

●分散重合による単分散微粒子の合成とその応用 ～メタクリロイル基を有する分散安定剤の有効性～

高分子材料研究所 松崎 英男、廣本 昌徳

1 緒言

エマルション重合法により合成されるサブミクロンサイズの高分子微粒子は、塗料、バインダーおよび粘接着剤等の用途において、粒子が融着して形成される膜として利用されている。一方、懸濁重合法や分散重合法により合成されるミクロンサイズの高分子微粒子は、その「粒子」としての機能が利用されている。例えば、光拡散剤、艶消し剤、スプレー、フィルムのプロッキング防止剤、ファンデーション等の化粧品添加剤、気孔形成材等の用途である。

中でも、液晶ディスプレイ(LCD)をはじめとするディスプレイ関連用途では、高精度に光学特性を制御するため、より粒子径分布の狭い、すなわち単分散性の高い微粒子が好まれる傾向がある。さらに高解像度化、薄型化が追求される中で、従来よりもさらに単分散性が高く、かつ比較的粒子径の小さい高分子微粒子が求められるケースが多くなっている。

一方、LCDの普及に伴う低コスト化への要求も一段と強くなっている。今後、高分子微粒子がディスプレイ関連の用途でさらに広く普及するためには、低コスト化と単分散性等の基本品質の向上を両立させなければならない。また粒子径制御以外に市場のニーズにマッチした α の機能を新たに導入していくことも重要である。

ミクロンサイズの単分散高分子微粒子の代表的な合成法として分散重合がある。分散重合は、「重合開始時にはモノマー、開始剤、分散安定剤がすべて媒体に溶解した均一溶液であり、重合の開始により生成したポリマーが析出、凝集して粒子が形成され、不均一(コロイド)溶液になる」と定義される重合法である。析出したポリマーの凝集を制御し、さらに凝集により生成した粒子を安定に成長させることにより、目標とする粒子径、粒度分布が得られることになる。従って、凝集の制御、抑制を支配する分散安定剤の選択、設計が極めて重要となる。

ポリビニルピロリドン(PVP)を分散安定剤とする極性媒体中での分散重合により、ポリスチレンやポリメタクリル酸メチルのミクロンサイズの単分散微粒子が得られることが1980年代に見出され、その制御因子に関する定性的な研究が数多く報告されている。粒子径の定量的な予測に取り組んだ研究としては、Paineらの報告¹⁾が広く支持されている。この報告ではホモポリマーを分散安定剤とする分散重合において、粒子を形成するポリマーに分散安定剤がグラフトされ粒子安定化に寄与することを前提として粒子径を予測する方法が提案

されている。

さらに川口らはPaineらの提案を元に溶媒親和性を有するマクロモノマーを分散安定剤として用いた分散重合における粒子径の推定式を提案している²⁾。その他にもマクロモノマーを用いた分散重合に関するいくつかの報告³⁾があり、非マクロモノマー型の分散安定剤に比べ、より少ない使用量で単分散粒子を安定に合成できることが明らかにされている。筆者らも高温ラジカル重合により合成される末端ビニリデン型のマクロモノマーを用いた極性媒体中での分散重合について検討を行い、マクロモノマー鎖へのカルボキシル基の導入とその中和による静電反発の利用が生成粒子の安定化に有効であることを報告している⁴⁾⁵⁾⁶⁾。

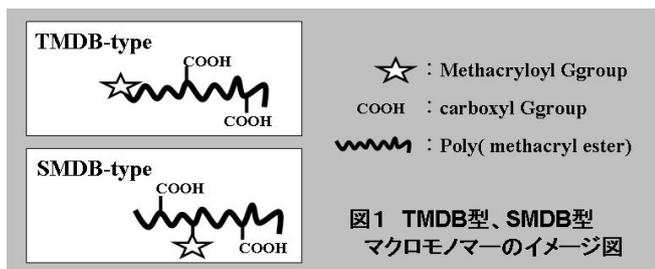
本稿では、メタクリレートモノマーとの共重合に有利なメタクリロイル基とカルボキシル基を併せ持つマクロモノマーを分散安定剤とする分散重合について検討した結果を報告する。まず本マクロモノマーを用いた極性媒体中での分散重合の特徴について説明する。さらに本分散重合により得られる単分散微粒子の応用例にも言及して、本技術により市場ニーズにマッチした単分散微粒子の低コスト製造が実現できることを紹介する。

2 分散安定剤の設計と合成

2.1 分散安定剤の設計

分散重合における、メタクリロイル基とカルボキシル基を有するマクロモノマー型分散安定剤の特性を検証するため、メタクリロイル基の導入位置、導入量、カルボキシル基の導入量、および分子量の異なるマクロモノマーを設計し、合成を行った。

メタクリロイル基の導入位置については、高分子鎖の片末端に有するタイプ(TMDB)、および高分子鎖の途中(側鎖)に有するタイプ(SMDB)の2種類を合成した。SMDBタイプでは $0.7 < f < 1.8$ の範囲でメタクリロイル基導入量の異なるものを合成した。 f はポリマー鎖一本当たりの平均メタクリロイル基数を意味する。なお、マクロモノマー鎖を形成するモノマーは、水/アルコール系の混合溶媒中での分散重合に適した親疎水性となるメタクリル酸エステルの組合せに統一した。TMDB型マクロモノマー、およびSMDB型マクロモノマーのイメージ図を図1に示す。



2.2 分散安定剤の合成

2.2.1 末端メタクリロイル型(TMDB)マクロモノマーの合成

カルボキシル基を有する連鎖移動剤の存在下にメタクリル酸エステル、およびヒドロキシエチルメタクリレートの共重合反応を行い、末端にカルボキシル基、側鎖に水酸基を有するプレポリマー(PPH)を合成した。次いで、末端カルボキシル基とグリシジルメタクリレート(GMA)の付加反応により、末端にメタクリロイル基を導入した後、水酸基とジカルボン酸無水物の付加反応により、側鎖にカルボキシル基を導入して、TMDB型マクロモノマーを得た。メタクリロイル基、およびカルボキシル基の導入量は酸価測定により決定した。合成したプレポリマーおよびマクロモノマーの特性を表1に示す。

2.2.2 側鎖メタクリロイル型(SMDB)マクロモノマーの合成

疎水性連鎖移動剤の存在下にメタクリル酸エステル、およびメタクリル酸(MAA)の共重合反応を行い、側鎖にカルボキシル基を有するプレポリマー(PPA)を合成した。次いで、側鎖カルボキシル基の一部とGMAの付加反応によりメタクリロイル基を導入してSMDB型マクロモノマーを得た。側鎖

表1 プレポリマー、およびマクロモノマーの特性値

Pre-polymer			Macromonomer		
Type	Mn	COOH meq/g	Type	f ¹	COOH meq/g
PPH-1	2,100	0.455 OH:4.14	TMDB-1	0.96	2.80
PPA-1	3,000	3.49	SMDB-1	0.94	3.04
			SMDB-2	1.74	2.69
PPA-2	1,500	3.49	SMDB-3	0.9	2.66
			SMDB-4	1.32	2.32
PPA-3	6,000	3.49	SMDB-5	0.74	3.31
			SMDB-6	1.77	3.06
PPA-4	3,000	4.65	SMDB-7	0.82	4.22
			SMDB-8	1.14	4.05
PPA-5	1,500	2.91	SMDB-9	1.29	3.98
			SMDB-10	0.89	2.13
PPA-6	1,500	2.33	SMDB-11	0.89	1.60

*1: The number of Methacryloyl groups per a chain.

へのメタクリロイル基導入量および残存カルボキシル基量は、GC測定により残存GMA量および副反応物(GMAの水付加物)を定量し、カルボキシル基と反応したGMA量を逆算することにより決定した。またGPC測定によりポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)を決定し、メタクリロイル基導入量とMnより、ポリマー鎖1本当たりの平均メタクリロイル基数(f)を決定した。なおSMDB型については、連鎖移動剤量、MAA共重合量およびGMA導入量を調整し、分子量、酸価、およびf値の異なる数種のマクロモノマーを合成した。合成したプレポリマーおよびマクロモノマーの特性を表1に示す。

3 分散重合

3.1 分散剤濃度依存性

メタクリロイル基を有する分散安定剤、TMDB-1およびSMDB-1を用いた水/メタノール(MeOH)混合溶媒中での分散重合により、メタクリル酸メチル(MMA)/メタクリル酸イソブチル(IBMA)コポリマーの微粒子を合成した。またメタクリロイル基の導入効果を検証するための比較として、高温連続重合法により合成したカルボキシル基含有マクロモノマー⁶⁾(TVDB-1)および、不飽和結合を持たない汎用分散安定剤であるPVPを使用した分散重合も行った。TVDB-1はメタクリロイル基に比べメタクリル酸エステルとの共重合性が低いビニリデン型の不飽和結合を分子末端に有する(メタ)アクリル酸エステル/メタクリル酸共重合体である。TMDB-1、SMDB-1同様、TVDB-1も、そのアンモニア中和物は水/MeOH混合溶媒に良好な溶解性を示す。分散重合条件を表2に、各分散安定剤の特性値を表3に示す。

表2 分散重合条件

Materials	Amount (g)
MMA / IBMA	50 / 50
H ₂ O / MeOH	116 / 464
Stabilizer	
TMDB-1 or SMDB-1	0.5~4
TVDB-1 or PVP	2~10
t-Butyl peroxy pivalate	1.68

1)TMDB, SMDB & TVDB were neutralized with NH₃.
2)Stirring rate;120rpm, Temp.;55°C, time;4hr

表3 分散安定剤の特性値

Type	Mn	COOH meq/g	f ¹
TMDB-1	3,600	2.80	0.96
SMDB-1	3,200	3.04	0.94
TVDB-1	3,800	3.40	0.98
PVP (K-30, Mw=40,000)			-

*1: The number of Methacryloyl or vinylidene groups per a chain.

TMDB-1およびSMDB-1はどちらも対モノマーとして1.0wt%~2.0wt%使用した場合、重合時に凝集物や付着物等

の発生は全く見られず、単分散性の高い微粒子が得られた。0.5wt%では一次粒子の単分散性は良好であるが、若干凝集物の生成が認められた。また4.0wt%では微小粒子が生成し粒度分布が広がる傾向が見られた。一方、TVDB-1およびPVPの場合は対モノマーとして4wt%以上用いた場合、単分散性に優れた微粒子が得られたが、2wt%では重合時に凝集物、付着物が多量に発生した。

TMDB-1、およびSMDB-1を1wt%使用した場合、TVDB-1およびPVPについては4wt%を使用した場合に得られた微粒子のSEM写真を図2に示す。図2には100個以上の粒子画像を解析して求めた数平均粒子径(dn)、および変動係数Cv値($Cv = \sigma / dn \times 100$, σ : 標準偏差)も併せて記載する。また、その他の分散安定剤濃度で得られた微粒子についても同様にdnを測定し、粒子径の分散安定剤濃度依存性について検証した。図3は分散安定剤濃度に対する粒子径を両対数プロットしたグラフである。

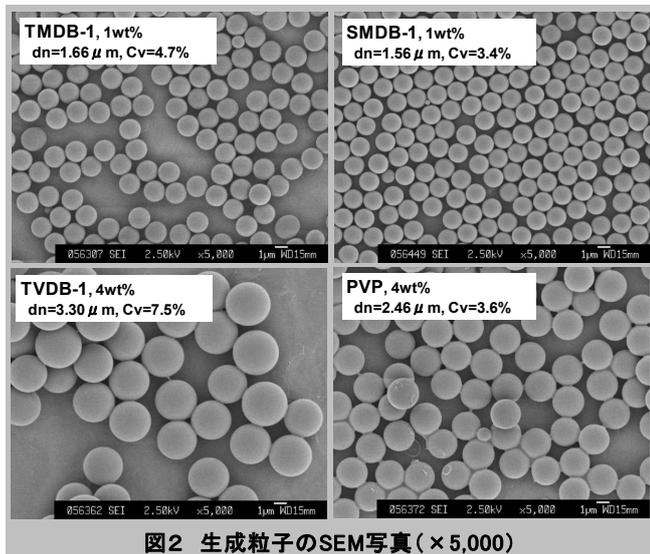


図2 生成粒子のSEM写真(×5,000)

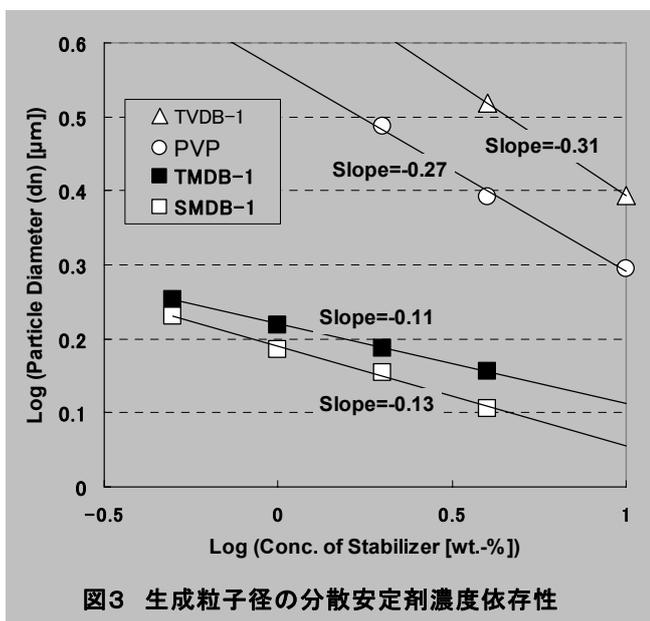


図3 生成粒子径の分散安定剤濃度依存性

図2、図3よりメタクリロイル基を有するTMDB-1、およびSMDB-1は、従来の分散安定剤と比較して、より少ない使用量で、より粒子径の小さい単分散微粒子を与えることが確認できる。微粒子を乾燥粉末製品とする際、一般的には乾燥前に分散安定剤を除去することが必要となる。本分散安定剤ではその使用量を少なくして粒子を安定製造することが可能となるため、製造コスト面において、原料費の低減と洗浄除去工程の簡素化の両面で有利となる。

また図3より、粒子径は分散安定剤濃度に依存し、その依存性はべき乗則に従い、TVDB-1、PVPでは約0.3乗に比例することがわかる。一方、TMDB-1、SMDB-1では約0.1乗に比例しており、粒子径の分散安定剤濃度依存性が小さいことがわかる。メタクリロイル基を有する分散安定剤を用いた分散重合では、粒子径だけでなく、その分散安定剤濃度依存性についても特徴的な挙動が見られることが確認された。

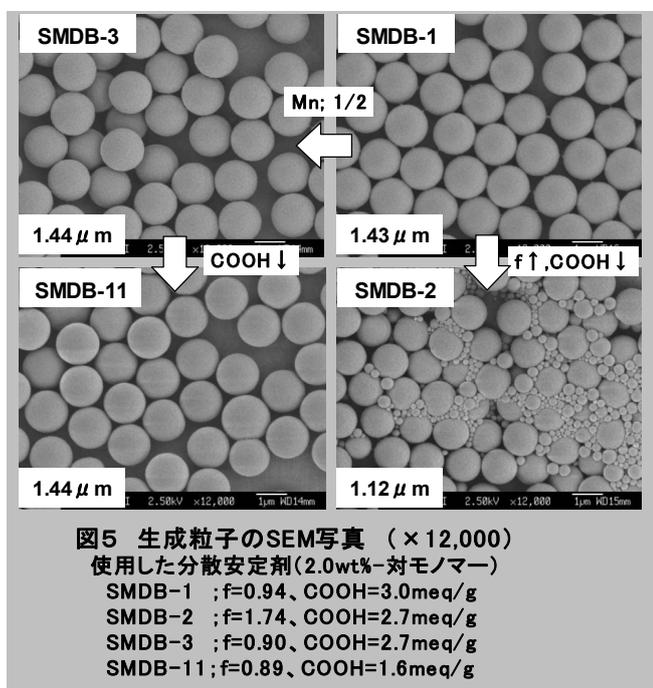
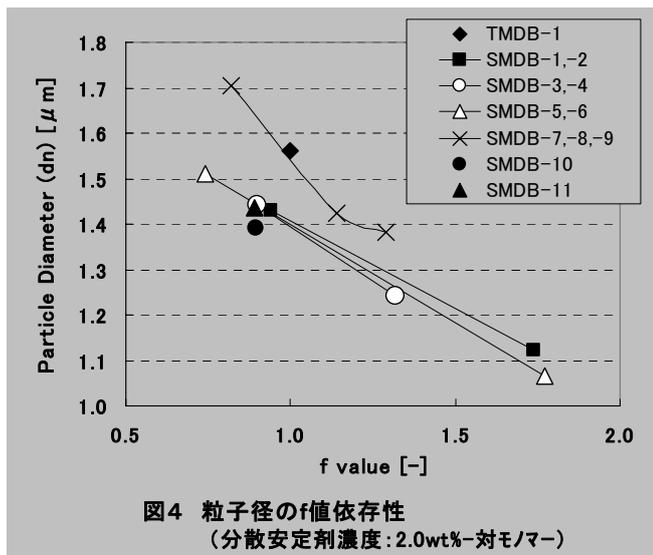
一方、TMDB-1とSMDB-1では、ほぼ同様の粒子径および分散安定剤濃度依存性であることから、メタクリロイル基は末端、側鎖のいずれにあっても分散重合時のグラフト安定化に有効であり、その効果はほぼ同等と判断できる。SMDB型はTMDB型に比べ、合成ステップが短く、工業的な生産に有利である。またSMDB型マクロモノマーの場合、プレポリマーへのメタクリロイル基の導入個数は、幅広く設計することができる。ただし、各ポリマー鎖への導入個数は0、1、2、…個と分布を有することを考慮しなければならない。

3.2 分散安定剤の分子量、組成、および値の影響

分散安定剤として、表1に示した各種マクロモノマーを2.0wt%(対モノマー)用い、その他は表2に示した条件にて分散重合を行った。いずれのマクロモノマーを使用した場合でも重合は極めて安定であり、重合時に凝集物や付着物の生成はなかった。得られたMMA/IBMAコポリマーの微粒子についてSEM観察を行い、数平均粒子径(dn)を決定した。なお、f値が大きいマクロモノマー(SMDB-2,6)を用いた場合、メインの粒子よりも明らかに粒子径が小さい粒子の副生が見られた。この場合は微小粒子を除くメイン粒子のみでdnを決定した。マクロモノマーのf値に対して、生成粒子のdnをプロットした結果を図4に示す。

SMDB型マクロモノマーの場合、その分子量に関わらず、粒子径はf値に依存して小さくなり、その依存性はほぼ同じであることが確認できる。またカルボキシル基量については、3meq/g以下では粒子径への影響は極めて小さいが、4meq/g程度(SMDB-7,8,9)になると粒子径が大きくなる傾向が確認される。SMDB-1、SMDB-2、SMDB-3およびSMDB-11を用いた分散重合により得られた粒子のSEM写真を図5に示す。

分子量を1/2としてもf値が同じであれば粒子径はほぼ同等

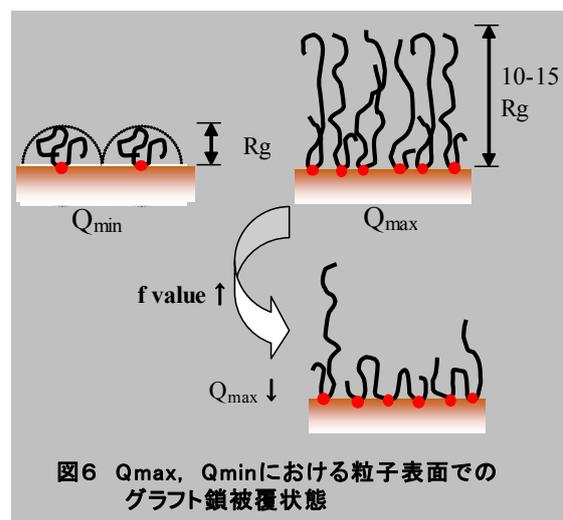


である(SMDB-1,3)。一方、分子量が同じでもf値が大きくなるとメイン粒子の粒子径が小さくなり、f=1.74のSMDB-2では、さらに多量の小粒子が生成していることが確認できる。SMDB型の分散安定剤の場合、粒子径の制御だけでなく、粒度分布制御の面においてもf値の設計が極めて重要であると言える。

3.3 考察

メタクリロイル基を有する分散安定剤を用いた分散重合が3.1、および3.2に記載した特長を有することに関して、Paineらの報告¹⁾を基に考察する。Paineらは、アルコール中PVPを分散安定剤とするスチレンの分散重合に関して、分散安定剤への連鎖移動によるグラフトポリマー(GP)の生成と、これによる立体安定化による粒子間凝集の抑制を前提として定量的な説明を行っている。

連続相での連鎖移動反応により生成するGP量を GP_{avail} とし、粒子表面を安定化するのに要する最小GP量を Q_{min} 、また粒子表面でのGPの最大被覆量を Q_{max} とする(図6)。分散重合初期に $GP_{avail} > Q_{min}$ となり安定粒子が形成され、さらにその安定粒子が重合の進行とともに成長する過程において、 $Q_{min} < GP_{avail} < Q_{max}$ が常に成立している場合は、新粒子の発生や粒子間の凝集が抑制されて(粒子数が一定で維持されて)単分散微粒子が得られる。



このような条件が満たされる場合、最終的に得られる単分散微粒子の粒子径(df)は重合のごく初期($Q_{min} < GP_{avail}$ が成立した時点)で決定し、式(1)にて予測することができる。

$$d_f = \left(\frac{1}{0.75^3 AM_w^b} \right) \left(\frac{[M]MW_s}{\rho \pi N_A} \right)^{2/3} \left(\frac{1}{C_s[S]} \right)^{1/2} \left(\frac{k_2}{0.386k_p} \right)^{1/6} \left(\frac{k_t}{fk_p[I]} \right)^{1/12} \quad \text{式(1)}$$

式(1)の導出や各パラメーターの定義については引用文献¹⁾を参照されたい。本稿では、分散安定剤濃度、および分散安定剤の構造に関する項についてのみ言及する。

分散安定剤の濃度、分子量、組成を変化させる場合、式(1)では第1項と第3項が変化する。第3項の C_s は分散安定剤への連鎖移動定数であり、分散安定剤を構成するモノマー単位当たりの定数として定義されている。また[S]は分散安定剤濃度であり、単位体積当たりの分散安定剤を構成するモノマー単位のモル数として定義されている。従って $C_s \cdot [S]$ は単位時間、単位体積当たりに連鎖移動反応によってGP化する分散安定剤量を表すことになる。

メタクリロイル基を有する分散安定剤の場合、GPは連鎖移動反応ではなくメタクリロイル基の共重合反応により生成する。従って、 $C_s \cdot [S]$ は分散剤単位重量当たりのメタクリロイル基当量に比例することになる。水素引き抜き型連鎖移動のPVPや付加開裂型連鎖移動のTVDB-1に対して、反応速度の速いメタクリロイル基の共重合反応によりGPを生成するTMDB-1、SMDB-1では、圧倒的にGP化する分散安定剤量が大きくなるために粒子径が小さくなると考えることができる。

一方、粒子径は**式(1)**の第3項より、分散安定剤濃度([S])の-0.5乗に比例すると予測される。しかし実際は**3.1**に記載したとおり約-0.1乗と明らかに予測値よりも小さくなっている。**式(1)**では生成したGPは全て粒子表面に吸着すると仮定しているが、TMDB-1、SMDB-1の場合、分散安定剤濃度が高くなるほど、マクロモノマー含有量が高い、すなわち連続相への親和性が高いために吸着に関与できないGPの生成量が多くなるためと推定される。有効吸着量を考慮した生成粒子径の定量的な取扱いについては今後の課題である。

次に、SMDBタイプにおける分散安定剤の分子量およびf値の影響に関して考察する。f値は同じで、数平均分子量を1/2にした場合、分散剤単位重量当たりのメタクリロイル基量は2倍となるため、**式(1)**第3項における分散安定剤への連鎖移動乗数(C_s)が2倍になることと同等であるため、粒子径を小さくすることになる。

一方で第一項では、分散安定剤の重量平均分子量Mwが小さくなることにより、粒子径を大きくすることになる。第1項のAとbは分散安定剤の慣性半径(Rg)の関数 $Rg = AM_w^b$ 中の定数であり、一般的に糸まり状の屈曲性高分子の場合 $b = 0.5 \sim 0.6$ である。SMBD型マクロモノマーのbが約0.5であると仮定すると、第1項と第3項の効果が相殺されるために、f値が同じであれば分子量に関わらずほぼ同一の粒子径になると予測される。実際、SMDB-1とSMDB-3では、分子量が2倍異なるにも関わらず、得られた微粒子の粒子径はほぼ同じであった。

一方、 $Q_{min} < GP_{avail} < Q_{max}$ が成立し単分散微粒子を合成するためには、 Q_{max}/Q_{min} が大きい、すなわち分散安定剤ポリマーのフレキシビリティが大きく高密度に吸着できるほど有利となる。例えば、水素引き抜き型の分散安定剤であるヒドロキシプロピルセルロースとPVPを比較した場合、ポリマー鎖のフレキシビリティが高いPVPの方が単分散性を得やすい⁷⁾。

同様にメタクリロイル基を有する分散安定剤の場合でも、f値が大きくなると**図6**に示すとおり粒子表面での分散安定剤鎖が多点で固定される確率が増加するため、見掛け上フレキシビリティが低下することになり、 Q_{max}/Q_{min} が小さくなると考えられる。すなわちf値が大きくなると重合途中で $GP_{avail} < Q_{max}$ から $GP_{avail} > Q_{max}$ となる可能性が高くなる。 $GP_{avail} > Q_{max}$ になると吸着できないGPが新粒子の生成をもたらすため、重合途中で新粒子が発生することになる。これが、**3.2**でf値が大きい場合(SMDB-2,6)に微小粒子の生成が確認された理由と考えられる。

以上の考察からも、側鎖メタクリロイル基型分散安定剤の設計においては、粒子径、粒度分布の両面においてf値の設定が極めて重要であると言える。

4.1 架橋単分散微粒子の合成

マイクロサイズの単分散微粒子は、溶剤系のコーティング剤に分散させて使用する場合や、熱可塑性樹脂中に熔融混練、均一分散させて使用する場合が多い。従って粒子は十分な耐溶性および耐熱融着性を持つものでなければならない。つまり十分な架橋構造を有していることが必要となる。

高架橋の単分散微粒子を合成する方法として分散重合等により合成した非架橋単分散微粒子をシードとして多官能ビニルモノマーを含むモノマー混合物をシード膨潤重合させる方法が知られている。ただしこの方法はモノマー膨潤工程を要する多段の重合プロセスとなるため生産性、コストの面で問題がある。

一方、「(1)分散重合段階で多官能ビニルモノマーを共重合させる」、「(2)後架橋に利用できる官能基を有するモノマーを共重合させて重合後直ちに架橋剤もしくは自己架橋触媒を加えて架橋させる」、方法でも架橋微粒子を合成することは可能である。

一般的に上記(1)、(2)の方法では分散系が不安定になりやすく高架橋設計が困難となる場合が多い。しかしSMDB型分散安定剤を使用して、**表4**に示す処方にて架橋微粒子を合成したところ、比較的非架橋微粒子(DP-1)と同様に、凝集物や付着物が生成することなく、極めて安定に架橋微粒子を合成することができた。**図7**には各微粒子をMeOHに24hr分散させた場合、およびメチルエチルケトン(MEK)に24hr分散させた場合のSEM写真を示す。

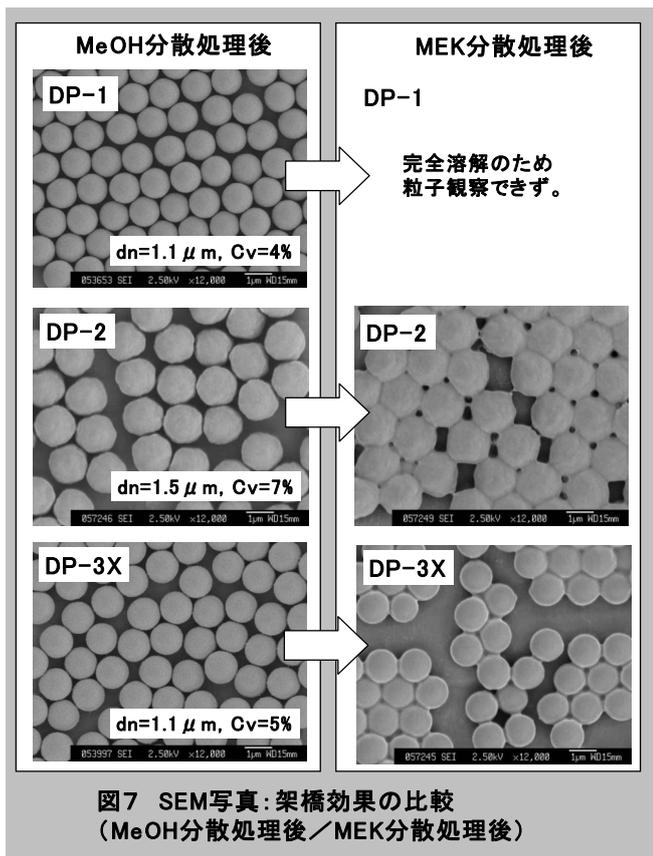
DP-1(非架橋)の場合、MEK中では完全に溶解するため粒子のSEM像を得ることができなかった。一方、上記(1)に相当するDP-2、および上記(2)に相当するDP-3を重合後に架橋反応させた粒子(DP-3X)ではMEKに溶解することなくMeOH分散時と同等の粒子径を維持していることがわかる。またDP-2では重合の進行とともに架橋反応も進行するため粒子表面に凹凸が形成されているが、DP-3Xでは非架橋粒子と同等の真球状が維持されることがわかる。

表4 分散重合条件

Materials	Amount (g)		
	DP-1	DP-2	DP-3
Monofunctional Methacrylate	100	95	90
Allyl Methacrylate		5	
Functional Monomer A			10
H ₂ O / MeOH	139 / 441	116 / 464	139 / 441
Stabilizer:			
SMBD-1		2	
SMDB-11	2		2
t-Butyl peroxy pivalate	1.68	1.68	1.68

1)TMDB, SMDB & TVDB were neutralized with NH₃

2)Stirring rate;120rpm, Temp.55°C, time;4hr



SMDB型分散安定剤を用いた場合、非架橋系同様、比較的少ない分散安定剤量で安定に架橋単分散微粒子を製造できることが確認された。特にDP-3Xは耐熱性に優れ、多くの熱可塑性樹脂に熔融混練、均一分散させることが可能であることを確認している。

またDP-3Xは工業的なスケールにおいても重合工程、後架橋工程、および乾燥工程で凝集等の問題が発生することなく、フラスコスケールと同等の品質で効率よく量産製造することが可能であった。現在、量産品にて様々な分野での応用が検討されている。次項には樹脂混練用途での応用例を記載する。

4.2 LCD拡散板への応用

大型液晶テレビでは光源イメージを消すためにバックライトの前面に拡散板が配置される。拡散板はポリスチレン等の透明樹脂に屈折率の異なる透明微粒子(拡散剤)を分散させることにより光拡散性を付与した成形板である。本用途では、薄型化、低コスト化のニーズに対応するため、より少量でより高い拡散性が付与できる拡散剤が望まれている。

市販のアクリル系拡散剤である、SP-1(シード膨潤重合品、 $dn=2.0 \mu m$ 、 $Cv=6\%$)、SP-2(懸濁重合品、 $dn=6.2 \mu m$ 、 $Cv=39\%$)、および4.1に記載のDP-3Xについて拡散性能の比較評価を行った。

ポリスチレン樹脂(GPPS)と所定量の拡散剤を200℃にて熔融混練した後、220℃にて1.5mmの板厚に成形して拡散板を作製した。得られた拡散板について、ゴニオフォトメーター

(村上色彩技術研究所製GP-200)を用いて拡散率(D)を測定した。拡散板に垂直に平行光を照射したときの、透過拡散光の配光分布を測定し、出射角度が5度、20度、および70度などの強度(I)から、式(2)を用いて拡散率(D)を計算した。

$$D = \frac{(B_{70} + B_{20}) / 2}{B_5}, \quad B_{\theta} = \frac{I_{\theta}}{\cos \theta} \quad \text{式(2)}$$

また色差計(日本電色製SE2000)を用いて透過光黄色度(YI)を測定した。その結果を図8に示す。

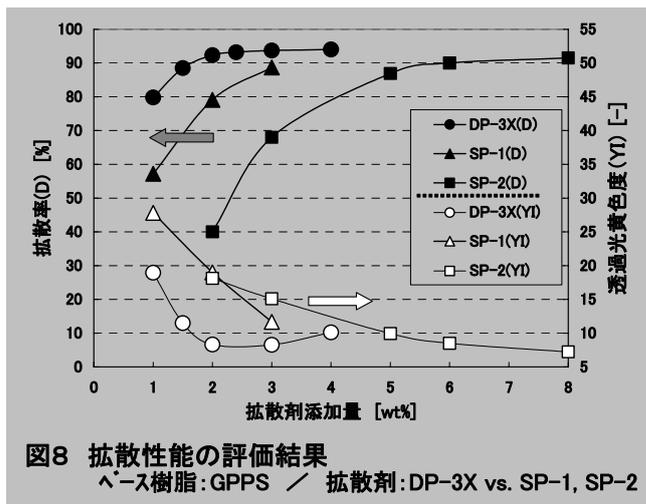


図8より、DP-3Xは、SP-1、SP-2と比較して、より少量の添加量で高い拡散率(D)が得られることが明らかである。D>90%とするには、SP-2の場合6wt%以上の添加量が必要であるが、DP-3Xでは2wt%以下の添加でよいことがわかった。各粒子の屈折率はほぼ同等であることから、DP-3Xは粒子径の効果により高い拡散性能を有すると判断できる。

一方、拡散剤の粒子径が小さくなるほど、拡散光の波長依存性により拡散透過光が黄色味を帯びることが懸念される。しかし、DP-3Xでは $dn=1.1 \mu m$ と比較的小粒径であるにもかかわらず、 $Cv=5\%$ と単分散性が高く $1 \mu m$ 以下の微小粒子の影響がないため透過光黄色度(YI)においても従来の拡散剤と同等レベルで問題ないことがわかる。

LCD用PS拡散板の拡散剤としては、高温熔融混練に耐える高架橋密度を有し、さらに高拡散性と拡散透過光の色調を両立させることが可能な、小粒径かつ高単分散性のポリマー微粒子が最適である。このような微粒子を、従来の懸濁重合法やシード膨潤重合法によって工業的スケールで安価に製造することは困難である。一方、DP-3Xは架橋密度、粒子径、および単分散性のすべての要件を満たし、かつ工業的に低コストで生産できる、極めて有用な拡散剤と言える。

5 まとめ

メタクリロイル基、およびカルボキシル基を有する分散安

定剤を用いた極性溶媒中での分散重合法では、従来技術と比較して、より少ない分散安定剤量で、より粒子径の小さな単分散微粒子を製造することができる。本技術の応用により、1 μ m程度の比較的粒子径の小さい架橋単分散微粒子を、工業的スケールにて安価に製造することが可能となった。LCD用拡散板の拡散剤、AGフィルム用のAG剤、OPPフィルム等のアンチブロッキング剤、各種セラミックス製品の気孔形成材など、様々な用途での高品質化、低コスト化に貢献することが期待されている。

引用文献

- 1) A.J.Paine, *Macromolecules*, **23**, 3109 (1990).
- 2) S.kawaguchi, M.A.Winnik and K.ItoP.-L.Kuo, *Macromolecules*, **28**, 1159 (1995).
- 3) 川口正剛, 日本接着学会誌, **41**, 443 (2005).
- 4) 松崎英男, 河合道弘, 木村次雄, 第12回高分子ミクロスフェア討論会講演要旨集, 55 (2002).
- 5) 松崎英男, 河合道弘, 第13回高分子ミクロスフェア討論会講演要旨集, 131 (2004).
- 6) 松崎英男, 東亜合成研究年報TREND, **8**, 20 (2005).
- 7) 蒲池幹治, 遠藤剛編, 川口春馬, “ラジカル重合ハンドブック”, エヌ・ティー・エス (1999) p. 267~269.