モノマーの残存量が700ppm以下である[1]～[3]のいずれかに記載のビニル重合体微粒子。

[5] 前記[1]～[4]のいずれかに記載のビニル重合体微粒子と、樹脂とを含むマスターバッチ。

[6] 前記樹脂がポリオレフィン樹脂である[5]に記載のマスターバッチ。

[7] 前記[1]～[4]のいずれかに記載のビニル重合体微粒子と、樹脂とを含む樹脂フィルム。

[8] 前記ビニル重合体微粒子の含有率が0.01質量%以上10質量%以下である[7]に記載の樹脂フィルム。

[9] 厚みが0.1 μ m以上1mm以下である[7]又は[8]に記載の樹脂フィルム。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、体積平均粒子径の1.7倍以上2.5倍以下であるビニル重合体微粒子の割合を個数基準で0.040%以下とすることによって、フィルムの摩擦を低減しつつ、フィルム表面から脱落する微粒子の平均体積を小さくすることができる。また前記割合を維持しながら、重合体微粒子の体積平均粒子径が3.7 μ m未満となることを防止することで、フィルムの外観が劣化することを確実に抑制できる。なお、本明細書では、ビニル重合体微粒子のことを単に「微粒子」と記載する場合がある。また、本明細書では、単に「粒子径」と記載されている場合であっても、体積基準で測定された粒子径のことを指す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

1. ビニル重合体微粒子

本発明の微粒子を構成するビニル重合体は、(メタ)アクリル系モノマー、スチレン系モノマーなどのビニル化合物の単独重合体又は共重合体であることが好ましく、(メタ)アクリル系モノマーの単独重合体又は共重合体であることがより好ましい。(メタ)アクリル系モノマーの単独重合体又は共重合体は、(メタ)アクリル系単官能モノマー、(メタ)アクリル系多官能架橋性モノマーのいずれか1つ以上を含む単独重合体又は共重合体であることが好ましく、(メタ)アクリル系単官能モノマーと(メタ)アクリル系多官能架橋性モノマーの共重合体を含むことがより好ましく、(メタ)アクリル系単官能モノマーと(メタ)アクリル系二官能架橋性モノマーの共重合体を含むことが最も好ましい。

【0011】

前記スチレン系モノマーとしては、1種又は2種以上を使用でき、非架橋性スチレン系モノマーであっても架橋性スチレン系モノマーであってもよい。非架橋性スチレン系モノマーとしては、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、*o*-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、エ

10

20

30

40

50

チルビニルベンゼン等が挙げられる。また、架橋性スチレン系モノマーは、2個以上の重合性官能基を有するスチレン系モノマーであればよく、このような重合性官能基としては、ビニル基、(メタ)アクリロイル基等が挙げられ、ビニル基が好ましい。架橋性スチレン系モノマーとしては、m-ジビニルベンゼン、p-ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、および、これらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物等が挙げられる。

【0012】

前記(メタ)アクリル系単官能モノマーとしては、1種又は2種以上を使用でき、例えば、(メタ)アクリル酸；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のモノアルキル(メタ)アクリレート類；テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等のモノ環状エーテル含有アクリレート類；等が挙げられる。前記(メタ)アクリル系単官能モノマーとしては、モノアルキル(メタ)アクリレート類が好ましく、(メタ)アクリル酸と炭素数が1~4のアルキルアルコールとのエステル(すなわち(メタ)アクリル酸C₁₋₄アルキルエステル)がより好ましく、メチル(メタ)アクリレートが特に好ましく、メチルメタクリレートが最も好ましい。また(メタ)アクリル系単官能モノマーは、アクリル系単官能モノマー及びメタクリル系単官能モノマーのいずれであってもよいが、メタクリル系単官能モノマーであるのが好ましい。

【0013】

前記(メタ)アクリル系二官能架橋性モノマーとしては、1種又は2種以上を使用でき、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート等のアルカンジオールジ(メタ)アクリレート；1,3-ブチレンジ(メタ)アクリレート等のアルケンジ(メタ)アクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート；等が挙げられる。前記ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートのアルキレングリコール単位の繰り返し数は、例えば2~150であることが好ましく、より好ましくは2~23、さらに好ましくは2~5、最も好ましくは2または3である。アルキレングリコール単位の繰り返し数が少ないほど融点が低くなり、常温でも液体になって、取り扱い性が向上する。

中でも、(メタ)アクリル系二官能架橋性モノマーとしては、アルカンジオールジ(メタ)アクリレートが好ましく、2つの(メタ)アクリル酸と炭素数が2~4の1つのアルカンジオールとから構成されるアルカンジオールジ(メタ)アクリレートがより好ましく、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートが特に好ましく、エチレングリコールジメタクリレートが最も好ましい。

【0014】

前記(メタ)アクリル系単官能モノマーと前記(メタ)アクリル系二官能架橋性モノマーの共重合体の作製に用いる前記(メタ)アクリル系二官能架橋性モノマーとしては、(メタ)アクリル系モノマーと共重合可能な重合性官能基を2個有するモノマーであればよく、このような重合性官能基としては、ビニル基、(メタ)アクリロイル基等が挙げられ、(メタ)アクリロイル基が好ましく、メタクリロイル基が特に好ましい。ただし、重合性官能基のうち少なくとも1つは(メタ)アクリロイル基である。

【0015】

前記重合体が(メタ)アクリル系単官能モノマーと(メタ)アクリル系二官能架橋性モノマーの共重合体を含む場合、前記(メタ)アクリル系二官能架橋性モノマーは、前記(メタ)アクリル系単官能モノマーと前記(メタ)アクリル系二官能架橋性モノマーの合計100質量部に対して、例えば、5質量部以上であり、好ましくは10質量部以上であり、より好ましくは15質量部以上であり、また例えば、35質量部以下であり、好ましくは30質量部以下であり、より好ましくは25質量部以下である。(メタ)アクリル系二

官能架橋性モノマーの割合を所定量以上使用すると、ビニル重合体微粒子の硬さを確保でき、アンチブロッキング剤としての有用性を高めることができる。なお、これらモノマー間の量関係は共重合後の共重合体における各モノマー由来の構成単位間の量関係でも維持される。また、原料モノマー間の量関係が原料モノマーから得られる共重合体の構成単位間の量関係でも維持される点は本段落以降に記載の他の共重合体でも同じである。

【0016】

前記重合体が(メタ)アクリル系単官能モノマーと(メタ)アクリル系二官能架橋性モノマーの共重合体を含む場合、前記(メタ)アクリル系単官能モノマーと前記(メタ)アクリル系二官能架橋性モノマーの合計量は、ビニル重合体微粒子(共重合体)を構成する全モノマー成分100質量部に対して、例えば、60質量部以上、好ましくは80質量部以上、より好ましくは90質量部以上であり、100質量部であってもよい。

10

【0017】

また前記重合体が(メタ)アクリル系単官能モノマーと(メタ)アクリル系二官能架橋性モノマーの共重合体を含む場合、(メタ)アクリル系モノマーと共重合可能なその他のモノマーに由来する単位を含んでもよい。その他のモノマーとしては、1種又は2種以上を使用でき、例えば、前記スチレン系モノマー；m-ジビニルベンゼン、p-ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、および、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、ポリブタジエンおよび特公昭57-56507号公報、特開昭59-221304号公報、特開昭59-221305号公報、特開昭59-221306号公報、特開昭59-221307号公報等に記載される反応性重合体等が挙げられる。その他のモノマーに由来する単位は、ビニル重合体微粒子中、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましく、よりさらに好ましくは5質量%以下であり、特に好ましくは2質量%以下であり、最も好ましくは0質量%である。

20

【0018】

さらに本発明では、架橋性モノマーとして、前記(メタ)アクリル系二官能架橋性モノマー以外のモノマーを使用してもよい。このような架橋性モノマーとしては、1種又は2種以上を使用でき、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等の4官能(メタ)アクリル系モノマー；ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の6官能(メタ)アクリル系モノマー等の3官能以上の(メタ)アクリル系多官能性モノマーが挙げられる。

30

【0019】

体積平均粒子径の1.7倍以上2.5倍以下であるビニル重合体微粒子の割合が個数基準で0.040%以下であり、0.030%以下であることが好ましく、0.025%以下であることがより好ましい。体積平均粒子径の1.7倍以上2.5倍以下であるビニル重合体微粒子の割合が、フィルム表面から脱落する微粒子の平均体積に影響を及ぼしており、当該粒子径であるビニル重合体微粒子の割合を少なくすることによってフィルム表面から脱落するビニル重合体微粒子の平均体積を小さくすることができる。体積平均粒子径の1.7倍以上2.5倍以下であるビニル重合体微粒子の割合の測定方法は後述するが、本明細書において「体積平均粒子径の1.7倍以上2.5倍以下であるビニル重合体微粒子の割合」は、ビニル重合体微粒子100万個に対する体積平均粒子径の1.7倍以上2.5倍以下であるビニル重合体微粒子数を百分率で示したものである。

40

【0020】

前記ビニル重合体微粒子は、体積平均粒子径が3.7 μ m以上とする。たとえ体積平均粒子径の1.7倍以上2.5倍以下であるビニル重合体微粒子の割合を前記範囲にできたとしても、体積平均粒子径自体が小さいと、フィルムの外観が劣る。体積平均粒子径の1.7倍以上2.5倍以下であるビニル重合体微粒子の割合を所定の範囲にすることと、体積平均粒子径を所定の範囲にすることの両方を達成することで、フィルムの外観を確実に良好にできる。前記体積平均粒子径は、3.8 μ m以上であることが好ましく、3.9 μ

50

m以上であることがより好ましい。また、体積平均粒子径は、 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $8.0\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $6.0\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $5.5\ \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましく、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。体積平均粒子径の測定方法は後述する。粒子の体積平均粒子径を $3.7\ \mu\text{m}$ 以上とするためには、懸濁重合法によって製造することが好ましい。乳化重合法では $1\ \mu\text{m}$ 以上の微粒子の合成は技術的に困難であり、通常数十nm～数百nm程度の小さな粒子径の微粒子が合成されるために重合液から微粒子を取り出すのが困難である。

【0021】

また、ビニル重合体微粒子の粒子径の変動係数(CV値)は、体積基準の粒子径分布より求められる値であり、30%以上であり、好ましくは33%以上である。変動係数が30%未満の微粒子は、例えば乳化重合法による製造が必要となるが、上述のとおり、乳化重合法を用いた場合、重合液から微粒子を取り出すのが難しくなる。一方、変動係数が30%以上の微粒子は懸濁重合法によって製造可能であって微粒子の取り出しが容易である。こうした変動係数が大きい粒子は、必然的に粗大粒子も相当量存在することになるが、本発明のビニル重合体微粒子では、体積平均粒子径の1.7倍以上2.5倍以下であるビニル重合体微粒子の割合が低減されている。この様な、一見、相反する関係を満足するビニル重合体微粒子は、例えば、後述する所定の製造方法に従って製造可能である。なお単に分級によって1.7倍以上2.5倍以下の粒子径を有するビニル重合体微粒子のみを選択的に除去することは困難である。仮に体積平均粒子径の1.7倍以上2.5倍以下であるビニル重合体微粒子の割合が個数基準で0.040%以下となるように分級しようとすると、取り除く必要のないビニル重合体微粒子(体積平均粒子径が1.7倍以上2.5倍以下の範囲外であるビニル重合体微粒子)も分級によって数多く除去されてしまうこととなり収率が著しく低下するため、コスト面から現実的ではない。前記変動係数の上限は特に限定されないが、例えば、50%以下であり、好ましくは45%以下、より好ましくは40%以下である。変動係数の測定方法は後述する。なお、本明細書において、「粒子径の変動係数」とは、体積平均粒子径の1.7倍以上2.5倍以下の粒子径を有する微粒子のみならず、体積平均粒子径が1.7倍以上2.5倍以下の範囲外である微粒子も含めたビニル重合体微粒子の粒子径の変動係数のことである。

【0022】

ビニル重合体微粒子中における(メタ)アクリル系モノマーの残存量は700ppm以下であることが好ましく、500ppm以下であることがより好ましく、300ppm以下であることがさらに好ましく、100ppm以下であることが特に好ましく、50ppm以下であることが最も好ましい。(メタ)アクリル系モノマーの残存量を700ppm以下とすることによりビニル重合体微粒子の疎水性を適度に高めることができる。ビニル重合体微粒子の疎水性を適切にすると、ビニル重合体微粒子が樹脂フィルムから脱落したときに形成される大きな空洞(ポイド)をより確実に防止でき、樹脂フィルムの外観をさらに向上できる。特にビニル重合体微粒子を含む樹脂組成物を用いて未延伸フィルムを作製し、未延伸フィルムを延伸した場合にはビニル重合体微粒子の周囲に空隙が形成されやすい。ビニル重合体微粒子中における(メタ)アクリル系モノマーの残存量が多いとビニル重合体微粒子の疎水性が低くなってしまい、ビニル重合体微粒子とフィルムを形成する樹脂との親和性が低くなる。その結果、ビニル重合体微粒子の周囲に形成される空隙が大きくなり、ひいてはビニル重合体微粒子が脱落したときのポイドも大きくなるおそれがある。

【0023】

ビニル重合体微粒子の疎水性は、重合体微粒子の沈降が開始するまでの時間(沈降開始時間)によって評価でき、該沈降開始時間が大きいほど、疎水性が大きいことになる。ビニル重合体微粒子の疎水性(沈降開始時間)は、例えば、16秒以上、好ましくは30秒以上、より好ましくは60秒以上である。疎水性が高いと、ビニル重合体微粒子が樹脂フィルムから脱落したときに形成される大きな空洞(ポイド)をより確実に防止でき、樹脂フィルムの外観をさらに向上できる。

10

20

30

40

50

なお沈降開始時間の決定は、より詳細には実施例に記載の手順に従って行う。

【0024】

ビニル重合体微粒子100万個中における体積平均粒子径の1.7倍以上2.5倍以下であるビニル重合体微粒子数を体積平均粒子径で除した値は60個/μm以下であることが好ましく、55個/μm以下であることがより好ましく、50個/μm以下であることがさらに好ましく、45個/μm以下であることが特に好ましい。上記値が60個/μm以下であると、フィルム表面から脱落する微粒子の平均体積をより小さくでき、樹脂フィルム表面の汚れをより目立ち難くでき、フィルム外観をさらに向上できる。また上記値を60個/μm以下にすることで、アンチブロッキング剤としての役割を果たさない(フィルム同士のブロッキングを十分に防止できない)粒子を低減でき、アンチブロッキング性をさらに高めることができる。

10

【0025】

ビニル重合体微粒子100万個中における体積平均粒子径の1.7倍以上2.5倍以下であるビニル重合体微粒子数を脱落粒子1個あたりの体積で除した値は6.0個/μm³以下であることが好ましく、5.5個/μm³以下であることがより好ましく、5.0個/μm³以下であることがさらに好ましい。上記値が6.0個/μm³以下であると、フィルム表面から脱落する微粒子の平均体積をより小さくでき、樹脂フィルム表面の汚れをより目立ち難くでき、フィルム外観をさらに向上できる。また上記値を6.0個/μm³以下にすることで、アンチブロッキング剤としての役割を果たさない(フィルム同士のブロッキングを十分に防止できない)粒子を低減でき、アンチブロッキング性をさらに高めることができる。

20

【0026】

さらに本発明のビニル重合体微粒子は、分級されていないのが好ましい。分級を省略した簡便な手法でも、本発明のビニル重合体微粒子を製造可能である。分級されているか否かは、粒子径を横軸とし、頻度を縦軸とするビニル重合体微粒子の粒度分布を調べた時、所定の粒子径を境にして頻度が急激に低下する急減部の存在の有無に応じて判断できる。

【0027】

2. ビニル重合体微粒子の製造方法

上記ビニル重合体微粒子は、前記モノマーを重合することにより製造できる。前記モノマーの重合は、通常、水系溶媒中、分散安定剤の存在下で実施され、懸濁重合法によって調製されるのが好ましい。これらの重合法によれば、ビニル重合体微粒子を球形にでき、また粒子径のそろったビニル重合体微粒子を得ることができる。例えば、懸濁重合法では、ビニル重合体微粒子形成用モノマー、重合開始剤、分散安定剤(界面活性剤)、及び水系溶媒を分散、懸濁させることによりモノマー懸濁液を得ることができる。得られたモノマー懸濁液中のモノマーを重合させることで、ビニル重合体微粒子の懸濁液を得ることができる。

30

【0028】

<分散安定剤>

前記分散安定剤としては、有機系分散安定剤、無機系分散安定剤のいずれでもよい。有機系分散安定剤としては、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、非イオン性界面活性剤、両性イオン性界面活性剤、アルギン酸塩、ゼイン、カゼイン等が挙げられる。無機系分散安定剤としては、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、水酸化ナトリウム、金属酸化物粉末等が挙げられる。

40

【0029】

前記水溶性高分子としては、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等が挙げられる。

【0030】

前記アニオン性界面活性剤としては、例えば、オレイン酸ナトリウム、ヒマシ油カリウ

50

ム等の脂肪酸塩；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エーテル硫酸塩等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩；ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウム塩等のポリオキシアルキレンアリー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のポリオキシアルキレンアルキル硫酸エステル塩；等が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

前記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ルキルアンモニウムクロリド等の4級アンモニウム塩等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

前記非イオン性界面活性剤としては、例えば、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ソルビタン脂肪酸エステル、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コポリマー等が挙げられる。

両性イオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリルジメチルアミンオキシド等が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

中でも、重合安定性、懸濁安定性が良好である観点から、分散安定剤としては、有機系分散安定剤であることが好ましく、アニオン性界面活性剤がより好ましく、ポリオキシアルキレンアリールエーテル硫酸エステル塩であることがさらに好ましく、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩であることが最も好ましい。

【 0 0 3 4 】

前記分散安定剤は、モノマーの全量100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましく、より好ましくは0.5質量部以上であり、5質量部以下であることが好ましく、より好ましくは3質量部以下、さらに好ましくは2質量部以下である。

【 0 0 3 5 】

< 重合開始剤 >

前記重合開始剤としては、熱重合開始剤であることが好ましく、10時間半減期温度が40以上である重合開始剤(B)と、該重合開始剤(B)よりも10時間半減期温度が3以上(好ましくは15以下、より好ましくは10以下)高い重合開始剤(A)とを組み合わせる用いることがより好ましい。懸濁重合で初期のラジカル発生速度が速いと重合が速く進む一方で、モノマーが一部取り残され、取り残されたモノマーは重合物によってラジカル発生剤との接触が阻害されるために、モノマーが残りやすくなっていた。また初期のラジカル発生速度が遅い場合にも、モノマーが残存しやすくなり、微粒子から臭気が発生するおそれがあった。10時間半減期温度が異なる2種類の重合開始剤(A)、(B)を組み合わせることにより、反応の初期から終期まで一定速度以上の反応速度を保てるため、モノマー残存量を下げ、微粒子からの臭気発生を抑制することができる。

【 0 0 3 6 】

なお10時間半減期温度とは、重合開始剤が分解してその量が1/2になるまでの時間が10時間となる時の温度を意味し、重合開始剤を不活性溶媒(例えば、ベンゼン)に濃度0.10mol/L溶解した溶液中の所定温度での分解速度を調べることで決定できる。なお濃度0.10mol/Lでベンゼンに溶解しない場合には、濃度を0.05mol/Lとしてもよい。また濃度0.05mol/Lでベンゼンに溶解しない場合には、溶剤をトルエンにしてもよい。さらにこれら濃度及び溶媒で測定できない場合には、適宜、適

10

20

30

40

50

切な溶媒を選択してもよい。

具体的には、窒素置換を行ったガラス管中に前記分解速度測定用サンプルを封入したものを多数準備し、該ガラス管を所定の半減期測定温度に保ち、所定時間ごとに抜き取って内容物中の重合開始剤濃度を測定し、該測定温度での半減期を求める。重合開始剤濃度は、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を用いて決定でき、分解物ピークと測定物ピークの分離が不十分であるなどHPLCが濃度測定系として不適切な場合にはガスクロマトグラフィー（GC）を用いてもよく、HPLC及びGCが不適切な場合の過酸化物系重合開始剤には活性酸素濃度の時間変化を記録することで半減期を求めてもよい。なお活性酸素濃度の決定にはヨード滴定法を採用することができる。

10時間半減期温度は、複数（例えば、3点以上）の半減期測定温度（ただし、各半減期測定温度は、約5刻みであり、その上限以下と下限以上の中に10時間半減期温度が含まれる）で半減期を測定した結果を片対数グラフにプロットすることで求めることができる。

【0037】

重合開始剤（A）及び重合開始剤（B）は、両者の10時間半減期温度が3以上（好ましくは15以下、より好ましくは10以下）異なっており、かつ該10時間半減期温度が低い方の開始剤（すなわち開始剤（B））の10時間半減期温度が40以上となる条件を満足する限り、各種の重合開始剤から適宜組み合わせ使用できる。例えば、重合開始剤（A）及び重合開始剤（B）は、過酸化物系重合開始剤、アゾ化合物系重合開始剤などから適宜選択でき、過酸化物系重合開始剤であるのが好ましい。過酸化物系重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド（10時間半減期温度74）、ジラウロイルパーオキシド（10時間半減期温度62）、ジオクタノイルパーオキシド、ビス（オルトクロロベンゾイル）パーオキシド、ビス（オルトメトキシベンゾイル）パーオキシドなどのジアシルパーオキシド型開始剤、及びジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート型開始剤などの-C(O)OOC(O)-構造を有する過酸化物；メチルエチルケトンパーオキシドなどの二量化ケトン型開始剤、シクロヘキサノンパーオキシドなどのパーオキシアセタール型開始剤、1,1-ジ(t-ヘキシルペルオキシ)シクロヘキサン（商品名：パーヘキサHC（登録商標））などのパーオキシケタール型開始剤、t-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート（商品名：パーヘキシルO（登録商標））（10時間半減期温度70）、1,1,3,3-テトラメチルブトキシパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（商品名：パーオクタO（登録商標））（10時間半減期温度65）などのアルキルパーオキシエステル型開始剤などの-OO-C-OO-構造又は-OOC(=O)-構造を有する過酸化物；クメンヒドロパーオキシド（10時間半減期温度158）、t-ブチルヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシドなどの-COOH構造を有する過酸化物（ヒドロパーオキシド型開始剤）；等が挙げられる。中でも、重合開始剤として、ジラウロイルパーオキシドとt-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエートとを組み合わせても用いることが特に好ましい。

【0038】

また、前記アゾ化合物系重合開始剤としては、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-メトキシ-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挙げられる。

【0039】

前記重合開始剤（A）の10時間半減期温度は、好ましくは55以上であり、より好ましくは60以上であり、特に好ましくは63以上であり、また好ましくは100

10

20

30

40

50

以下であり、より好ましくは85以下であり、特に好ましくは75以下である。また重合開始剤(A)は、 $-O-O-C-O-O-$ 構造又は $-O-O-C(=O)-$ 構造を有する過酸化化合物、特にアルキルパーオキシエステル型開始剤であるのが好ましく、*t*-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエートであることがより好ましい。

【0040】

前記重合開始剤(B)の10時間半減期温度は、好ましくは50以上であり、より好ましくは55以上であり、また好ましくは75以下であり、より好ましくは70以下であり、特に好ましくは65以下である。重合開始剤(B)は、 $-C(O)OOC(O)-$ 構造を有する過酸化化合物、特にジアシルパーオキサイド型開始剤であるのが好ましく、ジラウロイルパーオキサイドであることがより好ましい。

10

【0041】

重合開始剤(A)と重合開始剤(B)の質量比(重合開始剤(A)/重合開始剤(B))は、好ましくは0.1以上であり、より好ましくは0.2以上であり、さらに好ましくは0.3以上であり、特に好ましくは0.35以上であり、また好ましくは0.9以下であり、より好ましくは0.85以下であり、さらに好ましくは0.75以下であり、特に好ましくは0.65以下である。

【0042】

重合開始剤(A)と重合開始剤(B)の合計は、前記(メタ)アクリル系モノマーと(メタ)アクリル系二官能架橋性モノマーの合計100質量部に対して、例えば、1.5質量部以上であるのが好ましく、1.7質量部以上であるのがより好ましい。重合開始剤(A)と重合開始剤(B)の合計を1.5質量部以上にすることで(メタ)アクリル系モノマーの残存量を少なくできる。重合開始剤(A)と重合開始剤(B)の合計は、前記(メタ)アクリル系モノマーと(メタ)アクリル系二官能架橋性モノマーの合計100質量部に対して、好ましくは4質量部以下であり、より好ましくは3.5質量部以下であり、特に好ましくは3質量部以下である。

20

【0043】

重合開始剤(B)の含有量は、前記(メタ)アクリル系モノマーと(メタ)アクリル系二官能架橋性モノマーの合計100質量部に対して、1.2質量部以上であることが好ましく、1.5質量部以上であるのがより好ましく、1.7質量部以上であるのがさらに好ましく、1.9質量部以上であることが特に好ましい。重合開始剤(B)の含有量を1.2質量部以上にすることで(メタ)アクリル系モノマーの残存量を少なくできる。重合開始剤(B)の含有量は、前記(メタ)アクリル系モノマーと(メタ)アクリル系二官能架橋性モノマーの合計100質量部に対して、好ましくは3.5質量部以下であり、より好ましくは3質量部以下であり、さらに好ましくは2.5質量部以下であり、特に好ましくは2質量部以下である。

30

【0044】

<水系溶媒>

前記水系溶媒は、少なくとも水を含んでいればよく、例えば、水単独であってもよく、水と水溶性溶媒との組み合わせであってもよい。水溶性有機溶媒を使用することにより、得られる粒子の粒子径を制御することができる。

40

水は、水系溶媒100質量部中、例えば、80質量部以上、好ましくは90質量部以上、さらに好ましくは95質量部以上、特に好ましくは99質量部以上である。十分量の水を含むことが懸濁安定性の観点から好ましい。

【0045】

前記水溶性有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-メチルプロピルアルコール、2-メチル-2-プロパノール等のアルコール溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶媒；酢酸エチル等のエステル溶媒；ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒；等が挙げられる。

【0046】

水系溶媒は、非水系溶媒成分(モノマー反応液から水系溶媒を除いた成分)100質量

50

部に対して、100質量部以上であることが好ましく、より好ましくは200質量部以上、さらに好ましくは300質量部以上であり、1000質量部以下であることが好ましく、より好ましくは700質量部以下、さらに好ましくは500質量部以下である。

【0047】

<酸化防止剤>

前記モノマーを水系溶媒中で反応させるに際して、酸化防止剤を共存させるのが好ましい。酸化防止剤を共存させることで、得られるビニル重合体微粒子の耐熱性を向上できる。前記酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤、ヒドロキシアミン系酸化防止剤、ビタミンE系酸化防止剤等が挙げられ、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましく、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]であることがより好ましい。

10

【0048】

前記ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、具体的には、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](商品名: Irganox(登録商標)1010)、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-1-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサ-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、ベンゼンプロパン酸,3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ, C7-C9側鎖アルキルエステル、3,3',3'',5,5',5''-ヘキサ-tert-ブチル-a,a',a''-(メシチレン-2,4,6-トリル)トリ-p-クレゾール、カルシウムジエチルビス[[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ホスホネート、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、ヘキサメチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、1,3,5-トリス[(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-キシリル)メチル]-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、N-フェニルベンゼンアミンと2,4,4-トリメチルベンゼンとの反応生成物、ジエチル[[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ホスホネート、2,4-ジメチル-6-(1-メチルペンタデシル)フェノール、オクタデシル-3-(3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2',3-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]プロピオノヒドラジド等;が挙げられる。

- へ 20

30

【0049】

前記リン系酸化防止剤としては、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フオスファイト(商品名: Irgafos(登録商標)168)、トリス[2-[[2,4,8,10-テトラ-tert-ブチルジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサフオスフェイン-6-イル]オキシ]エチル]アミン、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジフオスファイト、ビス[2,4-ビス(1,1-ジメチルエチル)-6-メチルフェニル]エチルエステル亜リン酸、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)[1,1-ピフェニル]-4,4'-ジイルビスホスフオナイト等が挙げられる。

40

前記ラクトン系酸化防止剤としては、3-ヒドロキシ-5,7-ジ-tert-ブチル-フラン-2-オンとo-キシレンの反応生成物(CAS No. 181314-48-7)等が挙げられ、前記ヒドロキシアミン系酸化防止剤としては還元型牛脂を原料としたアルキルアミンの酸化生成物等が挙げられ、前記ビタミンE系酸化防止剤としては3,4-ジヒドロ-2,5,7,8-テトラメチル-2-(4,8,12-トリメチルトリデシル)-2H-ベンゾピラン-6-オール等が挙げられる。

50

【 0 0 5 0 】

酸化防止剤は、モノマーの合計 1 0 0 質量部に対して、例えば、0 . 2 質量部以上、好ましくは 0 . 3 質量部以上、より好ましくは 0 . 4 質量部以上であり、例えば、5 質量部以下、好ましくは 3 質量部以下、より好ましくは 2 質量部以下であり、さらに好ましくは 1 質量部以下である。

【 0 0 5 1 】

モノマー、重合開始剤、酸化防止剤、溶媒、分散安定剤等を分散、懸濁する際には、乳化分散装置を用いることができる。乳化分散装置としては、例えば、マイルダー（株式会社荏原製作所製）、T . K . ホモミクサー（プライミクス株式会社製）等の高速せん断タービン型分散機；ピストン型高圧式均質化機（ゴーリン社製）、マイクロフルイダイザー（マイクロフルイディックス株式会社製）等の高圧ジェットホモジナイザー；超音波ホモジナイザー（株式会社日本精機製作所製）等の超音波式乳化分散機；アトライター（三井鉱山株式会社製）等の媒体攪拌分散機；コロイドミル（株式会社日本精機製作所製）等の強制間隙通過型分散機等を用いることができる。なお、上記乳化分散装置で処理する前に、通常のパドル翼等で予備攪拌しておいてもよい。

10

【 0 0 5 2 】

上記分散、懸濁の際の攪拌速度は、T . K . ホモミクサー MARK II model 2 . 5（プライミクス（株）製）を用いる場合においては 3 0 0 0 r p m 以上が好ましく、4 0 0 0 r p m 以上がより好ましく、4 3 0 0 r p m 以上がさらに好ましく、4 5 0 0 r p m 以上が特に好ましく、4 9 0 0 r p m 以下が好ましく、4 7 0 0 r p m 以下がより好ましい。攪拌時間は、粒子径を制御する観点から、上記 T . K . ホモミクサー MARK II model 2 . 5 を用いる場合においては 2 0 ~ 6 0 分であることが好ましく、2 5 ~ 4 0 分であることがより好ましく、2 5 ~ 3 5 分であることがよりさらに好ましい。T . K . ホモミクサー MARK II model 2 . 5 を用いる場合、攪拌速度を比較的低くし、かつ、攪拌時間を適切な範囲に保つことにより、粒子径の微細化（例えば、体積平均粒子径が 3 . 7 μ m 未満になること）を防止しつつ、体積平均粒子径の 1 . 7 倍以上 2 . 5 倍以下の粒子径を有する微粒子の数の割合を少なくすることができる。なお、特許文献 1 の実施例には、5 0 0 0 r p m 以上の攪拌速度で作製した微粒子しか記載されておらず、いずれの実施例においても体積平均粒子径の 1 . 7 倍以上 2 . 5 倍以下であるビニル重合体微粒子の割合が個数基準で 0 . 0 4 0 % 超となるか、体積平均粒子径が 3 . 7 μ m 未満となる。

20

30

【 0 0 5 3 】

重合温度は、4 0 ~ 1 0 0 が好ましく、5 0 ~ 9 0 がより好ましい。重合温度が前記範囲にあると、重合開始剤の分解を適度に進行させることができる。また重合温度の上限 T_R^{max} () は、重合開始剤 (A) の 1 0 時間半減期温度を T_A () とした時、 $T_R^{max} < T_A + 4 0$ であるのが好ましく、 $T_R^{max} < T_A + 3 0$ であるのがより好ましく、 $T_R^{max} < T_A + 2 5$ であるのが特に好ましい。さらに重合温度の下限（重合開始温度など） T_R^{min} () は、重合開始剤 (B) の 1 0 時間半減期温度を T_B () とした時、 $T_B - 1 0 < T_R^{min}$ であるのが好ましく、 $T_B - 5 < T_R^{min}$ であるのがより好ましく、 $T_B < T_R^{min}$ であるのが特に好ましい。

40

【 0 0 5 4 】

重合時間は、5 ~ 6 0 0 分であることが好ましく、6 0 ~ 4 0 0 分であることがより好ましい。重合時間が前記範囲にあると、重合度を適度に高め、微粒子の機械的特性を向上できる。重合雰囲気は、窒素雰囲気、希ガス雰囲気等の不活性雰囲気であることが好ましい。

【 0 0 5 5 】

得られた重合反応液を 5 0 以下に冷却し、固液分離することにより、ビニル重合体微粒子を回収できる。固液分離の方法としては、濾過、遠心分離、それらの組み合わせから最適な方法を選択でき、必要に応じて凝集剤を用いてもよい。

【 0 0 5 6 】

50

回収したビニル重合体微粒子は、必要に応じて適宜乾燥してもよい。乾燥温度は、例えば、60以上であり、好ましくは70以上であり、また例えば90以下である。乾燥は、ビニル重合体微粒子の水分量が、例えば、5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは1質量%以下になるまで実施するのが好ましい。乾燥時間は、例えば、10時間以上、好ましくは12時間以上であり、例えば、20時間以下、好ましくは18時間以下である。

【0057】

さらに、乾燥後のビニル重合体微粒子は、必要に応じて、解砕してもよい。解砕は、10~40で行うことが好ましく、粉碎圧は0.1~0.5MPaであることが好ましい。

【0058】

上記製造方法により、本発明では、分級することなく、体積平均粒子径の1.7倍以上2.5倍以下であるビニル重合体微粒子の割合を個数基準で0.040%以下とすることができる。

【0059】

3. マスターバッチ

本発明のビニル重合体微粒子は、フィルムの摩擦低減とフィルム表面からの粒子の脱落抑制とを両立可能であって、樹脂用添加剤として有用であり、該ビニル重合体微粒子と後述の樹脂とを含むマスターバッチも本発明の範囲に含まれる。ビニル重合体微粒子をマスターバッチに加工することで、得られる樹脂組成物や樹脂フィルム（特に表面層）中におけるビニル重合体微粒子の配合量の調整が容易となり、ビニル重合体微粒子の分散状態をより均一にして、ビニル重合体微粒子の偏析を抑制することができる。

【0060】

マスターバッチに用いられる樹脂としては、熱可塑性樹脂に分類される樹脂を用いることができる。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂；ポリオレフィン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリウレタン樹脂；（メタ）アクリル樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリスチレン樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ポリオレフィン樹脂が好ましい。前記ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ（4-メチルペンテン）等が挙げられ、ポリプロピレンが好ましい。ポリプロピレン樹脂には主に、ポリプロピレンのみからなるホモポリマー、ポリプロピレン（好ましくは95質量%以上）と少量（好ましくは5質量%以下）のエチレンを共重合させたランダムポリマーがある。本発明についてポリプロピレン樹脂という場合において、この2種類、もしくはその他プロピレン等と共重合させて物性を改良したポリプロピレン樹脂全般を示すこととする。中でも、プロピレンに由来する単位の割合が好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上であるポリプロピレン樹脂が好ましい。

【0061】

樹脂は、マスターバッチ中、50質量%以上であることが好ましく、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、特に好ましくは85質量%以上であり、99質量%以下であることが好ましく、より好ましくは95質量%以下である。

【0062】

マスターバッチにおけるビニル重合体微粒子の含有量は、マスターバッチ中の樹脂100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、より好ましくは1質量部以上、さらに好ましくは5質量部以上であり、100質量部以下が好ましく、より好ましくは50質量部以下、さらに好ましくは20質量部以下、特に好ましくは15質量部以下である。

【0063】

本発明のマスターバッチは、さらに酸化防止剤を含んでいることが好ましい。酸化防止剤としては、上記例示した範囲から選択することができ、一種でも二種以上でもよく、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤の少なくとも一方であることが好ましく、ヒンダードフェノール系酸化防止剤及びリン系酸化防止剤であることがより好ましい。特に、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤の合計は、酸化防止剤中80質量%以上が好ましく、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質

10

20

30

40

50

量%以上、特に好ましくは98質量%以上である。

また、ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、酸化防止剤中20～80質量%が好ましく、より好ましくは30～70質量%、さらに好ましくは40～60質量%であり、リン系酸化防止剤は、酸化防止剤中20～80質量%が好ましく、より好ましくは30～70質量%、さらに好ましくは40～60質量%である。

さらに酸化防止剤は、マスターバッチ中の樹脂100質量部に対して0.1質量部以上であることが好ましく、より好ましくは0.5質量部以上、さらに好ましくは0.8質量部以上であり、7質量部以下であることが好ましく、より好ましくは4質量部以下、さらに好ましくは2質量部以下、特に好ましくは1.5質量部以下である。

【0064】

4. 微粒子含有樹脂フィルム及び樹脂組成物

本発明のビニル重合体微粒子と樹脂とを含む樹脂フィルム（以下、「微粒子含有樹脂フィルム」という場合がある）も本発明の範囲に含まれる。本発明のビニル重合体微粒子を用いることで、フィルム製造時やフィルム摩擦後にもビニル重合体微粒子の脱落が抑制された微粒子含有樹脂フィルムを得ることができる。

前記微粒子含有樹脂フィルムに用いる樹脂（以下、「マトリックス樹脂」ともいう。）としては、前記マスターバッチに用いる樹脂として例示した範囲から選択できる。なおマスターバッチに加工してから樹脂フィルムを製造する場合、マトリックス樹脂は、マスターバッチに用いる樹脂と同じであっても異なってもよい。

【0065】

また、微粒子含有樹脂フィルムに含まれるビニル重合体微粒子は、0.01質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.05質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上であり、10質量%以下であることが好ましく、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは2質量%以下、特に好ましくは1質量%以下である。

【0066】

微粒子含有樹脂フィルムの厚みは、0.1 μm 以上であることが好ましく、より好ましくは0.5 μm 以上、さらに好ましくは0.7 μm 以上、より一層好ましくは1 μm 以上であり、1mm以下であることが好ましく、より好ましくは500 μm 以下、さらに好ましくは100 μm 以下であり、特に好ましくは50 μm 以下である。

【0067】

また、ビニル重合体微粒子の体積平均粒子径と、微粒子含有樹脂フィルムの厚みとの比率（ビニル重合体微粒子径/微粒子含有樹脂フィルム厚み）は、1.5以上であることが好ましく、より好ましくは1.75以上であり、10以下であることが好ましく、より好ましくは7以下であり、さらに好ましくは5以下であり、特に好ましくは3以下である。

【0068】

前記微粒子含有樹脂フィルムをさらに基材フィルムと積層してもよい。このように、微粒子含有樹脂フィルムが少なくとも一層と、基材フィルムとを含む積層フィルムも本発明の技術的範囲に含まれる。少なくとも一層の微粒子含有樹脂フィルムが基材フィルムに積層されていることが好ましく、二層の微粒子含有樹脂フィルムが基材フィルムに積層されていることがより好ましい。また、前記微粒子含有樹脂フィルムを基材フィルムの両面又は片面に積層してもよく、前記微粒子含有樹脂フィルムを基材フィルムの両面に積層することが好ましい。以下、微粒子含有樹脂フィルムと基材フィルムとを積層する場合、微粒子含有樹脂フィルムを「微粒子添加スキン層」、基材フィルムを「コア層」という場合がある。

コア層（基材フィルム）に用いる樹脂は、前記マスターバッチに用いる樹脂として例示した範囲から選択される。また、コア層（基材フィルム）に用いる樹脂は、微粒子含有樹脂フィルムに用いる樹脂と同じであっても異なってもよく、同じであることが好ましい。コア層（基材フィルム）には、ビニル重合体微粒子が含まれていても、含まれていなくてもよい。

【0069】

10

20

30

40

50

積層フィルムにおいて、コア層の厚みと微粒子添加スキン層の厚みの比率（コア層厚み / 微粒子添加スキン層厚み）は、2以上であることが好ましく、より好ましくは5以上であり、50以下であることが好ましく、より好ましくは30以下、さらに好ましくは20以下であり、特に好ましくは10以下である。

また、積層フィルム中に含まれるビニル重合体微粒子は、0.01質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.05質量%以上であり、5質量%以下であることが好ましく、より好ましくは2質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下であり、特に好ましくは0.5質量%以下である。

【0070】

前記微粒子含有樹脂フィルムを製造する際には、ビニル重合体微粒子を直接、あるいは前記マスターバッチに加工した後、上記割合となるように樹脂と混合（好ましくは溶融混合）して樹脂組成物とし、この樹脂組成物を成形することにより微粒子含有樹脂フィルムを製造することができる。樹脂組成物を成形する際には、樹脂組成物を溶融押出することが好ましく、さらに延伸することが好ましい。溶融押出しにより未延伸フィルム（キャストフィルム）を得ることができ、この未延伸フィルム（キャストフィルム）を延伸することにより延伸フィルムを製造することができる。

【0071】

ビニル重合体微粒子と樹脂とを混合し、樹脂組成物を成形する方法としては、Tダイ法等の溶融押出成形法が好ましい。微粒子含有樹脂フィルムと基材フィルムとを積層して積層フィルムを製造する場合には、共押出すればよい。この際、溶融温度は、180～240が好ましく、200～220がより好ましい。

未延伸フィルム（キャストフィルム）の厚みは、例えば、1μm以上、1mm以下であることが好ましい。未延伸の微粒子含有樹脂フィルムの厚みは、1μm以上、900μm以下であることが好ましく、より好ましくは10μm以上、700μm以下、さらに好ましくは15μm以上、500μm以下である。

また微粒子含有樹脂フィルム（微粒子添加スキン層）と基材フィルム（コア層）とを積層する場合、これらを積層した未延伸の積層フィルムの厚みは、例えば、100μm以上、1mm以下であることが好ましく、より好ましくは200μm以上、500μm以下、さらに好ましくは250μm以上、400μm以下である。

【0072】

未延伸フィルム（キャストフィルム）を延伸する際の延伸軸は、一軸でも二軸でもよく、二軸が好ましい。二軸延伸する場合、逐次二軸延伸してもよく、同時二軸延伸してもよい。延伸倍率は、縦軸、横軸とも1～5倍が好ましく、2～4倍がより好ましい。微粒子含有樹脂フィルム（微粒子添加スキン層）と基材フィルム（コア層）とを積層する場合も同様の延伸であることが好ましい。

延伸後の微粒子含有樹脂フィルムの厚みは、例えば、0.1μm以上であることが好ましく、より好ましくは0.5μm以上、さらに好ましくは0.7μm以上であり、50μm以下であることが好ましく、より好ましくは20μm以下、さらに好ましくは10μm以下、より一層好ましくは5μm以下、特に好ましくは3μm以下である。

また、微粒子含有樹脂フィルム（微粒子添加スキン層）と基材フィルム（コア層）とを積層する場合、これらを積層した延伸後の積層フィルムの厚みは、5μm以上であることが好ましく、より好ましくは10μm以上、さらに好ましくは15μm以上であり、100μm以下であることが好ましく、より好ましくは50μm以下であり、さらに好ましくは30μm以下である。

【0073】

さらに、本発明のビニル重合体微粒子を用いることにより、微粒子含有樹脂フィルムや積層フィルムを摩擦した後も、フィルムからの微粒子の脱落が抑制されたものとなる。脱落率は、例えば、20%以下であることが好ましく、より好ましくは15%以下であり、さらに好ましくは12%以下である。なお、脱落率の測定方法については後述する。

【0074】

10

20

30

40

50

さらに、前記微粒子含有樹脂フィルム又は前記積層フィルムの静止摩擦係数 μ_s は、0.5以下であることが好ましく、より好ましくは0.3以下、さらに好ましくは0.2以下であり、例えば0.01以上であることが好ましい。

また、前記微粒子含有樹脂フィルム又は前記積層フィルムの動摩擦係数 μ_k は、0.3以下であることが好ましく、より好ましくは0.2以下、さらに好ましくは0.15以下であり、例えば0.01以上であることが好ましい。

【0075】

前記微粒子含有樹脂フィルム又は前記積層フィルムから脱落する微粒子の平均体積は、 $53\mu\text{m}^3$ 以下であることが好ましく、 $48\mu\text{m}^3$ 以下であることが好ましい。

【0076】

本発明のビニル重合体微粒子はフィルムからの脱落が抑制されている。したがって、樹脂フィルム用のアンチブロッキング剤として有用である。また、本発明のビニル重合体微粒子を含む樹脂フィルムは、一般包装資材、食品包装フィルム等の食品包装資材、或いは、医薬品包装フィルム等の医薬品包装資材として好適に用いられる。

【実施例】

【0077】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【0078】

(1) 粒子径、変動係数

ビニル重合体微粒子約0.1gを、界面活性剤(「ネオベレックス(登録商標)G-15」、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、花王株式会社製)0.5gによくなじませた後、5分間、超音波を照射する。得られる分散粘性液に脱イオン水15gを加え、さらに超音波を照射して、粒子が分散している状態のビニル重合体微粒子分散液を調製する。精密粒度分布測定装置(ベックマン・コールター株式会社製の「コールターマルチサイザーIII型」、アパーチャ $50\mu\text{m}$)を使用して、100,000個の微粒子の粒子径を測定し、体積基準の平均粒子径および粒子径の変動係数を求めた。

$$\text{粒子径の変動係数}(\%) = \left(\frac{\sigma}{d_{50}} \right) \times 100$$

ここで、 σ は体積基準の粒子径の標準偏差、 d_{50} は体積基準の平均粒子径(体積平均粒子径)を示す。

【0079】

(2) 体積平均粒子径の1.7倍以上2.5倍以下であるビニル重合体微粒子の割合

フロー式粒子像解析装置(「FPIA-3000(登録商標)」;シスメックス株式会社)を用いて、ビニル重合体微粒子100万個を測定対象として個数基準の粒度分布データを得て、得られた粒度分布データを元に、全ての形状を画像で確認し、上記(1)で求めた体積基準の平均粒子径の1.7倍以上2.5倍以下の全ての微粒子の形状を画像で確認し、円形度が0.95以上のビニル重合体微粒子の個数をカウントとした。なお、円形度が0.95より小さいものは、凝集粒子であるため、所定の粒子径であっても粗大粒子とはカウントしなかった。この測定を4回繰り返して、その平均値を体積平均粒子径の1.7倍以上2.5倍以下の粒子径を有するビニル重合体微粒子の個数基準の数とした。上記平均値を100万で除して求めた百分率を、体積平均粒子径の1.7倍以上2.5倍以下であるビニル重合体微粒子の個数基準の割合とした。なお、上記測定は、フロー式粒子像解析装置(「FPIA-3000(登録商標)」)の測定条件としてHPF(高倍率撮像)モード/定量カウント方式(トータルカウント数25万個、繰返し測定回数1回)を設定し、分散液(粒子換算で0.05質量部)または粒子粉体0.05質量部に、1.4質量%界面活性剤水溶液(花王株式会社製ネオベレックス(登録商標)G-15(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム))を17.5部加え、超音波で10分間分散させた後に行った。

【0080】

10

20

30

40

50

(3) 摩擦係数 (COF) の測定

二軸延伸後の積層樹脂フィルム (二軸延伸ポリプロピレンフィルム (BOPP)) のより平滑な面側を測定面とし、摩擦係数測定装置として島津製作所製オートグラフ AG-X を使用した。摩擦係数測定用の治具として、ロードセル容量 50 N、専用の摩擦係数測定台 (幅 200 mm × 長さ 355 mm)、移動おもり (寸法 幅 63.5 mm × 長さ 63.5 mm × 高さ 6.4 mm、質量 200 g) を使用した。

二軸延伸後の積層樹脂フィルムを 2 枚 (1 組) 用意し、周辺部をカットして、12 cm × 18 cm、12 cm × 12 cm のフィルムをそれぞれ切り出した。12 cm × 18 cm の切り出しフィルムを、摩擦抵抗測定面となるロール面を上側にして測定台にセットし、試料の四隅をセロハンテープで留めて固定した。12 cm × 12 cm の切り出しフィルムは、そのロール面側が外側にくるようにしつつ前記移動おもりをくるみ、セロハンテープでおもりに固定した。

10

試料 (フィルム) でくるまれた移動おもりを測定台上の試料 (フィルム) の上に乗せ、クロスヘッドを用いて前記移動おもりを同じ向きに繰り返して滑らせ (速度 150 mm / 分、一回当たりの走行距離 100 mm)、この間の摩擦によって生じる走行抵抗を測定し、静止摩擦係数 μ_s と動摩擦係数 μ_k を以下のように決定した。

静止摩擦係数 $\mu_s = \text{移動おもり始動時の最大引張試験力} / (\text{移動おもり質量} \times \text{重力加速度})$

動摩擦係数 $\mu_k = \text{移動おもり走行時の平均引張試験力} / (\text{移動おもり質量} \times \text{重力加速度})$
走行距離は 100 mm とし、動摩擦係数 μ_k を求める距離は走行開始点から 30 mm から 90 mm とした。おもりを 4 回連続で走行させ、各回で静止摩擦係数 μ_s 及び動摩擦係数 μ_k を測定した。そして、4 回の平均値を、静止摩擦係数 μ_s 、動摩擦係数 μ_k とした。

20

【0081】

(4) 脱落粒子の個数

得られた摩擦試験後フィルムサンプルの表面を SEM (走査型電子顕微鏡) VK-8500 (株) キーエンス製) を使用し、加速電圧 5 kV で観察 (二次電子像) を行った。

各フィルムサンプルについて、500 倍視野で 270 μm × 200 μm の領域を 19 枚撮影し、合計で 1 mm^2 の領域を撮影した。各撮影画像に含まれる粒子数 (ビニル重合体粒子に由来する突起の数) と脱落数 (粒子脱落痕) をそれぞれ数え、下記式に基づき、脱落率を求めた。

30

脱落率 (%) = 脱落数 / (粒子数 + 脱落数)

【0082】

(5) 脱落粒子体積の測定

移動おもりの走行回数を 20 回とする以外は、前記動摩擦係数 μ_k の測定と同様にして、フィルムでくるまれたおもりを測定台に固定したフィルム上で走行させた。その後、移動おもりに固定した試料 (フィルム) の摩擦面と測定台にセットした試料 (フィルム) の摩擦面に付着した脱落粒子をメタノールで洗い流し、メタノールを濃縮、乾固することでメタノール中の脱落粒子を回収した。回収した脱落粒子を SEM (走査型電子顕微鏡、VK-8500 (キーエンス (株) 製)) により観察を行い、観察された粒子の粒子径をノギスを用いて測定した。測定数値の信頼性を確保するため 300 個以上の脱落粒子を測定した。脱落粒子 1 つずつの粒子径を測定し、以下の式を用いて脱落粒子の粒子体積を求めた。そして、表 1 に記載の「観察数」の個数分の各脱落粒子の粒子体積を求めた後、「観察数」の個数分の粒子体積を全て合計して、脱落粒子の全体積とした。さらに脱落粒子の全体積を脱落粒子数 (上記「観察数」) で除することにより脱落粒子 1 個あたりの粒子体積を算出した。

40

粒子体積 = $(4/3) \times \pi \times \text{粒子半径}^3$

【0083】

(6) ビニル重合体微粒子中における (メタ) アクリル系モノマーの残存量 (ビニル重合体微粒子中におけるメチルメタクリレート (MMA) の残存量)

ビニル重合体微粒子約 0.2 g、ブチルベンゼン (内部標準) 0.015 g をアセトニ

50

トリル 10 g と混合し、2 時間以上攪拌することで残存メチルメタクリレート (MMA) を抽出する。その後、抽出液を 0.45 μm 以下の孔径のフィルターでろ過し、ろ液中のメチルメタクリレート (MMA) の量をガスクロマトグラフィーを用いて検量線法によって決定し、ビニル重合体微粒子中のメチルメタクリレート (MMA) 量を決定する。

またガスクロマトグラフィー条件は以下の通りとする。

装置：株式会社島津製作所製「GC-2014」

カラム：DB-5MS (J&W Scientific 製) 長さ 30 m、カラム径 0.53 mm、液相の膜厚 1.50 μm

気化室温度：280

検出器温度：320

注入量：0.5 μL

キャリアガス (ヘリウム)：全流量 10 mL/min、パージ流量 3.0 mL/min

カラム温度プログラム：50 保持 (開始から 5 分間)

2 /min で昇温 (60 まで)

10 /min で昇温 (150 まで)

150 保持 (3 分間)

2 /min で昇温 (164 まで)

20 /min で昇温 (300 まで)

300 保持 (25 分間)

MMA 保持時間：約 3.5 分

【0084】

(7) 微粒子の疎水性

断面積 5 cm² 以上、10 cm² 以下のガラス製容器に恒温槽を使用して 20 に調整した液温 20 の脱イオン水 20 mL を満たしたものを用意し、0.02 ± 0.005 g のビニル重合体微粒子を静かに水面上に浮かべ、1 つ目の粒子が沈降を開始するまでの時間を沈降開始時間とし、以下の基準により評価した。

A：沈降開始時間が 16 秒以上

B：沈降開始時間が 16 秒未満

【0085】

[実施例 1]

<ビニル重合体微粒子の作製>

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ジスチリルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩 (商品名「ハイテノール (登録商標) NF-08」、第一工業製薬株式会社製) 1.8 質量部 (後述のモノマー質量に対し 0.5 質量%) を溶解した脱イオン水 52.3 質量部を仕込んだ。そこへ予め調製しておいた、モノマーとしてのメチルメタクリレート (MMA) 28.8 質量部、エチレングリコールジメタクリレート (EGDMA) 7.2 質量部、重合開始剤 (B) としてのラウリルパーオキシド (日油株式会社製、商品名「パーオイル L」) (別名ジラウロイルパーオキシド) (略記号 LPO) 6.84 質量部 (モノマー質量に対し 1.9 質量%) と重合開始剤 (A) としての t-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート (日油株式会社製、商品名「パーヘキシル O」) (略記号 PHO) 3.6 質量部 (モノマー質量に対し 1.0 質量%) 及び酸化防止剤としてのヒンダードフェノール系酸化防止剤 (BAS F ジャパン製 Irganox (登録商標) 1010、ペンタエリスリトールテトラキス [3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]) 1.8 質量部 (モノマーに対して 0.5 質量%) を仕込み、攪拌機 (商品名「T.K.ホモミクスー MARK II model 2.5」、プライミクス株式会社製) を用い、4700 rpm で 30 分間攪拌して均一なモノマー懸濁液とした。

モノマー懸濁液に脱イオン水を 900 質量部追加し、窒素ガスを充満した重合釜に移液し、窒素ガスを吹き込みながら反応溶液が 65 になるまで加熱した。65 で反応容器を保温し、自己発熱により液温がピーク温度 (約 80) に到達した時点を実験開始とし

10

20

30

40

50

、反応溶液を75 に保ちながら1.5時間攪拌を続けた(重合開始剤量が多い場合はピーク温度が85 を超えないようにジャケット温度を適宜調節した)。その後、重合液をさらに85 まで昇温させて4時間攪拌して重合反応を完了させた。その後、反応液(懸濁液)を50 以下に冷却し、濾過して、重合生成物を濾取した。これを熱風乾燥機(ヤマト科学株式会社製)を用いて85 で14時間乾燥してビニル重合体微粒子を得た。

得られた乾燥ビニル重合体微粒子は乾燥により凝集していたので、スーパージェットミルS J - 500(日清エンジニアリング(株)製)を使用し常温下で粉碎圧0.3MPaにて粉碎し、ビニル重合体微粒子を得た。

【0086】

<フィルムの作製>

上記ビニル重合体微粒子を10部と、ポリプロピレンペレット(日本ポリプロ社製ノバテック(登録商標)FY4)を90部と、酸化防止剤としてBAS F ジャパン製Irganox(登録商標)1010を0.5部と、Irgafos(登録商標)168を0.5部とを、同方向回転二軸混練押出機((株)パーカーコーポレーション製HK-25D)を用いて212 で溶融混練し、水冷しストランドを得た。適宜切断することでビニル重合体微粒子を10%含むポリプロピレンマスターバッチを作製した。

【0087】

得られたポリプロピレンマスターバッチとポリプロピレンペレットを用いて2種3層のキャストフィルムを作製した。基材フィルムの両面に表面層を積層する構成を採用した。フィルムの作製にはTダイ押出成形機((株)創研製)を用いた。2層の表面層にはビニル重合体微粒子を10%含むマスターバッチ1質量部と、ポリプロピレンペレット9質量部とを使用し、基材フィルムにはポリプロピレンペレットのみを180質量部使用した。キャストフィルムにおいて、2層の表面層の平均厚みはいずれも16 μ m、基材フィルムの平均厚みが288 μ mであり、2層の表面層と基材フィルムとの合計平均厚みは320 μ mであった。

【0088】

得られたキャストフィルムを縦横共に9cmとなるようにカットし、同時2軸延伸機(東洋精機(株)製)を用い、165 の加熱条件で延伸倍率を縦3倍、横3倍の設定として同時二軸延伸を行った。得られたフィルムの大きさは縦横共に22cmであった。延伸後のフィルムは中心部分の厚みは約20 μ mであるが、フィルム端部分の厚みは約100 μ mであり、延伸後のフィルムの中心12cm四方を切り出した。

フィルム全体の平均厚みは、切り出した上記フィルムの中心10cm四方をさらに切り出し、厚みをマイクロメータ(ミットヨ社製MDC-25M)で3回以上測定し、その平均値をとることによって算出した。また、表面層及び基材フィルムの平均厚みは、エポキシ樹脂にフィルムを包埋してフィルム断面が表面に出るように研磨し、その断面をSEM(走査型電子顕微鏡)観察して、フィルムの幅を均等に3分割した位置で厚みを測定し、測定値を平均することによって算出した。フィルム全体の厚みは20 μ mであり、2層の表面層の平均厚みはいずれも1 μ m、基材フィルムの平均厚みは18 μ mであった。

なお、Tダイ押出成形機から形成されるフィルムは、キャストフィルムを作製する際に巻き取って得られ、巻き取りロールに触れる側(ロール面)と、その反対側の面(エアー面)とでは、一般的にロール面側のほうが冷却速度が速い為にポリプロピレンの結晶成長が抑えられ、出来上がりのキャストフィルムの表面が平滑になる。他方、エアー面側はポリプロピレンの結晶成長が起きやすく、ロール面側と比較して微小な凹凸が存在する。

【0089】

ビニル重合体微粒子及びフィルムの各種物性を表1に示す。

【0090】

[比較例1]

攪拌を550rpmで10分間とした以外は、実施例1と同様にビニル重合体微粒子及びフィルムを作製した。ビニル重合体微粒子及びフィルムの各種物性を表1に示す。

【0091】

10

20

30

40

50

[実施例 2]

攪拌を 4500 rpm で 30 分間とした以外は、実施例 1 と同様にビニル重合体微粒子及びフィルムを作製した。ビニル重合体微粒子及びフィルムの各種物性を表 1 に示す。

【 0092 】

[比較例 2]

攪拌を 5000 rpm で 10 分間とした以外は、実施例 1 と同様にビニル重合体微粒子及びフィルムを作製した。ビニル重合体微粒子及びフィルムの各種物性を表 1 に示す。

【 0093 】

[比較例 3]

ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩（商品名「ハイテノール（登録商標）NF-08」、第一工業製薬株式会社製）の添加量を 3.6 質量部（モノマー質量に対し 1.0 質量%）、重合開始剤（A）の添加量を 0 質量部（重合開始剤（A）を仕込まず）、重合開始剤（B）としての LPO の添加量を 3.6 質量部（モノマー質量に対し 1.0 質量%）に変更し、攪拌を 5500 rpm で 40 分間に変更した以外は、実施例 1 と同様にビニル重合体微粒子及びフィルムを作製した。ビニル重合体微粒子及びフィルムの各種物性を表 1 に示す。

10

【 0094 】

[比較例 4]

攪拌を 5700 rpm に変更した以外は、比較例 3 と同様にビニル重合体微粒子及びフィルムを作製した。ビニル重合体微粒子及びフィルムの各種物性を表 1 に示す。

20

【 0095 】

[比較例 5]

攪拌を 5650 rpm で 10 分間とし、攪拌後にホソカワミクロン社製ミクロンセパレータ（登録商標）MS-1H を用いて、分級回転数 3500 rpm、風量 15 m³/分、粗粉カット率 13% で分級処理した以外は、実施例 1 と同様にビニル重合体微粒子を作製した。比較例 5 のビニル重合体微粒子は、体積平均粒子径は 3.65 μm であり、体積平均粒子径の 1.7 倍以上 2.5 倍以下であるビニル重合体微粒子の割合は個数基準で 0.123% であり、粒子径の変動係数は体積基準で 35.3% であった。なお、攪拌を 5650 rpm で 10 分間行った時点（分級前の時点）では、体積平均粒子径は 3.71 μm であり、体積平均粒子径の 1.7 倍以上 2.5 倍以下であるビニル重合体微粒子の割合は個数基準で 0.142% であり、粒子径の変動係数は体積基準で 36.2% であった。

30

【 0096 】

40

50

【表 1】

	攪拌機		微粒子				脱落粒子の個数				脱落粒子の体積				摩擦係数		微粒子の物性		(C)/(D)	(C)/(V)	
	回転数	時間	体積平均 粒子径 (D)	変動係数	体積平均 粒子径の 1.7倍の 粒子径 (A)	体積平均 粒子径の 2.5倍の 粒子径 (B)	(A)~(B) の粒子径 を有する 微粒子の 割合(C)	(A)~(B) の粒子径 を有する 微粒子の 数(C)	(A)~(B) の粒子径 を有する 微粒子の 割合	全粒子 数	脱落数	脱落率	観察数	全体積 μm^3	粒子1 個あた りの平 均体積 (V)	静止摩 擦係数	動摩擦 係数	残存 MMA			疎水性
実施例1	4700	30	3.92	34.8	6.66	9.80	64	0.006	460	51	11.1	331	13009	39	—	0.16	0.09	36	A	16	1.6
実施例2	4500	30	5.04	36.7	8.57	12.60	224	0.022	328	46	14.0	342	16389	48	—	0.17	0.09	30	A	44	4.7
比較例1	5500	10	4.01	39.8	6.82	10.03	565	0.057	556	59	10.6	439	24154	55	—	0.16	0.08	27	A	141	10.3
比較例2	5000	10	4.76	37.4	8.09	11.90	424	0.042	406	50	12.3	580	35392	61	—	0.17	0.08	19	A	89	6.9
比較例3	5500	40	3.58	36.5	6.09	8.95	243	0.024	1161	118	10.2	336	8087	24	—	0.17	0.10	909	B	68	10.1
比較例4	5700	40	3.22	34.7	5.47	8.05	348	0.035	977	85	8.7	325	5814	18	—	0.16	0.09	708	B	108	19.5

10

20

30

40

【0097】

表1より明らかなように、体積平均粒子径の1.7倍以上2.5倍以下であるビニル重合体微粒子の割合を個数基準で0.040%以下とし、かつ微粒子の体積平均粒子径を3.7 μm 以上とすることによって、フィルムの摩擦を低減しつつ、フィルム表面から脱落する微粒子の平均体積を小さくすることができた。また、フィルムの外観を良好にすることができた。

50

フロントページの続き

(72)発明者 花井 衣里奈

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

審査官 谷合 正光

(56)参考文献

特開2014-198797(JP, A)

国際公開第2018/030461(WO, A1)

国際公開第2013/047687(WO, A1)

国際公開第2016/195006(WO, A1)

特開2017-066362(JP, A)

特開2016-060753(JP, A)

欧州特許出願公開第02783678(EP, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08F 20/10

C08J 3/22

C08J 5/18

C08L 23/00

C08L 33/04