

ポリマービーズの アンチブロッキング剤への適用

住友化学工業(株) 石油化学品研究所
江原 健
谷村 博之
細田 覚
基礎化学品研究所
山崎 和広
橋本 剛
ポリプロ機能樹脂部
貞利 甫

Application of Polymer Beads as Antiblocking Agents

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Petrochemicals Research Laboratory
Takeshi EBARA
Hiroyuki TANIMURA
Satoru HOSODA
Basic Chemicals Research Laboratory
Kazuhiro YAMAZAKI
Tuyoshi HASHIMOTO
Polypropylene Division
Hajime SADATOSHI

Sumitomo Chemical has developed the new polymer bead ABA ; “ CS series ”, which has a narrow particle size distribution and average size of 1.1, 1.8 and 3.0 μm , respectively. CS series ABA has a good affinity with polypropylene, resulting in the superior performances of OPP film (low blocking, low haziness, high transparency, and good anti-scratch) as well as in less manufacturing trouble like ABA deposition onto rolls of the machine. With CS series ABA, a tailor made surface can be designed, and superior winding characteristics of film roll is obtained.

1. アンチブロッキング剤(ABA)とは

プラスチックフィルムなるものが世に登場して久しい。1999年の国内における五大汎用プラスチック(低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル)の総需要実績は、773万トンであり、そのうちの254万トンがフィルム用途である。

プラスチックフィルムは、表面が平滑であるため、プラスチックフィルム同士を重ね合わせて長く接触させておいたり、熱をかけると、互いに密着して簡単に剥離できなくなる現象が生じる。この現象をブロッキングという。静電気によってもプラスチックフィルム同士は互着するが、この場合は、一般的にブロッキングとは呼ばない。

このブロッキングがプラスチックフィルムの製造工程で発生すると、製造設備を停止する必要が生じて生産性が低下したり、製品の外観が悪化して好まし

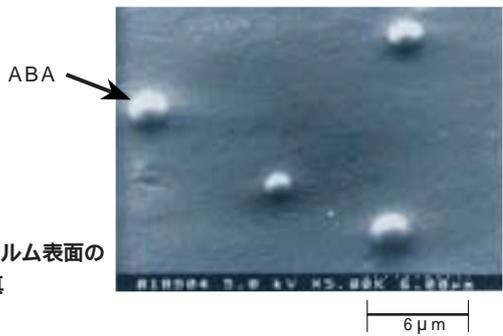
くない。また、袋物等の加工製品でブロッキング発生すると、袋の口開き性が悪化したり、自動包装機が使用できなくなったりして問題となる。

ブロッキングの原因は、プラスチックに練り込まれている添加剤や、プラスチック自体の低分子量部分および非晶部分のフィルム表面へのブリードによるべたつき等であることが多い。

ブロッキングを防止するには、フィルム表面を粗くして接触面積を少なくする方法がある。具体的には、プラスチックフィルムの表面に微粉末フィラーを塗布する方法¹⁾。プラスチックに異なるポリマーをブレンドし、相分離を生じさせる方法²⁾。プラスチックの重合反応時に使用する触媒の残渣等を核として粒子を生成させる方法³⁾。ポリマーの熔融成形時にフィラーを練り込む方法^{4,5,6)}。などの方法が提案されている。これらの方法のうち、フィラーを練り込む方法が、コストと性能のバランスの点から最も一般的なものとして、採用される場合が多い(第1図)。

第1図 アンチブロッキング剤(ABA)の機能

| 要求特性 | 特性発現の機構 | 目標達成手段 |
|------|---------|--------|
| 開口性 | 表面の凹凸 | 粒子の練込 |



OPAフィルム表面のSEM写真

このフィルム同士のブロッキングを防止するために添加されるフィラーがアンチブロッキング剤(以後ABAと略す)である。初期のABAとしては、タルク、珪藻土、炭酸カルシウム、長石類、石英類等の鉱物を粉碎した微粉末が使用されていたが、天然物であるため性状が不安定で、一定の品質を有するプラスチックフィルムを作ることが難しいという問題があった。近年、プラスチックフィルムの高品質化にともない、ABAとしては、品質の安定している凝集タイプの合成シリカが用いられるようになってきている。

2. ABAに求められる特性

プラスチックフィルムは、その良好な透明性ゆえに多くの用途に使用されている。従って、アンチブロッキング性能を求める際に、透明性を犠牲にすることは、極力避けなければならない。

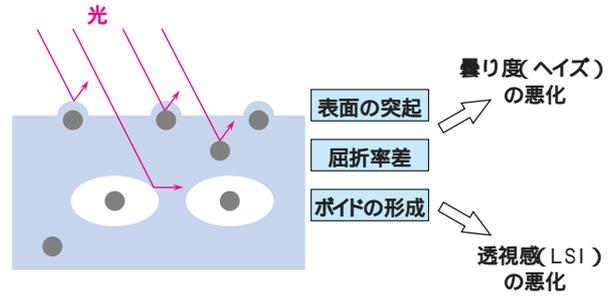
プラスチックフィルムの透明性を悪化させる原因としては、下記の3つが挙げられる(第2図)。

- ① プラスチックフィルム表面の突起に起因する光散乱。
- ② アンチブロッキング剤とプラスチックフィルムの屈折率差に起因する光散乱。
- ③ 延伸プラスチックフィルムの場合には、延伸時にアンチブロッキング剤とプラスチックフィルムの界面で応力集中が生じて界面剥離が生じることにより形成される空隙(ポイド)に起因する光散乱。

これらの透明性悪化要因のうち、①の透明性悪化要因に関しては、アンチブロッキング性の本質であるため、如何ともし難いが、②、③の透明性悪化要因に関しては、ABA種の選定により改善できる余地が大きい。

一般にプラスチックフィルムに添加されるABAの粒径は、コンマ数μm～数μmであるが、このような大きさのABAとプラスチックフィルムの屈折率差が大きいとプラスチックフィルム中を通過する光がABAと

第2図 ABAによる透明性悪化機構



の界面で散乱され、透明性が悪化する。このような系で透明性を良くするには、次の2つの方法が考えられる。

(a) Rayleigh 散乱を示す領域までABAを微小化する。

$$2R / \lambda < 1$$

(ここで、RはABA粒子の半径、λは光の波長)

(b) ABAとプラスチックフィルムの屈折率を一致させて光学的界面を消す。

(a)で示した関係式の場合、ABAの粒径は、少なくとも0.1μm以下にする必要がある。そうすると、実際のアンチブロッキング効果が期待できなくなってしまう。従って、②の透明性悪化要因に関しては、(b)の透明性改善手法を用いることが適当である。一方、③起因の透明性悪化を防ぐためには、ABA表面とプラスチックフィルムとの界面の親和性を極力高めればよいと考えられる。

第1表に、二軸延伸ポリプロピレンフィルム(以後OPPフィルムと略す)用途に使用されている主なABAとその長所、欠点をまとめた。凝集タイプの合成シリカは、低価格でポリプロピレンとの屈折率差が小さいため、OPPフィルム用ABAとして最も使用頻度の高いものである。しかしながら、樹脂に添加する際の溶融混練時に粒子の凝集が解けてアンチブロッキング性能が低下したり、逆に凝集してフィルムの透明性を悪化させる場合がある。更に、延伸工程のあ

第1表 OPPフィルム用各種ABAの特徴

| 種類 | 長所 | 欠点 |
|---------|-----------------------------|--|
| 凝集シリカ | ・低価格 ・PPとの屈折率差が小さい | ・ポイドが多い ・分散性が悪い |
| 球状シリカ | ・制御された粒子形状 ・PPとの屈折率差が小さい | ・ポイドが多い ・脱落が多い ・耐傷つき性が不良 |
| PMMAビーズ | ・制御された粒子形状 ・PPとの屈折率差が小さい | ・ポイドが多い ・脱落が多い |
| シリコン樹脂 | ・滑り性が良好 ・制御された粒子形状 | ・ポイドが多い ・高価格 ・脱落が多い ・耐傷つき性が不良 |

るOPPフィルムでは、延伸時にポイドが多発するという欠点を有する。球状の合成シリカや架橋PMMAビーズは、制御された粒子形状を有するためフィルム表面の凸凹を設計し易いが、高価格であること、延伸時にポイドが多く発生し、フィルムからの脱落が多いことが使用上のネックとなっている。シリコン樹脂ビーズは、非常に優れた滑り性を有する特異なABAである。しかしながら、高価格であること、延伸時にポイドが多く発生しフィルムからの脱落が多いこと、フィルム同士をこすり合わせたときの傷つき性が悪いことから、特に滑り性の求められる用途に限定して用いられている。

これら既存のABAの長所を生かし、欠点を改善したABAが開発できれば、その利用価値は大きい。そこで、OPPフィルムでの使用を念頭におき、制御された粒度分布を有し、透明性、加工適性に優れた新規ポリマービーズタイプABAの開発に着手した。

3. ポリマービーズの製造方法

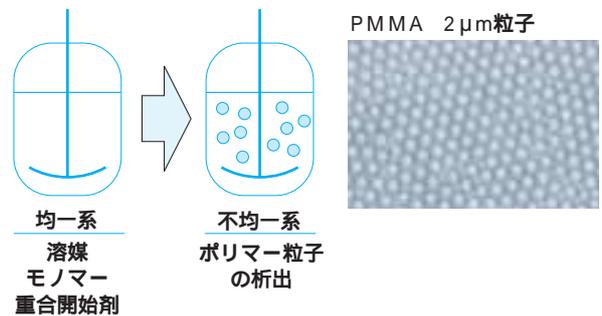
ラジカル重合によるポリマービーズの製造方法としては、古典的な重合法であるサスペンション重合、エマルジョン重合がよく知られている。しかしながら、サスペンション重合およびエマルジョン重合では、得られるポリマービーズの粒径は、それぞれ100 μm 以上、1 μm 以下になってしまう。一方、OPPフィルム用のABAに求められる好ましい粒径は、数 μm 程度であり、これらの重合方法は、ABA用ポリマービーズの重合方法としては好ましくない。これらの重合方法以外に、10 μm 程度の粒径を有するポリマービーズを得る方法として、マイクロサスペンション重合、膨潤重合が知られているが、これらの重合方法で得られるポリマービーズもABA用としては、粒径が大きすぎる。ABAとして用いることのできる粒径数 μm 程度のポリマービーズを製造することは、各種重合方法のはざ間となっており、なかなか実現できていなかった。しかしながら、近年、分散重合の技術が発達を遂げ、この数 μm のポリマービーズの製造ができるようになってきた(第3図)^{7~11)}。

第3図 ポリマー粒子の重合技術



分散重合は、溶媒とモノマーおよび分散安定剤からなる系で重合を行うと、生成したポリマーが溶媒 - モノマー相から相分離する際に、分散安定剤の存在により表面が安定化されて球状のポリマービーズが得られるというものである。この重合方法で得られるポリマービーズは、粒径分布が狭くABAとして好ましい。第4図に分散重合で得られたPMMA粒子を一例として挙げた。さらに、この重合方法はラジカル重合であるため、多種多様なモノマー種を用いることができる。従って、使用するモノマー種を適宜選択することにより、ABAの基本物性である屈折率やポリプロピレンとの親和性といった因子をコントロールすることが可能となる。

第4図 分散重合の特徴

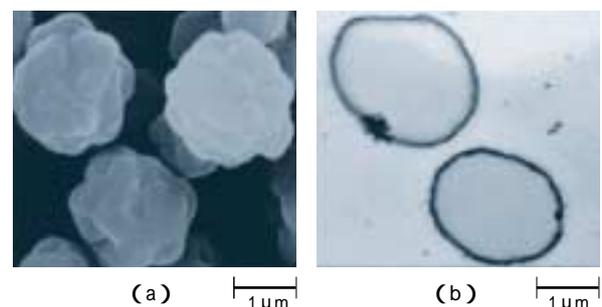


4. 新規OPPフィルム用ポリマービーズABA - CSシリーズ -

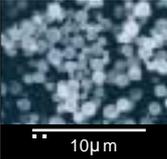
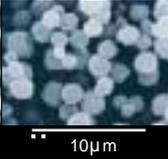
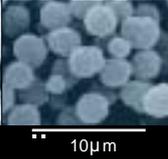
当社が従来から培ってきた精密重合技術を駆使することにより、アンチブロッキング性、滑り性、透明性、耐傷つき性に優れ、かつOPPフィルム加工時に脱落が少ないという新規OPP用ポリマービーズABA(CSシリーズ)を開発上市した(第5図)²⁾。この製品は、既にOPPフィルム製造メーカーに販売されており、ご好評を頂いている。以下にCSシリーズABAについて、その特徴と適用例を紹介する。

現在、CSシリーズABAとしては、平均粒径が1.1 μm のCS11、1.8 μm のCS18、3.0 μm のCS30の3

第5図 CSシリーズABAのSEM(a)およびTEM(b)写真



第6図 CSシリーズABAの粒径とSEM写真

| | CS11 | CS18 | CS30 |
|---------|---|---|---|
| 粒径 (μm) | 1.1 | 1.8 | 3.0 |
| SEM写真 |  |  |  |

種類を用意しており、使用目的に従って最適な粒径のABAを用いることができる(第6図)。

プラスチック間の親和性を示す尺度としては、溶解度パラメータを用いることができる。溶解度パラメータを算出する方法は、いくつか提案されているが、その中のひとつにHansenによって提案された(d 、 p 、 h)の3次元のパラメータで定義される方法がある¹³⁾。この方法では、プラスチック間の溶解度パラメータ差 $i-j$ は、下式で表わすことができる。

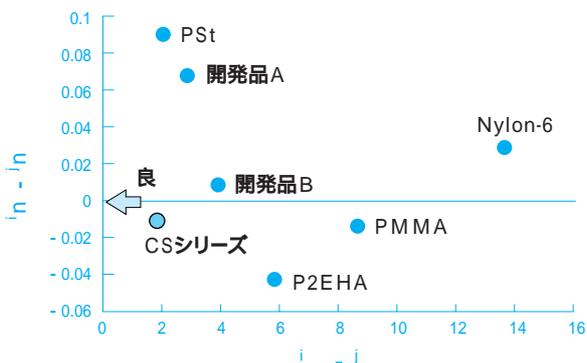
$$i-j = [4(d_i - d_j)^2 + (p_i - p_j)^2 + (h_i - h_j)^2]^{1/2}$$

ここで

- d : 分散力に起因する項
- p : 極性に起因する項
- h : 水素結合に起因する項 である。

CSシリーズABAは、そのポリマー構造を最適化することにより、ポリプロピレンとの溶解度パラメータ差および屈折率差が極力小さくなるように設計されている(第7図)。

第7図 CSシリーズABAの特徴



$d_i - d_j$: PPとABAの溶解度パラメータ差(計算値)
 $n_i - n_j$: PPとABAの屈折率差

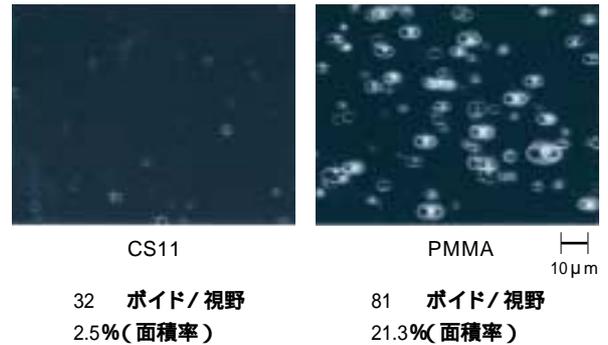
5. CSシリーズABAのOPPフィルムへの適用

CSシリーズABAは、ポリプロピレンとの溶解度パラメータ差が小さく、親和性が高いため、ポリプロピ

レンに添加し延伸工程を経てOPPフィルムに加工した時にボイドの発生が非常に少ない。一方、ポリプロピレンとの溶解度パラメータ差の大きいPMMAビーズの場合には、OPPフィルム中のボイドの発生が非常に多くなってしま(第8図)。

第8図 OPPフィルムのボイド観察(位相差顕微鏡写真)

(単層OPP: 20μm、ABA = 2000ppm)

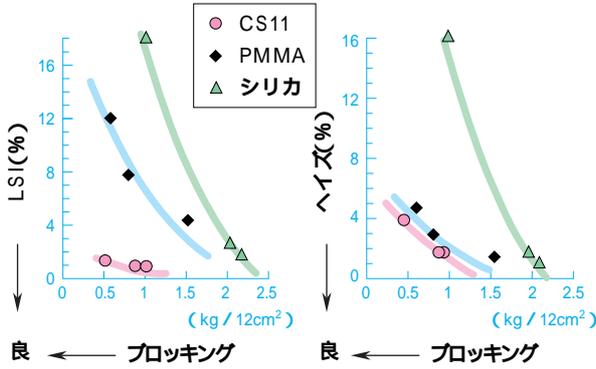


フィルムの透明性の評価手法としては様々なものがあるが、ヘイズ(曇り度)とLSI(Light Scattering Index)の測定結果を透明性の指標として用いることが多い。ヘイズは、全光線透過光量に対する散乱角 4° 以上の散乱光量の比率を示すものであり、目視では、フィルムの曇り感に対応する。このヘイズは、光の散乱角が比較的大きなものについての評価手法であって、この場合、光の散乱単位は、数μm程度の大きさのものに対応する。従ってOPPフィルム中の光散乱因子の中では、ABAそのもの由来の光散乱にほぼ相当する。一方、LSIは、全光線透過光量に対する散乱角 0.4° 以上 1.2° 以下の散乱光量の比率を示すものであり、目視では、フィルムの透視感に対応する。このLSIは、光の散乱角が比較的小さなものについての評価手法であって、この場合、光散乱単位は、 $10\mu\text{m}$ 以上の大きさのものに対応する。従ってOPPフィルム中の光散乱因子の中では、ボイド由来の光散乱にほぼ相当する。

第9図に各種ABAを添加した単層OPPフィルムのブロッキングと透明性(ヘイズ、LSI)の関係を示す。CSシリーズABAは、ポリプロピレンと屈折率が近いためABA起因の光散乱が少なく、低ヘイズ値を示す。また、ボイドの発生が少ないため、LSIも低い値を示し良好である。一方、PMMAビーズは、屈折率がポリプロピレンと近い、ヘイズ値は良好な結果を示すが、ボイドの発生が多いため、LSI値が非常に悪化している。また、一般の凝集シリカでは、ヘイズ値、LSI値とも非常に悪化している。

この結果は、ABAの使用目的に沿って重合に供するモノマー種を選択し、最適なポリマー構造を与え

第9図 単層OPPの透明性とブロッキングの関係

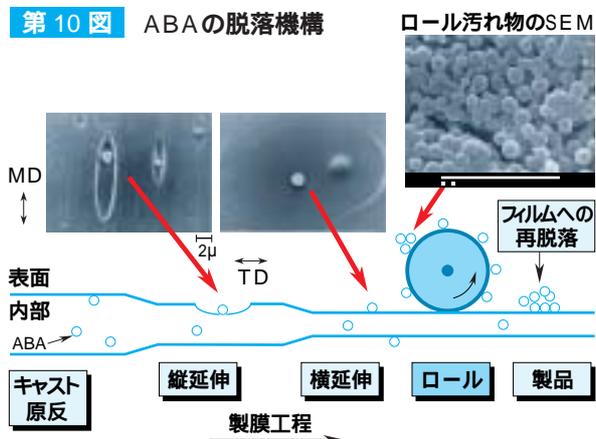


ることのできるポリマービーズABA ならではのものと
考えている。

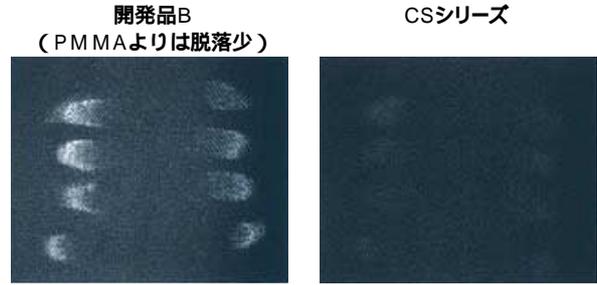
6. CSシリーズABAの加工適性

OPPフィルムは、ポリプロピレンの溶融押出 冷却ロール上での結晶化(キャスト原反の作成) 延伸ロール上での縦方向[MD]への延伸(縦延伸) 延伸オープン中での横方向[TD]への延伸(横延伸) 巻取り、という工程を経て製造される。各工程においてOPPフィルムを次工程に送るために、数多くのニップロールが設置されている。このロールにABAが脱落し、堆積すると、ロール汚れが発生する。このロール汚れ物が、OPPフィルム製品の表面に再脱落すると、印刷ムラ、ヒートシール不良、フィルム外観の悪化という品質問題が発生するため好ましくない(第10図)。CSシリーズABAの開発初期段階における試作品(開発品B)は、PMMAビーズ等と比べるとOPPフィルム製膜時の脱落は少なかったものの、ポリプロピレンとの親和性が十分には高くないために(第7図)、ABA脱落レベルが許容される水準ではなかった。一方、CSシリーズABAは、ポリプロピレンとの親和性が良好であるために、脱落は非常に少なくなっている(第11図)。

第10図 ABAの脱落機構



第11図 ABAの脱落によるロール汚れの対比



テンター製膜機評価条件

フィルム厚み：20μ(単層OPP)、ABA濃度：4000ppm

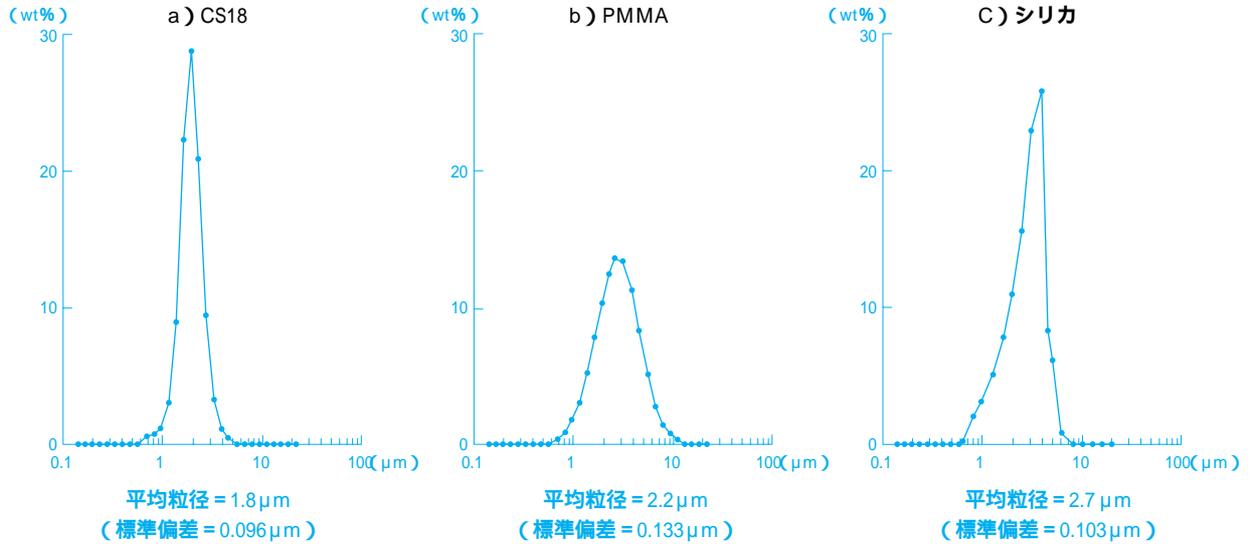
OPPフィルムを2000m製膜した後に、TDニップロールに付着した汚れ物を黒布で拭きとった。

7. CSシリーズABAのOPPシーラント用途への適用

OPPフィルムには、共押しにより低融点のプロピレン系共重合体を表層に薄く積層した(この層は0.5~5μ程度の厚みを有しシーラント層と呼ばれる)ヒートシール特性に優れたシーラブルOPPフィルムという用途がある。シーラント層は、製品に要望されるヒートシール強度等によってその厚みを変える必要がある。シーラント層厚みが厚い場合に粒径の小さなABAを添加すると、ABAの突起がOPPフィルム表面に出てこないで、好ましくない。一方、シーラント層厚みが薄い場合に粒径の大きなABAを添加すると、ABAがシーラント層からはじき出されてしまって有効に機能しない。したがって、各々のシーラント層厚みに最適なABA粒径を選定することは非常に重要である。

第12図に各種ABAの粒径分布測定結果を示す。CSシリーズABAは、非常に粒度分布がシャープであり、微粉、大粒径品の何れも含まない。一方、市販のPMMAビーズは、粒径分布が広く、凝集タイプのシリカは、粒径分布がいびつである。第13図に各種ABAをシーラント層に3000ppm添加したシーラブルOPPフィルムの3次元表面粗さ測定結果を示す。CSシリーズABAを添加したシーラブルOPPフィルムは、CSシリーズABAの粒径分布が狭い特性を反映して、フィルムの表面突起の高さが揃っている。一方、凝集タイプのシリカを添加したシーラブルOPPフィルムは、フィルムの表面突起の高さが不均一である。また、凝集タイプのシリカを用いる場合には、樹脂に添加する際の溶融混練条件により、その凝集の解け具合が異なってくるため、フィルム表面の突起高さを制御することには困難を伴う。一方、CSシリーズABAの場合には、ポリマービーズの粒径を反映した突起がフィルム表面に形成されるため、平均粒径にバラエティーを有するCSシリーズABAを用い

第 12 図 各種 ABA の粒径分布対比



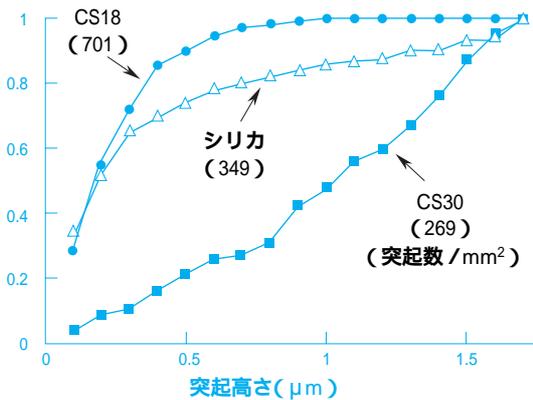
第 13 図 シーラブル OPP の 3 次元表面粗さ (シーラント厚み 1 μm)



CS18 (1.8 μm) 3000ppm



CS30 (3.0 μm) 3000ppm



シリカ (2.7 μm) 3000ppm

れば、技術者がフィルム表面の突起高さ、分布を思いのままに設計することができる。

第 2 表に、シーラブル OPP フィルムのシーラント層に各種 ABA を添加した時のフィルム物性測定結果を示す。CS シリーズ ABA は、良好な滑り性、アンチブロッキング性および、耐傷つき性(フィルム同士を擦り合わせた後、どれだけヘイズが悪化したかを比較)を示すのに対し、市販のシリコン樹脂ビーズは、良好な滑り性を示すものの、耐傷つき性が非常に劣る。

第 2 表 ABA 添加シーラブル OPP のフィルム物性

(シーラント層/コア層/シーラント層 = 1/18/1 μm)

| | シーラント層 ABA 濃度 (ppm) | 滑り (μs / μk) | ブロッキング (kg / 12cm ²) | 傷つき性 (Haze%) |
|------------------|---------------------|--------------|----------------------------------|--------------|
| CS18 (1.8 μm) | 3000 | 0.34 / 0.34 | 0.30 | 1.0 |
| CS30 (3.0 μm) | 3000 | 0.37 / 0.36 | 0.22 | 1.8 |
| シリコン樹脂ビーズ (2 μm) | 3000 | 0.27 / 0.30 | 0.37 | 8.5 |
| シリコン樹脂ビーズ (4 μm) | 3000 | 0.23 / 0.23 | 0.27 | 13 |
| シリカ (2.7 μm) | 3000 | 0.35 / 0.35 | 0.40 | 11 |

また、凝集タイプのシリカは、アンチブロッキング性、耐傷つき性が劣る結果となっている。

8. おわりに

当社があらたに開発したポリマービーズであるCSシリーズABAは、ポリプロピレンと良好な親和性を持つポリマー構造と狭い粒径分布を有している。このポリマービーズをOPPフィルムのABAとして用いると、優れたアンチブロッキング性、良好な透明性、良好な耐傷つき性、均一な表面突起を与える、脱落が少ない、というABAにとって好ましい性能を示すことを説明してきた。本報では、OPPフィルムへの適用例をご紹介したが、本技術は、無延伸PPフィルム(CPP)やポリエチレンフィルムといった他のプラスチックフィルム分野へも適用可能であり、今後そのような用途への展開を推し進める予定である。

また、本技術は、当社のポリオレフィン材料開発技術と機能性樹脂開発技術がうまく組み合わせられて成功した例である。総合化学会社である当社の特徴を生かした技術開発を今後とも心がけたいと考えている。

引用文献

- 1)東レ：特公昭44-8759
- 2)帝人：特公昭44-2176
- 3)DuPont：BP-1640605
- 4)Goodyear：BP-877541
- 5)Kalle：Belg.P-652334
- 6)ICI：特公昭46-8600
- 7)星野 哲也, 丹治 進：高分子, 45(3), 153(1996)
- 8)K. P. Lok：Can. J.Chem., 63, 209(1985)
- 9)A. J. Paine：J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 28, 2485(1990)
- 10)A. J. Paine：Macromolecules, 23, 3109(1990)
- 11)山崎 和広, 森谷 雅彦：乳化重合と機能性高分子ミクロスフェアに関する第1回アジア会議(杭州, 1996年10月22日)
- 12)T. Ebara, H. Tanimura, H. Sadatoshi, K. Yamazaki, S. Hosoda：Polypropylene 2000 9th Annual World Congress(Zurich, Sept. 12-14, 2000)
- 13)A. F. M. Barton：“CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, Second Edition”,CRC Press, London, 1974, p422

PROFILE



江原 健
Takeshi EBARA

住友化学工業株式会社
石油化学品研究所
主席研究員



山崎 和広
Kazuhiro YAMAZAKI

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所
研究員



谷村 博之
Hiroyuki TANIMURA

住友化学工業株式会社
石油化学品研究所
主任研究員



橋本 剛
Tuyoshi HASHIMOTO

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所
主席研究員



細田 覚
Satoru HOSODA

住友化学工業株式会社
石油化学品研究所
グループマネージャー



貞利 甫
Hajime SADATOSHI

住友化学工業株式会社
ポリプロ機能樹脂部
部長