

## 商品紹介

## ENEOSユニパウダーの紹介

中央技術研究所 化学研究所 先端材料グループ

しょうこ としかつ  
庄古 利克

## 1. はじめに

我々を取り巻く環境の中には、人の目で見える大きさから目に見えない大きさまでさまざまな粉体が存在している。それら粉体は、その素性（大きさや材質、形状、人工物、天然物など）により、機能材料として適材適所に用いられている。言い換えれば素性をコントロールすることでその機能をより高めたり、新たな用途に適した材料を開発することができるということである。機能性粉体は、プラスチック成型体、塗料、インク、化粧品、電子材料など多岐にわたる産業分野で用途展開が進められている。我々は粉体の中でも高分子を原料とした球状粉体“ポリマービーズ”に注目し、粒径分布という粉体の素性を独自の製造方法によりコントロールすることで包装フィルム用アンチブロッキング剤としての性能を高めた製品「ENEOS ユニパウダー」を開発したのでここに紹介する。表1に ENEOS ユニパウダーの代表的なグレードの物性を示す。

表1 ENEOS ユニパウダーの一般物性

項目	単位	NMB-1020
重量平均径	μm	10
Cv 値	%	17.9
形状	-	真球状
真比重	g/cc	1.20
屈折率	-	1.49
熱分解温度	℃	310
加熱減量	%	2.0 以下

## 2. ENEOS ユニパウダーの製造と粒径分布

ポリマービーズを製造する一般的な方法と特徴を表2に示す。またそれらの方法で製造可能な粒径範囲を図1に示す<sup>1)</sup>。これら製法には、表2に示す長所、短所があり、用途により製造方法が、束縛される。よってこれらの製造方法のおのおのについて長所を生かしつつ、短所を克服することが、ポリマービーズを新たな商品群に展開するための鍵となる。

我々は、これまで感圧紙溶剤メーカーとしてマイクロカプセル化技術に関するデータを蓄積してきた。マイクロカ

プセル化技術では、水中に溶剤を乳化分散する工程があり、これは上記方法の中で懸濁重合法の技術と類似する。その技術開発の中でも乳化分散に関し、乳化分散した液滴の粒径分布を狭くする検討を多数行ってきた。この技術を応用し、粒径分布が狭い製品「ENEOS ユニパウダー」を開発した。

原料としては、メタクリル酸エステルやスチレン系のビニルモノマーを目的の物性（耐熱性、屈折率、表面形状等）にあわせ適宜選択することができる。図2に製造工程概略図を示す。メタクリル酸メチル系の原料を使用し製造した ENEOS ユニパウダー（グレード：NMB-1020）の粒径分布を図3に示す。測定はコールターカウンター（マルチサイザーⅢ：ベックマンコールター社製）で行なった。比較のためほぼ同等の平均粒径を持つ一般的な乳化分散方法（ホモジナイザー）で製造したポリマービーズの粒径分布曲線も示す。図3に示すとおり製造工程（主に乳化分散工程）を工夫することで粒径分布が狭いポリマービーズを得ることができた。

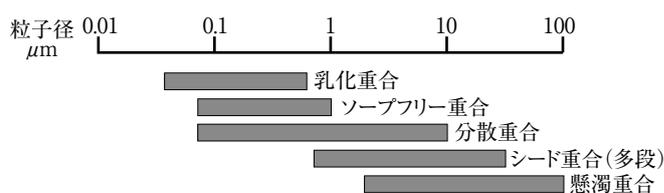


図1 製造方法と生成ポリマービーズ粒子径の関係

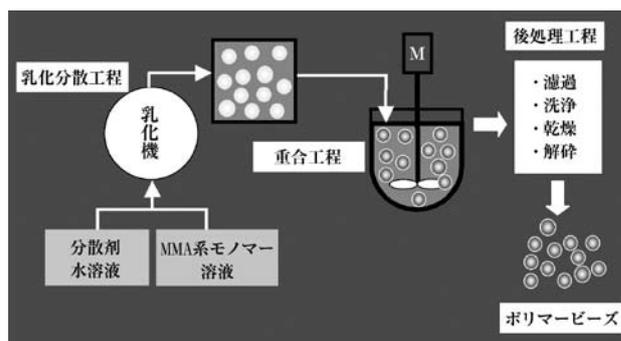


図2 ENEOS ユニパウダー製造工程図

表2 ポリマービーズ製造法とその長所・短所

製造方法	長所	短所
乳化重合 乳化剤を溶解した水溶液にモノマーを乳化し、水溶性の開始剤を添加し、主にミセル内で重合反応を進める方法	大量生産が可能 モノマーの組み合わせが多岐に渡る マイクロゲルなどの粒子設計の選択幅が広い	乳化剤の除去が困難 溶媒の乾燥除去により粒子が融着 水溶性、難水溶性モノマーは使用不可
ソープフリー乳化重合 乳化重合系において乳化剤を含まない系で行なう重合。粒子の安定化には、重合過程で生成する開始剤由来のイオン等が関与する。	乳化剤の除去が不要 単分散粒子が得られる	重合安定性が悪い 粒径制御が困難 架橋性粒子の製造が困難 モノマーの種が限定される
分散重合 モノマーは可溶で生成するポリマーは不溶である有機溶剤を用いあらかじめモノマー、開始剤、分散剤を溶解した均一系溶液から、重合とともにポリマーを析出させる方法	比較的大きな単分散粒子が得られる	分散安定剤の除去が困難 粒径制御が困難 多量の有機溶媒が必要
シード重合(多段) 核となる粒子(シード粒子)をモノマーまたは膨潤剤で膨潤させ吸収されたモノマーを重合する方法	単分散かつ大粒径粒子が得られる 異種高分子間の複合粒子や形態の特長を持つ粒子が可能 粒子の表面改質が可能	工程が複雑で長いため生産性が低い 重合安定性が悪く高固形分での製造が困難
懸濁重合 分散剤水溶液中に開始剤を含むモノマーを分散し、モノマー滴内で重合反応を進める方法	反応熱の除去が容易で大量生産が可能 架橋密度の広範囲の制御が可能 モノマーの組み合わせが多岐に渡る 複合化を含めた粒子設計が可能 分散剤の除去が容易	粒径分布が広い 小さい粒子の製造が困難

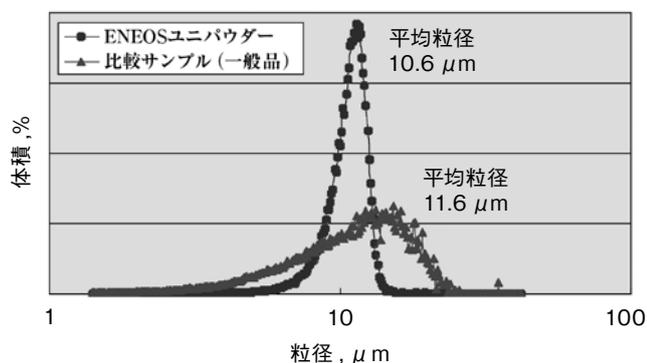


図3 粒径分布曲線の比較

### 3. アンチブロッキング剤としての適用

#### 3.1 アンチブロッキング剤 (AB 剤) とは

ポリオレフィン等を原料とするプラスチックフィルムは、その中に各種添加剤や低分子量成分を含むために、重ね合わせた際、フィルム同士が密着する現象（ブロッキング）が起こる。通常プラスチックフィルムは、熔融された原料樹脂をフィルム状に成型するため最終的な製品となるまで幅広のロールとして保管される。製造直後のロールは、熱を帯びていると共にフィルム間が密着した状態となり、ブロッキングが発生しやすい。ブロッキングが発生すると最終製品への加工性や、袋製品の口開き性等が悪化することとなる。ブロッキングを防ぐ手段としてフィルム表面を粗くし、フィルム接触面積を小さくする方法が取られる。表

面を粗くする方法としてフィラーを添加することが行なわれる。このフィラーがアンチブロッキング剤 (AB 剤) である。

#### 3.2 AB 剤に求められる性能

AB 剤には、以下の性能が要求される。

- ① ベース樹脂 (フィルムを構成する樹脂) との屈折率が近いこと。これは、透明性を必要とするフィルムの性能を落とさないためである。
- ② ベース樹脂との相溶性が良いこと。相溶性が良いことでフィルム中への分散状態が良好となる。
- ③ フィルム成型時等に熱的劣化 (形状、色) を受けにくいこと。
- ④ 粒径分布が狭いこと。粒径が小さすぎるとフィルムの凹凸に寄与できず、大きすぎるとフィルムから脱落する。簡単なイメージを図4に示す。よって粒径分布が狭いものの方が AB 剤として有効に働く割合が増え、同アンチブロッキング性能を低添加量で実現できると考えられる。

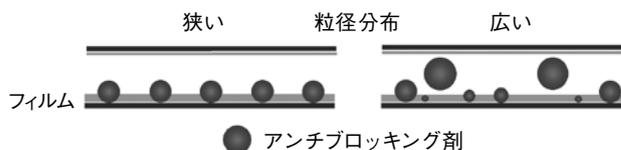


図4 粒径分布の違いによるアンチブロッキング性能のイメージ

### 3. 3 AB 剤マスターバッチの製造

先に述べた ENEOS ユニパウダーについてアンチブロッキング剤としての性能を評価した。評価方法は、まず AB 剤マスターバッチを製造することから行なった。AB 剤をフィルムに添加する際、粉体のまま AB 剤を使用するとフィルムへの分散不良やフィルム製造ラインの汚染が起るため、通常フィルムベース樹脂と同系統の樹脂中に AB 剤を必要量添加後、溶解混練し数 mm 角のペレットとし、フィルム製造ラインに添加する。このペレットが AB 剤マスターバッチ (AB 剤 MB) である。

マスターバッチ製造ラインで現状問題となっていることの一つに押出機ダイス出口でのメヤニの発生がある。ここで挙げるメヤニとは、ベース樹脂中に取り込まれずにダイス出口で噴出すように出てくるポリマービーズのことを指す。メヤニの発生は、装置を停止しての清掃が必要となりマスターバッチの生産性を著しく低下させる。また、発生したメヤニがマスターバッチペレット中に随伴され、最終的にフィルムの欠陥に影響を及ぼすため極力ないことが望まれる。

ポリエチレン系のベース樹脂を用いて当社 ENEOS ユニパウダーと一般的に AB 剤として使用されているアクリル系ポリマービーズ (比較サンプル) を用い AB 剤 MB を製造した (MB-A および MB-比較)。一般的な AB 剤 MB 製造ライン (図 5) の押出機ダイス出口付近の様子を図 6 に示す。図 6 のように ENEOS ユニパウダーを使用した場合、メヤニの発生は見られない。この事は、ENEOS ユニパウダーの大きな優位点である。

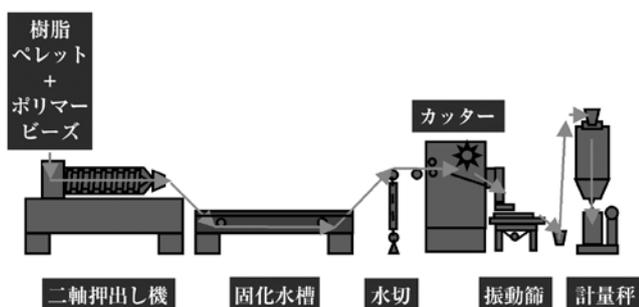


図 5 AB 剤MB 製造ライン



図 6 押出機出口でのメヤニ発生の様子

### 3. 4 AB 剤の評価

AB 剤性能評価のため上記で製造した AB 剤 MB の添加量を変更し、ポリエチレン系のベース樹脂を原料として T ダイキャスト法により二層シーラントフィルムを製造した (図 7)。フィルムの膜厚は、約 50 $\mu$ m で制御し、ベース層とシーラント層の膜厚比は 4/1 とした。フィルム評価は、フィルム中への AB 剤の分散状態の確認を光学顕微鏡で行い、その他ヘーズおよびアンチブロッキング性の測定を行なった。試製したフィルムのシーラント層中のポリマービーズ濃度と評価試験条件を表 3 に示す。

フィルム中へのポリマービーズの分散状態を観察した結果、すべてのサンプルにおいてポリマービーズ同士の凝集は見られず良好に分散されていた。ヘーズの測定結果では、ポリマービーズ量が増すと若干ヘーズの値が大きくなるが、大きな変化は各サンプル間で認められなかった。

ブロッキング性に関しては、ポリマービーズ量が増すとともにブロッキング強度が顕著に下がる傾向が得られた。結果を図 8 に示す。ここで注目したい点は、粒径分布が広い比較サンプルのポリマービーズを使用するよりも粒径分布が狭い ENEOS ユニパウダーを使用すると同じ添加量の場合、明らかにブロッキング性が良好となる点である。これは先に述べた予想通りの結果であるが、この効果は、AB 剤としての添加濃度を軽減できることを示しており、フィルムのコストダウンにつながるものと考ええる。



図 7 二層シーラントフィルムの構成

表 3 試製フィルムサンプルとフィルム評価条件

サンプル名	使用 MB	シーラント層ポリマービーズ濃度
フィルム A	MB-A	5000ppm
フィルム B	MB-A	3000ppm
フィルム C	MB-A	1500ppm
フィルム D	MB-比較	3000ppm
フィルム E	MB-比較	1500ppm

MB-A : ENEOS ユニパウダー使用  
 MB-比較 : 一般品使用

評価条件

【ヘーズ】  
 東洋精機製作所製ヘーズメーターにより測定  
 試験数 : n=5

【ブロッキング性】  
 フィルムのシーラント層側同士を接触させ測定  
 フィルム重ね合わせ面積 : 10cm<sup>2</sup>  
 荷重および放置温度、時間 : 5kg/10cm<sup>2</sup>, 60 $^{\circ}$ C  $\times$  5hr  
 剥離試験速度 : 500mm/min  
 試験数 : n=8

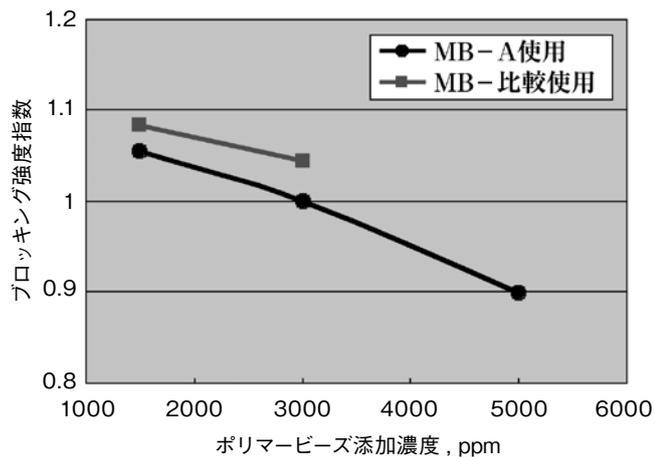


図8 添加濃度の違いによるプロッキング性の比較

#### 4. まとめ

紹介した ENEOS ユニパウダーは、MB 製造時のメヤニの発生という問題点を克服し、粒径分布が狭いことで良好なアンチプロッキング性を発揮することができた。粒径分布が狭いという特徴を生かしつつ、ベース樹脂や粒径、形状を調整することも可能で、AB 剤分野にとどまらず、インク用途、光学用途、化粧品用途等の分野でも製品の機能改善やコストダウンといった効果が期待できる。今後顧客の要望に応じてグレードを充実させていく予定である。

#### 5. 参考文献

- 1) 技術情報協会「ナノ微粒子の調整および分散・凝集コントロールとその評価」(2003)