



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년10월12일

(11) 등록번호 10-2454100

(24) 등록일자 2022년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/18 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) C08F 220/10 (2006.01)
C08F 220/20 (2006.01) C08F 6/28 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) C08L 33/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08F 2/18 (2013.01)
B32B 27/08 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2017-7036890

(22) 출원일자(국제) 2016년06월02일

심사청구일자 2020년12월24일

(85) 번역문제출일자 2017년12월21일

(65) 공개번호 10-2018-0015665

(43) 공개일자 2018년02월13일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/066372

(87) 국제공개번호 WO 2016/195006

국제공개일자 2016년12월08일

(30) 우선권주장

JP-P-2015-114273 2015년06월04일 일본(JP)

JP-P-2016-071143 2016년03월31일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

W02008133147 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

가부시기가이샤 닛뽕쇼꾸바이

일본국 오오사카후 오오사카시 추오구 고라이바시
4쵸메 1방 1고

(72) 발명자

오코치 히로코

일본국 6711292 효고 히메지시 아보시쿠 오키노하
마 아자 니시오키 992-1 가부시기가이샤 닛뽕쇼꾸
바이내

타카타 토모나리

일본국 6711292 효고 히메지시 아보시쿠 오키노하
마 아자 니시오키 992-1 가부시기가이샤 닛뽕쇼꾸
바이내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 유기 중합체 미립자

(57) 요약

본 발명은 필름용의 블록킹방지제에 사용했을 경우에, 필름으로부터의 탈락이 고도로 억제된 유기 중합체 미립자를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 유기 중합체 미립자는 2관능 가교성 모노머로 가교된 (메트)아크릴계 폴리머로써, 2관능 가교성 모노머에 의거하는 구조 단위가 가교된 (메트)아크릴계 폴리머 중, 5질량% 이상, 35질량% 이하이고, 침강 개시시간이 16초 이상이고, 고주파 유도결합 플라즈마(ICP) 발광분광분석법에 의해 측정되는 Al 함유량, 황원자 함유량이 각각, 1ppm 이하, 300ppm 이하이며, 또, 힌더드 페놀계 산화방지제 또는 그 유래 성분을 포함하는 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/44 (2013.01)
C08F 220/10 (2013.01)
C08F 220/20 (2013.01)
C08F 6/28 (2013.01)
C08J 3/22 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
C08L 101/00 (2013.01)
C08L 33/04 (2013.01)
C08L 2310/00 (2013.01)

(72) 발명자

마쓰모토 카즈아키

일본국 5648512 오사카 스이타시 니시오타비초 5-8
가부시기가이샤 닛뽕쇼꾸바이내

나카타니 야스타카

일본국 6711292 효고 히메지시 아보시쿠 오키노하
마 아자 니시오키 992-1 가부시기가이샤 닛뽕쇼꾸
바이내

명세서

청구범위

청구항 1

2관능 가교성 모노머로 가교된 (메트)아크릴계 폴리머로써,

상기 2관능 가교성 모노머에 의거하는 구조 단위가 상기 가교된 (메트)아크릴계 폴리머 중, 5질량% 이상, 35질량% 이하이고,

하기 침강 개시시간이 20초 이상이고,

고주파 유도결합 플라즈마(ICP) 발광분광분석법에 의해 측정되는 Al 함유량이 1ppm 이하이고,

고주파 유도결합 플라즈마(ICP) 발광분광분석법에 의해 측정되는 황원자 함유량이 300ppm 이하이며,

질량 평균 입자경이 $0.5\mu\text{m}$ 이상, $40\mu\text{m}$ 이하이고,

수평균 입자경(D_n)과 질량 평균 입자경(D_w)과의 비(D_n/D_w)는 0.3 이상, 1 이하이며,

또, 힌더드 페놀계 산화방지제 또는 그 유래 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 중합체 미립자.

[침강 개시시간]

단면적 5cm^2 이상, 10cm^2 이하의 글래스제 용기에 액온 20°C 의 탈이온수 20mL 를 채운 것을 준비하고,

$0.02\pm 0.005\text{g}$ 의 유기 중합체 미립자를 조용히 수면 위로 띄우고, 첫 번째 입자가 침강을 개시하기까지의 시간을 침강 개시시간으로 한다.

청구항 2

2관능 가교성 모노머로 가교된 (메트)아크릴계 폴리머로써,

상기 2관능 가교성 모노머에 의거하는 구조 단위가 상기 가교된 (메트)아크릴계 폴리머 중, 5질량% 이상, 35질량% 이하이고,

하기 침강 개시시간이 10초 이상이고,

고주파 유도결합 플라즈마(ICP) 발광분광분석법에 의해 측정되는 Al 함유량이 1ppm 이하이며,

질량 평균 입자경이 $0.5\mu\text{m}$ 이상, $40\mu\text{m}$ 이하이고,

수평균 입자경(D_n)과 질량 평균 입자경(D_w)과의 비(D_n/D_w)는 0.3 이상, 1 이하이며,

또, 힌더드 페놀계 산화방지제 또는 그 유래 성분을 0.2질량% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 중합체 미립자.

[침강 개시시간]

단면적 5cm^2 이상, 10cm^2 이하의 글래스제 용기에 액온 20°C 의 탈이온수 20mL 를 채운 것을 준비하고,

$0.02\pm 0.005\text{g}$ 의 유기 중합체 미립자를 조용히 수면위로 띄우고, 첫 번째 입자가 침강을 개시하기까지의 시간을 침강 개시시간으로 한다.

청구항 3

제1 항 또는 제2 항에 있어서,

상기 2관능 가교성 모노머가 (메트)아크릴로일기를 2개 가지는 모노머인 유기 중합체 미립자.

청구항 4

제1 항 또는 제2 항에 있어서,

질량 평균 입자경이 $1.0\mu\text{m}$ 이상, $15\mu\text{m}$ 이하인 유기 중합체 미립자.

청구항 5

제1 항 또는 제2 항에 있어서,
필름용 블록킹방지제로서 사용되는 유기 중합체 미립자.

청구항 6

(메트)아크릴계 모노머와 2관능성 가교성 모노머의 합계 100질량부를, 0.1질량부 이상, 2.5질량부 이하의 중합 개시제, 및 0.2질량부 이상, 1질량부 이하의 힌더드 페놀계 산화방지제의 존재 하에서 현탁중합하고,
알루미늄계 응집제를 첨가하는 않고 고액 분리해서 중합체를 회수하는 것을 특징으로 하는 유기 중합체 미립자의 제조방법.

청구항 7

제6 항에 있어서,
상기 산화방지제로서의 힌더드 페놀계 산화방지제와 상기 중합개시제를, 비율(힌더드 페놀계 산화방지제/중합개시제) 0.2 이상, 10 이하를 만족하는 범위에서 사용해서 상기 현탁중합을 실시하는 제조방법.

청구항 8

제1 항 또는 제2 항에 기재된 유기 중합체 미립자와, 수지를 포함하는 마스터배치.

청구항 9

제8 항에 있어서,
상기 수지가 폴리오레핀계 수지인 마스터배치.

청구항 10

제1 항 또는 제2 항에 기재된 유기 중합체 미립자와 수지를 포함하는 수지 필름.

청구항 11

제10 항에 있어서,
상기 유기 중합체 미립자의 함유율이 0.01질량% 이상, 10질량% 이하인 수지 필름.

청구항 12

제10 항에 있어서,
두께가 0.1 μ m 이상, 1mm 이하인 수지 필름.

청구항 13

제10 항에 기재된 수지 필름을 적어도 1층과, 기재 필름을 포함하는 적층 필름.

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 2관능 가교성 모노머로 가교된 (메트)아크릴계 폴리머로 구성되는 유기 중합체 미립자에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

[0002] 수지 필름은 각종 포장자재로 널리 사용되고 있다. 수지 필름은 물 형상, 혹은 중첩된 상태로 보관하면, 필름끼리의 블록킹이 발생하고, 미끄러지기 어려워지거나 박리하기 어려워지는 경우가 있다. 이러한 블록킹을 방지하기 위해서, 블록킹방지제가 사용되고 있다. 또, 본 명세서에 있어서 단순히 필름이라고 표현하는 경우에는, 특별히 기재하지 않는 한, 수지 필름을 나타낸다.

[0003] 블록킹방지제로서는 필름의 투명성을 유지하며, 또 스크래치를 억제하는 관점에서 수지 미립자가 널리 사용되고 있다. 수지 미립자로서는 예를 들면, 특허문헌 1에는 황계 산화방지제를 포함하는 유기 중합체 미립자가 기재되어 있다. 또 특허문헌 2에는, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)의 분해생성물 등의 불순물을 포함하지 않고, 미립자 중에 잔존하는 (메트)아크릴계 단량체의 양이 2000ppm 이하인 (메트)아크릴계 가교 미립자가 기재되어 있다. 또 특허문헌 3에는 적어도 1종류의 2관능성 이상의 다관능성 모노머(가교제)를 포함하는 유기계의 폴리머 미립자가 기재되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 제5572383호
(특허문헌 0002) 일본 특허 제4034157호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2010-275356호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 최근, 필름의 생산속도를 올리기 위해서, 필름 연신속도의 고속화가 진행됨에 따라, 종래부터 사용되고 있는 블록킹방지제에서는 연신시의 필름으로부터의 미립자의 탈락을 충분하게 막을 수 없고, 또 수득된 필름의 마찰시(필름끼리가 서로 스칠 때)에도, 필름으로부터의 미립자의 탈락을 막을 수 없는 경우가 있다. 본 발명은 이러한 사정을 고려하여 이루어진 것으로, 그 목적은 필름용 블록킹방지제로 사용했을 경우에, 필름으로부터의 미립자의 탈락이 고도로 억제된 유기 중합체 미립자를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 통상, 필름과 유기 중합체 미립자와의 기계적 특성은 서로 다르고, 이 상위에 의해 필름의 연신 시나 마찰시에 있어서의 응력에 대한 응답에 차이가 발생해서, 유기 중합체 미립자가 탈락하기 쉬워진다. 그런데 본 발명자들은 이러한 관점에서 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 연구를 거듭하나는 중, 의외로 응력의 변동 속도가 커질수록, 유기 중합체 미립자의 표면특성의 영향이 커지는 것을 알아냈다. 그리고 유기 중합체 미립자의 소수성을 높이는 것에 의해서 필름으로부터의 유기 중합체 미립자의 탈락이 억제되기 쉬워지는 것, 그 중에서도 유기 중합체 미립자 표면의 친수화 경향을 억제하면서 A1 함유량을 저감시키면, 연신 시 및 마찰 시의 필름으로부터의 미립자의 탈락이 억제되는 것을 알아냈다. 그리고 이러한 특성은 현탁중합의 조건을 조정하는 동시에, 알루미늄계 응집제를 사용하지 않고, 수득된 반응액을 고액분리하고, 유기 중합체 미립자를 회수하는 것에 의해 달성되는 것을 규명하고, 본 발명을 완성했다.

[0007] 또 통상, 황산 알루미늄 등의 알루미늄계 응집제는 반응 현탁액으로부터 미립자를 회수할 때에 필요불가결하다. 이것을 사용하지 않으면, 미립자의 회수가 사실상 곤란하게 되기 때문이다. 그러나 응집제의 첨가는 당연히 특징이지 않기 때문에, 응집제를 사용하고 있어도, 그 사용을 굳이 명기하는 경우는 적다. 본 발명에서는 황산 알루미늄 등의 응집제 사용의 기재를 생략하고 있는 것은 아니라 굳이 응집제를 사용하지 않은 점에 특징이 있다.

[0008] 또, 검토를 진행한바, 유기 중합체 미립자의 소수성을 약간 내렸을 경우라도 특정한 산화방지제 또는 그 유래성분을 입자 중에 함유시켜 두면, 필름으로부터의 유기 중합체 미립자의 탈락을 억제할 수 있다는 것도 발견하고, 본 발명을 완성했다.

[0009] 즉 본 발명에 따른 유기 중합체 미립자는 2관능 가교성 모노머로 가교된 (메트)아크릴계 폴리머로써, 상기 2관능 가교성 모노머에 의거하는 구조 단위가 상기 가교된 (메트)아크릴계 폴리머 중, 5질량% 이상, 35질량% 이하

이고, 하기 침강 개시시간이 16초 이상이고, 고주파 유도결합 플라즈마(ICP) 발광분광분석법에 의해 측정되는 Al 함유량이 1ppm 이하이고, 고주파 유도결합 플라즈마(ICP) 발광분광분석법에 의해 측정되는 황원자 함유량이 300ppm 이하이며, 또 힌더드 페놀계 산화방지제 또는 그 유래 성분을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0010] [침강 개시시간]

[0011] 단면적 5cm² 이상, 10cm² 이하의 글래스제 용기에 액온 20℃의 탈이온수 20ml를 채운 것을 준비하고, 0.02±0.005g의 유기 중합체 미립자를 조용히 수면 위로 띄우고, 첫 번째 입자가 침강을 개시하기까지의 시간을 침강 개시시간으로 한다.

[0012] 또, 본 발명에 따른 유기 중합체 미립자는 2관능 가교성 모노머로 가교된 (메트)아크릴계 폴리머로써, 상기 2관능 가교성 모노머에 의거하는 구조 단위가 상기 가교된 (메트)아크릴계 폴리머 중, 5질량% 이상, 35질량% 이하이고, 하기 침강 개시시간이 10초 이상이고, 고주파 유도결합 플라즈마(ICP) 발광분광분석법에 의해 측정되는 Al 함유량이 1ppm 이하이며, 또 힌더드 페놀계 산화방지제 또는 그 유래 성분을 0.2질량% 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0013] [침강 개시시간]

[0014] 단면적 5cm² 이상, 10cm² 이하의 글래스제 용기에 액온 20℃의 탈이온수 20ml를 채운 것을 준비하고, 0.02±0.005g의 유기 중합체 미립자를 조용히 수면위로 띄우고, 첫 번째 입자가 침강을 개시하기까지의 시간을 침강 개시시간으로 한다.

[0015] 본 발명의 유기 중합체 미립자는 상기 2관능 가교성 모노머가 (메트)아크릴로일기를 2개 가지는 모노머인 것이 바람직하다.

[0016] 또, 본 발명의 유기 중합체 미립자의 질량 평균 입자경은 1.0μm 이상, 15μm 이하인 것이 바람직하다.

[0017] 본 발명의 유기 중합체 미립자는 필름용 블록킹방지제에 바람직하게 사용된다.

[0018] (메트)아크릴계 모노머와 2관능성 가교성 모노머의 합계 100질량부를, 0.1질량부 이상, 2.5질량부 이하의 중합 개시제, 및 0.2질량부 이상, 1질량부 이하의 산화방지제의 존재 하에서 현탁중합하고, 알루미늄계 응집제를 첨가하지 않고 고액 분리해서 중합체를 회수하는 것을 특징으로 하는 유기 중합체 미립자의 제조방법도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

[0019] 또, 본 발명의 유기 중합체 미립자의 제조방법은 상기 산화방지제의 전량 100질량부 중, 50질량부 이상이 힌더드 페놀계 산화방지제인 것이 바람직하다.

[0020] 본 발명의 유기 중합체 미립자의 제조방법은 상기 산화방지제로서의 힌더드 페놀계 산화방지제와 상기 중합개시제를 비율(힌더드 페놀계 산화방지제/중합개시제) 0.2 이상, 10 이하를 만족하는 범위에서 사용해서 상기 현탁중합을 실시할 수도 있다.

[0021] 또, 상기 유기 중합체 미립자와, 수지를 포함하는 마스터배치도 본 발명이 바람직한 형태이다. 상기 수지는 폴리올레핀계 수지인 것이 바람직하다.

[0022] 또, 상기 유기 중합체 미립자와 수지를 포함하는 수지 필름도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 상기 유기 중합체 미립자의 함유율은 0.01질량% 이상, 10질량% 이하인 것이 바람직하다. 또, 상기 수지 필름의 두께는 0.1μm 이상, 1mm 이하인 것이 바람직하다.

[0023] 또, 수지 필름을 적어도 1층과, 기재 필름을 포함하는 적층 필름도 본 발명이 바람직한 형태이다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 유기 중합체 미립자는 표면의 친수화 경향을 억제하면서 Al 함유량을 저감시킨 것이기 때문에, 수지 필름으로부터의 탈락이 억제된 것이 된다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 수지 필름 표면에서의 유기 중합체 미립자에 유래하는 돌기 및 탈락흔적을 나타내는 주사형 전자 현미경상(확대배율 500배)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] **1. 유기 중합체 미립자**
- [0027] 본 발명의 유기 중합체 미립자는 2관능성 모노머로 가교된 (메트)아크릴계 폴리머(이하, 「가교 (메트)아크릴계 폴리머」)로 형성되는 것으로, 그 소수성을 향상하는 것, 그 중에서도 표면의 친수화 경향을 억제하며, 또 Al 함유량을 저감시킴으로써 수지 필름 연신시나 마찰 후에 있어서도 수지 필름과의 밀착성을 유지하고, 수지 필름으로부터의 유기 중합체 미립자의 탈락을 억제할 수 있다.
- [0028] 구체적으로는, 본 발명의 유기 중합체 미립자는 하기 침강 개시시간이 10초 이상, 또는 16초 이상이 되는 고소수성 기준을 만족한다. 16초 이상으로 하는 것에 의해, 필름으로부터의 미립자의 탈락이 억제된 것이 된다. 또 침강 개시시간이 16초 이상의 경우에 확실하게 미립자의 탈락을 억제하기 위해서는, 힌더드 페놀계 산화방지제 또는 그 유래 성분을 해당 미립자에 함유시키는 것이 적절하다. 또 침강 개시시간이 16초 미만의 경우(단, 10초 이상)에서도 후술하는 바와 같이, 힌더드 페놀계 산화방지제 또는 그 유래 성분을 입자 중에 소정량 이상 함유시킴으로써, 필름으로부터의 미립자의 탈락을 방지할 수 있다.
- [0029] [침강 개시시간]
- [0030] 단면적 5cm^2 이상, 10cm^2 이하의 글래스제 용기에 액온 20°C 의 탈이온수 20mL 를 채운 것을 준비하고, $0.02 \pm 0.005\text{g}$ 의 유기 중합체 미립자를 조용히 수면 위로 띄우고, 첫 번째 입자가 침강을 개시하기까지의 시간을 침강 개시시간으로 한다.
- [0031] 유기 중합체 미립자를 수면 위로 띄울 때는 스페큘라에 올려놓고 수면 가까이에서 입자를 수면에 둌으로써, 조용히 수면 위로 띄울 수 있다. 또, 침강의 개시는 수면 위로 띄운 유기 중합체 미립자의 첫 번째 입자가 가라앉기 시작한 타이밍으로 한다.
- [0032] 또 상기 침강 개시시간은 적어도 2회 측정하고, 그 평균을 취하는 것으로 한다.
- [0033] 또 유기 중합체 미립자의 밀도는 물보다도 크고, 예를 들면, $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 이상, 바람직하게는 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 이상, 더 바람직하게는 $1.15\text{g}/\text{cm}^3$ 이상이다. 또 밀도의 상한은 예를 들면, $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 이하, 바람직하게는 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 이하이다. 또, 입자경 형상은 진구, 다공질, 돌기, 타원 등 구형을 기본으로 하고, 입자표면에 성능을 손상하지 않는 정도의 변형이 된 것일 수도 있다.
- [0034] 이러한 물보다도 무거운 입자가 장시간 수면에 떠오르는 본 발명은 유기 중합체 미립자의 소수성이 높아져 있다고 하더라도, 수지 필름으로부터의 탈락이 억제된다. 침강 개시시간은 바람직하게는 16초 이상, 더 바람직하게는 20초 이상, 더욱 바람직하게는 25초 이상, 특히 바람직하게는 60초 이상이다.
- [0035] 또, 본 발명의 유기 중합체 미립자에 포함되는 Al 함유량이 저감되고 있기 때문에, 수화된 물의 잔류가 억제되고, 표면을 더욱 소수성으로 유지할 수 있다. 이 때문에, Al 함유량은 1ppm 이하이고, 더 바람직하게는 0.5ppm 이하, 더욱 바람직하게는 0.1ppm 이하이다.
- [0036] Al 함유량은 고주파 유도결합 플라즈마(ICP) 발광분광분석법에 의해 측정할 수 있다.
- [0037] 유기 중합체 미립자의 함수율은 1질량% 이하인 것이 바람직하다. 함수율은 칼피셔법에 의해 측정할 수 있다.
- [0038] 또 유기 중합체 미립자에 있어서의 황원소의 함유량은, 황원자의 량에 환산해서 300ppm 이하가 바람직하고, 200ppm 이하가 더 바람직하고, 100ppm 이하가 더욱 바람직하고, 10ppm 이하가 보다 더욱 바람직하고, 1ppm 미만인 것이 특히 바람직하다.
- [0039] 본 발명의 입자를 구성하는 가교 (메트)아크릴계 폴리머는 (A) (메트)아크릴계 모노머와, (B1) 2관능 가교성 모노머로 형성된다.
- [0040] 상기 (A) (메트)아크릴계 모노머로서는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있고, (메트)아크릴산; 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 도데실(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트 등의 모노알킬 (메트)아크릴레이트류; 테트라하이드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트 등의 모노 환상 에테르 함유 아크릴레이트류; 등을 들 수 있다.
- [0041] (A) (메트)아크릴계 모노머로서는 모노알킬(메트)아크릴레이트류가 바람직하고, 입자의 형성이 용이한 관점으로 부터는 메틸(메트)아크릴레이트가 특히 바람직하다. 또, (메트)아크릴계 모노머로서는 메타크릴계 모노머가 바

람직하다.

- [0042] 상기 가교 (메트)아크릴계 폴리머를 가교하는 (B1) 2관능 가교성 모노머로서는 (A) (메트)아크릴계 모노머와 공중합가능한 중합성 작용기를 2개 가지는 모노머일 수 있고, 이러한 중합성 작용기로서는 비닐기, (메트)아크릴로일기 등을 들 수 있고, (메트)아크릴로일기가 바람직하고, 메타크릴로일기가 특히 바람직하다.
- [0043] 또, 상기 2개의 중합성 작용기 사이의 최단 직쇄를 구성하는 원소의 수는 2 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 3 이상이고, 15 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 9 이하이다. 또, 이것들의 원소에 포함되는 산소원자의 개수는 4개 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 3개 이하이고, 2개 이상인 것이 바람직하다. 또, 소수성을 향상하는 관점에서, (B1) 2관능 가교성 모노머 1분자에 포함되는 산소원자의 개수가 적은 것이 바람직하다.
- [0044] (B1) 2관능 가교성 모노머로서는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있고, 구체적으로는 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트 등의 알칸디올디(메트)아크릴레이트; 1,3-부틸렌디(메트)아크릴레이트 등의 알켄디(메트)아크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트; 등을 들 수 있다. 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트의 에틸렌글리콜 단위의 반복 수는 취급성 및 소수성의 관점으로부터 적은 것이 바람직하고, 예를 들면 2~150인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 2~23, 더욱 바람직하게는 2~5, 가장 바람직하게는 2 또는 3이다. 에틸렌글리콜 단위의 반복 수가 적을 수록 용점이 낮아지고, 상온에서도 액체가 되어, 취급성이 향상한다.
- [0045] 그 중에서도, 2관능성 가교성 모노머로서는 알칸디올디(메트)아크릴레이트가 바람직하다.
- [0046] (B1) 2관능 가교성 모노머는 상기 가교 (메트)아크릴계 폴리머의 5질량% 이상이고, 10질량% 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 15질량% 이상이고, 35질량% 이하이고, 30질량% 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 25질량% 이하이다. (B1) 2관능 가교성 모노머의 비율을 소정량 이상 사용함으로써, 유기 중합체 미립자의 경도를 확보할 수 있다. 이 때문에 블록킹방지제로서 적절한 물성을 가지는 입자를 얻을 수 있고, 예를 들면, 필름에 배합했을 때의 필름 사이의 마찰계수를 확실하게 낮게 할 수 있다.
- [0047] 본 발명의 유기 중합체 미립자에는 상기 (B1) 2관능 가교성 모노머 이외의 (B2) 가교성 모노머로부터 형성되는 구조 단위가 포함될 수도 있다. 이러한 가교성 모노머로서는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있고, 펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트 등에 4관능 (메트)아크릴계 모노머; 디펜타에리스리톨헥사(메트)아크릴레이트 등에 6관능 (메트)아크릴계 모노머 등을 들 수 있다.
- [0048] (B) 전체 가교성 모노머((B1) 2관능 가교성 모노머 및 (B2) 그것 이외의 가교성 모노머의 합계)는 상기 가교 (메트)아크릴계 폴리머에 5질량% 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 10질량% 이상, 더욱 바람직하게는 15질량% 이상이고, 35질량% 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 30질량% 이하, 더욱 바람직하게는 25질량% 이하이다.
- [0049] (B1) 2관능 가교성 모노머는, (B) 전체 가교성 모노머의 80질량% 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 90질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95질량% 이상, 특히 바람직하게는 98질량% 이상이고, 100질량%인 것이 가장 바람직하다.
- [0050] 또, (A) (메트)아크릴계 모노머와, (B1) 2관능 가교성 모노머의 합계는 유기 중합체 미립자를 구성하는 전체 모노머 중, 80질량% 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 90질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95질량% 이상, 특히 바람직하게는 98질량% 이상이고, 100질량%인 것이 가장 바람직하다.
- [0051] 또, 본 발명의 유기 중합체 미립자는 상술한 (메트)아크릴계 모노머와 공중합 가능한 (C) 다른 모노머로서 스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, α-메틸스티렌, p-메톡시스티렌, p-tert-부틸스티렌, p-페닐스티렌, o-클로로스티렌, m-클로로스티렌, p-클로로스티렌, 에틸비닐벤젠 등의 스티렌계 모노머; m-디비닐벤젠, p-디비닐벤젠, 디비닐나프탈렌, 및 이것들의 유도체 등의 방향족 디비닐 화합물, N,N-디비닐아닐린, 디비닐에테르, 디비닐설파이드, 디비닐설폰산 등의 가교제, 폴리부타디엔 및 일본 특허공보 S57-56507호, 일본 공개특허 S59-221304호, 일본 공개특허 S59-221305호, 일본 공개특허 S59-221306호, 일본 공개특허 S59-221307호 등에 기재되는 반응성 중합체 등의 1종 또는 2종 이상을 포함할 수도 있다. (C) 다른 모노머는 유기 중합체 미립자를 구성하는 전체 모노머 중, 10질량% 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 5질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 2질량% 이하이다.
- [0052] 본 발명의 유기 중합체 미립자는 질량 평균 입자경(Dw)이 0.5 μ m 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 1.0

μm 이상, 더욱 바람직하게는 $2.0\mu\text{m}$ 이상이다. 또, $40\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 $30\mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $15\mu\text{m}$ 이하, 특히 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 이하이고, 가장 바람직하게는 $8\mu\text{m}$ 이하이다.

[0053] 본 발명의 유기 중합체 미립자를 수지 필름에 사용하는 경우, 상기 범위의 질량 평균 입자경의 유기 중합체 미립자를 적당하게 사용할 수 있다. 그 중에서도 수지 필름의 두께에 대응해서 입자경을 변화시키는 것이 바람직하고, 유기 중합체 미립자의 질량 평균 입자경을 수지 필름의 두께 10배 이하(바람직하게는 8배 이하, 더 바람직하게는 6배 이하)로 하는 것이 바람직하고, 하한은 특별하게 한정되지 않지만, 0.1배 이상(바람직하게는 0.5배 이상, 더 바람직하게는 1배 이상)일 수도 있다. 수지 필름의 두께에 대한 유기 중합체 미립자의 질량 평균 입자경의 값을 상기 범위로 함으로써, 마찰계수를 억제하면서, 필름으로부터의 입자의 탈락을 억제할 수 있기 때문에, 필름 생산 시에 탈락한 유기 중합체 미립자에 의해 필름 제조장치가 오염되고, 필름의 생산성이나 생산된 필름의 투명성에 미치는 악영향을 저감시킬 수 있다.

[0054] 또, 유기 중합체 미립자의 수평균 입자경(D_n)과 질량 평균 입자경(D_w)과의 비(D_n/D_w)는 예를 들면, 0.3 이상, 바람직하게는 0.4 이상이고, 0.6 이상의 높은 값일 수도 있다. D_n/D_w 는 입자경의 단분산성 지표가 되는 것으로 값이 높을 수록, 미소입자 비율이 적은 것을 나타내고, 1에 근접할 수록 단분산 입자인 것을 나타낸다. D_n/D_w 를 1에 가깝게 함으로써, 입자의 탈락을 더욱 적절하게 방지할 수 있다. 또 D_n/D_w 의 상한은 예를 들면, 1 이하이고, 0.9 이하일 수도 있다.

[0055] 또, 유기 중합체 미립자의 입자경 변동계수(CV값)는 질량기준의 입자경 분포에서 산출되는 값으로, 50% 이하가 바람직하고, 더 바람직하게는 45% 이하, 더욱 바람직하게는 40% 이하이고, 10% 이상이 바람직하고, 20% 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 30% 이상, 특히 바람직하게는 35% 이상이다. CV값은 입도분포를 나타내고 있으며, 이 수치를 적절하게 함으로써, 입자의 탈락을 더욱 적절하게 방지할 수 있다.

[0056] 상기 입자경은 쿨터원리를 사용한 정밀 입도분포 측정장치(예를 들면, Beckman Coulter사의 「Coulter Multisizer III형」)에 의해 측정할 수 있다. 입자경은 질량 평균 입자경(D_w)과 수평균 입자경(D_n)으로서 측정되고, 질량 평균 입자경의 변동계수(CV값)는 하기 식에 따라서 산출할 수 있다.

[0057] $\text{평균 입자경}(D_w) \text{의 변동계수}(\%) = (\text{평균 입자경}(D_w) \text{의 표준편차}(\sigma) / \text{평균 입자경}(D_w)) \times 100$

[0058] 또, 유기 중합체 미립자의 입경(D_w , D_n), 그 비(D_n/D_w), 변동계수(CV) 등을 소정의 범위로 하기 위해서, 필요에 따라서 분급을 할 수도 있다. 분급으로서는 습식분급, 건식분급의 어느 쪽도 사용할 수 있다. 습식분급에 대해서는 예를 들면, 중합 후의 중합액을 금속체의 메쉬를 통과시키는 것 등에 의해 가능하고, 건식분급은 중합 후, 추가로 건조, 분쇄한 후의 입자를, 적절한 분급장치를 사용해서 실시할 수 있다.

[0059] 본 발명의 유기 중합체 미립자는 상기한 바와 같이, 침강 개시시간이 16초 미만일 수도 있다. 이와 같은 경우에도, 침강 개시시간이 10초 이상, 바람직하게는 12초 이상, 더 바람직하게는 14초 이상이라면, 힌더드 페놀계 산화방지제 또는 그 유래 성분을 입자 중에 소정량 이상 포함시킴으로써, 필름으로부터의 미립자의 탈락을 방지할 수 있다. 또 힌더드 페놀계 산화방지제 또는 그 유래 성분은 물론, 침강 개시시간이 16초 이상의 상기 미립자에 소정량 이상 함유시킬 수도 있다. 또 힌더드 페놀계 산화방지제 또는 그 유래 성분은 유기 중합체 미립자의 중합 시에 사용하는 산화방지제가 유기 중합체 미립자 중에 남는 성분일 수도 있고, 유기 중합체 미립자를 중합 후, 적당한 단계(예를 들면, 입자 건조 후), 힌더드 페놀계 산화방지제 또는 그 유래 성분과 혼합한 것일 수도 있다.

[0060] 유기 중합체 미립자 중의 힌더드 페놀계 산화방지제 또는 그 유래 성분의 양은 예를 들면, 0.2질량% 이상, 바람직하게는 0.25질량% 이상, 더 바람직하게는 0.35질량% 이상이고, 예를 들면, 2질량% 이하, 바람직하게는 1질량% 이하, 더 바람직하게는 0.6질량% 이하이다.

[0061] 유기 중합체 미립자중의 힌더드 페놀계 산화방지제 또는 그 유래 성분의 양은 예를 들면, 유기 중합체 미립자를 필요에 따라서 적당한 수단으로 분쇄한 후, 적당한 유기용매(클로로포름 등)를 사용해서 힌더드 페놀계 산화방지제 또는 그 유래 성분을 추출하고, 크로마토그래피 등을 사용해서 정량 분석 함으로써 결정할 수 있다.

[0062] 본 발명의 유기 중합체 미립자는 친수화 경향이 억제되며, 또 A1 함유량이 저감되어 있다. 또 친수화 경향을 다소 가지고 있어도, 힌더드 페놀계 산화방지제 또는 그 유래물을 함유하고 있다. 이 때문에, 필름으로부터의 탈락이 고도로 억제되고 있으며, 각종 필름용의 블록킹방지제, 윤활제 등으로서 효과적으로 사용할 수 있다.

[0063] 2. 제조방법

[0064] 상기 본 발명의 유기 중합체 미립자는 상기(A)(메트)아크릴계 모노머와, (B1) 2관능 가교성 모노머를, 중합개시

제 및 산화방지제의 존재 하에서 현탁중합하고, 적어도 알루미늄계 응집제를 첨가하는 않고 고액분리해서 중합체를 회수하는 것에 의해 제조할 수 있다.

- [0065] 여기에서 소정의 소수성(침강 개시시간 10초 이상, 특히 16초 이상)을 달성하기 위해서 중요하게 되는 것이, 중합개시제의 양을 억제하면서, 산화방지제를 공존시키는 점이다.
- [0066] 중합개시제의 양을 억제함으로써, 잔류하는 중합개시제의 반응 잔사의 양을 억제할 수 있고, 수득되는 중합체 미립자의 소수성을 향상시킬 수 있다. 또 중합개시제의 양을 억제하고, 산화방지제를 공존시킴으로써, 중합반응이 억제되고, (A) (메트)아크릴계 모노머와 (B1) 2관능 가교성 모노머의 중합이 균등하게 진행되기 쉬워지는 결과, 수득되는 유기 중합체 미립자 표면의 친수화 경향이 억제된다.
- [0067] 이를 위해서, 중합개시제는 (A) (메트)아크릴계 모노머와, (B1) 2관능 가교성 모노머의 합계 100질량부에 대해서, 2.5질량부 이하이고, 더 바람직하게는 1.8질량부 이하, 더욱 바람직하게는 1.6질량부 이하, 특히 바람직하게는 1.5질량부 이하이고, 0.1질량부 이상이고, 바람직하게는 0.2질량부 이상이다.
- [0068] 또 산화방지제는 (A) (메트)아크릴계 모노머와, (B1) 2관능 가교성 모노머의 합계 100질량부에 대해서, 0.1질량부 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.2질량부 이상이고, 특히 바람직하게는 0.3질량부 이상이고, 1질량부 이하이고, 더 바람직하게는 0.7질량부 이하이다.
- [0069] 또 본 발명에서는 수득된 유기 중합체 미립자를 회수할 때, 적어도 알루미늄계 응집제를 첨가하고 있지 않고, 통상, 해당 알루미늄계 응집제를 포함하는 응집제 그 자체를 첨가하지 않고 있다. 응집제는 통상, 미립자 현탁액으로부터 미립자를 회수할 때에 사용할 수 있는 것으로, 용매 중에 미립자가 분산되어 고액분리에 의한 회수가 곤란한 미립자 현탁액에서도, 미립자를 응집·침강시킬 수 있고, 미립자의 회수율을 높일 수 있다. 그런데 본 발명에서는 이 응집제를 굳이 사용하지 않음으로써, 유기 중합체 미립자 표면의 소수성을 높일 수 있는 것임을 발견해 내고 있다.
- [0070] 주지 관용되는 알루미늄계 응집제로써, 본 발명에서 구체적으로 사용을 회피되는 것으로서는 예를 들면, 염화알루미늄, 황산 알루미늄, 폴리염화 알루미늄, 폴리수산화 알루미늄 등의 알루미늄염; 알루미늄 착체; 등이다.
- [0071] 이하, 본 발명의 유기 중합체 미립자의 제조방법을 각 공정으로 나누어서 설명한다.
- [0072] 현탁중합 시에는 우선, 상기 (A) (메트)아크릴계 모노머와, (B1) 2관능 가교성 모노머, 및 필요에 따라서 (B2) 다른 가교성 모노머나, (C) 다른 모노머를, 용매와 분산, 현탁시키는 것에 의해 모노머 현탁액을 얻을 수 있다. 수득된 모노머 현탁액 중의 모노머를 중합시킴으로써, 유기 중합체 미립자의 현탁액을 얻을 수 있다.
- [0073] 상기 중합개시제로서는 래디컬 중합 개시제를 바람직하게 사용할 수 있다. 래디컬 중합 개시제로서는 열중합 개시제가 바람직하고, 예를 들면 과산화물계 중합개시제, 아조화합물계 중합개시제를 들 수 있고, 과산화물계 중합개시제가 바람직하다. 과산화물계 중합개시제로서는 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 옥타노일퍼옥사이드, 오르토클로로벤조일퍼옥사이드, 오르토메톡시벤조일퍼옥사이드, 디이소프로필퍼옥시디카보네이트 등의 $C(O)OOC(O)$ 구조를 가지는 과산화물, 사이클로헥산노퍼옥사이드, t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(상품명: 퍼헥실O(등록상표)), 1,1-디(t-헥실퍼옥시)사이클로헥산(상품명: 퍼헥사 HC(등록상표)) 등의 $COOC$ 구조를 가지는 과산화물, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드 등의 $COOH$ 구조를 가지는 과산화물, 메틸에틸케톤퍼옥사이드 등의 2량화 케톤형 산화물, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드 등을 들 수 있다. 또, 아조화합물계 중합개시제로서는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2,3-디메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스-(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,3,3-트리메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2-이소프로필부티로니트릴), 1,1'-아조비스(사이클로헥산-1-카르보니트릴), 2,2'-4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴, 2-(카바모일아조)이소부티로니트릴, 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산), 디메틸-2,2'-아조비스이소부티레이트 등을 들 수 있다.
- [0074] 중합개시제는 10시간 반감기 온도가 $40\sim 90^{\circ}C$, 바람직하게는 $40\sim 80^{\circ}C$, 더 바람직하게는 $50\sim 70^{\circ}C$ 의 범위에 있는 것이 바람직하다. 중합개시제에 10시간 반감기 온도가 이 범위에 있으면, 중합반응의 제어가 용이함과 동시에, 승온에 의한 중합개시제의 제거가 용이하게 된다.
- [0075] 상기 중합개시제는 단독으로 사용할 수도, 2종 이상을 조합시킬 수도 있다. 2종 이상을 조합시키는 경우, 10시간 반감기 온도가 다른 중합개시제를 조합시키는 것이 바람직하다. 반감기 온도가 다른 중합개시제를 조합시키면, 중합도중의 승온 단계, 또는 고온에서의 숙성시간 중에 반감기 온도가 높은 측의 개시제가 분해하고, 중합이 더욱 진행된다.

- [0076] 10시간 반감기 온도가 다른 중합개시제를 조합시키는 경우, 10시간 반감기 온도가 가장 낮은 중합개시제에 10시간 반감기 온도는 예를 들면, 40~80℃의 범위에 있는 것이 바람직하고, 50~70℃의 범위에 있는 것이 더 바람직하고, 50~65℃의 범위에 있는 것이 가장 바람직하다. 예를 들면, 라우틸퍼옥사이드(10시간 반감기 온도 61.6℃)를 구체예로서 들 수 있다.
- [0077] 10시간 반감기 온도가 다른 중합개시제를 조합시키는 경우, 10시간 반감기 온도가 가장 높은 중합개시제에 10시간 반감기 온도는, 상기 가장 낮은 중합개시제에 비해서, 예를 들면, 5℃ 이상, 바람직하게는 10℃ 이상, 더 바람직하게는 15℃ 이상 높은 것이 추천된다. 예를 들면 10시간 반감기 온도가 가장 낮은 중합개시제로서 라우틸퍼옥사이드(10시간 반감기 온도 61.6℃)을 선택했을 경우, 10시간 반감기 온도가 가장 높은 중합개시제로서는 t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(상품명: 퍼헥실0(등록상표)) (10시간 반감기 온도 69.9℃), 1,1-디(t-헥실퍼옥시)사이클로헥산(상품명: 퍼헥사HC(등록상표)) (10시간 반감기 온도 87.1℃) 등을 선택할 수 있다.
- [0078] 또, 산화방지제를 공존시킴으로써, 수득되는 유기 중합체 미립자의 내열성을 향상시킬 수 있다. 산화방지제로서는 래디컬 포착작용을 가지는 것을 포함하는 것이 바람직하고, 적어도 힌더드 페놀계 산화방지제를 포함하는 것이 바람직하다. 힌더드 페놀계 산화방지제는 페놀의 오르토 위치에 tert-부틸기 등이 부피가 큰 유기기가 치환한 구조를 가지는 산화방지제이고, 래디컬을 포착하는 작용을 갖는다.
- [0079] 이러한 산화방지제를 입자에 첨가하는 것에 의해, 입자의 소수성을 더욱 높이는 것이 가능하게 되고, 필름으로부터의 입자의 탈락을 의해 고도로 방지할 수 있다.
- [0080] 산화방지제로서 래디컬 포착작용을 가지는 것을 사용하면, 중합반응의 진행을 방해할 수 있기 때문에, 통상이라면, 중합반응을 진행시키기 위해서는 중합개시제량을 늘릴 필요가 있다. 본 발명에서는 중합개시제량을 굳이 감소시킴으로써, 유기 중합체 미립자의 소수성을 높이고 있으며, 주목을 받고 있다.
- [0081] 상기 힌더드 페놀계 산화방지제로서는 구체적으로는, 펜타에리스리톨테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트] (상품명: Irganox(등록상표) 1010), 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-1-하이드록시페닐)프로피오네이트, N,N'-헥산-1,6-디일비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오나미드], 벤젠프로판산, 3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시, C7-C9 측쇄 알킬 에스테르, 3,3',3'',5,5',5''-헥사-tert-부틸-a,a',a''-(메틸렌-2,4,6-톨릴)트리-p-크레졸, 칼슘디에틸비스[[[3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시페닐]메틸]포스포네이트], 에틸렌비스(옥시에틸렌)비스[3-(5-tert-부틸-4-하이드록시-m-톨릴)프로피오네이트], 헥사메틸렌비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스[(4-tert-부틸-3-하이드록시-2,6-크실릴)메틸]-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, N-페닐벤젠아민과 2,4,4-트리메틸벤젠과의 반응 생성물, 디에틸[[[3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시페닐]메틸]포스포네이트, 2,4-디메틸-6-(1-메틸펜타데실)페놀, 옥타데실-3-(3,5-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 2',3-비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐]프로피오노하이드라지드 등; 을 들 수 있다.
- [0082] 힌더드 페놀계 산화방지제는 산화방지제의 전량 100질량부 중, 50질량부 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 80질량부 이상, 더욱 바람직하게는 90질량부 이상, 특히 바람직하게는 95질량부 이상, 가장 바람직하게는 98질량부 이상이고, 상한은 100질량부이다.
- [0083] 또 힌더드 페놀계 산화방지제는 모노머의 합계 100질량부에 대해서, 예를 들면, 0.2질량부 이상, 바람직하게는 0.3질량부 이상, 더 바람직하게는 0.4질량부 이상이고, 예를 들면, 5질량부 이하, 바람직하게는 3질량부 이하, 더 바람직하게는 2질량부 이하로 할 수도 있다. 힌더드 페놀계 산화방지제 그 자체의 양을 모노머에 대해서 규제함으로써, 중합체 입자 중의 힌더드 페놀계 산화방지제의 양을 조정할 수 있고, 중합체 입자의 필름 탈락 방지성을 더 확실하게 높일 수 있다.
- [0084] 힌더드 페놀계 산화방지제는 상기중합개시제에 비해서 특정한 범위에서 사용하는 것이 바람직하다. 힌더드 페놀계 산화방지제와 중합개시제의 비율(힌더드 페놀계 산화방지제/중합개시제)은 예를 들면, 0.2 이상, 바람직하게는 0.25 이상, 더 바람직하게는 0.3 이상, 더한층 바람직하게는 0.4 이상이고, 예를 들면, 10 이하, 바람직하게는 7 이하, 더 바람직하게는 5 이하, 더한층 바람직하게는 2 이하이다. 힌더드 페놀계 산화방지제의 양을 중합개시제에 대해서 규제함으로써, 중합체 입자중의 힌더드 페놀계 산화방지제의 양을 조정할 수 있고, 중합체 입자의 필름 탈락 방지성을 더 확실하게 높일 수 있다.
- [0085] 상기 산화방지제는 추가로, 인계 산화방지제, 락톤계 산화방지제, 하이드록시아민계 산화방지제, 비타민 E계 산화방지제등을 포함할 수도 있다. 상기 인계 산화방지제로서는 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 트리스

[2-[[2,4,8,10-테트라-tert-부틸디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스핀-6-일]옥시]에틸]아민, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 비스[2,4-비스(1,1-디메틸에틸)-6-메틸페닐]에틸에스테르아인산, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)[1,1-비페닐]-4,4'-디일비스포스포나이트 등; 락톤계 산화방지제로서는 3-하이드록시-5,7-디-tert-부틸-푸란-2-온과 o-크실렌의 반응 생성물(CAS No. 181314-48-7) 등; 환원형 우지를 원료로 한 알킬아민의 산화 생성물 등의 하이드록시아민계 산화방지제; 3,4-디하이드로-2,5,7,8-테트라메틸-2-(4,8,12-트리메틸트리데실)-2H-벤조피란-6-올 등의 비타민 E계 산화방지제를 들 수 있다.

[0086] 또, 상기 산화방지제는 황계 산화방지제를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 이를 위해, 유기 중합체 미립자에 있어서의 황계 산화방지제의 함유량은 황원자의 양으로 환산해서 1ppm 미만인 것이 바람직하다. 황계 산화방지제를 사용하지 않는 것에 의해 악취의 발생을 억제할 수 있다.

[0087] 상기 분산안정제로서는 유기계 분산안정제, 무기계 분산안정제의 어느 것일 수도 있다. 유기계 분산안정제로서는 수용성 고분자, 아니온성 계면활성제, 카티온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양성 이온성 계면활성제, 알긴산염, 제인, 카세인 등을 들 수 있다. 무기계 분산안정제로서는 황산바륨, 황산칼슘 등, 탄산바륨, 탄산마그네슘, 칼슘인산염, 탈크, 점토, 규조토, 벤토나이트, 수산화 타이타늄, 수산화 토륨, 금속산화물 분말 등을 들 수 있다.

[0088] 상기 수용성 고분자로서는 폴리비닐알코올, 젤라틴, 트래거캔스, 전분, 메틸셀룰로오스, 카복시메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스, 폴리아크릴산 나트륨, 폴리메타크릴산 나트륨 등의 수용성 고분자 등을 들 수 있다.

[0089] 상기 아니온성 계면활성제로서는 예를 들면, 올레인산나트륨, 피마자유 칼륨 등의 지방산염; 라우릴 황산나트륨, 라우릴 황산암모늄 등의 알킬 황산 에스테르 에스테르염; 도데실벤젠설포산 나트륨 등의 알킬벤젠설포산염; 알킬나프탈렌설포산염; 알칸설포산염; 디알킬설포숙신산염; 알킬 인산 에스테르염; 나프탈렌설포산 포르말린 축합물; 폴리옥시에틸렌알킬에테르 황산염 등의 폴리옥시알킬렌알킬에테르황산염; 폴리옥시에틸렌페닐에테르 황산 에스테르염 등의 폴리옥시알킬렌아릴에테르 황산 에스테르염; 폴리옥시에틸렌 알킬 황산 에스테르염 등의 폴리옥시알킬렌알킬 황산 에스테르염; 등을 들 수 있다.

[0090] 상기 카티온성 계면활성제로서는 라우릴아민아세테이트, 스테아릴아민아세테이트 등의 알킬아민염; 라우릴트리메틸알킬암모늄클로라이드 등에 4급 암모늄염 등을 예시할 수 있다.

[0091] 상기 비이온성 계면활성제로서는 예를 들면, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르, 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 글리세린 지방산 에스테르, 옥시에틸렌-옥시프로필렌 블록 코폴리머 등을 들 수 있다.

[0092] 양성 계면활성제로서는 예를 들면, 라우릴디메틸아민옥사이드 등을 들 수 있다.

[0093] 그 중에서도, 중합안정성, 현탁 안정성이 양호한 관점으로부터, 아니온성 계면활성제가 바람직하고, 폴리옥시알킬렌아릴에테르 황산염이 더 바람직하다.

[0094] 본 공정에 있어서, 계면활성제는 모노머의 전량 100질량부에 대해서, 0.1질량부 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.5질량부 이상이고, 5질량부 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 3질량부 이하, 더욱 바람직하게는 2질량부 이하이다.

[0095] 상기 용매로서는 수계 용매가 바람직하다. 수계 용매는 물 단독일 수도 있고, 물과 비수용매의 조합일 수도 있다. 현탁 안정성의 관점으로부터, 충분한 물을 포함하는 것이 바람직하다. 물은 수계 용매 100질량부 중, 예를 들면, 80질량부 이상, 바람직하게는 90질량부 이상, 더욱 바람직하게는 95질량부 이상, 특히 바람직하게는 99질량부 이상이다.

[0096] 또, 상기 비수용매로서는 수용성 유기용매가 바람직하다. 비수용매(특히 수용성 유기용매)를 사용하는 것에 의해, 수득되는 입자의 입자경을 제어할 수 있다. 상기 수용성 유기용매로서는 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 2-메틸프로필알코올, 2-메틸-2-프로판올 등의 알코올 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤용매; 에틸아세테이트 등의 에스테르 용매; 디옥산, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란 등의 에테르용매; 등을 들 수 있다.

[0097] 전체 용매 중, 물의 비율은 95질량% 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 98질량% 이상, 더욱 바람직하게는 99질량% 이상이고, 상한은 100질량%이다.

[0098] 또, 용매는 고형분(모노머 현탁액으로부터 용매를 제외한 성분) 100질량부에 대해서, 100질량부 이상인 것이 바

람직하고, 더 바람직하게는 120질량부 이상, 더욱 바람직하게는 135질량부 이상이고, 200질량부 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 160질량부 이하, 더욱 바람직하게는 150질량부 이하이다.

- [0099] 계면활성제, 모노머, 중합개시제, 산화방지제, 용매의 첨가 순서는 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면, 우선 용매와 계면활성제를 혼합하고, 이어서 모노머와 중합개시제와 산화방지제를 혼합하는 것이 바람직하다. 또, 미리 모노머에 중합개시제와 산화방지제를 용해시켜 두는 것이 바람직하다.
- [0100] 이것들의 모노머, 중합개시제, 산화방지제, 및 필요에 따라서 용매, 분산안정제를 분산, 현탁할 때는, 유화 분산장치를 사용할 수 있다. 유화 분산장치로서는 예를 들면, 마일더(EBARA CORPORATION.), T.K. 호모믹서(PREMIX Corporation.) 등의 고속 전단 터빈형 분산기; 피스톤형 고압식 균질화기(고린사), 마이크로플루이디저(Microfluidics Corporation.) 등의 고압 제트 호모게나이저; 초음파 호모게나이저(NISSEI Corporation.) 등의 초음파식 유화 분산기; Attritor(Nippon Coke and Engineering Co., LTD.) 등의 매체 교반 분산기; 콜로이드밀(NISSEI Corporation.) 등의 강제 간극 통과형 분산기 등을 사용할 수 있다. 또, 상기 분산, 현탁 전에, 통상의 패들 날개 등으로 예비 교반해 둘 수도 있다.
- [0101] 상기 분산, 현탁할 때의 교반 속도는, 예를 들면, T.K. 호모믹서 MARK II model 2.5(PREMIX Corporation.)를 사용할 경우에 있어서는 4000rpm 이상이 바람직하고, 5000rpm 이상이 더 바람직하다. 교반시간은 적당하게 설정함으로써 소망하는 입자경을 얻을 수 있다. 교반시간은 상기 T.K. 호모믹서 MARK II model 2.5를 사용하는 경우에 있어서는 5~30분인 것이 바람직하다. 또, 교반시간이 상기 범위에 있으면, 액온의 상승을 방지할 수 있고, 중합반응의 제어가 용이하게 된다.
- [0102] 중합온도는 40~100℃가 바람직하고, 50~90℃가 더 바람직하다. 중합온도는 사용하는 중합개시제의 종류에 의해서 적당하게 조정할 수 있고, 예를 들면, 사용하는 중합개시제에 10시간 반감기 온도보다 2~4℃ 높은 온도로 하는 것이 바람직하다. 10시간 반감기 온도는 중합개시제의 분해의 목표가 되는 온도이지만, 중합온도가 상기 범위에 있으면, 중합개시제의 분해가 적당하게 진행하고, 수득되는 입자에 있어서의 중합개시제의 잔존량이 저감되는 동시에, 중합안정성도 양호하다. 특히 사용하는 중합개시제가 라우틸퍼옥사이드의 경우, 라우틸퍼옥사이드에 10시간 반감기 온도가 62℃이기 때문에, 중합온도는 64~66℃로 하는 것이 바람직하다.
- [0103] 또, 중합시간은 5~600분인 것이 바람직하고, 10~300분인 것이 더 바람직하다. 중합시간이 상기 범위에 있으면, 중합도를 적당하게 높이고, 입자의 기계적특성을 향상할 수 있다. 중합분위기는 질소분위기, 희가스(rare gas) 분위기등의 비활성 환경인 것이 바람직하다.
- [0104] 수득된 유기 중합체 미립자의 현탁액을 50℃ 이하로 냉각하고, 실질적으로 응집제를 첨가하는 않고 고액분리하는 것에 의해, 유기 중합체 미립자를 회수한다. 응집제는 사용한 모노머 100질량부에 대해서, 0.005질량부 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.001질량부 이하, 더욱 바람직하게는 0.0005질량부 이하이고, 특히 바람직하게는 0.0002질량부 이하이다. 가장 바람직하게는 0질량부이다.
- [0105] 고액분리의 방법으로서로는 여과, 원심분리, 그것들의 조합으로부터 최적인 방법을 선택할 수 있다.
- [0106] 수득된 유기 중합체 미립자는 건조시켜 두는 것이 바람직하다. 건조온도는 60℃ 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 70℃ 이상이고, 90℃ 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 80℃ 이하이다. 건조허용시간은 10시간 이상, 20시간 이하가 바람직하고, 12시간 이상, 18시간 이하가 더 바람직하다. 건조허용시간이 길 수록, 건조하기 쉽게 되고, 건조허용시간이 짧을 수록, 입자의 착색을 억제할 수 있다.
- [0107] 또, 건조 후의 유기 중합체 미립자는 필요에 따라서, 해쇄할 수도 있다. 해쇄는 10~40℃에서 실시하는 것이 바람직하고, 분쇄압은 0.1~0.5MPa인 것이 바람직하다.
- [0108] **3. 마스터배치**
- [0109] 전술한 바와 같이 본 발명의 유기 중합체 미립자는 수지로부터의 탈락이 억제되어 수지용 첨가제로서 유용하고, 본 발명의 유기 중합체 미립자와 수지를 포함하는 마스터배치도 본 발명의 범위에 포함된다. 본 발명의 유기 중합체 미립자는 수지와와 친화성이 높기 때문에, 수지에 대한 유기 중합체 미립자의 배합량을 높게 할 수 있으며, 또, 유기 중합체 미립자를 마스터배치로 가공함으로써, 수득되는 수지 조성물이나 수지 필름 중에 있어서의 유기 중합체 미립자의 배합량의 조정이 용이하게 되고, 유기 중합체 미립자의 분산상태를 보다 균일하게 해서, 유기 중합체 미립자의 편석을 억제할 수 있다.
- [0110] 마스터배치에 사용되는 수지로서는 열가소성 수지에 분류되는 수지를 사용할 수 있다. 열가소성 수지로서는 예를 들면, 폴리에스터 수지; 폴리올레핀 수지; 폴리아미드 수지; 폴리우레탄 수지; (메트)아크릴 수지; 폴리카아

보네이트 수지; 폴리스틸렌 수지 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 폴리올레핀 수지가 바람직하다. 상기 폴리올레핀 수지로서는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(4-메틸펜텐) 등을 들 수 있고, 폴리프로필렌이 바람직하다. 폴리프로필렌 수지에는 주로, 폴리프로필렌만으로 이루어지는 호모폴리머, 폴리프로필렌(바람직하게는 95질량% 이상)과 소량(바람직하게는 5질량% 이하)의 에틸렌을 공중합시킨 랜덤 폴리머가 있다. 본 발명에 대해서 폴리프로필렌 수지라고 하는 경우에 있어서, 이 2종류, 또는 기타 프로필렌 등과 공중합시켜서 물성을 개량한 폴리프로필렌 수지 전반을 나타내는 것으로 한다. 그 중에서도, 프로필렌에 유래하는 단위의 비율이 바람직하게는 90질량% 이상, 더 바람직하게는 95질량% 이상인 폴리프로필렌 수지가 바람직하다.

[0111] 수지는 마스터배치 중, 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 70질량% 이상, 더욱 바람직하게는 80질량% 이상, 특히 바람직하게는 85질량% 이상이고, 99질량% 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 95질량% 이하이다.

[0112] 마스터배치에 있어서의 유기 중합체 미립자의 함유량은 마스터배치 중의 수지 100질량부에 대해서, 0.1질량부 이상이 바람직하고, 더 바람직하게는 1질량부 이상, 더욱 바람직하게는 5질량부 이상이고, 100질량부 이하가 바람직하고, 더 바람직하게는 50질량부 이하, 더욱 바람직하게는 20질량부 이하, 더욱더 바람직하게는 15질량부 이하이다.

[0113] 본 발명의 마스터배치는 추가로 산화방지제를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 산화방지제로서는 상기 예시한 범위로부터 선택할 수 있고, 힌더드 페놀계 산화방지제, 인계 산화방지제가 바람직하다. 특히, 힌더드 페놀계 산화방지제와 인계 산화방지제의 합계는 산화방지제 중 80질량% 이상이 바람직하고, 더 바람직하게는 90질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95질량% 이상, 특히 바람직하게는 98질량% 이상이다.

[0114] 또, 힌더드 페놀계 산화방지제는 산화방지제 중 20~80질량%가 바람직하고, 더 바람직하게는 30~70질량%, 더욱 바람직하게는 40~60질량%이다.

[0115] 또, 산화방지제는, 마스터배치 중의 수지 100질량부에 대해서 0.1질량부 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.5질량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.8질량부 이상이고, 7질량부 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 4질량부 이하, 더욱 바람직하게는 2질량부 이하, 특히 바람직하게는 1.5질량부 이하이다.

[0116] 마스터배치를 조제하는 방법으로서의 예를 들면, 수지를 합성하는 중합단계에 중합체 입자를 첨가 혼합하는 방법; 중합 후의 수지에 대해서 엑스트루더 등을 사용해서 용융 혼합하는 방법; 수지를 용제에 용해한 상태에서 중합체 입자를 첨가 혼합하는 방법; 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 유기 중합체 미립자가 고농도로 분산 함유된 수지 조성물을 제조하기 쉽기 때문에, 용융 혼합하는 방법이 바람직하다.

[0117] 조제된 마스터배치는 통상, 분말형상 혹은 펠릿형상으로 가공된다.

[0118] 4. 미립자 함유 수지 필름 및 수지 조성물

[0119] 본 발명의 유기 중합체 미립자와 수지를 포함하는 수지 필름 (이하, 「미립자 함유 수지 필름」이라고 하는 경우가 있다.)도 본 발명의 범위에 포함된다. 본 발명의 유기 중합체 미립자는 친수화가 억제된 것이며, 또 AI 함유량이 저감된 것이기 때문에, 이것을 사용함으로써, 필름 제조 시나 필름 마찰 후에도 유기 중합체 미립자의 탈락이 억제된 미립자 함유 수지 필름을 얻을 수 있다.

[0120] 상기 미립자 함유 수지 필름에 사용하는 수지(이하, 「매트릭스 수지」라고도 한다.)로서는 상기 마스터배치에 사용하는 수지로서 예시한 범위로부터 선택할 수 있다. 또 마스터배치로 가공하고 나서 수지 필름을 제조하는 경우, 매트릭스 수지는 마스터배치에 사용하는 수지와 동일할 수도, 다를 수도 있다.

[0121] 또, 미립자 함유 수지 필름에 포함되는 유기 중합체 미립자는 0.01질량% 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.05질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1질량% 이상이고, 10질량% 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 5질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2질량% 이하, 특히 바람직하게는 1질량% 이하이다.

[0122] 또, 본 발명의 유기 중합체 미립자는 미립자 함유 수지 필름 성형시의 미립자 함유 수지 필름으로부터의 탈락이 억제된 것이다. 미립자 함유 수지 필름으로부터의 입자의 탈락은 이하의 탈락율로 평가할 수 있다.

[0123] $\text{탈락율}(\%) = \text{탈락수} / (\text{입자수} + \text{탈락수})$

[0124] 여기에서, 상기 탈락수는 확대 배율 500배의 주사형 전자현미경상에 있어서, $270\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 의 영역에 포함되는 입자 탈락흔적 수를 세고, 25영역에 대해서 그 입자 탈락흔적의 수를 평균해서 취득된 값으로 한다. 또, 입자 수는 입자 탈락흔적의 수를 측정한 영역과 동일 영역에 포함되는 유기 중합체 미립자에 유래하는 돌기의 수를

세고, 동일하게 25영역에 대해서 그 입자수를 평균해서 수득된 값으로 한다.

- [0125] 상기 유기 중합체 미립자의 입자 탈락흔적 및 유기 중합체 미립자에 유래하는 돌기는 도 1에 나타내는 바와 같이 구별가능하다.
- [0126] 성형 직후의 미립자 함유 수지 필름으로부터의 탈락율은 3% 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 2.5% 이하이고, 더욱 바람직하게는 1.5% 이하이다.
- [0127] 또, 본 발명의 유기 중합체 미립자를 사용하는 것에 의해, 미립자 함유 수지 필름을 마찰한 후에서도, 미립자 함유 수지 필름으로부터의 입자의 탈락이 억제된 것이 된다. 예를 들면, 이하의 마찰시험 후에 있어서의 탈락율은 10% 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 8% 이하, 더욱 바람직하게는 6% 이하이다.
- [0128] [마찰시험]
- [0129] 저면 폭 63.5mm, 저면 길이 63.5mm, 무게 200g의 추로 미립자 함유 수지 필름을 고정하고, 상면에 미립자 함유 수지 필름을 고정한 측정대 위에, 미립자 함유 수지 필름 상호간이 접촉하도록 미립자 함유 수지 필름을 고정한 추를 둔다. 그 후에 추를 150mm/분의 속도로 동일방향으로 미끄러지게 한다. 추를 20회 미끄러지게 한 영역을 측정영역으로 한다.
- [0130] 또 미립자 함유 수지 필름의 양면에서 결정 성장의 정도에 차이가 있고, 평활함이 다른 경우, 마찰시험에는 결정 성장이 적은(더 평활한) 면을 사용한다.
- [0131] 또, 상기 미립자 함유 수지 필름의 정마찰계수(μ_s)는 0.5 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.3 이하, 더욱 바람직하게는 0.2 이하이고, 예를 들면 0.01 이상인 것이 바람직하다.
- [0132] 또, 상기 미립자 함유 수지 필름의 동마찰계수(μ_k)는 0.3 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.2 이하, 더욱 바람직하게는 0.15 이하이고, 예를 들면 0.01 이상인 것이 바람직하다.
- [0133] 미립자 함유 수지 필름의 두께는 0.1 μm 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.5 μm 이상, 더욱 바람직하게는 0.7 μm 이상, 더한층 바람직하게는 1 μm 이상이고, 1mm 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 500 μm 이하, 더욱 바람직하게는 400 μm 이하이다.
- [0134] 또, 유기 중합체 미립자의 질량 평균 입자경과, 미립자 함유 수지 필름의 두께와의 비율(유기 중합체 미립자 직경/미립자 함유 수지 필름 두께)은 1.5 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 2 이상, 더욱 바람직하게는 2.5 이상이고, 10 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 7 이하, 더욱 바람직하게는 5.5 이하이다.
- [0135] 상기 미립자 함유 수지 필름을 추가로 기재 필름과 적층할 수도 있다. 이렇게, 미립자 함유 수지 필름이 적어도 1층과, 기재 필름을 포함하는 적층 필름도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 적어도 1층의 미립자 함유 수지 필름이 기재 필름에 적층되어 있는 것이 바람직하고, 2층의 미립자 함유 수지 필름이 기재 필름에 적층되어 있는 것이 더 바람직하다. 또 기재 필름의 양면 또는 편면에 적층할 수도 있고, 기재 필름의 양면에 적층하는 것이 바람직하다. 이하, 미립자 함유 수지 필름과 기재 필름을 적층하는 경우, 미립자 함유 수지 필름을 「미립자 첨가 스킨층」, 기재 필름을 「코어층」이라고 하는 경우가 있다.
- [0136] 코어층(기재 필름)에 사용하는 수지는 상기 마스터배치에 사용하는 수지로서 예시한 범위에서 선택된다. 또, 코어층(기재 필름)에 사용하는 수지는 미립자 함유 수지 필름에 사용하는 수지와 동일할 수도, 다를 수도 있지만, 동일한 것이 바람직하다. 코어층(기재 필름)에는 유기 중합체 미립자가 포함되어 있어도, 포함되어 있지 않아도 좋다.
- [0137] 적층 필름에 있어서, 코어층의 두께와 미립자 첨가 스킨층의 두께 비율(코어층두께/미립자 첨가 스킨층 두께)은 2 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 10 이상, 더욱 바람직하게는 15 이상이고, 50 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 30 이하, 더욱 바람직하게는 20 이하이다.
- [0138] 또, 적층 필름 중에 포함되는 유기 중합체 미립자는 0.01질량% 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.1질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2질량% 이상이고, 5질량% 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 2질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1질량% 이하이다.
- [0139] 미립자 첨가 스킨층과 코어층을 적층한 적층 필름의 두께는 5 μm 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 10 μm 이상, 더욱 바람직하게는 15 μm 이상이고, 1mm 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 500 μm 이하이고, 더욱 바람직하게는 400 μm 이하이다.

- [0140] 상기 미립자 함유 수지 필름을 제조할 때는, 유기 중합체 미립자를 직접, 혹은 상기 마스터배치로 가공한 후, 상기 비율이 되도록 수지와 혼합(바람직하게는 용융혼합)해서 수지 조성물로 하고, 이 수지 조성물을 성형하는 것에 의해 미립자 함유 수지 필름을 제조할 수 있다. 수지 조성물을 성형할 때는, 수지 조성물을 용융 압출하는 것이 바람직하고, 또 연신하는 것이 바람직하다. 용융 압출에 의해 미연신 필름(캐스트 필름)을 얻을 수 있고, 이 미연신 필름(캐스트필름)을 연신하는 것에 의해 연신필름을 제조할 수 있다.
- [0141] 상기 미립자 함유 수지 필름을 제조하기 위한 수지 조성물도, 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.
- [0142] 상기 마스터배치는 유기 중합체 미립자가 고농도로 포함되고 있고, 추가로 수지와 혼합하고, 희석하는 것으로 소기의 유기 중합체 미립자 농도의 수지 조성물을 얻을 수 있다. 이때 사용하는 수지로서는 상기 마스터배치에 사용하는 수지와 동일할 수도, 다를 수도 있다. 특히, 생산성, 가공성의 관점으로부터 폴리올레핀 수지인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 폴리프로필렌 수지이고, 더욱 바람직하게는 프로필렌에 유래하는 단위가 바람직하게는 90질량% 이상, 더 바람직하게는 95질량% 이상의 폴리프로필렌 수지이고, 특히 바람직하게는 폴리프로필렌만으로 이루어지는 호모폴리머이다. 마스터배치를 사용함으로써, 유기 중합체 미립자의 분산성이 양호한 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0143] 마스터배치를 사용하는 경우, 희석에 사용되는 수지는 마스터배치 1질량부에 대해서, 2질량부 이상, 200질량부 이하가 되는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 3질량부 이상, 150질량부 이하, 더욱 바람직하게는 5질량부 이상, 100질량부 이하이다.
- [0144] 유기 중합체 미립자와 수지를 혼합하고, 수지 조성물을 성형하는 방법으로서 T다이법 등의 용융 압출 성형법이 바람직하다. 미립자 함유 수지 필름과 기재 필름을 적층해서 적층 필름을 제조하는 경우에는 공압출할 수 있다. 이때, 용융 온도는 180~240℃가 바람직하고, 200~220℃가 더 바람직하다.
- [0145] 미연신 필름(캐스트필름)의 두께는, 예를 들면, 1 μ m 이상, 1mm 이하인 것이 바람직하다. 미연신의 미립자 함유 수지 필름의 두께는 1 μ m 이상, 900 μ m 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 10 μ m 이상, 700 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 15 μ m 이상, 500 μ m 이하이다.
- [0146] 또 미립자 함유 수지 필름(미립자 첨가 스킨층)과 기재 필름(코어층)을 적층하는 경우, 이들을 적층한 미연신의 적층 필름의 두께는 예를 들면, 100 μ m 이상, 1mm 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 200 μ m 이상, 500 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 250 μ m 이상, 400 μ m 이하이다.
- [0147] 또, 미연신 필름(캐스트필름)을 연신할 때의 연신축은, 1축일 수도, 2축일 수도 있지만, 2축이 바람직하다. 2축 연신 할 경우, 순차 2축연신할 수도 있고, 동시 2축연신할 수도 있다. 연신배율은 종축, 횡축 모두 1~5배가 바람직하고, 2~4배가 더 바람직하다.
- [0148] 또, 연신 후의 미립자 함유 수지 필름의 두께는 예를 들면, 0.1 μ m 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.5 μ m 이상, 더욱 바람직하게는 0.7 μ m 이상이고, 50 μ m 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 20 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 10 μ m 이하, 더욱더 바람직하게는 5 μ m 이하, 특히 바람직하게는 3 μ m 이하이다.
- [0149] 또, 미립자 함유 수지 필름(미립자 첨가 스킨층)과 기재 필름(코어층)을 적층하는 경우, 이들을 적층한 연신 후의 적층 필름의 두께는 5 μ m 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 10 μ m 이상, 더욱 바람직하게는 15 μ m 이상이고, 100 μ m 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 50 μ m 이하이고, 더욱 바람직하게는 30 μ m 이하이다.
- [0150] 본 발명의 유기 중합체 미립자는 필름으로부터의 탈락이 억제되고 있다. 따라서 수지 필름용의 블록킹방지제로서 유용하다. 또, 본 발명의 유기 중합체 미립자를 포함하는 수지 필름은 일반 포장 자재, 식품포장 필름 등의 식품포장자재, 혹은, 의약품 포장 필름 등의 의약품 포장 자재로서 효과적으로 사용할 수 있다.
- [0151] 본원은 2015년 06월 04일에 출원된 일본특허출원 제2015-114273호, 및 2016년 03월 31일에 출원된 일본특허출원 제2016-071143호에 의거하는 우선권의 이익을 주장하는 것이다. 상기 출원의 명세서 전체 내용이 본원에 참고를 위해서 인용된다.
- [0152] **실시예**
- [0153] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 물론 하기 실시예에 의해 제한을 받는 것이 아니고, 전·후기하는 취지에 적합할 수 있는 범위에서 적당하게 변경을 첨가해서 실시하는 것도 물론 가능하며, 그것들은 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또, 이하에서는 특별하게 기재하지 않는 한, 「부」는 「질량부」를, 「%」는 「질량%」를 의미한다.

- [0154] 각종 측정 및 평가는 이하의 방법에 따라서 실시했다.
- [0155] Al 함유량
- [0156] Al의 정량은 고주파 유도결합 플라즈마(ICP) 발광분광분석법에 의해 측정했다.
- [0157] 측정하는 유기 중합체 미립자 0.5g±0.05g를 백금 도가니에 넣고, 핫 플레이트 상에서 가열해서 회화(ashing)시켰다. 백금 도가니 전부를 자성 도가니에 넣고 전기로에서 700℃로 승온해서 회화시켰다. 전기로로부터 빼낸 백금 도가니에 질산을 첨가하고 가열하면서 잔사를 용해한 것을 초순수에서 20ml로 메스업했다. 블랭크에 대해서는 동일 작업을 빈 백금 도가니에서 실시했다. 샘플 용액을 적당하게 희석하고, 고주파 유도결합 플라즈마발광분석장치: iCAP 6500 DUO(Thermo Fisher Scientific)로 Al을 정량했다.
- [0158] 상기 장치에 의한 Al의 정량 한계는 2.67ppb이고, 블랭크의 Al량은 15ppb이었다.
- [0159] 황원자 함유량
- [0160] 황원자의 정량은 고주파 유도결합 플라즈마(ICP) 발광분광분석법에 의해 측정했다.
- [0161] 측정하는 유기 중합체 미립자 0.5g±0.05g를 백금 도가니에 넣고, 핫 플레이트상에서 가열해서 회화시켰다. 백금 도가니 전부를 자성 도가니에 넣고 전기로에서 700℃로 승온해서 회화시켰다. 전기로로부터 빼낸 백금 도가니에 질산을 첨가해 가열하면서 잔사를 용해한 것을 초순수에서 20ml로 메스업했다. 블랭크에 대해서는 동일한 작업을 빈 백금 도가니에서 실시했다. 샘플 용액을 적당하게 희석하고, 고주파 유도결합 플라즈마발광분석장치: iCAP 6500 DUO(Thermo Fisher Scientific)로 S를 정량했다.
- [0162] 상기 장치에 의한 황의 정량한계는 4.05ppb이고, 블랭크의 황량은 30ppb이었다.
- [0163] 평균 입자경·변동계수
- [0164] 유기 중합체 미립자 0.1g를, 계면활성제 (「NEOPLEX(등록상표) G15」, 도테실벤젠설포산 나트륨 염, Kao Corporation.) 0.5g에 분산하고, 다음에 상기분산 점성액에 탈이온수 15g를 첨가한 뒤에 초음파를 맞히고, 입자가 분산하고 있는 상태의 유기 중합체 미립자분산액을 조제하고, 정밀입도분포측정장치(Beckman Coulter, Inc. 제의 「Coulter Multisizer III형」, aperture 50μm)을 사용하여, 30,000개의 입자의 입자경을 측정하고, 질량기준의 평균입경 및 입자경의 변동계수를 요구했다.
- [0165] 입자경의 변동계수(%)= $(\sigma/d) \times 100$
- [0166] 여기에서, σ 은 입자경의 표준편차, d는 질량기준의 평균 입자경을 나타낸다.
- [0167] 열분해 개시 온도
- [0168] 유기 중합체 미립자의 열분해 개시 온도는 열분석장치(DTG-50M, Shimadzu Corporation.)를 사용해서, 시료량 15mg, 승온속도 10도/분(최고 도달온도 500℃), 공기 중, 유량 20ml/분의 조건으로 측정했다. 우선, 밀도 천칭을 사용해서 규정된 알루미늄 컵에 15mg의 시료를 칭량하고, 이 알루미늄 컵을 열분석장치의 소정의 위치에 세팅하고, 공기가 규정유량(20ml/분) 흐르게 조정하고, 장치가 안정된 후, 승온을 개시했다. 이때 얻어진 TG 곡선의 베이스라인(수평선부)의 연장선과, 질량 감소부분(오른쪽 하향 사선부)의 접선과의 교점을 유기 중합체 미립자의 열분해 개시온도로 했다.
- [0169] 소수성 테스트
- [0170] 단면적 5cm² 이상, 10cm² 이하의 글래스제 용기에 항온조를 사용해서 20℃로 조정한 액온 20℃의 탈이온수 20ml를 채운 것을 준비하고, 0.02±0.005g의 유기 중합체 미립자를 조용히 수면 위로 띄우고, 첫 번째 입자가 침강을 개시하기까지의 시간을 침강 개시시간으로 했다.
- [0171] 함수율의 측정
- [0172] 칼피셔 용량 적정방식 자동 수분측정장치 KF-07형(Mitsubishi Chemical Corporation.)으로 입자의 함수율 측정을 실시했다. 적정제는 아쿠아 마이크론 SS-Z3mg (Mitsubishi Chemical Corporation.)을 사용하고, 적정제의 역가검정은 탈이온수를 사용해서 실시했다. 충분히 분쇄한 건조 분쇄입자 약 0.1g를 메탄올액 중에서 분산하면서 상기 적정제를 사용해서 측정했다.
- [0173] 또, 측정에 적용하는 건조 분쇄입자는 함수율 1% 이하의 유기 중합체 미립자를 슈퍼 제트밀 SJ-500(Nisshin Engineering Inc.)을 사용해서 상온하에서 분쇄압 0.3MPa으로 분쇄한 것으로 했다. 수득된 건조 분쇄입자의 질

량기준의 평균 입자경은 중합종료 후의 중합액 중의 유기 중합체 미립자의 측정값으로부터 $\pm 0.2\mu\text{m}$ 이내의 범위에 있으며, 또 변동계수가 중합액 중의 유기 중합체 미립자로부터 $\pm 2.5\%$ 이내의 범위이었다.

- [0174] 마찰계수(COF)의 측정
- [0175] 실시예 1~6, 비교예 1~4에서 수득된 2축연신 필름(BOPP)을 사용해서 마찰계수를 측정했다. T다이 압출 성형기(SOUKEN co., Ltd.)로 성형된 필름을 권취해서 캐스트필름을 제작할 때, 권취 물에 접촉하는 측과, 그의 역의 면(에어면이라고 부른다)에서 냉각속도의 차이가 존재하고 있으며, 롤면측쪽이 냉각속도가 빠르기 때문에, 결정성장이 억제되고 있었다. 이 때문에, 완성된 캐스트필름은 롤면측이 매끈매끈하고, 에어면측이 큰 결정성장이 보여져서 까칠까칠했다. 마찰계수(COF)의 측정에서는 롤면측을 측정대상으로 했다.
- [0176] 마찰계수 측정장치로서 Shimadzu Corporation.의 오토그래프 AG-X를 사용했다. 마찰계수 측정용의 지그로서, 로드셀 용량 50N, 전용의 마찰계수 측정대(폭 200mm×길이 355mm), 이동추(치수폭 63.5mm×길이 63.5mm×두께 6.4mm, 질량 200g)를 사용했다.
- [0177] 필름 중심 부분에 12cm×12cm의 에리어와 12cm×18cm의 에리어를 측정에 사용했다. 즉 필름 중심부로부터 12cm×18cm의 시료 1장과, 12cm×12cm의 시료 1장을 잘랐다. 그리고 12cm×18cm의 시료를, 마찰저항 측정면이 되는 롤면측을 위로 해서 측정대에 고정하고, 시료의 네 구석을 셀로판테이프로 고정했다. 또 12cm×12cm의 시료에서, 그 롤면측이 외측으로 오도록 이동 추를 감싸고, 셀로판테이프로 고정했다.
- [0178] 시료로 감싸진 이동 추를 크로스헤드에 접속하고, 측정대에 부착한 필름 위에서 속도 150mm/min으로 미끄러지게 해서, 주행저항을 측정하고, 이하의 정마찰계수와 동마찰계수를 결정했다.
- [0179] 정마찰계수(μ_s) = 이동 추 시동시의 최대 인장시험력 / (이동 추 질량×중력가속도)
- [0180] 동마찰계수(μ_k) = 이동 추 주행시의 평균 인장시험력 / (이동 추 질량×중력가속도)
- [0181] 주행거리는 100mm로 하고, 동마찰계수를 산출하는 거리는 주행 개시점으로부터 30mm에서 90mm로 했다.
- [0182] 마찰계수 측정은 20회 연속해서 실시하고, 최초의 4회의 측정값으로부터 마찰계수의 평균값을 산출했다.
- [0183] 또 주행저항을 20회 측정한 후의 필름을, 하기의 탈락 수의 카운트에서의 마찰시험 후 필름 샘플로 했다.
- [0184] SEM측정에서의 탈락 수의 카운트
- [0185] 수득된 마찰시험 후 필름 샘플과 마찰시험을 실시하지 않은 필름 샘플의 표면을 SEM(주사형 전자현미경)VK-8500(KEYENCE CORPORATION.)을 사용하고, 가속전압 5kV로 관찰(2차 전자상)을 실시했다.
- [0186] 각 필름 샘플에 대해서, 500배 시야에서 $270\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 의 영역을 25장 촬영했다. 각 촬영 화상에 포함되는 입자수(유기 중합체 미립자에 유래하는 돌기의 수)와 탈락 수(입자 탈락흔적)를 각각 세고, 하기 식에 의거해서 탈락 수를 산출했다. 또 마찰시험을 실시하지 않은 필름 샘플에서의 탈락 수 및 입자수로부터 마찰시험 전(연신시)의 탈락율이 산출되고, 마찰시험 후 필름 샘플에서의 탈락 수 및 입자수로부터 마찰시험 후의 탈락율이 산출된다.
- [0187] 탈락율(%) = 탈락수 / (입자수+탈락수)
- [0188] SEM 화상에서는 도 1에 나타난 바와 같이 탈락 입자의 흔적을 명료하게 관찰할 수 있으므로 탈락 수는 용이하게 카운트할 수 있다.
- [0189] 힌더드 페놀계 산화방지제(Irganox(등록상표) 1010)의 정량
- [0190] Irganox(등록상표) 1010의 정량은 고속액체크로마토그래피(High performance liquid chromatography, HPLC)을 사용해서 실시했다. 측정조건은 하기한 바와 같다.
- [0191] 칼럼: Shiseido Company, Limited의 CAPCELL PAK C18 TYPE MG $5\mu\text{m}$ Size 4.6mm I.D.×250mm
- [0192] 칼럼온도: 40℃
- [0193] 용리액: 메탄올/아세토니트릴=50/50
- [0194] 검출기: UV 280nm
- [0195] 유량: 1ml/min

- [0196] 샘플 조정, 샘플 측정, 및 산화방지제 농도의 계산은 하기한 바와 같다.
- [0197] (1) 샘플 조정
- [0198] · Irganox(등록상표) 1010 표준 샘플
- [0199] Irganox(등록상표) 1010(Ciba Specialty Chemicals Japan)의 아세토니트릴 용액을 제작한다. 농도 약 10~100ppm 중에서 수개의 점을 작성한다.
- [0200] · 유기 중합체 미립자 샘플
- [0201] 유기 중합체 미립자 1g를 클로로포름 10ml에 분산시키고, 실온에서 1일간 교반한다. 교반 후의 분산액을 0.45 μ m 이하의 포어 직경의 필터로 여과하고, 여과액을 수집한다. 여과액을 농축하고, 아세토니트릴로 희석해서 샘플액으로 한다.
- [0202] (2) 샘플 측정
- [0203] Irganox(등록상표) 1010 표준 샘플, 유기 중합체 미립자 샘플을 실온에서 측정한다. Irganox(등록상표) 1010 표준 샘플(피크 위치 약 8.4~8.5min)의 측정결과에 따라서 검량선을 작성한다. 이 검량선을 사용해서 유기 중합체 미립자 샘플 중에 포함되는 Irganox(등록상표) 1010을 정량한다.
- [0204] **실시예 1**
- [0205] 유기 중합체 미립자의 제작
- [0206] 교반기, 불활성 가스 도입관, 환류 냉각기 및 온도계를 구비한 플라스크에, 폴리옥시에틸렌디스티릴페닐에테르 황산 에스테르 암모늄염(상품명 「HITENOL(등록상표) NF-08」, DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) 3.6부를 용해한 탈이온수 523부를 투입했다. 거기에 미리 조제해 둔, 모노머로서의 메틸메타크릴산(MMA) 252부, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트(EGDMA) 108부, 중합개시제로서의 라우틸퍼옥사이드(LPO) 3.6부(모노머 질량에 대해서 1질량%), 및 산화방지제로서의 힌더드 페놀계 산화방지제(BASF저팬사, 상품명 「Irganox(등록상표) 1010」, 펜타에리스리테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]) 1.8부(모노머에 대해서 0.5질량%)를 투입하고, T.K. 호모믹서 MARK II model 2.5(PREMIX Corporation.)를 사용하고, 5000rpm으로 10분간 교반해서 균일한 현탁액으로 했다.
- [0207] 현탁액에 탈이온수를 900부 추가하고, 이어서, 질소가스를 불어 넣으면서 반응 용액이 65℃가 될 때까지 가열하고, 65℃에서 반응용기를 보온하고, 자기발열에 의해 액온이 75℃에 도달한 시점을 반응 개시로 하고, 이 온도에서 1.5시간 교반을 계속한 후, 중합액을 추가로 85℃까지 승온시켜서 2시간 교반해서 중합반응을 완료시켰다. 그 후에 반응액(현탁액)을 50℃ 이하로 냉각하고, 여과하고, 중합생성물을 여과했다. 이것을 열풍건조기(YAMATO SCIENTIFIC CO., LTD.)를 사용해서 80℃에서 15시간 이상 건조해서 유기 중합체 미립자를 얻었다. 유기 중합체 미립자의 함수율은 1% 이하였다.
- [0208] 수득된 건조 유기 중합체 미립자는 건조에 의해 응집하고 있으므로, 슈퍼 제트밀 SJ-500(Nisshin Engineering Inc.)을 사용해서 상온하에서 분쇄압 0.3MPa에서 분쇄했다. 이것에 의해 응집이 없는 유기 중합체 미립자를 얻었다.
- [0209] 필름의 제작
- [0210] 또한, 수득된 유기 중합체 미립자 10부와, 폴리프로필렌 펠릿(NOVATECH(등록상표) FY4 Japan Polypropylene Corporation.) 90부, 산화방지제로서의 Irganox(등록상표) 1010 0.5부, 및 Irgafos(등록상표) 168 0.5부를, 동일방향 회전 2축혼련 압출기((HK-25D) Parker Corporation Inc.)를 사용해서 혼합해서 212℃에서 용융 혼련하고, 수냉하고, 스트랜드를 얻었다. 적당하게 절단함으로써 유기 중합체 미립자가 10% 들어 간 폴리프로필렌 마스터배치를 제작했다.
- [0211] 수득된 폴리프로필렌 마스터배치와 폴리프로필렌 펠릿을 사용해서 2중 3층의 캐스트필름을 제작했다. 코어층의 양측에 미립자 첨가 스킨층을 적층하는 구성을 채용했다. 필름의 제작에는 T다이 압출 성형기(SOUKEN co., Ltd.)를 사용했다. 2층의 미립자 첨가 스킨층에는 유기 중합체 미립자가 10%의 마스터배치 1부, 폴리프로필렌 펠릿 9부를 사용, 코어층에는 폴리프로필렌 펠릿만을 180부 사용했다. 캐스트필름의 두께는 미립자 첨가 스킨층이 모두 16 μ m, 코어층이 288 μ m가 되고, 합계 두께가 320 μ m의 캐스트필름을 얻었다.
- [0212] 수득된 캐스트필름을 세로×가로 = 9×9cm로 절단하고, 동시 2축연신기(Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.)로 165

℃의 가열 조건으로 연신배율은 세로 3배, 가로 3배의 설정으로 동시 2축연신을 실시했다. 수득된 필름의 크기는 22cm×22cm이었다. 또, 연신 후의 필름은 중심부분의 두께가 평균 20 μ m이지만, 필름 엣지 부분은 100 μ m정도가 되고, 중심부분 12cm×12~18cm 부분이 주로 필름 두께 약 20 μ m가 되었다.

[0213] 또, T다이 압출 성형기(SOUKEN co., Ltd.)로 성형되는 필름은 캐스트필름을 제작할 때에 권취해서 수득되고, 권취 물에 접촉하는 측은 물면이라고 부르고, 그의 역의 면은 에어면이라 부른다. 일반적으로 물면측쪽이, 냉각 속도가 빠르기 때문에, 결정성장을 억제할 수 있으며, 완성된 캐스트필름 물면측은 매끄럽고, 에어면측은 큰 결정성장이 보여지고, 물면측과 비교해서 요철이 있는 표면이 된다.

[0214] 수득된 유기 중합체 미립자의 평균 입자경, 변동계수, 평균 입자경비(Dn/Dw), 침강 개시시간, 열분해 개시온도, 필름의 마찰계수(μ_s , μ_k), 마찰시험 전후의 필름 탈락율을 표 2에 나타낸다.

[0215] **실시예 2~6**

[0216] 모노머의 조성, 및 중합개시제의 사용량을 표1에 나타내는 바와 되도록 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 해서, 유기 중합체 미립자를 제조했다. 건조 후의 유기 중합체 미립자의 함유율은 모두 1% 이하였다. 또, 실시예 1과 동일하게 해서 필름을 제조했다.

[0217] 수득된 유기 중합체 미립자의 평균 입자경, 변동계수, 평균 입자경비(Dn/Dw), 침강 개시시간, 열분해 개시온도, 필름의 마찰계수(μ_s , μ_k), 마찰시험 전후의 필름 탈락율을 표 2에 나타낸다.

[0218] 또, 실시예 3에서 수득된 유기 중합체 미립자의 Al 함유량을 측정한 바, 30ppb 미만이었다.

[0219] **실시예 7**

[0220] 모노머 조성, 및 중합개시제의 사용량은 실시예 2와 동일하게 해서, 유기 중합체 미립자를 제조했다. 건조 후의 유기 중합체 미립자의 함유율은 1% 이하였다. 수득된 건조 유기 중합체 미립자는 건조에 의해 응집하고 있으므로, 슈퍼 제트밀 SJ-500(Nisshin Engineering Inc.)을 사용하고, 상온하에서 분쇄압 0.3MPa로 분쇄했다. 이것에 의해 응집이 없는 유기 중합체 미립자를 얻었다. 수득된 미립자는 분급기 TC-15(Nisshin Engineering Inc.)를 사용하고, 주로 1 μ m 이하의 미소입자를 제거하는 것을 실시했다.

[0221] 수득된 유기 중합체 미립자의 평균 입자경, 변동계수, 평균 입자경비(Dn/Dw), 침강 개시시간, 열분해 개시온도, 필름의 마찰계수(μ_s , μ_k), 마찰시험 전후의 필름 탈락율을 표 2에 나타낸다.

[0222] **실시예 8**

[0223] 중합개시제의 사용량은 7.2부로 변경한 이외는, 실시예 2과 동일하게 해서 유기 중합체 미립자를 제조했다.

[0224] 수득된 유기 중합체 미립자의 평균 입자경, 변동계수, 평균 입자경비(Dn/Dw), 침강 개시시간, 열분해 개시온도, 필름의 마찰계수(μ_s , μ_k), 마찰시험 전후의 필름 탈락율을 표 2에 나타낸다.

[0225] **실시예 9**

[0226] 중합개시제로서 퍼헥실0(등록상표) (t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(NDF CORPORATION.)를 3.6부 추가해서 사용한 이외는, 실시예 2와 동일하게 해서 유기 중합체 미립자를 제조했다.

[0227] 수득된 유기 중합체 미립자의 평균 입자경, 변동계수, 평균 입자경비(Dn/Dw), 침강 개시시간, 열분해 개시온도, 필름의 마찰계수(μ_s , μ_k), 마찰시험 전후의 필름 탈락율을 표 2에 나타낸다.

[0228] **실시예 10**

[0229] 중합개시제로서 퍼헥사HC(등록상표) (1,1-디(t-헥실퍼옥시)사이클로헥산(NDF CORPORATION)을 3.6부 추가해서 사용한 이외는, 실시예 2와 동일하게 해서 유기 중합체 미립자를 제조했다.

[0230] 수득된 유기 중합체 미립자의 평균 입자경, 변동계수, 평균 입자경비(Dn/Dw), 침강 개시시간, 열분해 개시온도, 필름의 마찰계수(μ_s , μ_k), 마찰시험 전후의 필름 탈락율을 표 2에 나타낸다.

[0231] **실시예 11**

[0232] 2관능성 가교 모노머로서 1,4-부탄디올디메타아크릴레이트를 사용하고, 중합개시제를 7.2부로 변경한 이외는 실

시에 2와 동일하게 해서 유기 중합체 미립자를 제조했다.

[0233] 수득된 유기 중합체 미립자의 평균 입자경, 변동계수, 평균 입자경비(Dn/Dw), 침강 개시시간, 열분해 개시온도, 필름의 마찰계수(μ_s , μ_k), 마찰시험 전후의 필름 탈락율을 표 2에 나타낸다.

[0234] **실시예 12**

[0235] 산화방지제의 첨가를 하지 않는 것 이외는 실시예 3과 동일하게 해서 유기 중합체 미립자를 제조한 건조 후의 유기 중합체 미립자의 함수율은 1% 이하였다. 수득된 건조 유기 중합체 미립자는 건조에 의해 응집하고 있으므로, 슈퍼 제트밀 SJ-500(Nisshin Engineering Inc.)을 사용하고, 상온하에서 분쇄압 0.3MPa로 분쇄했다. 이것에 의해 응집이 없는 유기 중합체 미립자를 얻었다.

[0236] 이 유기중합미립자 100질량부에 대해서, 힌더드 페놀계 산화방지제인 irganox(등록상표) 1010을 0.5부 첨가하고, 막자사발로 혼합하고, 산화방지제 첨가 유기 중합체 미립자를 제조했다.

[0237] 수득된 유기 중합체 미립자의 평균 입자경, 변동계수, 평균 입자경비(Dn/Dw), 침강 개시시간, 열분해 개시온도, 필름의 마찰계수(μ_s , μ_k), 마찰시험 전후의 필름 탈락율을 표 2에 나타낸다.

[0238] **비교예 1, 2, 3**

[0239] 모노머의 조성을 표1에 나타내는 바가 되도록 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 해서 중합반응을 완료시켰다. 그 후에 반응액(현탁액)을 70℃에서 80℃로 냉각하고, 0.6% 황산 알루미늄 수용액을 25부 첨가해서 30분간 이상 교반했다. 그 후 50℃ 이하가 될 때까지 냉각하고 수득된 반응액을 여과하고, 중합생성물을 여과하고, 이것을 열풍건조기(YAMATO SCIENTIFIC CO., LTD.)로 80℃, 15시간 이상 건조해서 유기 중합체 미립자를 얻었다.

[0240] 수득된 건조 유기 중합체 미립자는 건조에 의해 응집하고 있으므로, 슈퍼 제트밀 SJ-500(Nisshin Engineering Inc.)을 사용해서 상온하에서 분쇄압 0.3MPa로 분쇄했다. 이것에 의해 응집이 없는 유기 중합체 미립자를 얻었다. 또, 실시예 1과 동일하게 해서 필름을 제조했다.

[0241] 또, 수득된 유기 중합체 미립자의 Al 함유량을 측정한 바, 비교예 2의 유기 중합체 미립자에서는 42.3ppm, 비교예 3의 유기 중합체 미립자에서는 32.8ppm이었다.

[0242] 수득된 유기 중합체 미립자의 평균 입자경, 변동계수, 평균 입자경비(Dn/Dw), 침강 개시시간, 열분해 개시온도, 필름의 마찰계수(μ_s , μ_k), 마찰시험 전후의 필름 탈락율을 표 2에 나타낸다.

[0243] **비교예 4**

[0244] 사용하는 산화방지제를 AO-412S(상품명) (2,2비스((3도데실티오)1-옥소프로필메틸)프로판-1,3디일비스3-(도데실티오)프로피오네이트(ADEKA CORPORATION.)를 1.44부, irganox(등록상표) 1010을 0.36부 사용한 이외는 실시예 2와 동일하게 해서 유기 중합체 미립자를 제조했다.

[0245] 수득된 유기 중합체 미립자의 평균 입자경, 변동계수, 평균 입자경비(Dn/Dw), 침강 개시시간, 열분해 개시온도, 황원자 함유량, 필름의 마찰계수(μ_s , μ_k), 마찰시험 전후의 필름 탈락율을 표 2에 나타낸다.

[0246] **비교예 5**

[0247] 모노머 조성을 MMA 356.4부, EGDMA를 3.6부로 변경한 이외는 실시예 1과 동일하게 해서 유기 중합체 미립자를 제조했다.

[0248] 수득된 유기 중합체 미립자의 평균 입자경, 변동계수, 평균 입자경비(Dn/Dw), 침강 개시시간, 열분해 개시온도, 필름의 마찰계수(μ_s , μ_k), 마찰시험 전후의 필름 탈락율을 표 2에 나타낸다.

[0249] **비교예 6**

[0250] 힌더드 페놀계 산화방지제를 첨가하지 않은 것 이외는 실시예 3과 동일하게 해서 유기 중합체 미립자를 제조했다.

[0251] 수득된 유기 중합체 미립자의 평균 입자경, 변동계수, 평균 입자경비(Dn/Dw), 침강 개시시간, 열분해 개시온도, 필름의 마찰계수(μ_s , μ_k), 마찰시험 전후의 필름 탈락율을 표 2에 나타낸다.

표 1

		조성(상단: 질량부, 하단:모노머 합계 100%에 대한 비율(%))															비교예					
		실시에																				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6			
모노머	MMA	부 252	부 288	부 324	부 324	부 324	부 288	부 288	부 288	부 288	부 288	부 288	부 324	부 288	부 324	부 288	부 324	부 288	부 324	부 288	부 324	부 324
		% 70	% 80	% 90	% 90	% 90	% 80	% 80	% 80	% 80	% 80	% 80	% 90	% 80	% 90	% 90	% 90	% 80	% 90	% 80	% 99	% 90
	EGDMA	부 108	부 72	부 36			부 72	부 72	부 72	부 72	부 72	부 72	부 36	부 72	부 36	부 72	부 36	부 72	부 36	부 72	부 36	부 36
		% 30	% 20	% 10			% 20	% 20	% 20	% 20	% 20	% 20	% 10	% 20	% 36	% 10	% 20	% 10	% 20	% 1	% 10	
	1.6HX				부 36																	
		%			% 10																	
개시제	3EG					부 36																
		%				% 10																
	1.4BGDMA											부 72										
		%										% 20										
	TMPTMA														부 36							
		%													% 10							
개시제	LPO	부 3.6	부 3.6	부 3.6	부 3.6	부 3.6	부 1.8	부 3.6	부 7.2	부 3.6	부 3.6	부 7.2	부 3.6	부 10.8	부 3.6	부 3.6	부 3.6	부 3.6	부 3.6	부 3.6	부 3.6	부 3.6
		% 1.0	% 1.0	% 1.0	% 1.0	% 1.0	% 0.5	% 1.0	% 2.0	% 1.0	% 1.0	% 2.0	% 1.0	% 3.0	% 1.0	% 1.0	% 1.0	% 1.0	% 1.0	% 1.0	% 1.0	
	퍼옥실O (등록상표)																					
	퍼헥사O (등록상표)																					
	Irganox1010 (등록상표)	부 1.8	부 1.8	부 1.8	부 1.8	부 1.8	부 1.8	부 1.8	부 1.8	부 1.8	부 1.8	부 1.8	부 1.8*	부 1.8	부 1.8	부 1.8	부 1.8	부 0.36	부 1.8	부 0.36	부 1.8	
		% 0.50	% 0.50	% 0.50	% 0.50	% 0.50	% 0.50	% 0.50	% 0.50	% 0.50	% 0.50	% 0.50	% 0.50	% 0.50	% 0.50	% 0.50	% 0.50	% 0.10	% 0.50	% 0.10	% 0.50	
산화방지제	AO-412S (상품명)																					
		%																				
	헨더드페놀계 산화방지제/개시제	부 0.50	부 0.50	부 0.50	부 0.50	부 0.50	부 1.00	부 0.50	부 0.25	부 0.50	부 0.50	부 0.25	부 0.50	부 0.17	부 0.50	부 0.50	부 0.10	부 0.50	부 0.10	부 0.50	부 0.50	
		%																				
	6%환산																					
	알루미늄 수용액																					

*) 실시예12는 산화방지제의 첨가를 하지 않고, 유기 중합제 미량잔을 제조하고, 건조, 분쇄 후에 산화방지제 [Irganox(등록상표)1010]를 첨가

(*) 실시예12는 산화방지제의 첨가를 하지 않고, 유기 중합체 미립자를 제조하고, 건조, 분쇄후에 산화방지제 (Irganox)(등록상표)1010를 첨가

[0252]

[0253]

[0254]

[0255]

[0256]

[0257]

[0258]

[0259]

[0260]

[0261]

표 중, 「MMA」는 메틸메타크릴레이트,
「EGDMA」는 에틸렌글리콜디메타크릴레이트,
「1.6HX」는 1,6-헥산디올디메타크릴레이트,
「3EG」는 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트,
「1.4BGDMA」는 1,4-부탄디올디메타크릴레이트,
「TMPTMA」는 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트,
「LPO」는 라우로일퍼옥사이드,
「퍼헥실O(등록상표)」는 t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트,
「퍼헥사HC(등록상표)」은 1,1-디(t-헥실퍼옥시)사이클로헥산,

[0262] 「Irganox(등록상표) 1010」은 펜타에리스리톨테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트],

[0263] 「AO-412S(상품명)」은 2,2비스((3도데실티오)1-옥소프로필메틸)프로판-1,3디일비스-(도데실티오)프로피오네이트를 각각 의미하는 것으로 한다.

표 2

		실시에												비교예					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6
입자 형상	평균입자경(직량)	4.3	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.6	4.6	4.5	4.5	4.5	4.8	4.5	4.5	4.5	4.6	4.2
	변동계수	37.1	36.5	38.1	36.2	36.2	36.7	35	37.7	37.5	37.7	39	38.1	36.2	40.1	38.1	36.5	38.3	35.1
	평균입자경(개수)	1.98	2.03	2.1	1.95	2.12	2.3	3.2	2.2	2.1	1.99	2.03	2.1	2.0	2.1	2.2	1.99	2.13	1.99
산화 방지제	평균입자경(개수) Dr/Dw	0.46	0.45	0.47	0.43	0.47	0.51	0.71	0.48	0.46	0.44	0.45	0.47	0.42	0.47	0.49	0.44	0.46	0.47
	Irganox1010 (등록상표) 함유량	0.38	0.40	0.46	0.39	0.46	0.40	0.40	0.40	0.35	0.36	0.41	0.48	0.38	0.40	0.42	0.04	0.45	ND
	침강 개시시간	18	20	86	123	42	23	22	14	35	40	12	38	6	13	30	18	103	32
입자 특성	열분해 개시온도	316	322	323	325	314	320	322	322	321	322	320	321	320	297	323	299	320	275
	황원자 함유량																380		
	정마찰계수(μs)	0.14	0.17	0.16	0.18	0.14	0.17	0.17	0.17	0.16	0.16	0.15	0.18	0.17	0.18	0.16	0.16	0.25	0.18
	동마찰계수(μk)	0.08	0.08	0.08	0.12	0.09	0.08	0.08	0.08	0.07	0.08	0.064	0.082	0.08	0.1	0.08	0.12	0.18	0.09
탈락율(마찰시험전)	탈락율(마찰시험전)	1.4	2.0	2.1	1.2	1.3	2.0	1.5	3.5	1.9	1.3	1.1	2.1	4.0	2.1	3.8	3.9	ND	3.3
	탈락율(마찰시험후)	6.0	5.8	7.9	6.0	5.4	6.0	7.0	10.2	7.7	8.0	8.7	8.4	11.2	11.7	11.9	12.5	ND	11.6

[0264]

[0265] (산업상의 이용가능성)

[0266] 본 발명의 유기 중합체 미립자는 필름으로부터의 탈락이 억제되고 있다. 따라서 수지 필름용의 블록킹방지제로서 유용하다. 또, 본 발명의 유기 중합체 미립자를 포함하는 수지 필름은 일반 포장 자재, 식품 포장 필름 등의 식품 포장 자재, 혹은, 의약품 포장 필름 등의 의약품 포장 자재로서 효과적으로 사용할 수 있다.

도면

도면1

