

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-29953
(P2009-29953A)

(43) 公開日 平成21年2月12日(2009.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 2/16 (2006.01)	CO8F 2/16	4 J O 1 1
CO8F 2/44 (2006.01)	CO8F 2/44	B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2007-196118 (P2007-196118)
(22) 出願日 平成19年7月27日 (2007.7.27)

(71) 出願人 000131810
株式会社ジェイエスピー
東京都千代田区丸の内三丁目4番2号
(74) 代理人 100078732
弁理士 大谷 保
(72) 発明者 島 昌臣
三重県四日市市大字六呂見653-2 株
式会社ジェイエスピー四日市研究所内
(72) 発明者 原口 健二
三重県四日市市大字六呂見653-2 株
式会社ジェイエスピー四日市研究所内
(72) 発明者 田村 匡志
三重県四日市市大字六呂見653-2 株
式会社ジェイエスピー四日市研究所内

最終頁に続く

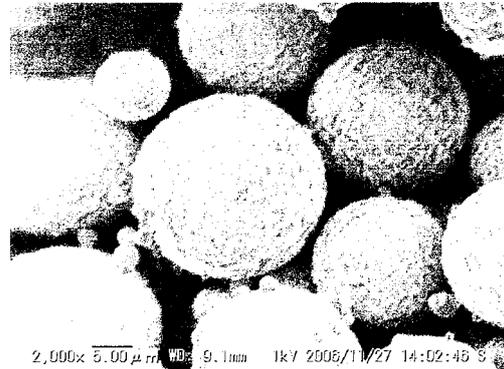
(54) 【発明の名称】 ビニル系樹脂粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 表面に皺を有するビニル系樹脂粒子を、工業的に有利に効率よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 (a) 水性媒体中に、脂肪酸エステル類からなる可塑剤を含むビニル系単量体Aの液滴を分散させて水性分散液を調製する水性分散液調製工程、及び (b) 上記水性分散液中のビニル系単量体Aを重合させる重合工程を含む、表面に皺を有する平均粒径1~200 μmのビニル系樹脂粒子の製造方法であって、前記 (b) 工程において、ビニル系単量体Aの重合転化率が50~80%の状態、溶解度パラメーターが13.0~15.0 (MPa)^{1/2}の炭化水素化合物を重合反応系に添加することを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 水性媒体中に、ビニル系単量体 A の液滴を分散させて水性分散液を調製する水性分散液調製工程、及び (b) 上記水性分散液中のビニル系単量体 A を重合させる重合工程を含む、表面に皺を有する平均粒径 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ のビニル系樹脂粒子の製造方法であって、

(1) 前記 (a) 工程におけるビニル系単量体 A の液滴は、脂肪族エステル類からなる可塑剤を含み、かつ該可塑剤の添加量が、ビニル系単量体 A 100 重量部に対して、 $0.1 \sim 3$ 重量部であること、

(2) 前記 (b) 工程において、ビニル系単量体 A の重合転化率が $50 \sim 80\%$ の状態で、溶解度パラメーターが $13.0 \sim 15.0$ (MPa)^{1/2} の炭化水素化合物を重合反応系に添加すること、及び

(3) 前記 (b) 工程において、上記 (2) の操作に引き続き、ビニル系単量体 B 及び架橋剤を重合反応系に添加し、かつビニル系単量体 B の添加量が、ビニル系単量体 A 100 重量部に対して、 $1 \sim 10$ 重量部であること、
を特徴とするビニル系樹脂粒子の製造方法。

【請求項 2】

炭化水素化合物の添加量が、ビニル系単量体 A 100 重量部に対して、 $10 \sim 40$ 重量部である請求項 1 に記載のビニル系樹脂粒子の製造方法。

【請求項 3】

炭化水素化合物の沸点が、 60 未満である請求項 1 又は 2 に記載のビニル系樹脂粒子の製造方法。

【請求項 4】

ビニル系単量体 A が、主成分として (メタ) アクリル酸エステルを含むものであり、ビニル系単量体 B が、主成分としてビニル芳香族系化合物を含むものである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のビニル系樹脂粒子の製造方法。

【請求項 5】

ビニル系単量体 A が、(メタ) アクリル酸メチル及び -メチルスチレンを含むものである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のビニル系樹脂粒子の製造方法。

【請求項 6】

(b) 工程において添加される架橋剤が、ジビニルベンゼンである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のビニル系樹脂粒子の製造方法。

【請求項 7】

(b) 工程における架橋剤の添加量が、ビニル系単量体 A 100 重量部に対して、 $0.5 \sim 20$ 重量部である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のビニル系樹脂粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ビニル系樹脂粒子の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、電気、電子分野、医療分野、化学分野、化粧品分野、その他工業分野において有用な、表面に皺を有する平均粒径 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ のビニル系樹脂粒子を、効率よく製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、平均粒径が数 μm ~ 数十 μm 程度の樹脂微粒子が、塗料、化粧品、光拡散剤などの分野において多様な目的で使用されている。

しかしながら、一般的に用いられている樹脂微粒子は、その形状が真球状であることから、塗料の艶消し性や隠蔽性の付与、化粧品の散乱性や付着性の付与などの高機能化が求められる場合には、上記機能を十分に発揮することができず、改善の余地を有するものであった。

10

20

30

40

50

例えば、真球状の樹脂微粒子の機能をより高めるために、特許文献1では円板状樹脂微粒子、特許文献2では板状樹脂微粒子、特許文献3では中空非球状樹脂微粒子の製造方法が開示されている。

【0003】

【特許文献1】特開昭63-117040号公報

【特許文献2】特開平3-234734号公報

【特許文献3】特開平7-157672号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

10

本発明は、このような状況下で、表面に皺を有し、電気、電子分野、医療分野、化学分野、化粧品分野、その他工業分野において有用なビニル系樹脂粒子を、工業的に効率よく製造する方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、前記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、可塑剤として機能する脂肪酸エステル類を所定の割合で含むビニル系単量体の液滴が分散してなる水性分散液を調製し、該水性分散液中の上記ビニル系単量体を、特定の操作を用いて重合させることにより、目的とする表面に皺を有すると共に、平均粒径が1~200 μm のビニル系樹脂粒子が得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

20

【0006】

すなわち、本発明は、

[1] (a) 水性媒体中に、ビニル系単量体Aの液滴を分散させて水性分散液を調製する水性分散液調製工程、及び(b)上記水性分散液中のビニル系単量体Aを重合させる重合工程を含む、表面に皺を有する平均粒径1~200 μm のビニル系樹脂粒子の製造方法であって、

(1) 前記(a)工程におけるビニル系単量体Aの液滴は、脂肪酸エステル類からなる可塑剤を含み、かつ該可塑剤の添加量が、ビニル系単量体A100重量部に対して、0.1~3重量部であること、

30

(2) 前記(b)工程において、ビニル系単量体Aの重合転化率が50~80%の状態、溶解度パラメーター(SP値)が13.0~15.0(MPa)^{1/2}の炭化水素化合物を重合反応系に添加すること、及び

(3) 前記(b)工程において、上記(2)の操作に引き続き、ビニル系単量体B及び架橋剤を重合反応系に添加し、かつビニル系単量体Bの添加量は、ビニル系単量体A100重量部に対して1~10重量部であること、

を特徴とするビニル系樹脂粒子の製造方法、

[2] 炭化水素化合物の添加量が、ビニル系単量体A100重量部に対して、10~40重量部である上記[1]に記載のビニル系樹脂粒子の製造方法、

[3] 炭化水素化合物の沸点が、60未満である上記[1]又は[2]に記載のビニル系樹脂粒子の製造方法、

40

[4] ビニル系単量体A及び、主成分として(メタ)アクリル酸エステルを含むものであり、ビニル系単量体Bが、主成分としてビニル芳香族系化合物を含むものである上記[1]~[3]のいずれかに記載のビニル系樹脂粒子の製造方法、

[5] ビニル系単量体Aが、(メタ)アクリル酸メチル及び -メチルスチレンを含むものである上記[1]~[4]のいずれかに記載のビニル系樹脂粒子の製造方法、

[6] (b)工程において添加される架橋剤が、ジビニルベンゼンである上記[1]~[5]のいずれかに記載のビニル系樹脂粒子の製造方法、及び

[7] (b)工程における架橋剤の添加量が、ビニル系単量体A100重量部に対して、0.5~20重量部である上記[1]~[6]のいずれかに記載のビニル系樹脂粒子の製

50

造方法、
を提供するものである。

【発明の効果】

【0007】

本発明の製造方法によれば、水性分散液調製において、脂肪酸エステル類からなる可塑剤が特定量添加された状態のビニル系単量体を水性媒体中に分散させ、重合工程において、溶解度パラメーター（SP値）が $13.0 \sim 15.0$ （MPa）^{1/2}の炭化水素化合物を添加した後、架橋剤と追添ビニル系単量体を添加し、重合することにより、平均粒径が $1 \sim 200 \mu\text{m}$ で、かつ表面に皺を有するビニル系樹脂粒子を容易に得ることができる。また、本発明によれば、重合工程において、溶解度パラメーターが $13.0 \sim 15.0$ （MPa）^{1/2}の炭化水素化合物と、ビニル系単量体、架橋剤の添加時期を調整すること等により樹脂粒子表面に形成される皺を調整することが容易にできるため、電気、電子分野、医療分野、化学分野、化粧品分野、その他の工業分野の要求に適応できる樹脂粒子を容易に提供することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明のビニル系樹脂粒子（以下、単に樹脂粒子と称することがある。）の製造方法は、（a）水性媒体中に、脂肪酸エステル類からなる可塑剤を含むビニル系単量体Aの液滴を分散させて水性分散液を調製する水性分散液調製工程、及び（b）上記水性分散液中のビニル系単量体Aを重合させる重合工程を含み、上記（a）及び（b）工程を施すことにより、表面に皺を有する平均粒径 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ の樹脂粒子を製造する。

20

本発明の樹脂粒子の製造方法としては、乳化重合法、懸濁重合法などを用いることができるが、中でも目的の粒子径を容易に得られたため、懸濁重合法が好ましい。

本明細書では、上記懸濁重合法を例にとって説明するが、本発明の技術に基づき他の重合法においても当然に樹脂粒子表面に皺を有するビニル系樹脂粒子が製造できる。

【0009】

〔（a）工程〕

本発明の製造方法における（a）工程は、水性媒体中に、脂肪酸エステル類からなる可塑剤を含むビニル系単量体Aの液滴を分散させて水性分散液を調製する、水性分散液調製工程である。

30

当該水性分散液調製工程においては、乳化装置を備えた容器に、水性媒体、懸濁剤、アニオン系界面活性剤などを投入し、次いで、ビニル系単量体A、可塑剤、重合開始剤、連鎖移動剤などを投入する。乳化装置の高せん断攪拌により、上記可塑剤を含むビニル系単量体を水性媒体中に微細な液滴として分散させることにより水性分散液を調製する。

【0010】

（水性媒体）

本発明において使用される水性媒体としては、脱イオン水、純水等が挙げられる。

【0011】

（ビニル系単量体A）

本発明において使用されるビニル系単量体Aとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸の炭素数 $1 \sim 10$ のアルキルエステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸の炭素数が $1 \sim 10$ のアルキルエステル；スチレン、*o*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*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、2,4-ジクロロスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-オクチルスチレン、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム等のビニル芳香族系化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有不飽和化合物等が挙げられる。

40

50

これらのビニル系単量体は、得られる樹脂粒子の使用目的に応じて、一種、あるいは二種以上を組み合わせ使用することができる。

【0012】

本発明においては、架橋樹脂粒子表面の皺が形成され易くなることから、前記のビニル系単量体 A は、(メタ)アクリル酸エステルを主成分として含むものが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルの中でも、(メタ)アクリル酸メチルがより好ましく、メタクリル酸メチルがさらに好ましい。なお、主成分とは、ビニル系単量体 A 中に(メタ)アクリル酸エステルを 50 ~ 100 重量%含むことを意味し、上記(メタ)アクリル酸エステルとは、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの両方を指す。以下、類似の表現も同様である。

10

また、かかる観点から、ビニル系単量体 A は、 - メチルスチレンを含むものであることが特に好ましい。この場合、 - メチルスチレンの配合量は、ビニル系単量体 A に対して 0 重量%超 15 重量%以下とすることが好ましい。

【0013】

(脂肪酸エステル類)

前記可塑剤としては脂肪酸エステル類が使用され、該可塑剤は、樹脂粒子表面に皺を形成させるために必要な成分である。後述するように、ビニル系単量体中に溶解している炭化水素化合物が、単量体の重合に伴いその溶解性が変化するために重合体から相分離することによって、皺が形成されると推察しているが、このとき、可塑剤である脂肪酸エステル類により、皺が形成されるのに適正な粘度範囲に重合体の粘度を調整できる。

20

前記脂肪酸エステル類としては、2 - エチルヘキサン酸ヘキサデシル、ヤシ脂肪酸メチル、ラウリン酸メチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸 2 - エチルヘキシル、牛脂脂肪酸メチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸 2 - エチルヘキシル、ステアリン酸イソトリデシル、カプリン酸メチル、ミリスチン酸メチル、オレイン酸メチル、オレイン酸イソブチル、オレイン酸オクチル、オレイン酸ラウリル、オレイン酸オレイル、ミリスチン酸ミリスチル、ステアリン酸ステアリル、オレイン酸 2 - エチルヘキシル、オレイン酸デシル、オレイン酸イソブチル等の脂肪酸と 1 価のアルコールのエステル；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリステアレート、グリセリンモノオレエート、グリセリントリ 2 - エチルヘキサノエート、硬化牛脂、硬化ヒマシ油等の脂肪酸と多価アルコールのエステルが例示される。また、これらの脂肪酸エステルは、単独で又は混合して使用することができる。

30

これらの脂肪酸エステルの中でも、グリセリントリステアレートを使用することが、表面に皺を有する樹脂粒子を容易に得ることができるので好ましい。

【0014】

前記脂肪酸エステル類の添加量(複数の脂肪酸エステル類を使用する場合は、それらの合計添加量)は、ビニル系単量体 A 100 重量部当たり、0.1 ~ 3 重量部であり、好ましくは 0.3 ~ 2 重量部である。この範囲内であると、重合体の粘度を皺の形成に適した粘度範囲に調整できるので、得られる樹脂粒子表面に皺を容易に形成することができる。

40

0.1 重量部未満では、樹脂粒子の表面に皺を形成するという目的が達成できない。一方、3 重量部超では、樹脂粒子が凝集する。

なお、前記脂肪酸エステル類の添加方法としては、特に制限はないが、重合に使用するビニル系単量体 A 中に予め所定量を添加して溶解させておく方法が好ましい。

【0015】

(重合開始剤、連鎖移動剤)

本発明において使用される重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル

50

などのアゾ系化合物、クメンヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ラウロイルパーオキシドなどの単量体に可溶な開始剤が挙げられる。重合開始剤の量は、通常、仕込みビニル系単量体（AとBとの合計）の全重量100重量部に対して0.01~3重量部が好ましい。

本発明においては、得られる樹脂粒子の分子量を調整するために、例えば、*n*-ドデシルメルカプタンや -メチルスチレンダイマー等の連鎖移動剤をビニル系単量体Aに適宜添加しても良い。

【0016】

（懸濁剤）

本発明で添加される前記懸濁剤としては、例えば、リン酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイト、ピロリン酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化第2鉄、水酸化チタン、水酸化マグネシウム、リン酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、ベントナイト等の微粒子状の難水溶性無機塩が挙げられる。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、好ましくは、リン酸三カルシウムやヒドロキシアパタイト、ピロリン酸マグネシウムである。

該懸濁剤の使用量は、水性分散液中の水性媒体100重量部に対して、通常、固形分量として0.05~20重量部が好ましく、より好ましくは0.3~15重量部である。懸濁剤の添加量が少なすぎる場合は、ビニル系単量体Aを懸濁安定化することができず樹脂の塊状物が発生することがあり、一方、多すぎる場合には製造コストの面から好ましくないだけでなく、粒度分布が広くなるという問題が生じやすい。

【0017】

（アニオン系界面活性剤）

本発明で添加される前記アニオン系界面活性剤としては、例えば、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、 -オレインスルホン酸ナトリウム、ドデシルフェニルオキシドジスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、好ましくは、炭素数8~20のアルキルスルホン酸アルカリ金属塩（好ましくはナトリウム塩）、更に好ましくは、ラウリルスルホン酸アルカリ金属塩（好ましくはナトリウム塩）である。これにより、優れた懸濁安定化の効果が得られる。また、水性分散液中に必要に応じて、例えば塩化リチウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩類等の電解質を加えることができる。

【0018】

〔(b)工程〕

本発明の製造方法における(b)工程は、前記(a)工程で調製された水性分散液中のビニル系単量体Aを重合させる、重合工程である。

当該重合工程においては、例えば、前記(a)工程で調製された水性分散液を攪拌装置を備えた反応器に投入し、窒素置換により反応器内の酸素を除去した後、攪拌しながら反応器を加熱し、所定温度で所定時間、ビニル系単量体を重合させる。

本発明の製造方法により得られる樹脂粒子の平均粒径は、1~200 μ mである。この範囲内に平均粒径を調整するには、前記水性分散液に添加されるアニオン系界面活性剤等の種類や量、攪拌条件等によりビニル系単量体Aの分散状態を制御すればよい。なお、当然のことながら、得られた樹脂粒子を分級することにより平均粒径を調整することができる。

本明細書における樹脂粒子の平均粒径とは、体積平均粒子径のことをいう。なお、体積平均粒子径は、樹脂粒子を水中に分散させ、レーザー回折散乱法により粒度分布を測定し、全粒子の体積に対する累積体積が50%になる時の粒子径として求められる。測定装置

10

20

30

40

50

としては、例えば、日機装株式会社製「マイクロトラックMT-3300EX」等を使用することができる。

【0019】

表面に皺を有する樹脂粒子を得るには、前記(a)工程で説明したように、脂肪酸エステル類からなる可塑剤を所定の割合で含むビニル系単量体Aを用いて、その液滴が分散された水性分散液を調製することを要すると共に、当該(b)工程において、該ビニル系単量体Aの重合転化率が、50～80%の状態、溶解度パラメーター(SP値)が13.0～15.0(MPa)^{1/2}の炭化水素化合物を反応系に添加し、次いでビニル系単量体B及び架橋剤を反応系に添加し、ビニル系単量体Bの添加量はビニル系単量体A100重量部に対して1～10重量部であることを要す。

10

【0020】

(炭化水素化合物)

当該重合工程において、皺を形成するための炭化水素化合物(異形化剤)として、前記脂肪酸エステル類と共に作用する、溶解度パラメーター(SP値)が13.0～15.0(MPa)^{1/2}の炭化水素化合物が使用される。SP値が13.0～15.0(MPa)^{1/2}である炭化水素化合物としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、リモネンなどが挙げられ、これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、中でも特にペンタンがビニル系単量体との相溶性の観点から好ましい。

SP値が13.0(MPa)^{1/2}未満、あるいは15.0(MPa)^{1/2}を超える炭化水素化合物では、後述する相分離が起り難く、表面に皺を有する樹脂粒子は得られない。なお、本明細書におけるSP値とは、分子間の凝集エネルギー密度の平方根に相当するもので、この値は下記(1)式の通り、物理的に1cm³の液体を蒸発させるのに必要なエネルギー量を1/2乗した値で、単位体積当たりの極性の大きさを示す数値である。本明細書におけるSP値は、下記(1)式に基づき求められる値とする。

20

$$SP \text{ 値 (MPa)}^{1/2} = (E/V)^{1/2} = ((H-RT)/V)^{1/2} \\ = ((H-RT)d/M)^{1/2} \cdots (1)$$

E: 蒸発エネルギー(J/mol)、V: 分子容(cm³/mol)、H: 蒸発潜熱(J/mol)、R: 気体定数=8.314J/(mol·K)、T: 絶対温度(K)、d: 密度(g/cm³)、M: 分子量(g/mol)

【0021】

30

前記炭化水素化合物の反応系への添加量は、ビニル系単量体A100重量部に対して、10～40重量部であることが好ましく、15～30重量部であることがより好ましい。該炭化水素化合物の添加量がビニル系単量体A100重量部に対して、少なすぎる場合には、後述する相分離が起りにくく、表面に皺を有する樹脂粒子は得られないおそれがあり、該炭化水素化合物の添加量が多すぎる場合には、懸濁系が不安定になり樹脂粒子が得られないおそれがある。

また、本発明で用いられる炭化水素化合物の沸点は、60 未満であることが好ましい。該沸点が60 未満であることにより、得られた樹脂粒子から炭化水素化合物を容易に除去でき、樹脂粒子中に該炭化水素化合物が残留することを極力抑えることができる。当該重合工程においては、ビニル系単量体Aの重合転化率が50～80%、好ましくは60～80%の状態、溶解度パラメーター(SP値)が13.0～15.0(MPa)^{1/2}の炭化水素化合物を添加した後、ビニル系単量体Bと架橋剤が添加される。

40

該重合転化率が50%未満のとき、あるいは80%を超えたときに炭化水素化合物を添加した場合には、表面に皺を有する樹脂粒子は得られない。

【0022】

該炭化水素化合物を反応系に添加する、重合転化率が50～80%の状態とするための具体的な温度、時間の反応条件調整は、各種成分の配合、重合条件等により一概に決定することはできないが、例えば、概ね80 まで0.4～0.8 /分程度で昇温したのち、115 程度まで0.05～0.15 /分程度で昇温後、該温度にて3～9時間程度、攪拌しながら保持することにより調整することができる。

50

また、該炭化水素化合物やビニル系単量体 B、架橋剤の反応系への添加方法としては、連続的もしくは断続的に供給してもよい。具体的には、定量ポンプにて添加速度を 10 ml/分以下にすることが好ましい。添加速度が 10 ml/分を超えると、懸濁系が不安定になり樹脂粒子が得られないおそれがある。

【0023】

なお、本発明における重合転化率は、下記のようにして求めることができる。

炭化水素化合物を添加する前の反応器から餅状ポリマー約 5 g をろ紙に取り出し、ポリマーをろ紙で軽く押さえつけ水分をろ紙に吸い取る。ろ紙上から餅状ポリマー約 1.5 g を 20 ml のビーカーに取って、小数点以下 4 桁まで秤量 (g) し「再沈前の重量」とする。

次いで、ポリマー 1 g (純度 100%として)につき 5 ~ 6 ml のクロロホルムに溶解させる。別に用意した 200 ml ビーカーに 120 ~ 130 ml のメタノールを入れ、スターラーチップで攪拌しながら、メタノールを入れたビーカーに先に用意したクロロホルム溶液を少しずつ滴下させる。最後に、20 ml のビーカーにもメタノール 10 ml を注ぎ、器壁についたポリマーを回収して、その溶液を 200 ml ビーカーに加える。次いで該 200 ml ビーカー中の溶液を数時間攪拌した後にろ過して、ポリマーを回収する。回収したポリマーを風乾後、80℃で 1 日以上条件にて真空乾燥器にて乾燥を行う。この操作により得られたポリマーの回収量を小数点以下 4 桁まで秤量 (g) し「再沈後の重量」とする。

前記の通り求められた「再沈前の重量」と「再沈後の重量」とを下記 (2) 式に代入することにより、重合転化率 (%) を求めることができる。

$$\text{重合転化率 (\%)} = (\text{「再沈後の重量」} / \text{「再沈前の重量」}) \times 100 \quad \dots (2)$$

【0024】

本発明において、表面に皺を有するビニル系樹脂粒子が得られる機構は、定かではないが、モノマー相に溶解していた炭化水素化合物が、重合の進行とともに溶解性が変化することにより、相分離を起こし、皺になると推察される。尚、本発明では、相分離の状態を制御するために、*p*-メチルスチレンや *p*-メチルスチレンジイマーを用いて重合速度や重合体粘度を制御しているが、*p*-メチルスチレンジイマー以外の連鎖移動剤を用いることや、重合開始剤の種類、量、あるいは重合温度条件を変更することで相分離の状態を抑制することも可能である。

【0025】

(ビニル系単量体 B)

本願発明では、架橋剤を添加することにより架橋樹脂粒子が製造されるが、重合体の架橋が進行するにしたがって、重合体に対する炭化水素化合物の溶解性が変化し、皺が形成される状態ではなくなる。そこで、当該重合工程において、ビニル系単量体 B を特定量添加することにより、重合体に対する炭化水素化合物の溶解性を皺の形成に適した範囲に調整する。

添加するビニル系単量体 B としては、スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*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、2,4-ジクロロスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-オクチルスチレン、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム等のビニル芳香族系化合物；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル等のアクリル酸の炭素数が 1 ~ 10 のアルキルエステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル等のメタクリル酸の炭素数が 1 ~ 10 のアルキルエステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有不飽和化合物等が挙げられる。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明においては、前記のビニル系単量体 B は、前述したように炭化水素化合物の溶解性を調整しやすくなるので、ビニル芳香族系化合物を主成分とするものであることが好ま

10

20

30

40

50

しく、スチレンを主成分とするものであることがより好ましい。なお、この場合、主成分とはビニル系単量体 B 中にビニル芳香族系化合物が 50 ~ 100 重量%含まれることを意味する。

ビニル芳香族系化合物以外のビニル系単量体を併用する場合には、ビニル系単量体としては、(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、メタクリル酸メチルがより好ましい。

また、添加するビニル系単量体 B の量は、前記 (a) 工程で用いるビニル系単量体 A 100 重量部に対して、1 ~ 10 重量部であり、3 ~ 8 重量部であることが好ましい。このビニル系単量体 B の添加量が 1 重量部未満や 10 重量部を超えると表面に皺のある樹脂粒子が得られない。

【0026】

(架橋剤)

架橋剤としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸系モノマーや、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどの芳香族ジビニル化合物などの架橋性単量体を使用することができる。これらの架橋剤は単独で、または二種以上を組み合わせても良い。その中でも特にジビニルベンゼンがビニル系単量体との相溶性の観点から好ましい。

添加する架橋剤の量は、前記 (a) 工程で用いるビニル系単量体 A 100 重量部に対して、0.5 ~ 20 重量部であることが好ましく、2 ~ 10 重量部であることがより好ましい。該架橋剤の量が 0.5 ~ 20 重量部の範囲であれば、懸濁系が不安定になりやすく、表面に皺模様を有する樹脂粒子を得ることができる。

また、ビニル系単量体 B と架橋剤は、水と乳化剤を含む混合液に添加し、乳化装置にて攪拌(例えば、回転数 10000 rpm で 5 分以上)し、水と乳化させた乳濁液として添加することが好ましい。乳濁液にする際に用いる水と乳化剤については、添加するビニル系単量体 B と架橋剤の合計を 100 重量部とした場合、10 ~ 100 重量部程度の水と、0.01 ~ 1 重量部程度のアニオン系界面活性剤が好ましい。

【0027】

本発明において、ビニル系単量体 B 及び架橋剤は、炭化水素化合物が添加された後に添加される。ビニル系単量体 B 及び架橋剤を炭化水素化合物よりも先に添加すると、炭化水素化合物が重合体に溶解する前に架橋反応が生じるために、重合体に対する炭化水素化合物の溶解度、及び重合体の粘度を、皺が形成されるのに適切な範囲に調整することができないので、皺が形成されない。また、ビニル系単量体 B 及び架橋剤を炭化水素化合物と同時に添加すると、樹脂粒子が凝結してしまう。

樹脂粒子の表面に容易に皺を形成させるために、ビニル系単量体 B 及び架橋剤の添加を、炭化水素化合物添加後に、炭化水素化合物添加時の重合転化率よりも重合転化率が 2 ~ 40% 進行した時点で行うことが好ましく(ただし、ビニル系単量体 B 及び架橋剤を添加する際の重合転化率は 100% 未満である。)、3 ~ 20% 進行した時点で行うことがより好ましく、4 ~ 15% 進行した時点で行うのがさらに好ましい(ただし、ビニル系単量体 B 及び架橋剤を添加する際の重合転化率は 100% 未満である。)

【0028】

このようにして形成された樹脂粒子は、ろ過や遠心分離などの公知の固液分離手段によって反応終了液から取り出し、表面に付着した懸濁剤を除去後、洗浄及び乾燥処理することにより、表面に皺を有すると共に、平均粒径が 1 ~ 200 μm の範囲にある、例えば後述の図 1 に示すようなビニル系樹脂粒子が得られる。なお、本発明でいう皺とは、粒子表面が平滑ではなく、粒子表面にランダムな曲線状凹凸形状を、全表面に対して少なくとも 10% 有するものを指す。好ましくは 30% 以上であり、より好ましくは 50% 以上である。また、曲線状凹凸形状の凸部の高さとの凹部の深さとの差は、樹脂粒子の粒径にもよるが、通常 0.01 ~ 2 μm 程度、好ましくは 0.1 ~ 1.5 μm であり、かつ平均粒径に対して 0.1 ~ 10% の深さである。本発明において、曲線状凹凸形状の凸部と凹部との

10

20

30

40

50

高低差を「皺の深さ」と言う。このような皺は、走査型電子顕微鏡や原子間力顕微鏡により確認することができる。

皺の深さは、具体的には以下のようにして測定する。ビニル系樹脂粒子をナノスケールハイブリッド顕微鏡を使用して写真撮影し、任意の20箇所について、樹脂粒子表面の皺の深さをカンチレバーのたわみ量により計測する。20箇所の計測値の算術平均値を皺の平均深さとする。

次に、本発明の方法によって得られる樹脂粒子の膨潤度について詳述する。

前記、樹脂微粒子の膨潤度とは、樹脂粒子の架橋度を表す指標であり、値が小さいほど架橋度が高いことを意味し、値が大きいほど架橋度が低いことを意味する。なお、本願発明の樹脂粒子の膨潤度は0～20であることが好ましい。

膨潤度は以下のようにして測定できる。メスシリンダーに樹脂粒子1gを精秤し、数回タッピング後、トルエン等の常温で樹脂粒子の架橋部分は溶解、膨潤させず、無架橋部分は溶解、膨潤させ得る溶媒を、静かに壁面を伝わらせて50mlまで入れる。その後、25

で24時間静置し、膨潤したゲルの高さをml表示で読み取り、
膨潤度[-] = (読み取り値[ml] × 0.5 [g / ml]) / 試料採取量[g]により、算出された値である。なお、上式中の0.5 [g / ml]は樹脂粒子のかさ密度である。

このようなビニル系樹脂粒子は、電気、電子分野、医療分野、化学分野、化粧品分野、その他工業分野において有用である。

【実施例】

【0029】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各例における諸特性は、以下に示す方法に従って求めた。

(1) 体積平均粒径 (d50) : 樹脂粒子の50%粒子径の測定

樹脂粒子を水中に分散させ、レーザー回折散乱法(日機装株式会社製「マイクロトラックMT-3300EX」(商品名))により粒度分布を測定し、全粒子の体積に対する累積体積が50%になる時の粒子径を50%粒子径として求めた。粒子の形状ファクターは非球形とした。

(2) 分散度 (d90 / d10) : 樹脂粒子の10%粒子径に対する90%粒子径の比の測定

樹脂粒子を水中に分散させ、レーザー回折散乱法(日機装株式会社製「マイクロトラックMT-3300EX」(商品名))により粒度分布を測定し、全粒子の体積に対する累積体積が10%、90%になる時の粒子径をそれぞれ10%粒子径、90%粒子径とし、90%粒子径を10%粒子径で除した値を用いた。粒子の形状ファクターは非球形とした。

(3) 樹脂微粒子の表面形状

粒子表面形状の確認には、測定装置としてキーエンス社製走査型電子顕微鏡「VE7800」(商品名)を使用して樹脂粒子表面を撮影し、皺の有無を確認した。

(4) 皺の平均深さ

ビニル系樹脂粒子をナノスケールハイブリッド顕微鏡(キーエンス社製VN8000(商品名))を使用して1250倍に拡大して写真撮影し、任意の20箇所について、樹脂粒子表面の皺の深さをカンチレバーのたわみ量により計測する。20箇所の計測値の算術平均値を皺の平均深さとした。

(5) 樹脂粒子の膨潤度

メスシリンダーに樹脂粒子1gを精秤し、数回タッピング後、トルエンを、静かに壁面を伝わらせて50mlまで入れる。その後、25 で24時間静置し、膨潤したゲルの高さをml表示で読み取り、

膨潤度[-] = (読み取り値[ml] × 0.5 [g / ml]) / 試料採取量[g]により、算出した。

(6) 拡散性フィルムの全光線透過率、ヘイズの測定

光拡散フィルムより50mm×50mmのサンプル片を切り出し、ヘイズメーター（日本電色社製「NDH5000」（商品名））にて全光線透過率とヘイズを測定した。

【0030】

実施例1

攪拌翼を備えた容量3Lの反応器（オートクレーブ）に脱イオン水1kgを入れ、更にピロリン酸ナトリウム16.2gを加えて溶解させた後、粉末状の硝酸マグネシウム・6水和物37.5gを加え、室温で30分間攪拌して懸濁剤としてのピロリン酸マグネシウムスラリーを合成した。

次いで、この反応生成物含有スラリーに、ラウリルスルホン酸ナトリウム10重量%水溶液5gと、予めビニル系単量体Aとしてメタクリル酸メチル375g、スチレン90g、 α -メチルスチレン35gに重合開始剤としての過酸化ベンゾイル（日本油脂社製「ナイパーBW」（商品名）、水希釈粉体品）2.5g、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルカーボネート0.67g、連鎖移動剤として α -メチルスチレンダイマー（日本油脂社製「ノフマーMSD」（商品名））1g、可塑剤の脂肪酸エステル類としてグリセリントリステアレート（日本油脂社製牛脂極度硬化油）5gを溶解させた溶液を加えた後、その混合溶液をホモジナイザー（Mテクニク社製）にて、回転数10000rpmで10分間攪拌して、水中にビニル系単量体Aを微細に分散させた。

【0031】

次いで、オートクレーブ内を窒素置換した後、攪拌翼を回転数200rpmで攪拌しながら、昇温を開始し、1時間半かけて80（重合開始温度）まで昇温した。80到達後、115まで6.5時間かけて昇温し、そのまま115で5時間保持した後、30

まで約6時間かけて冷却した。80（重合開始温度）到達から4時間30分後に炭化水素化合物（異形化剤）としてペンタン（*n*-ペンタン80%とイソペンタン20%の混合物）75gを約10分間かけ、オートクレーブ内に添加した。次に、80（重合開始温度）到達から5時間後に、前もって作製しておいた乳濁液を約20分間かけ、オートクレーブ内に添加した。この乳濁液は、純水30g、ラウリルスルホン酸ナトリウム10重量%水溶液1gの分散液にビニル系単量体Bとしてスチレン30g、架橋剤としてジビニルベンゼン20gを加え、ホモジナイザー（Mテクニク社製）にて、回転数10000rpmで5分間攪拌して、水中にビニル系単量体Bを微細に分散させたものである。

冷却後、内容物を取り出し、硝酸（67.5重量%）を25ml添加し、15分間攪拌して、樹脂粒子の表面に付着した懸濁剤を溶解させた。その後、遠心分離機で脱水・洗浄し、真空乾燥機で水分を除去し、樹脂粒子を得た。

なお、実施例1で得られた樹脂粒子の顕微鏡写真を図1に示す。

【0032】

実施例2

炭化水素化合物（異形化剤）としてペンタン（*n*-ペンタン80%とイソペンタン20%の混合物）60gを用い、80（重合開始温度）到達から4時間後に20分間かけて添加し、次に、80（重合開始温度）到達から4時間30分後に、前もって作製しておいた乳濁液を約20分間かけ、オートクレーブ内に添加した以外は実施例1と同様に実施して、樹脂粒子を得た。尚、この乳濁液は、純水30g、ラウリルスルホン酸ナトリウム10重量%水溶液1gの分散液にビニル系単量体Bとしてスチレン30g、架橋剤としてジビニルベンゼン20gを加え、ホモジナイザー（Mテクニク社製）にて、回転数10000rpmで5分間攪拌して、水中にビニル系単量体Bを微細に分散させたものである。

なお、実施例2で得られた樹脂粒子の顕微鏡写真を図2に示す。

【0033】

実施例3

炭化水素化合物（異形化剤）としてペンタン（*n*-ペンタン80%とイソペンタン20%の混合物）125gを用い、80（重合開始温度）到達から3時間30分後に20分間かけて添加し、次に、80（重合開始温度）到達から4時間後に、前もって作製して

おいた乳濁液を約20分間かけ、オートクレーブ内に添加した以外は実施例1と同様に実施して、樹脂粒子を得た。尚、この乳濁液は、純水30g、ラウリルスルホン酸ナトリウム10重量%水溶液1gの分散液にビニル系単量体Bとしてスチレン30g、架橋剤として20gを加え、ホモジナイザー（Mテクニク社製）にて、回転数10000rpmで5分間攪拌して、水中にビニル系単量体Bを微細に分散させたものである。

なお、実施例3で得られた樹脂粒子の顕微鏡写真を図3に示す。

【0034】

実施例4

可塑剤の脂肪酸エステル類としてグリセリンモノステアレート5g、炭化水素化合物（異形化剤）としてブタン（n-ブタン70%、イソブタン30%の混合物）150gを用いた以外は実施例1と同様に実施して、樹脂粒子を得た。

10

【0035】

実施例5

攪拌翼を備えた容量3Lの反応器（オートクレーブ）に脱イオン水1kgを入れ、更にピロリン酸ナトリウム16.2gを加えて溶解させた後、粉末状の硝酸マグネシウム・6水和物37.5gを加え、室温で30分間攪拌して懸濁剤としてのピロリン酸マグネシウムスラリーを合成した。

次いで、この反応生成物含有スラリーに、ラウリルスルホン酸ナトリウム10重量%水溶液5gと、予めビニル系単量体Aとしてメタクリル酸メチル465g、 α -メチルスチレン35gに重合開始剤としての過酸化ベンゾイル（日本油脂社製「ナイパーBW」（商品名）、水希釈粉体品）2.5g、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルカーボネート0.67g、連鎖移動剤として α -メチルスチレンダイマー（日本油脂社製「ノフマーMSD」（商品名））1g、可塑剤の脂肪酸エステル類として2-エチルヘキサン酸トリグリセライド（花王社製「エキセパールTGO」（商品名））10gを溶解させた溶液を加えた後、その混合溶液をホモジナイザー（Mテクニク社製）にて、回転数10000rpmで10分間攪拌して、水中にビニル系単量体Aを微細に分散させた。

20

【0036】

次いで、オートクレーブ内を窒素置換した後、攪拌翼を回転数200rpmで攪拌しながら、昇温を開始し、1時間半かけて80（重合開始温度）まで昇温した。80到達後、115まで6.5時間かけて昇温し、そのまま115で5時間保持した後、30まで約6時間かけて冷却した。80（重合開始温度）到達から4時間30分後に炭化水素化合物（異形化剤）としてデカン75gを約10分間かけ、オートクレーブ内に添加した。次に、80（重合開始温度）到達から5時間後に、前もって作製しておいた乳濁液を約20分間かけ、オートクレーブ内に添加した。この乳濁液は、純水30g、ラウリルスルホン酸ナトリウム10重量%水溶液1gの分散液にビニル系単量体Bとしてメタクリル酸メチル10g、スチレン20g、架橋剤としてジビニルベンゼン30gを加え、ホモジナイザー（Mテクニク社製）にて、回転数10000rpmで5分間攪拌して、水中にビニル系単量体Bを微細に分散させたものである。

30

冷却後、内容物を取り出し、硝酸（67.5重量%）を25ml添加し、15分間攪拌して、樹脂粒子の表面に付着した懸濁剤を溶解させた。その後、遠心分離機で脱水・洗浄し、真空乾燥機で水分を除去し、樹脂粒子を得た。

40

【0037】

実施例6

攪拌翼を備えた容量3Lの反応器（オートクレーブ）に脱イオン水1kgを入れ、更にピロリン酸ナトリウム16.2gを加えて溶解させた後、粉末状の硝酸マグネシウム・6水和物37.5gを加え、室温で30分間攪拌して懸濁剤としてのピロリン酸マグネシウムスラリーを合成した。

次いで、この反応生成物含有スラリーに、ラウリルスルホン酸ナトリウム10重量%水溶液5gと、予めビニル系単量体Aとしてメタクリル酸メチル300g、スチレン165g、 α -メチルスチレン35gに重合開始剤としての過酸化ベンゾイル（日本油脂社製「

50

ナイパーBW」(商品名)、水希釈粉体品) 2.5 g、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルカーボネート0.67 g、連鎖移動剤として -メチルスチレンダイマー(日本油脂社製「ノフマーMSD」(商品名)) 1 g、可塑剤の脂肪酸エステル類としてソルビタンモノオレート(花王社製「エマゾールO10(F)」(商品名)) 12.5 gを溶解させた溶液を加えた後、その混合溶液をホモジナイザー(Mテクニク社製)にて、回転数10000rpmで10分間攪拌して、水中にビニル系単量体Aを微細に分散させた。

【0038】

次いで、オートクレーブ内を窒素置換した後、攪拌翼を回転数200rpmで攪拌しながら、昇温を開始し、1時間半かけて80(重合開始温度)まで昇温した。80到達後、115まで6.5時間かけて昇温し、そのまま115まで5時間保持した後、30まで約6時間かけて冷却した。80(重合開始温度)到達から4時間30分後に炭化水素化合物(異形化剤)としてペンタン(n-ペンタン80%とイソペンタン20%の混合物)75gを約10分間かけ、オートクレーブ内に添加した。次に、80(重合開始温度)到達から5時間後に、前もって作製しておいた乳濁液を約20分間かけ、オートクレーブ内に添加した。この乳濁液は、純水30g、ラウリルスルホン酸ナトリウム10重量%水溶液1gの分散液にビニル系単量体Bとしてメタクリル酸メチル10g、スチレン20g、架橋剤としてジビニルベンゼン20gを加え、ホモジナイザー(Mテクニク社製)にて、回転数10000rpmで5分間攪拌して、水中にビニル系単量体Bを微細に分散させたものである。

冷却後、内容物を取り出し、硝酸(67.5重量%)を25ml添加し、15分間攪拌して、樹脂粒子の表面に付着した懸濁剤を溶解させた。その後、遠心分離機で脱水・洗浄し、真空乾燥機で水分を除去し、樹脂粒子を得た。

【0039】

実施例7

攪拌翼を備えた容量3Lの反応器(オートクレーブ)に脱イオン水1150gを入れ、更にピロリン酸ナトリウム18.6gを加えて溶解させた後、粉末状の硝酸マグネシウム・6水和物43.1gを加え、室温で30分間攪拌して懸濁剤としてのピロリン酸マグネシウムスラリーを合成した。

次いで、この反応生成物含有スラリーに、ラウリルスルホン酸ナトリウム10重量%水溶液5.8gと、予めビニル系単量体Aとしてメタクリル酸メチル262.5g、スチレン63g、-メチルスチレン24.5gに重合開始剤としての過酸化ベンゾイル(日本油脂社製「ナイパーBW」(商品名)、水希釈粉体品)1.75g、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルカーボネート0.47g、連鎖移動剤として -メチルスチレンダイマー(日本油脂社製「ノフマーMSD」(商品名))0.7g、可塑剤の脂肪酸エステル類としてグリセリントリステアレート(日本油脂社製牛脂極度硬化油)3.5gを溶解させた溶液を加えた後、その混合溶液をホモジナイザー(Mテクニク社製)にて、回転数10000rpmで10分間攪拌して、水中にビニル系単量体Aを微細に分散させた。

【0040】

次いで、オートクレーブ内を窒素置換した後、攪拌翼を回転数200rpmで攪拌しながら、昇温を開始し、1時間半かけて80(重合開始温度)まで昇温した。80到達後、115まで6.5時間かけて昇温し、そのまま115で5時間保持した後、30まで約6時間かけて冷却した。80(重合開始温度)到達から4時間30分後に炭化水素化合物(異形化剤)としてペンタン(n-ペンタン80%とイソペンタン20%の混合物)52.5gを約10分間かけ、オートクレーブ内に添加した。次に、80(重合開始温度)到達から5時間後に、前もって作製しておいた乳濁液を約20分間かけ、オートクレーブ内に添加した。この乳濁液は、純水30g、ラウリルスルホン酸ナトリウム10重量%水溶液1gの分散液にビニル系単量体Bとしてスチレン21g、架橋剤としてジビニルベンゼン14gを加え、ホモジナイザー(Mテクニク社製)にて、回転数10000rpmで5分間攪拌して、水中にビニル系単量体Bを微細に分散させたものである。

冷却後、内容物を取り出し、硝酸（67.5重量%）を25ml添加し、15分間攪拌して、樹脂粒子の表面に付着した懸濁剤を溶解させた。その後、遠心分離機で脱水・洗浄し、真空乾燥機で水分を除去し、樹脂粒子を得た。

【0041】

実施例8

攪拌翼を備えた容量3Lの反応器（オートクレーブ）に脱イオン水1070gを入れ、更にピロリン酸ナトリウム17.3gを加えて溶解させた後、粉末状の硝酸マグネシウム・6水和物40.1gを加え、室温で30分間攪拌して懸濁剤としてのピロリン酸マグネシウムスラリーを合成した。

次いで、この反応生成物含有スラリーに、ラウリルスルホン酸ナトリウム10重量%水溶液5.4gと、予めビニル系単量体Aとしてメタクリル酸メチル322.5g、スチレン77.4g、 α -メチルスチレン30.1gに重合開始剤としての過酸化ベンゾイル（日本油脂社製「ナイパーBW」（商品名）、水希釈粉体品）2.2g、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルカーボネート0.6g、連鎖移動剤として α -メチルスチレンジイマー（日本油脂社製「ノフマーMSD」（商品名））0.9g、可塑剤の脂肪酸エステル類としてグリセリントリステアレート（日本油脂社製牛脂極度硬化油）4.3gを溶解させた溶液を加えた後、その混合溶液をホモジナイザー（Mテクニク社製）にて、回転数10000rpmで10分間攪拌して、水中にビニル系単量体Aを微細に分散させた。

【0042】

次いで、オートクレーブ内を窒素置換した後、攪拌翼を回転数200rpmで攪拌しながら、昇温を開始し、1時間半かけて80（重合開始温度）まで昇温した。80到達後、115まで6.5時間かけて昇温し、そのまま115で5時間保持した後、30

まで約6時間かけて冷却した。80（重合開始温度）到達から4時間30分後に炭化水素化合物（異形化剤）としてペンタン（*n*-ペンタン80%とイソペンタン20%の混合物）64.5gを約10分間かけ、オートクレーブ内に添加した。次に、80（重合開始温度）到達から5時間後に、前もって作製しておいた乳濁液を約20分間かけ、オートクレーブ内に添加した。この乳濁液は、純水30g、ラウリルスルホン酸ナトリウム10重量%水溶液1gの分散液にビニル系単量体Bとしてスチレン25.8g、架橋剤としてジビニルベンゼン17.2gを加え、ホモジナイザー（Mテクニク社製）にて、回転数10000rpmで5分間攪拌して、水中にビニル系単量体Bを微細に分散させたものである。

冷却後、内容物を取り出し、硝酸（67.5重量%）を25ml添加し、15分間攪拌して、樹脂粒子の表面に付着した懸濁剤を溶解させた。その後、遠心分離機で脱水・洗浄し、真空乾燥機で水分を除去し、樹脂粒子を得た。

【0043】

実施例9

炭化水素化合物（異形化剤）を、80（重合開始温度）到達4時間後に10分間かけて添加し、水と乳化させた乳濁液を80（重合開始温度）到達4時間30分後に20分間かけて添加した以外は実施例1と同様に実施して、樹脂粒子を得た。

実施例10

炭化水素化合物（異形化剤）を、80（重合開始温度）到達3時間30分後に10分間かけて添加し、水と乳化させた乳濁液を80（重合開始温度）到達4時間後に20分間かけて添加した以外は実施例1と同様に実施して、樹脂粒子を得た。

【0044】

実施例11

炭化水素化合物（異形化剤）を添加後、純水30g、ラウリルスルホン酸ナトリウム10重量%水溶液1gの分散液に、ビニル系単量体Bとしてスチレン6g、架橋剤としてジビニルベンゼン20gを加え、ホモジナイザー（Mテクニク社製）にて、回転数10000rpmで5分間攪拌して、水中にビニル系単量体Bを微細に分散させておいた乳濁液をオートクレーブ内に添加する以外は実施例1と同様に実施して、樹脂粒子を得た。

【0045】

実施例 1 2

炭化水素化合物（異形化剤）を添加後、純水 30 g、ラウリルスルホン酸ナトリウム 10 重量%水溶液 1 g の分散液に、ビニル系単量体 B としてスチレン 47.5 g、架橋剤としてジビニルベンゼン 20 g を加え、ホモジナイザー（M テクニク社製）にて、回転数 10000 rpm で 5 分間攪拌して、水中にビニル系単量体 B を微細に分散させておいた乳濁液をオートクレーブ内に添加する以外は実施例 1 と同様に実施して、樹脂粒子を得た。

【0046】

実施例 1 3

炭化水素化合物（異形化剤）を、80（重合開始温度）到達 3 時間 30 分後に 10 分間かけて添加し、水と乳化させた乳濁液を 80（重合開始温度）到達 6 時間後に 20 分間かけて添加した以外は実施例 1 と同様に実施して、樹脂粒子を得た。

比較例 1

炭化水素化合物（異形化剤）を添加しない以外は実施例 1 と同様に実施して、樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子表面には、皺が形成されていなかった。なお、比較例 1 で得られた樹脂粒子の顕微鏡写真を図 4 に示す。

【0047】

比較例 2

攪拌翼を備えた容量 3 L の反応器（オートクレーブ）に脱イオン水 1 kg を入れ、更にピロリン酸ナトリウム 16.2 g を加えて溶解させた後、粉末状の硝酸マグネシウム・6水和物 37.5 g を加え、室温で 30 分間攪拌して懸濁剤としてのピロリン酸マグネシウムスラリーを合成した。

次いで、この反応生成物含有スラリーに、ラウリルスルホン酸ナトリウム 10 重量%水溶液 5 g と、予めビニル系単量体 A としてメタクリル酸メチル 300 g、スチレン 165 g、*n*-メチルスチレン 35 g に重合開始剤としての過酸化ベンゾイル（日本油脂社製「ナイパー BW」（商品名）、水希釈粉体品）2.5 g、*t*-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキシルカーボネート 0.67 g、連鎖移動剤として *n*-メチルスチレンジイマー（日本油脂社製「ノフマー MSD」（商品名））1 g、可塑剤の脂肪酸エステル類としてグリセリントリスチアレート（日本油脂社製牛脂極度硬化油）5 g を溶解させた溶液を加えた後、その混合溶液をホモジナイザー（M テクニク社製）にて、回転数 10000 rpm で 10 分間攪拌して、水中にビニル系単量体 A を微細に分散させた。

【0048】

次いで、炭化水素化合物（異形化剤）としてペンタン（*n*-ペンタン 80% とイソペンタン 20% の混合物）75 g と前もって作製しておいた乳濁液をオートクレーブ内に添加した。この乳濁液は、純水 30 g、ラウリルスルホン酸ナトリウム 10 重量%水溶液 1 g の分散液にビニル系単量体 B としてメタクリル酸メチル 10 g、スチレン 20 g、架橋剤としてジビニルベンゼン 20 g を加え、ホモジナイザー（M テクニク社製）にて、回転数 10000 rpm で 5 分間攪拌して、水中にビニル系単量体 B を微細に分散させたものである。

次いで、オートクレーブ内を窒素置換した後、攪拌翼を回転数 200 rpm で攪拌しながら、昇温を開始し、1 時間半かけて 80（重合開始温度）まで昇温した。80 到達後、115 まで 6.5 時かけて昇温し、そのまま 115 で 5 時間保持した後、30 まで約 6 時間かけて冷却した。

冷却後、内容物を取り出し、硝酸（67.5 重量%）を 25 ml 添加し、15 分間攪拌して、樹脂粒子の表面に付着した懸濁剤を溶解させた。その後、遠心分離機で脱水・洗浄し、真空乾燥機で水分を除去し、樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子は凝集しており、200 μm より大きい粒子であった。

【0049】

比較例 3

10

20

30

40

50

炭化水素化合物（異形化剤）を、80（重合開始温度）到達3時間後に10分間かけて添加し、水と乳化させた乳濁液を80（重合開始温度）到達3時間30分後に20分間かけて添加した以外は実施例1と同様に実施して、樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子表面は窪んでおり、皺は形成されていなかった。

比較例4

炭化水素化合物（異形化剤）を、80（重合開始温度）到達5時間30分後に10分間かけて添加し、水と乳化させた乳濁液を80（重合開始温度）到達6時間後に20分間かけて添加した以外は実施例1と同様に実施して、樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子表面は窪んでおり、皺は形成されていなかった。

【0050】

比較例5

炭化水素化合物（異形化剤）を、80（重合開始温度）到達6時間30分後に10分間かけて添加し、水と乳化させた乳濁液を80（重合開始温度）到達7時間後に20分間かけて添加した以外は実施例1と同様に実施して、樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子表面に皺は形成されていなかった。

比較例6

炭化水素化合物（異形化剤）としてネオペンタン75gを用いた以外は実施例1と同様に実施して、樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子表面には、皺が形成されていなかった。

比較例7

炭化水素化合物（異形化剤）としてヘプタン75gを用いた以外は実施例1と同様に実施して、樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子表面には、皺が形成されていなかった。

【0051】

比較例8

炭化水素化合物（異形化剤）としてキシレン75gを用いた以外は実施例1と同様に実施して、樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子は凝集しており、200 μ mより大きい粒子であった。

比較例9

脂肪酸エステル類の代わりにキシレンを用いた以外は実施例1と同様に実施して、樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子は凝集しており、200 μ mより大きい粒子であった。

比較例10

脂肪酸エステル類を用いなかった以外は実施例1と同様に実施して、樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子表面には、皺が形成されていなかった。

【0052】

比較例11

可塑剤の脂肪酸エステル類としてグリセリントリスチアレート（日本油脂社製牛脂極度硬化油）25gを添加した以外は実施例1と同様に実施して、樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子は凝集しており、200 μ mより大きい粒子であった。

比較例12

炭化水素化合物（異形化剤）を添加後、純水30g、ラウリルスルホン酸ナトリウム10重量%水溶液1gの分散液に架橋剤としてジビニルベンゼン20gを加え、ホモジナイザー（Mテクニク社製）にて、回転数10000rpmで5分間攪拌して、水中にビニル系単量体Bを微細に分散させておいた乳濁液をオートクレーブ内に添加する以外は実施例1と同様に実施して、樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子表面には、皺が形成されていなかった。

【0053】

比較例13

水と乳化させた乳濁液を80（重合開始温度）到達4時間30分後に20分間かけて添加し、炭化水素化合物（異形化剤）を80（重合開始温度）到達5時間後に10分間かけて添加した以外は実施例1と同様に実施して、樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子表面には、皺が形成されていなかった。

10

20

30

40

50

比較例 1 4

炭化水素化合物（異形化剤）と、水と乳化させた乳濁液を 80（重合開始温度）到達 4 時間 30 分後に 20 分間かけて添加した以外は実施例 1 と同様に実施して、樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子は凝集しており、200 μm より大きい粒子であった。

【0054】

比較例 1 5

炭化水素化合物（異形化剤）を添加後、純水 30 g、ラウリルスルホン酸ナトリウム 10 重量% 水溶液 1 g の分散液に、ビニル系単量体 B としてスチレン 55 g、架橋剤としてジビニルベンゼン 20 g を加え、ホモジナイザー（M テクニク社製）にて、回転数 10000 rpm で 5 分間攪拌して、水中にビニル系単量体 B を微細に分散させておいた乳濁液をオートクレーブ内に添加する以外は実施例 1 と同様に実施して、樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子表面には、皺が形成されていなかった。

以上、実施例 1 ~ 13 及び比較例 1 ~ 15 で得られた樹脂粒子の重合条件、表面形状、皺の平均深さ、膨潤度、 d_{50} 、分散度（ d_{90} / d_{10} ）を表 1 ~ 表 4 に示す。

【0055】

【表 1】

表 1

重合条件	種類	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		実施例8		
		MMA/SM/ α-MS	75/18/7	MMA/SM/ α-MS	75/18/7	MMA/SM/ α-MS	75/18/7	MMA/SM/ α-MS	75/18/7	MMA/SM/ α-MS	75/18/7	MMA/SM/ α-MS	60/33/7	MMA/SM/ α-MS	75/18/7	MMA/SM/ α-MS	75/18/7	
重合条件	添加量	重量部	—	重量部	—	重量部	—	重量部	—	重量部	—	重量部	—	重量部	—	重量部	—	
	O/W	—	0.5	—	0.5	—	0.5	—	0.5	—	0.5	—	0.5	—	0.5	—	0.4	
	可塑剤	種類	GTS	GTS	GTS	GTS	GTS	GTS	GMS	GTS	GTS	GTS	GTS	GTS	GTS	GTS	GTS	
	添加量	重量部	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2.5	1	1	1	1	1	
	種類	—	C5	C5	C5	C5	C5	C5	C4	C5	デカン	C5	C5	C5	C5	C5	C5	
	SP値	(MPa) ^{1/2}	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	13.9	13.9	13.5	13.5	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3
	添加量	重量部	15	12	12	12	25	30	30	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	添加時期	h	4.5	4	4	4	3.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	重合転化率	%	70	58	58	58	53	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	種類	—	DVB	DVB	DVB	DVB												
架橋剤	添加量	重量部	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	添加時期	h	5	4.5	4.5	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	重合転化率	%	76	69	69	58	58	76	76	76	76	76	76	76	76	76	76	
	種類	—	SM	SM	SM													
ビニル系単量体B	添加量	重量部	6	6	6	6	6	6	6	6	2/4	2/4	6	6	6	6	6	
	添加時期	h	5	4.5	4.5	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	重合転化率	%	76	69	69	58	58	76	76	76	76	76	76	76	76	76	76	
	有無	—	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	
粒子物性	平均深さ	μm	1.4	0.7	0.7	0.5	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	
	膨潤度	—	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	
	d50	μm	18.9	19.5	19.5	18.7	18.6	18.6	18.6	20.5	20.5	19.4	19.4	8.2	8.2	12.6	12.6	
	d90/d10	—	2.5	2.3	2.3	3.4	3.1	3.1	3.1	3.8	3.8	3.6	3.6	4.2	4.2	3.2	3.2	

*MMA:メタクリル酸メチル、SM:スチレン、α-MS:α-メチルスチレン

*O/W:有機相と水相の仕込比率

*GMS:グリセリンモノステアレート、GTS:グリセリントリスアレート、GT2H:グリセリントリ-2-エチルヘキサノエート、SMO:ソルビタンモノオレエート、XY:キシレン

*添加時期:重合開始温度(80℃)到達後、添加開始までの経過時間、重合転化率:添加開始時の重合転化率

*DVB:ジビニルベンゼン

*C5:ノルマルペンタン80重量%とイソペンタン20重量%との混合物、C4:ノルマルブタン70重量%とイソブタン30重量%との混合物

【表 2】

表 2

		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
		MMA/SM/ α-MS	MMA/SM/ α-MS	MMA/SM/ α-MS	MMA/SM/ α-MS	MMA/SM/ α-MS
重合条件	種類	—	—	—	—	—
	添加量	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
	O/W	—	—	—	—	—
	種類	—	—	—	—	—
	添加量	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
	種類	—	—	—	—	—
	SP値	(MPa) ^{1/2}				
	添加量	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
	添加時期	h	h	h	h	h
	重合転化率	%	%	%	%	%
	種類	—	—	—	—	—
	添加量	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
	添加時期	h	h	h	h	h
	重合転化率	%	%	%	%	%
	種類	—	—	—	—	—
添加量	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	
添加時期	h	h	h	h	h	
重合転化率	%	%	%	%	%	
有無	—	—	—	—	—	
平均深さ	μm	μm	μm	μm	μm	
膨潤度	—	—	—	—	—	
d50	μm	μm	μm	μm	μm	
d90/d10	—	—	—	—	—	
粒子物性						

【 0 0 5 7 】

10

20

30

【 表 3 】

表3

重合条件	モノマー系 単量体A	種類	比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6		比較例7		比較例B		
			MMA/SM/ α-MS	75/18/7	MMA/SM/ α-MS	75/18/7	MMA/SM/ α-MS	75/18/7	MMA/SM/ α-MS	75/18/7	MMA/SM/ α-MS	75/18/7	MMA/SM/ α-MS	75/18/7	MMA/SM/ α-MS	75/18/7	MMA/SM/ α-MS	75/18/7	MMA/SM/ α-MS
重合条件	ビニル系 単量体A	種類	—																
		添加量	重量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	可塑剤	O/W	—																
		種類	—	GTS	GTS														
	炭化水素 (興型 化剤)	添加量	重量部	—	C5	C5	C5												
		種類	(MPa) ^{1/2}	—	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3
		添加量	重量部	—	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
		添加時期	h	—	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		重合転化率	%	—	0	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48
	架橋剤	種類	—	DVB	DVB														
添加量		重量部	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
添加時期		h	5	0	3.5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
重合転化率		%	76	0	53	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	
ビニル系 単量体B	種類	—	SM	MMA/SM	SM	SM													
	添加量	重量部	6	2/4	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
	添加時期	h	5	0	3.5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
	重合転化率	%	76	0	53	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	
微粒	有無	—	無	無	無(凝み)	無(凝み)													
	平均深さ	μm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	膨潤度	—	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	
	d50	μm	19.1	凝結	19.0	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	
粒径	d90/d10	—	2.2	—	2.5	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	
	凝結	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

【 0 0 5 8 】

10

20

30

40

【表 4】

		比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
重合条件	ビニル系単量体A	MMA/SM/ α-MS	MMA/SM/ α-MS	MMA/SM/ α-MS	MMA/SM/ α-MS	MMA/SM/ α-MS	MMA/SM/ α-MS	MMA/SM/ α-MS
	種類	75/18/7	75/18/7	75/18/7	75/18/7	75/18/7	75/18/7	75/18/7
	添加量	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
	O/W	—	—	—	—	—	—	—
	可塑性	XY	—	GTS	GTS	GTS	GTS	GTS
	添加量	1	—	5	1	1	1	1
	種類	C5	C5	C5	C5	C5	C5	C5
	SP値	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3
	添加量	(MPa) ^{1/2}	15	15	15	15	15	15
	添加時期	h	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
重合転化率	%	70	70	70	70	70	70	
粒子物性	種類	DVB	DVB	DVB	DVB	DVB	DVB	DVB
	添加量	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
	添加時期	h	4	4	4	4	4	4
	重合転化率	%	5	5	5	5	5	5
	種類	SM	SM	SM	SM	SM	SM	SM
	添加量	重量部	6	6	6	6	6	6
	添加時期	h	5	5	5	5	5	5
	重合転化率	%	76	76	76	76	76	76
	有無	—	無	無	無	無	無	無
	平均深さ	μm	—	—	—	—	—	—
粒径	膨潤度	—	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	d50	凝結	20.3	凝結	18.8	凝結	凝結	25.2
	d90/d10	—	3.2	—	3.3	—	—	4.3

10

20

30

【0059】

40

表1～表4から明らかなように、実施例1～13で得られた樹脂粒子は、いずれも表面に皺を有し、かつ凝結が認められず、平均粒径(d50)が8～21μmの範囲にある。これに対し、比較例1～15で得られた樹脂粒子は、いずれも表面に皺が認められず、また、中には凝結しているものもあった。

【0060】

実施例14

実施例1で得られた樹脂粒子を所定量(0.2g、0.5g、1g)計量する。計量した樹脂粒子それぞれとバインダー樹脂(東洋紡績社製「パイロナルMD-1200」(商品名))10gを5分間、攪拌混合し、小型塗工装置にて厚さ100μmのPETフィルム(東レ社製「ルミナー100T6」(商品名))に100μm厚で塗布した。その後

50

、乾燥機で80℃1時間加熱し、光拡散フィルムを作製した。

実施例 1 5

実施例 2 の樹脂粒子を用いる以外は、実施例 1 4 と同様に行って光拡散フィルムを作製した。

実施例 1 6

実施例 3 の樹脂粒子を用いる以外は、実施例 1 4 と同様に行って光拡散フィルムを作製した。

比較例 1 6

比較例 1 の樹脂粒子を用いる以外は、実施例 1 4 と同様に行って光拡散フィルムを作製した。

実施例 1 4 ~ 1 6 及び比較例 1 6 で得られた光拡散フィルムについて光学特性を評価（全光線透過率及びヘイズを測定）した。その結果を表 5 に示す。

これらの結果から、本発明で得られた表面に皺を有する樹脂粒子を光拡散剤として用いると、従来の表面が滑らかな樹脂粒子を用いたときに比べて、同添加量とした場合には、全光線透過率を維持しながらも高ヘイズの光拡散フィルムが得られ、同ヘイズの光拡散フィルムを製造する場合には、樹脂粒子の添加量を削減できることがわかる。

【 0 0 6 1 】

【表 5】

表5

拡散剤	実施例14			実施例15			実施例16			比較例16		
	実施例1の粒子			実施例2の粒子			実施例3の粒子			比較例1の粒子		
種類	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1
量(g)	88.7	88.1	86.6	88.7	87.8	87.0	88.9	88.1	86.5	88.9	88.0	87.4
光学特性	24.8	44.8	75.2	24.3	42.6	72.0	21.9	42.6	68.7	18.9	38.4	59.2
透過率(%)												
ヘイズ(%)												

【産業上の利用可能性】

【0062】

本発明により得られる表面に皺を有するビニル系樹脂粒子は、光拡散剤や、化粧品、塗料などへの添加剤用途に使用でき、更に皺を有することによる機能性を生かした各種用途に使用できるものである。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 3 】

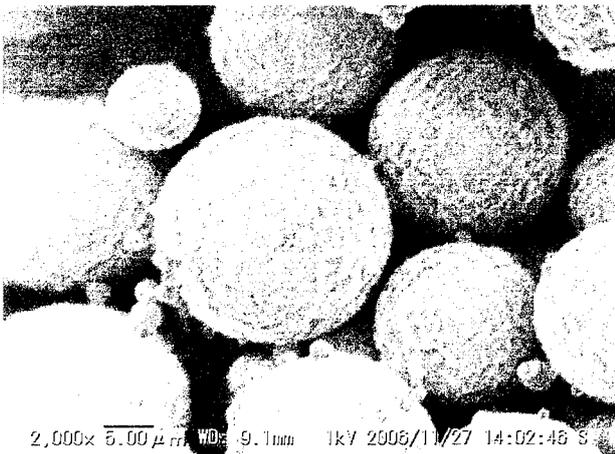
【図 1】実施例 1 にて得られた樹脂粒子の顕微鏡写真である。

【図 2】実施例 2 にて得られた樹脂粒子の顕微鏡写真である。

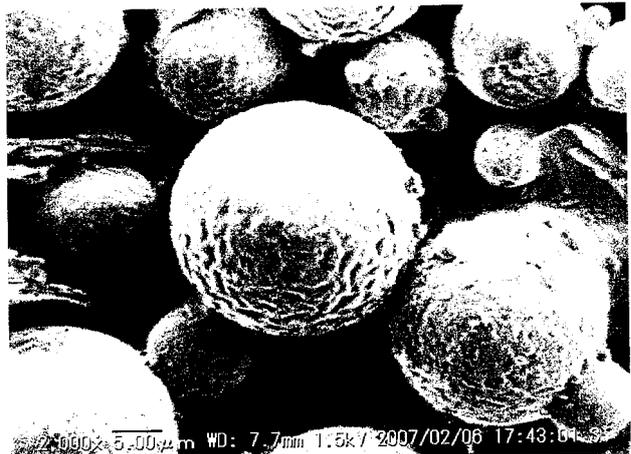
【図 3】実施例 3 にて得られた樹脂粒子の顕微鏡写真である。

【図 4】比較例 1 にて得られた樹脂粒子の顕微鏡写真である。

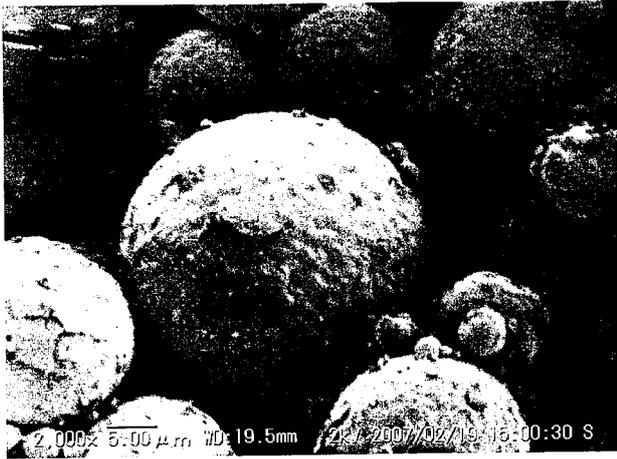
【図 1】



【図 2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 AA05 AC03 BB01 BB07 BB15 JB07 JB09 JB13 KB07 KB09
KB13 PA23 PA30 PC02 PC03 PC06 PC07