

(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2007-177113

(P2007-177113A)

(43) 公開日 平成19年7月12日(2007.7.12)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
C08J 3/12 (2006.01) C08J 3/12 CFGA 4F070

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2005-378303 (P2005-378303)	(71) 出願人	303013268 帝人テクノプロダクツ株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成17年12月28日 (2005.12.28)	(74) 代理人	100099678 弁理士 三原 秀子
		(72) 発明者	栗野 透 大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内
		(72) 発明者	浅黄 康策 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号 帝人テクノプロダクツ株式会社内
		Fターム(参考)	4F070 AA54 DA35 DA42 DA44 DA45 DC11

(54) 【発明の名称】 有機高分子重合体微粒子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、通常の粉碎等の手法では容易に作製することが困難な、微細な有機高分子重合体微粒子を効率的且つ簡便に製造する方法を提供するものである。

【解決手段】有機高分子重合体溶液を水系凝固液に導入して得られた含水成形物を、乾燥することなく特定範囲の水分率の状態、液体窒素などで凍結させた後、粉碎を行うことにより、短時間の粉碎にもかかわらず、通常の粉碎では作製が困難であった微細な粒子が得られる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機高分子重合体微粒子であって、該有機高分子重合体微粒子が有機高分子重合体溶液を水系凝固液に導入して得られた非晶質含水成形物を、水分率が10～99%で凍結粉碎することにより得られる微粒子であることを特徴とする有機高分子重合体微粒子。

【請求項 2】

該非晶質含水成形物が有機高分子重合体溶液を水系凝固液に導入後、乾燥工程を経ることなく得られた非晶質含水成形物である請求項1記載の有機高分子重合体微粒子。

【請求項 3】

有機高分子重合体が少なくともパラ型全芳香族ポリアミドを含む請求項1、2いずれか一項記載の有機高分子重合体微粒子。 10

【請求項 4】

パラ型全芳香族ポリアミドがポリ-p-フェニレンテレフタルアミドである請求項1～3いずれか一項記載の有機高分子重合体微粒子。

【請求項 5】

有機高分子重合体微粒子の平均粒径(d50)が30μm以下である請求項1～4いずれか一項記載の有機高分子重合体微粒子。

【請求項 6】

該非晶質含水成形物がフィブリッド、または長繊維、およびそれをカットして得られる短繊維である請求項1～5いずれか一項記載の有機高分子重合体微粒子。 20

【請求項 7】

有機高分子重合体溶液を水系凝固液に導入し得られた成形物を、水洗後/又は水洗することなしに、乾燥工程を経ることなく、水分率が10～99%で凍結粉碎することを特徴とする請求項1～6いずれか一項記載の有機高分子重合体微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、歯車などの精密部材の充填材に有用な、耐摩耗性や摺動性、耐熱性、寸法安定性に優れた有機高分子重合体微粒子、とりわけパラ型全芳香族ポリアミド微粒子およびその製造方法に関する。 30

【背景技術】

【0002】

パラ型全芳香族ポリアミドは繊維として、耐熱性、高強度、高弾性率、耐薬品性等に非常に優れており、様々な産業資材用途に幅広く利用されている。またパラ型全芳香族ポリアミドは微粒子として、前記特性の他、耐摩耗性や摺動性、潤滑性にも優れるため、熱可塑性樹脂の添加剤としても利用が増大している。

【0003】

有機高分子重合体の微粒子の作製方法としては、例えば公知のビーズミルやジェットミルなどの粉碎機によりバルクのポリマーを粉碎する方法、特開平7-234551号公報には熱可塑性樹脂の低温凍結粉碎法、例えば液体窒素で-196℃に冷却し樹脂の低温脆性を利用して粉碎する方法が開示されている。また特開平3-152130号公報のように、セルロース等の粉体の水分散体を高圧ホモジナイザーで粉碎する方法、また乳化重合等を利用して直接微粒子を作製する方法などが好ましく用いられている。またより細かい粒径の微粒子を得たい場合は、分級機で適度な粒径に分級して得ることができる。 40

【0004】

パラ型全芳香族ポリアミドの微粒子を作製する際にも、前記のような手法を一般に用いることができる。しかしながら、パラ型全芳香族ポリアミドはポリマー自体が非常に剛直であるため、微小な粒子を得るためには、前記のような機械的な粉碎を数回行った上で分級しなければならないため、工程が非常に煩雑となりコストアップが避けられなかった。また別の手法として重合により直接微粒子を作製する方法があるが、パラ型全芳香族ポリ 50

アミドの場合、ポリマーの重合工程上、重合により直接微粒子を作製することはできない。

【0005】

微細な精密部材等の充填材として用いる場合、熱可塑性樹脂中の分散性や、有効的に性能を発現させる点などから、より細かい粒径の微粒子が有用であり、そのようなパラ型全芳香族ポリアミド微粒子を効率的に作製する方法が強く望まれていた。

【0006】

【特許文献1】特開平7-234551号公報

【特許文献2】特開平3-152130号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、通常の粉碎等の手法では容易に作製することが困難な、微細な有機高分子重合体微粒子を効率的且つ簡便に製造する方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、本目的達成のため鋭意検討を重ねた結果、有機高分子重合体溶液を凝固液に導入し、得られた非晶質含水成形物が、十分に結晶化が進行していないこと、また成形物内部に大量の水を含んでいることに着目した。すなわち、有機高分子重合体溶液を水系凝固液に導入して得られた非晶質含水成形物を、特定範囲の水分率の状態、液体窒素などで凍結させた後、粉碎を行うことにより、短時間の粉碎にもかかわらず、通常の粉碎では作製が困難であった微細な粒子が得られることを見出し、本発明に到達した。

【発明の効果】

【0009】

公知の粉碎方法のものに比べ、より粉碎されやすく、効率的に低コストで微細な微粒子が作製できるため、歯車や摩擦材などの精密部材の充填材などに用いる場合特に有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明について詳細に説明する。本発明における有機高分子重合体としては、パラ型全芳香族ポリアミドが好ましく用いられるが、該ポリマーはポリ-p-フェニレンテレフタルアミドに代表される、テレフタル酸ジクロリドとパラフェニレンジアミンを主としたモノマーの重縮合反応により得られるポリマーであり、一般にこの反応は、N-メチルピロリドン中で行うが、重合が進行するとN-メチルピロリドンには不溶となるため、一般には得られたポリマーを硫酸に溶解させ、この硫酸溶液をドープとして紡糸などを行っている。

【0011】

この他、テレフタル酸ジクロリドとパラフェニレンジアミン以外の成分を含むパラ型全芳香族ポリアミドや、メタ型全芳香族ポリアミド、ポリ-p-フェニレンベンゾビスオキサゾール(PBO)ホモポリマー、天然高分子であるセルロース等があげられる。ここで溶剤に溶解可能な有機高分子重合体であって、且つその溶剤に溶解した有機高分子重合体が水を主体とした凝固液で凝固されるのであれば有機高分子重合体の種類、構造、重合度などは特に限定されるものではない。

【0012】

凝固して得られた有機高分子重合体成形物の形状としては、該有機高分子重合体溶液を、水を主体とする水系凝固液に導入して得られる成形物であればどれでも良く、フィブリッド、粒子状物、シート状物、膜状物、長繊維、およびそれをカットして得られる短繊維など、その長さ、太さ、面積、断面形状など特に限定されるものではないが、後に凍結粉碎を行う工程を考慮した場合、取扱い性や、より微小な粒子を得る上で、フィブリッド、粒子状物、短繊維が特に好ましい。なお本発明におけるフィブリッドとは、例えば、WO

10

20

30

40

50

2004/099476号公報A1、特公昭35-11851号公報、特公昭37-5732号公報などに記載されているような、有機系高分子重合体溶液を、該有機高分子重合体溶液の凝固液と剪断力とが存在する系において混合するなどの方法より作製される、微小のフィブリルを有する薄葉状、鱗片状の小片、又は、ランダムにフィブリル化した微小短繊維の総称を指す。

【0013】

本発明において、粉碎に用いる有機系高分子重合体成形物は、非晶質含水成形物である必要がある。ここで非晶質とは一般に水素結合に基づく結晶構造を形成する前の構造物を指し、成形物の一部に結晶化していない部位があれば非晶質成形物とみなすことができる。さらに非結晶構造中に水分が含まれたものを非晶質含水成形物と総称する。該非晶質含水成形物は一般には有機高分子重合体溶液を水系凝固液に導入後、水洗後/又は水洗することなく、かつ乾燥することなくして得ることが好ましい。該非晶質含水成形物の水分率が10~99%に維持できる場合であれば、前記フィブリッド、粒子状物、短繊維などを、公知のリファイナー、叩解機などを用いて機械的に剪断力を加えてランダムにフィブリル化させたものを凍結粉碎に用いても特に差し支えない。

10

【0014】

ここで該非晶質含水成形物の水分率は10~99%であることが必要であり、好ましくは水分率が20%~99%である。10%以下では非結晶構造中に水分があったとしても粉碎の効率が悪く目的とする微細な微粒子を得ることができない。また99%以上であれば成形物の量が少なく、微細な粒子になるが生産性が非常に低下する。

20

【0015】

水分の存在する効果として、明確ではないが、一般にポリマーは凝固後、乾燥することにより結晶化が進行することから、ポリマー中にある程度の水を含むことによりその結晶化が抑制され、それによりポリマー自体があまり剛直にはならないこと、またポリマー中の結晶間隙に含まれると思われる水を凍結させて粉碎することで、その水が存在する部分を起点として粉碎が進むことなどがその理由として考えられる。

【0016】

本発明において、粉碎に用いるポリマーに含まれる水を凍結させる方法としては特に限定されるものではないが、作業性やコスト面などから、ドライアイスや液体窒素により凍結させることができるが、液体窒素による方法が最も好ましい。

30

【0017】

また、成形物の凍結粉碎に用いる装置としては、特に限定されるものではないが、一般に公知の凍結粉碎装置をそのまま適用することができる。またその粉碎条件についても特に限定されるものではなく、目的の粒径や形状などにより適宜調整することができる。

【0018】

次に、本発明における微粒子の製造工程を詳細に説明する。

まず有機系高分子重合体溶液を調製する。この有機系高分子重合体溶液は、溶剤中で重合を行った有機系高分子重合体溶液をそのまま、もしくは一度生成した有機系高分子重合体を分離し、更にこの有機系高分子重合体(以下ポリマーと略称)に可溶性溶媒に溶解させたものを用いることができる。例えば、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミドの場合、テレフタル酸ジクロリドとパラフェニレンジアミンをN-メチルピロリドン中で重縮合させるが、このポリマーのN-メチルピロリドン溶液をそのまま、もしくは、ある程度重合度が大きくなるとN-メチルピロリドンには不溶になるため、分離したポリマーを硫酸に溶解させたポリマー硫酸溶液を用いることができる。この際、ポリマー溶液のポリマー濃度、および粘度については特に限定されるものではないが、ポリマー溶液を吐出させる際の作業性や取扱い性の面から、ある程度調整する必要がある。

40

【0019】

次にポリマー溶液を水系凝固液(以下凝固液と略称)へ導入する。この導入する方法は特に限定されるものではないが、凝固液と剪断力とが存在する系へ紡出する方法、ノズルを通じて凝固液へ吐出する方法、口金を通じて凝固液へポリマー溶液を紡出する方法、ス

50

リットから吐出する方法等公知の手法をそのまま適用することができる。またこの際、必要に応じて、ノズルを通じて吐出する直前にポリマー溶液に剪断をかけた後、口金を通じて凝固液へポリマー溶液を紡出する前にエアギャップを設けたりしても特に差し支えない。なお本発明に用いる凝固液は、水および水を主成分とするものが望ましく、水を主成分とする場合、水に添加する添加物には特に限定されるものではない。

【0020】

凝固液へ紡出後、水洗を行い、必要に応じて中和などを行う。その後、乾燥工程を通過させることなく、水を含んだ状態でポリマーを回収することが好ましい。なお回収後、必要に応じて、公知のリファイナー、叩解機などを用いて機械的に剪断力を加えてランダムにフィブリル化させることもできる。このときのポリマーの水分率は10～99%とし、好ましくは水分率が20～99%とする。

10

【0021】

回収後、すぐに凍結粉碎を行わない場合や、例えば長繊維を作製後、短繊維にカットするなどする場合、ポリマーから水が蒸発しないように特に注意が必要である。保管する場合は、密閉容器に入れ、直射日光を避けて、温湿度管理ができる雰囲気下で保管することが望ましい。

【0022】

次に、ポリマーを凍結粉碎する。その際、このポリマーの形状は特に限定されるものではないが、より微小な微粒子を得るために、繊維長や粒径が1mm以下のものを用いることが望ましい。1mmを超えるものを用いても特に差し支えないが、その場合は粉碎する際の出力を上げたり、回数を増やしたりするなど粉碎条件を調整する必要がある。

20

【0023】

またポリマーを粉碎する前に、ポリマーに含まれる水を凍結させる。この方法は特に限定されるものではないが、作業性やコスト面などから、液体窒素により凍結させる方法が最も好ましい。

【0024】

水を凍結させたポリマーは、公知の凍結粉碎装置を用いて粉碎する。また凍結粉碎装置でなくても、粉碎する工程を少なくとも0以下に保つことができる装置がついている粉碎機であれば適宜用いることができる。粉碎を行う際の条件は、用いる装置の性能やポリマーの量、目的とする微粒子の粒径や形状などにより適宜調整することができる。このようにして得られた微粒子は、粉碎条件などにもよるが、粒子径分布の広い微粒子が得られる可能性があるが、その場合公知の分級装置を用いて分級しても特に差し支えはなく、それにより、粒子径分布の狭い、目的とする粒径の粒子を得ることができる。

30

【0025】

かくして本発明により、有機高分子重合体溶液を水系凝固液に導入して得られた非晶質含水成形物を、水分率が10～99%で凍結粉碎することにより効率よく微細な有機高分子重合体微粒子が得られる。

【実施例】

【0026】

以下に本発明を実施例に基づき具体的に説明する。なお本発明はこれらに限定されるものではない。測定法は下記の方法で行った。

40

1) 粒子径(μm)：得られた微粒子は回収し、分級等を行うことなく、そのままレーザー回折法による粒子径測定装置(装置名：Microtrac X100、Leeds & Northrup社製)を用いて微粒子の粒子径を測定した。d50とは、100サンプルの粒径を測定した時、粒径が小さいほうから数えて50番目に当る粒径の事を指す。

2) 水分率(%)：JIS L1013に準拠して測定し下記の式で算出した。

$$(W0 - W) / W0 \times 100 \quad W0 \text{ は乾燥前重量} \quad W \text{ は乾燥後重量}$$

3) 繊維度(dtex)：JIS L1013に準拠して測定した。

4) 繊維長(mm)：繊維長測定装置である“Pulp Expert”(Metsoma Automation社製)を用いて測定した。

50

【 0 0 2 7 】

[実施例 1]

W O 2 0 0 4 / 0 9 9 4 7 6 A 1 の実施例 1 に準拠し、ポリ - p - フェニレンテレフタルアミドのフィブリッドを作製した。なお得られたフィブリッドの長さ加重平均繊維長は 0 . 8 1 m m 、水分率は 9 1 . 5 % であった。

【 0 0 2 8 】

次にこのフィブリッドを液体窒素で凍結させた後、凍結粉碎機（装置名：リンレックスミル L X - 1、ホソカワミクロン製）を用いて凍結粉碎を行った。

得られた微粒子は回収し、分級等を行うことなく、そのままレーザー回折法による粒子径測定装置を用いて微粒子の粒子径を測定した。

10

【 0 0 2 9 】

この結果一回の粉碎で 3 0 μ 以下の望ましい粒子径の微粒子が得られた。これはポリマーを凝固液に紡出して水洗後、乾燥工程を通過させていないために、フィブリッドの内部、例えば結晶間隙に大量の水が存在しており、この水を凍結させることにより、凍結した水の部分を起点として粉碎が促進されたと考えられる。

【 0 0 3 0 】

[実施例 2]

ポリ - p - フェニレンテレフタルアミドを硫酸へ溶解させたポリマー溶液を調製し、専用の紡糸機を用いて口金からエアギャップを通じて、N - メチルピロリドンおよび塩化カルシウムを適量含んだ水からなる凝固液へ連続的に紡出した。その後、水洗、中和を行った後、乾燥工程の前で糸を巻き取り、長繊維を得た。なおこの繊維の繊維度は、5 8 3 0 D t e x （乾燥後の繊維度：1 6 8 0 D t e x に相当）、フィラメント数は 1 0 0 0 、水分率は 7 1 . 2 % であった。

20

【 0 0 3 1 】

次にこの長繊維を、ギロチンカッターを用いてカット長が 1 . 0 m m となるようにカットし短繊維を得た。得られた短繊維の水分率は 5 5 . 2 % であった。得られた短繊維は、実施例 1 と同様の手法 / 条件で凍結粉碎を行い、粒子径の測定を行った。この結果でも実施例 1 と同様一回の粉碎で 3 0 μ 以下の望ましい粒子径の微粒子が得られた。

【 0 0 3 2 】

[実施例 3]

実施例 1 で得られたフィブリッドを絶乾することなく、2 0 、 6 5 % R H 雰囲気下に任意の時間放置し、長さ加重平均繊維長が 0 . 7 9 m m 、水分率が 2 1 . 4 % のフィブリッドを得た。このフィブリッドを用い、実施例 1 と同様の手法 / 条件で凍結粉碎を行い、その後粒子径の測定を行った。この結果でも実施例 1 と同様一回の粉碎で 3 0 μ 以下の望ましい粒子径の微粒子が得られた。

30

【 0 0 3 3 】

[比較例 1]

実施例 1 で得られたフィブリッドを絶乾した後、調湿し、長さ加重平均繊維長が 0 . 7 9 m m 、水分率が 6 . 6 % のフィブリッドを得た。このフィブリッドを用い、実施例 1 と同様の手法 / 条件で凍結粉碎を行い、その後粒子径の測定を行った。この結果、粉碎の起点に必要なフィブリッドの水分率が低いため、1 0 0 μ 以上の粒子径となった。この原因として、乾燥工程を通過させて絶乾したため、結晶間隙の水分が除かれることにより、ポリマーの結晶化が進み、凍結粉碎の起点となるに必要な水分が十分存在しないため、凍結粉碎によってあまり細かく粉碎されないものと考えられる。

40

【 0 0 3 4 】

[比較例 2]

ポリ - p - フェニレンテレフタルアミド繊維を高度にフィブリル化させたパルプ（商品名「トワロン 1 0 9 4」、帝人トワロン製、長さ加重平均繊維長：0 . 9 1 m m 、水分率：6 4 . 5 % ）を用い、実施例 1 と同様の手法 / 条件で凍結粉碎を行い、その後粒子径の測定を行った。この結果フィブリッドの含水率が低く 1 0 0 μ 以上の粒子径となった。こ

50

の原因として、ポリマー溶液を紡出後、水洗、中和および乾燥して長繊維を得、更にこれをカットして短繊維とし、これを機械的にリファイニングして高度にフィブリル化したパルプであり、乾燥工程により結晶間隙の水分が除かれることにより、ポリマーの結晶化が進み、これによりポリマーが剛直となり、更にこの結晶化は不可逆的であるために、その後大量の水を含んだとしても、この水は結晶間隙にはほとんど存在せず、パルプ同士の間にもみ存在することから、凍結粉碎によってあまり粉碎されないものと考えられる。

【0035】

[比較例3]

ポリ-p-フェニレンテレフタルアミドの長繊維(商品名「トワロン1000」、帝人トワロン製、織度:1680Dtex、フィラメント数:1000、水分率:5.1%)を、ギロチンカッターを用いてカット長が1.0mmとなるようにカットし短繊維を得た。

10

【0036】

得られた短繊維を用い、実施例1と同様の手法/条件で凍結粉碎を行い、その後粒子径の測定を行った。この結果100 μ 以上の粒子径となり、比較例1と同様の結果であり、原因も同様と考えられる。

実施例で得られた微粒子の粒子径の測定結果を表1に示す。

【0037】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
水分率 (%)	91.5	55.2	21.4	6.6	64.5	5.1
乾燥工程	無	無	有	有	有	有
d10	9.1	12.2	14.2	70.6	121.0	199.2
d50	25.0	27.5	29.6	148.1	287.3	311.1
d90	65.3	75.7	90.8	351.9	462.4	589.7

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

50

【 0 0 3 8 】

本発明で得られる微粒子は、非常に微細であるため、車両用ディスクブレーキやドラムブレーキなどのブレーキ用等に使用できる高性能の摩擦材や繊維強化樹脂歯車などの精密部材の充填材などに用いる場合において特に有用である。