



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103748143 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 29

(21) 申请号 201280041329. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 07. 11

C08J 3/14(2006. 01)

(30) 优先权数据

PCT/JP2011/071954 2011. 09. 27 JP

2012-067571 2012. 03. 23 JP

(56) 对比文件

WO 2011132680 A1, 2011. 10. 27,

WO 2009142231 A1, 2009. 11. 26,

JP 2010189472 A, 2010. 09. 02,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 02. 25

审查员 庞明娟

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/067693 2012. 07. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/046860 JA 2013. 04. 04

(73) 专利权人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 斋藤真希子 竹崎宏

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 段承恩 田欣

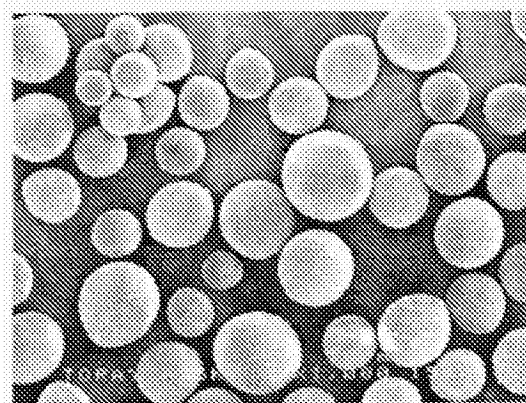
权利要求书1页 说明书22页 附图9页

(54) 发明名称

聚酰胺 1010 树脂粒子及其制造方法

(57) 摘要

在使将聚酰胺 1010 树脂、除了聚酰胺 1010 树脂以外的聚合物 B 和有机溶剂溶解混合后能够相分离成以聚酰胺 1010 树脂作为主成分的溶液相和以聚合物 B 作为主成分的溶液相这两相的体系形成乳液,然后使该乳液与聚酰胺 1010 树脂的不良溶剂接触,使聚酰胺 1010 树脂析出的聚酰胺 1010 树脂粒子的制造中,通过在 100℃ 以上的温度实施乳液的形成,从而可以获得具有高结晶性,圆球度高的聚酰胺 1010 粒子。



1. 一种聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,使将聚酰胺1010树脂、除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B和有机溶剂溶解混合后能够相分离成以聚酰胺1010树脂作为主成分的溶液相和以除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B作为主成分的溶液相这两相的体系形成乳液,然后使该乳液与聚酰胺1010树脂的不良溶剂接触,使聚酰胺1010树脂析出,

在100℃以上的温度实施乳液的形成,在乳液形成后,为了使聚酰胺1010树脂析出,与不良溶剂接触时的温度为聚酰胺1010树脂的降温结晶温度以上的温度。

2. 根据权利要求1所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的SP值为 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。

3. 根据权利要求1所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B在25℃时在水中的溶解度为1g/100g以上。

4. 根据权利要求1所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B在其分子骨架中具有羟基、醚基、酰胺基、羧基中的至少任一种。

5. 根据权利要求1所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B为聚乙烯醇类、羟基烷基纤维素、聚亚烷基二醇、聚乙烯吡咯烷酮、水溶性尼龙、聚丙烯酸中的任一种。

6. 根据权利要求1所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B为聚乙烯醇类,聚乙烯醇中的乙酸钠含量为0.1质量%以下。

7. 根据权利要求1所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B为聚乙烯醇类,在乳液形成时在体系中添加酸化化合物。

8. 根据权利要求7所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,所添加的酸化化合物是第1离解指数pKa1为4.5以下的酸,其分解温度为不良溶剂的沸点以上。

9. 根据权利要求7所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,所添加的酸化化合物为选自柠檬酸、酒石酸、丙二酸、草酸、己二酸、马来酸、苹果酸、邻苯二甲酸、琥珀酸、聚丙烯酸中的1种以上。

10. 根据权利要求1所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,有机溶剂的SP值为 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上且沸点为100℃以上。

11. 根据权利要求1所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,有机溶剂为选自N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮中的1种以上。

12. 根据权利要求1所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,使聚酰胺1010树脂析出后,进行固液分离而除去聚酰胺1010树脂粒子,从剩下的包含除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B成分的溶液中除去不良溶剂,在所得的溶液中再次添加聚酰胺1010树脂,形成能够相分离成以聚酰胺1010树脂作为主成分的溶液相和以除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B作为主成分的溶液相这两相的体系,将有机溶剂和除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B进行再利用。

聚酰胺1010树脂粒子及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚酰胺1010树脂粒子及其制造方法,更详细地说,涉及表面平滑性优异,圆球状,粉体流动性良好,刚性优异的聚酰胺1010树脂粒子及其制造方法。

背景技术

[0002] 所谓树脂粒子,是由树脂形成的粒子,一般是其直径为几十nm至几百 μm 的大小的各式各样的粒子。树脂粒子不同于膜、纤维、注射成型品、挤出成型品等聚合物成型品,其比表面积大,通过利用微粒的结构而可用于各种材料的改性、改良。

[0003] 作为主要用途,可举出化妆品的改性剂、调色剂用添加剂、涂料等的流变改性剂、医疗用诊断检查剂、对汽车材料、建筑材料等成型品的添加剂等。特别是近年来其已逐渐作为快速成型(rapid prototyping)、快速制造(Rapid Manufacturing)的原料使用,所述快速成型、快速制造是利用树脂粒子的微粒结构,与激光加工技术组合来制作定制的成型品的方法。

[0004] 近年来,在以液晶显示器为代表的电子信息材料等领域、化妆品、涂料的领域中,对于该树脂微粒,一直要求与现状相比具有更好的耐热性、耐溶剂性等特性、粒径分布更均匀的形态的树脂微粒等更高功能、高精度的树脂微粒。

[0005] 在树脂微粒中,聚酰胺粒子由于其原材料的强度、适度的吸湿性等特征,因此在化妆品、涂料的领域中自古以来被使用,但近年来从地球环境保护的观点出发,使其原料来源于生物质的、非石油原料化的变化加速,特别是从原材料的功能特性、原料的获得性的观点出发,聚酰胺1010树脂粒子受到关注。

[0006] 聚酰胺1010树脂粒子的制造法中,一般而言,使用将聚酰胺1010树脂的颗粒进行机械粉碎的方法,但通过粉碎而获得的粒子在圆球度低,粒度分布宽方面存在课题。

[0007] 作为将它们进行改良的方法,专利文献1中提出了,将聚酰胺树脂与可溶于水的成分进行熔融混炼,混炼后,将可溶成分用水除去,从而制造聚酰胺树脂粒子的方法,虽然获得了球状的粒子,但粉体流动性残留课题。

[0008] 此外,如以专利文献2为代表地那样,提出了将聚酰胺树脂在醇等溶剂中进行加热而溶解于溶剂,一边降低溶剂的温度一边析出聚酰胺树脂粒子的方法,但现状是公开了所得的粒子为多孔质,在粉体流动性等方面,要求作为功能性微粒的进一步改良的技术(专利文献2、3、4)。

[0009] 另一方面,作为形成树脂微粒的方法,专利文献5中已经提出了,将2种以上树脂溶解,利用由高分子溶液的相分离现象得到的乳液,获得树脂粒子的方法,但关于作为结晶性聚合物的聚酰胺树脂的粒子化,技术改良是必要的。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开2007-277546号

[0013] 专利文献2:日本特开2010-163618号

- [0014] 专利文献3:日本特开2011-218330号
[0015] 专利文献4:日本特开2011-219756号
[0016] 专利文献5:W02009/142231号

发明内容

[0017] 发明所要解决的课题

[0018] 迄今为止的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法中,聚酰胺1010树脂粒子的流动性、滑动性等存在课题,此外粒子为多孔质的方法中,除了粉体流动性以外,机械强度也存在课题,在使用时发生粒子崩溃等方面存在课题。

[0019] 本发明的课题是提供形成圆球度高,结晶度高的形状,粉体流动性、刚性等机械特性优异的聚酰胺1010树脂粒子。

[0020] 用于解决课题的方法

[0021] 为了实现上述课题,本发明人等进行了深入研究,结果实现了下述发明。

[0022] 即,本发明为:

[0023] “(1)一种聚酰胺1010树脂粒子,其特征在于,平均粒径为1~100 μ m,圆球度为80以上,经广角X射线散射测定,在衍射角2 θ 为24度处具有峰,

[0024] (2)根据(1)所述的聚酰胺1010树脂粒子,其特征在于,经广角X射线散射测定,在衍射角2 θ 为20度和24度处具有峰,

[0025] (3)根据(1)或(2)所述的聚酰胺1010树脂粒子,其特征在于,粉体的休止角为30°以下,

[0026] (4)根据(1)~(3)的任一项所述的聚酰胺1010树脂粒子,其特征在于,由微压缩试验机得到的粒子的压缩弹性模量为1.6GPa以上,

[0027] (5)根据(1)~(4)的任一项所述的聚酰胺1010树脂粒子,其特征在于,用分光式色度仪测定时明度L值为70以上,

[0028] (6)一种聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,使将聚酰胺1010树脂、除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B和有机溶剂溶解混合后能够相分离成以聚酰胺1010树脂作为主成分的溶液相和以除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B作为主成分的溶液相这两相的体系形成乳液,然后使该乳液与聚酰胺1010树脂的不良溶剂接触,使聚酰胺1010树脂析出,在100℃以上的温度实施乳液的形成,

[0029] (7)根据(6)所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的SP值为 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上,

[0030] (8)根据(6)或(7)所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B在25℃时在水中的溶解度为1g/100g以上,

[0031] (9)根据(6)~(8)的任一项所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B在其分子骨架中具有羟基、醚基、酰胺基、羧基中的至少任一种,

[0032] (10)根据(6)~(9)的任一项所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B为聚乙烯醇类、羟基烷基纤维素、聚亚烷基二醇、聚乙烯吡咯烷酮、水溶性尼龙、聚丙烯酸中的任一种,

[0033] (11)根据(6)~(10)的任一项所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B为聚乙烯醇类,聚乙烯醇中的乙酸钠含量为0.1质量%以下,

[0034] (12)根据(6)~(10)的任一项所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B为聚乙烯醇类,在乳液形成时在体系中添加酸化化合物,

[0035] (13)根据(12)所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,所添加的酸化化合物是第1离解指数(pKa1)为4.5以下的酸,其分解温度为不良溶剂的沸点以上,

[0036] (14)根据(12)或(13)所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,所添加的酸化化合物为选自柠檬酸、酒石酸、丙二酸、草酸、己二酸、马来酸、苹果酸、邻苯二甲酸、琥珀酸、聚丙烯酸中的1种以上,

[0037] (15)根据(6)~(14)的任一项所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,有机溶剂的SP值为 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上且沸点为 100°C 以上,

[0038] (16)根据(6)~(15)的任一项所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,有机溶剂为选自N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮中的1种以上,

[0039] (17)根据(6)~(16)的任一项所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,在乳液形成后,为了使聚酰胺1010树脂析出,与不良溶剂接触时的温度为聚酰胺1010树脂的降温结晶温度以上的温度,

[0040] (18)根据(6)~(17)的任一项所述的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,使聚酰胺1010树脂析出后,进行固液分离而除去聚酰胺1010树脂粒子,从剩下的包含除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B成分的溶液中除去不良溶剂,在所得的溶液中再次添加聚酰胺1010树脂,形成能够相分离成以聚酰胺1010树脂作为主成分的溶液相和以除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B作为主成分的溶液相这两相的体系,将有机溶剂和除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B进行再利用。”。

[0041] 发明的效果

[0042] 本发明的聚酰胺1010树脂粒子为圆球状并且具有高结晶性,因此粉体流动性、刚性优异,因此例如在化妆品用途、涂料等领域,由于光滑的触感和长期品质稳定性优异,此外,高耐化学性优异,因此通过用作发动机等的滑动构件的润滑剂的添加材料,从而成为可以抑制滑动构件的损伤,同时长期维持滑动性等产业上有益的材料。

附图说明

[0043] 图1为由实施例1制造的聚酰胺1010树脂粒子的X射线测定图。

[0044] 图2为由实施例2制造的聚酰胺1010树脂粒子的X射线测定图。

[0045] 图3为由实施例3制造的聚酰胺1010树脂粒子的X射线测定图。

[0046] 图4为由比较例1制造的聚酰胺1010树脂粒子的X射线测定图。

[0047] 图5为由比较例2制造的聚酰胺1010树脂粒子的X射线测定图。

[0048] 图6为由比较例3制造的聚酰胺1010树脂粒子的X射线测定图。

[0049] 图7为表示将由实施例1制造的聚酰胺1010树脂粒子用扫描型电子显微镜以倍率

1000倍进行观察得到的结果的图。

[0050] 图8为表示将由实施例2制造的聚酰胺1010树脂粒子用扫描型电子显微镜以倍率1000倍进行观察得到的结果的图。

[0051] 图9为表示将由实施例3制造的聚酰胺1010树脂粒子用扫描型电子显微镜以倍率1000倍进行观察得到的结果的图。

[0052] 图10为表示将由比较例1制造的聚酰胺1010树脂粒子用扫描型电子显微镜以倍率1000倍进行观察得到的结果的图。

[0053] 图11为表示将由比较例2制造的聚酰胺1010树脂粒子用扫描型电子显微镜以倍率100倍进行观察得到的结果的图。

[0054] 图12为表示将由比较例3制造的聚酰胺1010树脂粒子用扫描型电子显微镜以倍率30倍进行观察得到的结果的图。

具体实施方式

[0055] 以下,对本发明进行详细地说明。

[0056] 本发明的聚酰胺1010树脂粒子,其特征在于,粒子的平均粒径为 $1\sim 100\mu\text{m}$,经广角X射线散射,在衍射角 2θ 为 24° 处具有峰。

[0057] 本发明的所谓聚酰胺1010树脂粒子,为由聚酰胺1010树脂形成的粒子。所谓聚酰胺1010树脂,是聚癸二酰癸二胺,是由脂肪族二胺的1,10-癸二胺与脂肪族二羧酸的癸二酸聚合而成的。

[0058] 聚酰胺1010树脂可以通过以往公知的方法而获得,例如,可以通过将上述二胺与二羧酸的盐作为原料的熔融聚合、溶液聚合来获得,以及通过将低分子量聚酰胺1010作为原料的固相聚合等来获得。

[0059] 作为原料的癸二胺、癸二酸由来源于石油的原料、来源于生物质的原料通过化学转化来获得,在本发明中没有特别限制,从地球环境保护的观点出发,优选为来源于生物质的原料。

[0060] 聚酰胺1010树脂的聚合度没有特别限制,从所得的树脂粒子的刚性的观点出发,作为重均分子量,其下限为1,000以上,优选为5,000以上,更优选为10,000以上,进一步优选为12,000以上,特别优选为15,000以上。此外,作为其上限,为1,000,000以下,优选为500,000以下,更优选为100,000以下,进一步优选为50,000以下,特别优选为30,000以下。这里,重均分子量是指通过使用了六氟异丙醇作为溶剂的凝胶渗透色谱(GPC)进行测定,以聚甲基丙烯酸甲酯进行换算得到的值。

[0061] 本发明中的聚酰胺1010树脂粒子的平均粒径是指 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 的范围的平均粒径,作为其优选的上限,为 $80\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $60\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $50\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $30\mu\text{m}$ 以下。此外其下限为 $1.0\mu\text{m}$ 以上,优选为超过 $1.0\mu\text{m}$,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为超过 $5\mu\text{m}$,特别优选为 $10\mu\text{m}$ 以上,显著地优选为超过 $10\mu\text{m}$ 。

[0062] 另外,本发明的所谓聚酰胺1010树脂粒子的平均粒径,是通过由扫描型电子显微镜照片特定任意的100个粒子直径,求出其算术平均来算出的。在上述照片中,在该粒子不是正圆形的情况下,即椭圆形那样的情况下,将粒子的最大直径设为其粒径。为了准确地测定粒径,放大至至少500倍以上、优选为1000倍以上的倍率,进行粒径的测定。

[0063] 此外,本发明的聚酰胺1010树脂粒子优选其粒子的粒度分布窄。粒度分布可以用后述的数学式(2)中的粒径分布指数表示。本发明的聚酰胺1010树脂粒子的粒度分布指数为3以下,优选为2.5以下,更优选为2.0以下,进一步优选为1.8以下,特别优选为1.5以下,显著地优选为1.3以下。此外,优选的下限没有特别,理论上其下限为1以上。

[0064] 本发明的聚酰胺1010树脂粒子特征在于圆球度高,由于圆球度高,因此认为可表现良好的流动性。

[0065] 本发明中的所谓圆球度,可以由扫描型电子显微镜照片,测定任意的30个粒子的短径与长径,用按照下述数学式(1)算出的值表示,可以说越接近于100则圆球度越高。

[0066] [数学式1]

$$\text{圆球度} = \frac{\sum_{l=1}^n (\text{短径} / \text{长径})}{n} \times 100$$

[0068] 其中,n:测定数30。

[0069] 本发明的聚酰胺1010树脂粒子的圆球度为80以上,优选为85以上,更优选为90以上,进一步优选为95以上。作为优选的上限,为100以下,但通常即使为90以下,也可以获得滑动性、光滑的质感提高等充分的效果。在圆球度小于80的情况下,球接近于椭圆形,得不到光滑的触感。

[0070] 本发明中的聚酰胺1010树脂粒子特征在于结晶性非常高,由于该特性,因此具有树脂粒子的弹性模量比以往高这样的特性。结晶性高低的程度能够通过进行粉末X射线测定来判定,本发明的聚酰胺1010树脂粒子在使用了铜原子(Cu)的K α 射线的广角X射线散射测定中,在衍射角2 θ 为特征性的20度和24度处具有峰。

[0071] 特别是,经广角X射线散射,衍射角2 θ 中的24度的峰为在聚酰胺1010树脂的晶体结构生长时观察到的特有的峰,本聚酰胺1010树脂粒子具有该峰。

[0072] 此外,本发明的聚酰胺1010树脂粒子尽管晶体结构生长了,但作为其形状,由于圆球度高,因此兼备流动性良好,粉体的休止角低这样的特征。

[0073] 由本发明的聚酰胺1010树脂粒子形成的粉体的休止角为30°以下,优选为25°以下,更优选为20°以下,进一步优选为15°以下。休止角的下限没有特别,但超过0°。

[0074] 本发明的聚酰胺1010树脂粒子由于结晶性高,因此其具有机械强度高,弹性模量高的特征。

[0075] 本发明中的聚酰胺1010树脂粒子的弹性模量为1.6GPa以上,优选为1.7GPa以上,更优选为1.8GPa以上,进一步优选为1.9GPa以上,特别优选为2.0GPa以上。

[0076] 为了求出粒子状物质的弹性模量,可以通过使用岛津株式会社制微压缩试验机,使用赫兹(hertz)的弹性理论,来算出其弹性模量。

[0077] 通过具有这样高的弹性模量,在滑动构件等中的适用范围扩大,因此成为作为树脂微粒有用的材料。

[0078] 本发明的聚酰胺1010树脂粒子由于晶体结构生长了,因此光的反射除了在粒子界面处的反射以外,还发生起因于粒子内部的晶体结构的反射,因此特征在于特别是在用分光式色度仪测定时表示明度的L值变高。

[0079] 作为表示明度的L值,优选为70以上,进一步优选为80以上,特别优选为85以上。在L值小于70的情况下,着色的因素变大,在用于化妆品用途、涂料用途等的情况下,难以形成任意的色泽。L值的优选的上限为100。

[0080] 本发明的聚酰胺1010树脂粒子特征在于为表面平滑性的圆球状。这里所谓表面平滑性,可以由利用扫描型电子显微镜照片的形态观察得到的粒子的表面的照片,通过计测可以目视判断的凹凸数来进行量化。优选每1粒子为20个以下,进一步优选为10个以下。

[0081] 另外,上述表面平滑度是,在通过扫描型电子显微镜照片的1000~5000倍的倍率进行观察的区域,观测30个任意粒子的凹凸,由其平均值来确定。

[0082] 在制造具有上述那样的良好特性的聚酰胺1010树脂粒子时,可以采用以下所示的方法。

[0083] 本发明涉及的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法,其特征在于,使将聚酰胺1010树脂、除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B和有机溶剂溶解混合而能够相分离成以聚酰胺1010树脂作为主成分的溶液相(以下,有时称为聚酰胺1010树脂溶液相)和以除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B作为主成分的溶液相(以下,有时称为聚合物B溶液相)这两相的体系形成乳液,然后使该乳液与聚酰胺1010树脂的不良溶剂接触,从而使聚酰胺1010树脂析出。

[0084] 作为本发明中的除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B,可举出热塑性树脂、热固性树脂,但从为了形成溶液相而可以溶解,易于获得分离成两相的状态的观点出发,优选为热塑性树脂,为了易于获得分离成两相的状态,作为本发明中的除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B,优选其SP值为 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。

[0085] 如果为除了上述聚酰胺1010树脂以外的聚合物B,则易于形成聚合物B溶液相与聚酰胺1010树脂溶液相的相分离状态,并且在通过后述的不良溶剂进行析出时,由于除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的析出难以发生,因此不会对粒子形成带来不良影响。

[0086] 此时,作为除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的SP值,优选为 $21(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上,更优选为 $23(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上,进一步优选为 $25(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上,特别优选为 $28(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上,极其优选为 $30(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。

[0087] 只要聚酰胺1010树脂与除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B这两者溶解在有机溶剂中,则没有特别限制,作为SP值之差的上限,优选为 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下,更优选为 $15(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下,进一步优选为 $10(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下。

[0088] 这里所谓的SP值,为基于Fedor的推算算法计算得到的值,为基于内聚能密度和摩尔分子体积计算得到的值(以下,有时称为计算法。)(“SP值基礎・応用と計算方法”山本秀树著,株式会社情报机构,平成17年3月31日发行)。

[0089] 在不能通过上述方法计算的情况下,可以通过判断对于溶解度参数已知的溶剂是否溶解的实验法来算出SP值(以下,有时称为实验法。),使用它代替(“Polymer Handbook Fourth Edition”J.Brand著,Wiley社1998年发行)。

[0090] 其中,除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B优选为与后述的不良溶剂的亲水性高的聚合物,作为其亲和性的指标,可以以在水中的溶解度来进行判断。关于除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B在水中的溶解度,在将在25℃在水100g中溶解1g时表述为1g/100g进行定义的情况下,优选为1g/100g以上,更优选为2g/100g以上,进一步优选为5g/100g以上,特

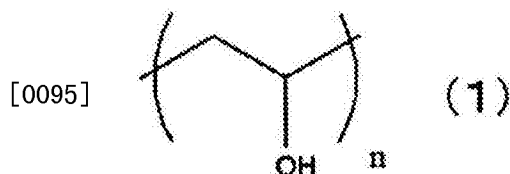
别优选为10g/100g以上,显著地优选为15g/100g以上。只要为该范围,则与后述的不良溶剂的亲合性高,在本聚酰胺1010树脂粒子制造法中有利地起作用。

[0091] 作为除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的高分子的种类,作为具体优选的种类,优选为在其分子骨架中具有羟基、醚基、酰胺基、羧基中的至少任一种。

[0092] 如果具体地例示除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B,则作为在其分子骨架中具有羟基的聚合物,可举出聚乙烯醇类(完全皂化型、部分皂化型的聚(乙烯醇)、完全皂化型、部分皂化型的聚(乙烯醇-乙烯)共聚物等聚(乙烯醇-乙烯)共聚物类等)、聚(对乙烯基苯酚)、麦芽糖、纤维二糖、乳糖、蔗糖等二糖类、纤维素及其衍生物(羟基烷基纤维素(羟基乙基纤维素、羟基丙基纤维素、乙基羟基乙基纤维素等)、纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羧基甲基乙基纤维素、羧基甲基纤维素、羧基甲基纤维素钠、纤维素酯、脱乙酰壳多糖等)、直链淀粉及其衍生物、淀粉及其衍生物、糊精、环糊精、藻酸钠及其衍生物等多糖类或其衍生物、明胶、酪蛋白、胶原、白蛋白、丝心蛋白、角蛋白、纤维蛋白、角叉菜聚糖、硫酸软骨素、阿拉伯树胶、琼脂、蛋白质等,作为在其分子骨架中具有醚基的聚合物,可举出聚亚烷基二醇、蔗糖脂肪酸酯、聚(氧乙烯脂肪酸酯)、聚(氧乙烯月桂脂肪酸酯)、聚(氧乙烯二醇单脂肪酸酯)、聚(氧乙烯烷基苯基醚)、聚(氧烷基醚)、聚乙烯基醚、聚乙烯醇缩甲醛等,作为在其分子骨架中具有酰胺基的聚合物,可举出聚乙烯吡咯烷酮、氨基聚(丙烯酰胺)、聚(丙烯酰胺)、聚(甲基丙烯酰胺)、“AQナイロン(注册商标)”(A-90、P-70、P-95、T-70;东レ株式会社制)等水溶性尼龙等,作为在其分子骨架中具有羧基的聚合物,可举出聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚甲基丙烯酸、聚甲基聚丙烯酸钠等,此外,可举出聚苯乙烯磺酸、聚苯乙烯磺酸钠、聚乙烯基氯化吡咯烷、聚(苯乙烯-马来酸)共聚物、聚烯丙基胺、聚(氧乙烯胺)、聚(乙烯基吡啶)、聚氨基磺、聚乙烯亚胺等合成树脂。

[0093] 优选为聚乙烯醇类(完全皂化型、部分皂化型的聚(乙烯醇)、完全皂化型、部分皂化型的聚(乙烯醇-乙烯)共聚物等聚(乙烯醇-乙烯)共聚物类等)、纤维素衍生物(羧基甲基纤维素、羟基烷基纤维素(羟基乙基纤维素、羟基丙基纤维素、乙基羟基乙基纤维素)、甲基纤维素、乙基纤维素、羧基甲基乙基纤维素、羧基甲基纤维素、羧基甲基纤维素钠、纤维素酯等)、聚亚烷基二醇、蔗糖脂肪酸酯、聚(氧乙烯烷基苯基醚)、聚(氧烷基醚)、聚乙烯吡咯烷酮、水溶性尼龙、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸,更优选为聚(乙烯醇)类(完全皂化型、部分皂化型的聚(乙烯醇)、完全皂化型、部分皂化型的聚(乙烯醇-乙烯)共聚物等聚(乙烯醇-乙烯)共聚物类等)、纤维素衍生物(羧基甲基纤维素、羟基烷基纤维素(羟基乙基纤维素、羟基丙基纤维素、乙基羟基乙基纤维素)、甲基纤维素、乙基纤维素、羧基甲基乙基纤维素、羧基甲基纤维素、羧基甲基纤维素钠、纤维素酯等)、聚亚烷基二醇、聚乙烯吡咯烷酮、水溶性尼龙、聚丙烯酸,特别优选为完全皂化型、部分皂化型的聚(乙烯醇)等聚乙烯醇类、羟基乙基纤维素、羟基丙基纤维素等羟基烷基纤维素、聚亚烷基二醇、聚乙烯吡咯烷酮、水溶性尼龙、聚丙烯酸。

[0094] 作为本发明中的除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B,显著地优选使用聚乙烯醇类。进一步详细地说,所谓聚乙烯醇类,是指分子内具有下述通式(1)的结构



[0096] 可举出聚(乙烯醇)(可以为完全皂化型、部分皂化型的聚(乙烯醇)。有时简称为聚乙烯醇。)、聚(乙烯醇-乙烯)共聚物(可以为完全皂化型、部分皂化型的聚(乙烯醇-乙烯)共聚物)等,从溶解性方面出发,优选为聚乙烯醇。

[0097] 除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的分子量优选以重均分子量计为1,000~100,000,000,更优选为1,000~10,000,000,进一步优选为5,000~1,000,000,特别优选为10,000~500,000的范围,最优选的范围为10,000~100,000的范围。

[0098] 这里所谓的重均分子量,是指通过使用水作为溶剂的凝胶渗透色谱(GPC)进行测定,以聚乙二醇换算得到的重均分子量。

[0099] 在不能用水进行测定的情况下,使用二甲基甲酰胺,在尽管如此也不能测定的情况下,使用四氢呋喃,在还不能测定的情况下,使用六氟异丙醇。

[0100] 关于聚乙烯醇类,一般通过将乙酸乙烯酯作为原料进行聚合后,在碱性条件下进行水解,从而生成聚乙烯醇,其中,通常一部分乙酸钠作为杂质残留,在市售品中也通常包含0.2质量%左右。

[0101] 在本发明中发现,上述聚乙烯醇所含的乙酸钠在某些形式下有影响,在将聚酰胺1010树脂和有机溶剂溶解混合而形成乳液时,如果其温度为100℃以上,则微粒着色,或聚乙烯醇劣化而再循环性恶化。

[0102] 即,关于作为除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的聚乙烯醇类,为了即使在100℃以上的微粒化条件下也稳定化,优选使能够形成乳液的体系中所存在的乙酸钠量降低。作为用于降低乙酸钠量的方法,优选聚乙烯醇类使用乙酸钠含量少的聚乙烯醇。

[0103] 该情况下所使用的聚乙烯醇中的乙酸钠的量,相对于聚乙烯醇100质量份为0.1质量份以下,优选为0.05质量份以下,进一步优选为0.01质量份以下。

[0104] 通过控制在该范围内,即使在高温下进行聚酰胺1010树脂的微粒化,也可以抑制由聚乙烯醇类分解、交联等引起的变质,可以将高温下的微粒化稳定化。此外,优选的下限为0质量份。

[0105] 为了获得乙酸钠含量少的聚乙烯醇类,可举出例如,以甲醇、乙醇等有机溶剂进行洗涤的方法;在溶解于水等后,在聚乙烯醇类的不良溶剂中沉淀而进行生成的再沉淀法;超滤法;通过离子交换树脂、离子交换载体等进行除去的方法;等。

[0106] 此外,作为形成乳液时抑制乙酸钠的影响的其它方法,可举出在能够形成乳液的体系中添加酸化化合物的方法。由此,可以形成实质上不含乙酸钠的状态。

[0107] 作为本发明中使用的酸化化合物,具体可举出甲酸、乙酸、戊酸(吉草酸)、丁酸、戊酸(バレリク酸)、己酸、庚酸、辛酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、草酸、丙二酸、富马酸、马来酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、丙酮酸、琥珀酸、聚丙烯酸等脂肪族羧酸、乳酸、乙醇酸、L-抗坏血酸、异抗坏血酸、苹果酸、莽草酸、柠檬酸、氢化琥珀酸、酒石酸等含有羟基的羧酸、苯甲酸、2-氟苯甲酸及其位置异构体、2-氯苯甲酸及其位置异构体、2-溴苯甲酸及其位置异构体、2-硝基苯甲酸及其位置异构体、2-苯乙酸及其位置异构体、苯氧基乙酸、肉桂酸、苯

基丙二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、水杨酸等芳香族羧酸、甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、丝氨酸、苏氨酸、脯氨酸、赖氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、半胱氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、酪氨酸、组氨酸、天冬酰胺、谷氨酰胺、精氨酸、色氨酸、鸟氨酸、肌氨酸等氨基酸、甲磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸及其位置异构体、对羟基苯磺酸及其位置异构体等有机磺酸类、苯基膦酸、二苯基次膦酸、二苯基磷酸酯、1-萘基磷酸酯等有机磷酸类、硫酸镁、氯化镁、氯化铵、硫酸铵等由强酸和弱碱形成的盐、盐酸、硫酸、磷酸、硝酸、焦磷酸、三聚磷酸等无机酸等。它们可以使用1种或使用2种以上。

[0108] 这些酸化合物,在后述的制造工序中,只要在用于形成乳液的加热开始之前,则可以在任何阶段添加,此外,可以在原料中预先加入来使用。

[0109] 此时,作为酸化合物的添加量,相对于所使用的聚乙烯醇类所含有的乙酸钠,作为酸官能团的摩尔比,优选为0.1~10倍摩尔的范围,更优选为0.2~8倍摩尔的范围,进一步优选为0.3~5倍摩尔的范围。

[0110] 在酸化合物的添加量相对于所使用的聚乙烯醇类中含有的乙酸钠的量,酸官能团的摩尔比过少的情况下,有进行聚乙烯醇类的交联,微粒化工序中的粒径控制性恶化的倾向。此外,在进行聚乙烯醇类的再利用时,有第2次以后的粒径控制性恶化的倾向。此外,由于推定为由聚乙烯醇类的氧化而导致的色调变化,因此有发生微粒变色的倾向。此外,在酸官能团的摩尔比过多的情况下,由于由酸产生的影响,因此有发生聚乙烯醇类的氧化、分解、交联等的倾向。

[0111] 作为本发明涉及的方法中使用的酸化合物,优选使用酸化合物的第1离解指数(pK_{a1})为4.5以下的酸化合物。

[0112] 由于本发明涉及的方法在100℃以上的高温下实施,因此作为所用的酸化合物,优选耐热温度为100℃以上的酸化合物。此时,所谓耐热温度,是指该酸化合物的分解温度。

[0113] 其中,作为具有100℃以上的耐热温度, pK_{a1} 为4.5以下的酸化合物的例子,能够使用L-抗坏血酸、异抗坏血酸、乳酸、苹果酸、富马酸、邻苯二甲酸、酒石酸、甲酸、柠檬酸、乙醇酸、水杨酸、马来酸、丙二酸、戊二酸、草酸、己二酸、琥珀酸、氢化琥珀酸、聚丙烯酸、谷氨酸、天冬氨酸、精氨酸、鸟氨酸、肌氨酸、半胱氨酸、丝氨酸、酪氨酸等氨基酸、盐酸、硫酸、磷酸、硝酸、焦磷酸、三聚磷酸等无机酸。其中可以优选使用柠檬酸、酒石酸、丙二酸、草酸、己二酸、马来酸、苹果酸、邻苯二甲酸、琥珀酸、聚丙烯酸。

[0114] 这里所谓的 pK_a ,为25℃的酸离解指数,是指水溶液中的酸化合物的离解常数的倒数的对数值。对于酸化合物的 pK_a 值,可以用化学便览(修订3版化学便览基础编日本化学会编丸善株式会社出版昭和59年发刊)等参照。

[0115] 关于 pK_a 值,从便利性的观点出发,在上述两个方法中,优选为化学便览记载的方法。

[0116] 在本发明中,作为使聚酰胺1010树脂与除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B溶解的有机溶剂,为可以将聚酰胺1010树脂与所用的除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B进行溶解的有机溶剂,可根据各聚合物的种类来进行选择。

[0117] 作为具体例,可举出戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、正癸烷、正十二烷、正十三烷、环己烷、环戊烷等脂肪族烃系溶剂、苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂、乙酸乙酯、乙酸甲酯等酯系溶剂、氯仿、溴仿、二氯甲烷、1-2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、氯苯、2,6-二氯甲

苯等卤代烃系溶剂、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基丁基酮等酮系溶剂、甲醇、乙醇、1-丙醇-2-丙醇等醇系溶剂、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、碳酸亚丙酯、三甲基磷酸、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、环丁砜等非质子性极性溶剂、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸等羧酸溶剂、茴香醚、乙醚、四氢呋喃、二异丙基醚、二烷、二甘醇二甲醚、二甲氧基乙烷等醚系溶剂、或它们的混合物。优选为芳香族烃系溶剂、脂肪族烃系溶剂、卤代烃系溶剂、醇系溶剂、醚系溶剂、非质子性极性溶剂、羧酸溶剂。

[0118] 作为进一步优选的有机溶剂,是SP值为 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上的有机溶剂。这里所谓的SP值,为“Polymer Handbook Fourth Edition”J.Brand 著,Wiley社1998年发行)中688—701页所记载的值。

[0119] 其中没有记载的值基于Fedor的推算法来进行计算。该计算是基于内聚能密度和摩尔分子体积来计算的(以下,有时称为溶剂SP值的计算法。)(“S P 値基礎・応用と計算方法”山本秀树著,株式会社情报机构,平成17年3月31日发行)。

[0120] 作为其中优选的有机溶剂,为作为水溶性溶剂的醇系溶剂、非质子性极性溶剂、羧酸溶剂,显著优选的是非质子性极性溶剂、羧酸溶剂。

[0121] 在本发明中,由于在 100°C 以上的高温下实施乳液形成,因此对于这些溶剂,也优选耐热性为 100°C 以上的溶剂,其中优选常压(100kPa)下的沸点为 100°C 以上的溶剂。此外在使用常压下的沸点低于 100°C 的溶剂的情况下,能够在耐压容器内通过加压来使用。如果考虑这样的状况,则从获得容易,并且可以与水、醇系溶剂等可优选用作后述的不良溶剂的溶剂均匀地混合的方面出发,最优选为N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮。

[0122] 这些有机溶剂可以使用多种,也可以混合使用,但在获得粒径比较小,并且粒径分布小的粒子方面,从避免使用完的溶剂的再循环时的分离的工序的麻烦,制造上的工艺负荷降低这样的观点出发,优选为单一的有机溶剂,进一步优选为能够溶解聚酰胺1010树脂和除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B这两者的单一的有机溶剂。

[0123] 本发明中的所谓聚酰胺1010树脂的不良溶剂,是指不能溶解聚酰胺1010树脂的溶剂。所谓不能溶解聚酰胺1010树脂,是指聚酰胺1010树脂在不良溶剂中的溶解度为1质量%以下,更优选为0.5质量%以下,进一步优选为0.1质量%以下。

[0124] 在本发明的制造方法中,使用聚酰胺1010树脂的不良溶剂,作为这样的不良溶剂,优选为聚酰胺1010树脂的不良溶剂并且能够溶解除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的溶剂。由此,可以使聚酰胺1010树脂粒子高效地析出。此外,优选使聚酰胺1010树脂和除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B溶解的溶剂与聚酰胺1010树脂的不良溶剂均匀地混合的溶剂。

[0125] 作为本发明中的不良溶剂,根据聚酰胺1010树脂与除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的组合进行变化,但如果具体地例示,则可举出选自戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、正癸烷、正十二烷、正十三烷、环己烷、环戊烷等脂肪族烃系溶剂、苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂、乙酸乙酯、乙酸甲酯等酯系溶剂、氯仿、溴仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、氯苯、2,6-二氯甲苯等卤代烃系溶剂、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基丁基酮等酮系溶剂、甲醇、乙醇、1-丙醇-2-丙醇等醇系溶剂、二甲亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、三甲基磷酸、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、环丁砜等非质子

性极性溶剂、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸等羧酸溶剂、茴香醚、乙醚、四氢呋喃、二异丙基醚、二烷、二甘醇二甲醚、二甲氧基乙烷等醚系溶剂、水中的至少1种的溶剂等。

[0126] 从使聚酰胺1010树脂有效率地粒子化的观点出发,优选为芳香族烃系溶剂、脂肪族烃系溶剂、醇系溶剂、醚系溶剂、水,特别优选为醇系溶剂、水,最优选为水。

[0127] 另外,由于本发明在100℃以上的温度实施乳液形成,因此在采用常压下的沸点低于100℃等的溶剂实施本发明的情况、即使沸点为100℃以上也在其沸点以上的温度实施乳液形成的情况下,可以在耐压容器内在加压条件下使用。

[0128] 在本发明中,通过相对于聚酰胺1010树脂,适当选择除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B、溶解它们的有机溶剂和聚酰胺1010树脂的不良溶剂进行组合,从而可以有效率地使聚酰胺1010树脂析出而获得聚酰胺1010树脂粒子。

[0129] 使聚酰胺1010树脂、除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B、溶解它们的有机溶剂混合溶解而成的液体需要相分离成以聚酰胺1010树脂作为主成分的溶液相和以除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B作为主成分的溶液相(以下,有时称为聚合物B溶液相。)这两相。此时,以聚酰胺1010树脂作为主成分的溶液相的有机溶剂和以除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B作为主成分的溶液相的有机溶剂,可以相同也可以不同,优选实质上相同的溶剂。

[0130] 生成两相分离的状态的条件根据聚酰胺1010树脂、除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的种类、聚酰胺1010树脂和除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的分子量、有机溶剂的种类、聚酰胺1010树脂和除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的浓度、要实施发明的温度、压力的不同而不同。

[0131] 为了获得易于形成相分离状态的条件,优选聚酰胺1010树脂与除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的溶解度参数(以下,有时称为SP值)之差大。

[0132] 此时,作为SP值之差,为 $1(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上,更优选为 $2(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上,进一步优选为 $3(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上,特别优选为 $5(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上,极其优选为 $8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。如果SP值为该范围,则易于容易地相分离。

[0133] 只要聚酰胺1010树脂与除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B这两者溶解于有机溶剂中,则没有特别限制,作为SP值之差的上限,优选为 $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下,更优选为 $15(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下,进一步优选为 $10(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下。

[0134] 这里所谓的SP值,为基于Fedor的推算法计算得到的值,是基于内聚能密度和摩尔分子体积计算的(以下,有时称为计算法。)(“SP值基礎・応用と計算方法”山本秀树著,株式会社情报机构,平成17年3月31日发行)。

[0135] 在不能通过本方法计算的情况下,可以通过判断相对于溶解度参数已知的溶剂是否溶解的实验法来算出SP值(以下,有时称为实验法。),使用它代替(“Polymer Handbook Fourth Edition”J.Brand著,Wiley社1998年发行)。

[0136] 为了选择形成相分离状态的条件,可以由三元相图来判断,所述三元相图可以通过对使聚酰胺1010树脂、除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B和溶解它们的有机溶剂这三成分的比率变化了的状态进行观察的简单预备实验来制作。

[0137] 关于制作相图,在使聚酰胺1010树脂、除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B和溶剂以任意的比例混合溶解并进行静置时,以至少3点以上、优选为5点以上、更优选为10点以上的点来判断是否产生界面,严格区别分离成两相的区域和成为1相的区域,从而可以确定形

成相分离状态的条件。

[0138] 此时,为了判定是否为相分离状态,将聚酰胺1010树脂、除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B在要实施本发明的温度、压力下,调整成任意的聚酰胺1010树脂、聚合物B和溶剂的比后,使聚酰胺1010树脂、除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B完全溶解,溶解后,进行充分的搅拌,放置3天,宏观上确认是否相分离。然而,在形成充分稳定的乳液的情况下,有时即使放置3天也不进行宏观上的相分离。在该情况下,使用光学显微镜、相位差显微镜等,通过微观上是否相分离来判断相分离。

[0139] 相分离是通过在有机溶剂中分离成以聚酰胺1010树脂为主的聚酰胺1010树脂溶液相和以除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B为主的除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B溶液相来形成的。此时,聚酰胺1010树脂溶液相是主要分配有聚酰胺1010树脂的相,以除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B为主的除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B溶液相是主要分配有除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的相(以下,有时称为聚合物B溶液相。)。此时,聚酰胺1010树脂溶液相和聚合物B溶液相具有与聚酰胺1010树脂、除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的种类和使用量相应的体积比。

[0140] 作为可获得相分离的状态,并且工业上能够实施的浓度,相对于有机溶剂的聚酰胺1010树脂、除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的浓度,虽然前提是在只要能够溶解于有机溶剂的范围内,但相对于总质量,优选分别为超过1质量%且小于等于50质量%,更优选分别为超过1质量%且小于等于30质量%,进一步优选分别为2质量%~20质量%。

[0141] 关于本发明中的聚酰胺1010树脂溶液相和聚合物B溶液相这两相间的界面张力,由于两相都是有机溶剂,因此其界面张力小,由于该性质而所生成的乳液可以稳定地维持,因此粒径分布变小。特别是在聚酰胺1010树脂溶液相和聚合物B溶液相的有机溶剂相同时,该效果显著。

[0142] 关于本发明中的两相间的界面张力,由于界面张力过小,因此不能通过在通常使用的溶液中加入不同种类的溶液进行测定的悬滴法等直接测定,但可以通过各相与空气的表面张力来推算,由此估算出界面张力。在将各相与空气的表面张力设为 r_1 、 r_2 时,其界面张力 $r_{1/2}$ 可以由 $r_{1/2}=r_1-r_2$ 的绝对值来推算。此时,该 $r_{1/2}$ 的优选范围为超过0且小于等于10mN/m,更优选为超过0且小于等于5mN/m,进一步优选为超过0且小于等于3mN/m,特别优选为超过0且小于等于2mN/m。

[0143] 通过使用这样获得的能够相分离的体系,使相分离了的液相混合,乳液化后,与不良溶剂接触,从而制造聚酰胺1010树脂粒子。

[0144] 在进行微粒化时,在通常的反应槽中实施乳液形成和与不良溶剂接触的工序(以下,有时称为微粒化工序。)

[0145] 本发明涉及的制造聚酰胺1010树脂粒子的方法中,在其工业上的操作方面,从乳液形成的容易性考虑,形成乳液的温度为100℃以上。作为上限,只要是聚酰胺1010树脂和除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B溶解并进行相分离的温度,且可获得聚酰胺1010树脂粒子,就没有特别限制,通常为100℃~300℃的范围,优选为100℃~280℃,更优选为120℃~260℃,进一步优选为120℃~240℃,特别优选为120℃~220℃,最优选为120℃~200℃的范围。

[0146] 关于聚酰胺1010树脂粒子,从材料特性提高的观点出发,有时要求粒度分布窄的

粒子。

[0147] 对于这样的要求,形成乳液后继而与不良溶剂接触的工序(微粒化工序)中的温度控制是有效的,作为其温度,通常为 $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的范围,优选为 $100^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$,更优选为 $120^{\circ}\text{C}\sim 260^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $120^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$,特别优选为 $120^{\circ}\text{C}\sim 220^{\circ}\text{C}$,最优选为 $120^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的范围。其中从制造工序的管理容易性出发,优选为与乳液形成温度相同的温度。

[0148] 聚酰胺1010树脂粒子有时需要与作为材料使用的状况对应地设计粒子的表面形状,特别是为了提高粉体的流动性,或提高粉体的滑动性,或提高触感,表面形状的控制是重要的,有时要求不仅粒度分布窄,而且更高度地圆球状化了的微粒。

[0149] 面对这样的要求,在本发明中,为了使该粒子形状圆球化,可以通过将乳液化工序和微粒化工序的温度如下进行控制来更高度地圆球化。

[0150] 即,在比作为聚酰胺1010树脂的热特性的降温结晶温度高的温度进行乳液形成和与不良溶剂接触的工序,进行微粒化,从而使粒度分布更进一步变窄,并且可以获得更高度地圆球状化了的微粒。

[0151] 这里,所谓降温结晶温度,是指通过差示扫描量热测定法(DSC法)测定的结晶温度,是指在 30°C 到与该聚合物的熔点相比超过 30°C 的温度的温度范围以 $20^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度升温1次后,保持1分钟后,以 $20^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 降温至 0°C 时,观测到的放热峰的峰顶。

[0152] 适合于实施本发明的压力,从工业实现性的观点出发,为常压状态 ~ 100 大气压(10.1MPa)的范围,优选为1大气压(101.3kPa) ~ 50 大气压(5.1MPa)的范围,进一步优选为1大气压(101.3kPa) ~ 30 大气压(3.0MPa),特别优选为1大气压(101.3kPa) ~ 20 大气压(2.0MPa)。

[0153] 关于本发明中的微粒化,由于为高的温度区域,根据情况也可为高压下,因此处于易于促进聚酰胺1010树脂、除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B、有机溶剂的热分解的状态,因此优选在氧浓度尽量低的状态下进行微粒化。此时,反应槽的气氛的氧浓度优选为5体积%以下,更优选为1体积%以下,更优选为0.1体积%以下,进一步优选为0.01体积%以下,特别优选为0.001体积%以下。

[0154] 另外,由于微量氧浓度的测定实质上困难,因此氧浓度由反应容器内的容积、非活性气体的氧体积浓度、容器内的置换压力及其次数而在理论上算出。

[0155] 此外,反应槽优选使用非活性气体。具体为氮气、氦气、氩气、二氧化碳,优选为氮气、氩气。

[0156] 此外,从防止微粒化所使用的原料的氧化劣化的观点出发,可以使用抗氧化剂作为添加剂。

[0157] 作为抗氧化剂,从以补充自由基的目的进行添加出发,可举出酚系抗氧化剂、硫系抗氧化剂、芳香族胺系抗氧化剂、硫系抗氧化剂、磷系抗氧化剂等。

[0158] 作为这些抗氧化剂的具体例,可举出苯酚、氢醌、对甲氧基苯酚、苯醌、1,2-萘醌、甲酚、儿茶酚、苯甲酸、羟基苯甲酸、水杨酸、羟基苯磺酸、2,5-二叔丁基氢醌、6-叔丁基间甲酚、2,6-二叔丁基对甲酚、4-叔丁基儿茶酚、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、2-叔丁基氢醌、2-叔丁基-4-甲氧基苯酚等。

[0159] 关于抗氧化剂的浓度,没有特别限定,但相对于除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的质量优选为0.001 ~ 10 质量%,进一步优选为0.01 ~ 5 质量%,最优选为0.05 ~ 3 质量%。

[0160] 通过在这样的条件下混合相分离体系状态,从而形成乳液。即通过对上述获得的相分离溶液施加剪切力,从而生成乳液。

[0161] 由上述那样的制造法获得的微粒成为粒径分布极其小的微粒,这是因为,通过在高温下进行乳液形成,与并非如此的情况相比,可获得更进一步均匀的乳液。

[0162] 因此,为了获得对于形成乳液而言充分的剪切力,只要使用采用以往公知方法进行的搅拌就足够,可以通过采用搅拌叶片的液相搅拌法、采用连续双轴混合机的搅拌法、采用均化器的混合法、超声波照射等通常公知的方法来混合。

[0163] 特别是,在采用搅拌叶片的搅拌的情况下,虽然与搅拌叶片的形状有关,但搅拌速度优选为50rpm~1,200rpm,更优选为100rpm~1,000rpm,进一步优选为200rpm~800rpm,特别优选为300~600rpm。

[0164] 作为搅拌叶片,具体而言,可举出螺旋桨型、桨型、平桨型、涡轮型、双锥型、单锥型、单带型、双带型、螺杆型、螺带型等,只要可以对体系充分地施加剪切力,则对它们没有特别限定。此外,为了进行有效率的搅拌,还可以在槽内设置挡板等。

[0165] 此外,为了产生乳液,不仅可以使使用搅拌机,还可以使用乳化机、分散机等一般广为人知的装置。如果具体地例示,则可举出均化器(IKA社制)、polytron均质器(キネマティカ社制)、TK自动均质混合机(特殊机化工业社制)等间歇式乳化机、Ebara Milder分散机(荏原制作所社制)、TK Filmics搅拌机(特殊机化工业社制)、TK Pipeline Homomixer乳化机(特殊机化工业社制)、胶体磨(神钢パンテック社制)、Thrasher松散机、trigonal三角湿式微粉碎机(三井三池化工机社制)、超声波均化器、静态混合器等。

[0166] 将这样获得的乳液继而供给至使微粒析出的工序。

[0167] 为了获得聚酰胺1010树脂粒子,通过使聚酰胺1010树脂的不良溶剂与由上述工序制造的乳液接触,从而以与乳液粒径对应的粒径使微粒析出。

[0168] 不良溶剂与乳液的接触方法既可以是在不良溶剂中加入乳液的方法,也可以是在乳液中加入不良溶剂的方法,但优选在乳液中加入不良溶剂的方法。

[0169] 此时,作为投入不良溶剂的方法,只要可得到聚酰胺1010树脂粒子,则没有特别限制,可以是连续滴加法、分批添加法、一并添加法中的任一种方法,为了避免在添加不良溶剂时乳液凝集、熔合、合并而粒径分布变大或易于生成超过1000 μ m的块状物,优选为连续滴加法、分批滴加法,为了在工业上有效率地实施,最优选为连续滴加法。

[0170] 此外,作为加入不良溶剂的时间,为10分钟以上50小时以内,更优选为30分钟以上10小时以内,进一步优选为1小时以上5小时以内。

[0171] 如果在比该范围短的时间实施,则有时随着乳液的凝集、熔合、合并而粒径分布变大,或生成块状物。此外,在该范围以上的长时间实施的情况下,在考虑工业实施的情况下,是不现实的。

[0172] 通过在该时间范围内进行,在由乳液转换成聚酰胺1010树脂粒子时,可以抑制粒子间的凝集,可以得到粒径分布小的聚酰胺1010树脂粒子。

[0173] 加入的不良溶剂的量虽然与乳液的状态有关,但优选相对于乳液总重量1质量份为0.1质量份~10质量份,更优选为0.1质量份~5质量份,进一步优选为0.2质量份~3质量份,特别优选为0.2质量份~2质量份,最优选为0.2质量份~1.0质量份。

[0174] 不良溶剂与乳液的接触时间,只要是对于微粒析出而言充分的时间即可,但为了

引起充分的析出并且获得有效率的生产性,为在不良溶剂添加结束后5分钟~50小时,更优选为5分钟以上10小时以内,进一步优选为10分钟以上5小时以内,特别优选为20分钟以上4小时以内,最优选为30分钟以上3小时以内。

[0175] 这样制作的聚酰胺1010树脂粒子分散液,可以通过过滤、减压过滤、加压过滤、离心分离、离心过滤、喷雾干燥等通常公知的方法进行固液分离,从而回收微粒粉体。

[0176] 固液分离出的聚酰胺1010树脂粒子根据需要用溶剂等进行洗涤,从而除去附着或含有的杂质等,进行精制。

[0177] 本发明的方法中,有利点在于能够进行再循环化,该再循环化将在获得微粒粉体时进行的固液分离工序中分离出的有机溶剂和除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B再次有效地利用。

[0178] 此时,在进行再循环方面,有机溶剂和除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B在一系列的微粒制造工序中,抑制物质的变化成为继续稳定制造的要件。如果使用本发明的方法,则可以抑制迄今为止作为课题的除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的变化,因此有即使进行有机溶剂和除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的再循环,每个制造批品质也没有变化,可以稳定地制造这样的优点。

[0179] 由固液分离获得的溶剂是除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B、有机溶剂和不良溶剂的混合物。通过从该溶剂中除去不良溶剂,从而可以作为乳液形成用的溶剂进行再利用。作为除去不良溶剂的方法,以通常公知的方法进行,具体而言可举出简单蒸馏、减压蒸馏、精密蒸馏、薄膜蒸馏、提取、膜分离等,但优选为简单蒸馏、减压蒸馏、精密蒸馏的方法。

[0180] 在进行简单蒸馏、减压蒸馏等蒸馏操作时,与聚酰胺1010树脂粒子制造时同样,体系受热,可能会促进除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B、有机溶剂的热分解,因此优选在尽量没有氧的状态下进行,更优选在非活性气氛下进行。具体而言,优选在氮气、氦气、氩气、二氧化碳条件下实施操作。此外,可以再添加酚系化合物作为抗氧化剂。

[0181] 在进行再循环时,优选尽量除去不良溶剂,具体而言,不良溶剂的残存量相对于进行再循环的有机溶剂和聚合物B的合计量为10质量%以下,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,特别优选为1质量%以下。在超过该范围的情况下,聚酰胺1010树脂粒子的粒径分布变大,或粒子凝集,因此不优选。

[0182] 再循环中使用的溶剂中的不良溶剂的量可以通过通常公知的方法来测定,可以通过气相色谱法、卡尔费歇尔法等测定。

[0183] 在除去不良溶剂的操作中,实际上有时有机溶剂、除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B等损失,因此优选适当地重新调整到初期的组成比。

[0184] 这样由本发明获得的聚酰胺1010树脂粒子与由以往的方法获得的聚酰胺1010树脂粒子相比,由于粉体流动性优异,因此可获得光滑的触感,由于聚酰胺1010树脂的结晶生长了,因此明度高,由于为表面平滑性并且圆球,因此优选用于化妆品用途、涂料的改性剂的用途。

[0185] 由此,由本发明获得的聚酰胺1010树脂粒子在产业上在各种用途中极其有用并且能够在实用上利用。具体而言,可以用于洗面奶、防晒剂、卸妆剂、化妆水、乳液、美容液、乳膏、冷霜、须后水、剃须皂、去油纸、控油净肤剂等皮肤护理产品添加剂、粉底、白粉、水粉底、睫毛膏、扑面粉、油性粉彩、眉笔、睫毛膏、眼线、眼影、眼影打底霜、鼻影、口红、唇彩、胭脂、

牙黑剂(tooth blackening agent)、指甲油、亮甲油等化妆品或其改性剂、洗发香波、干洗洗发香波、护发素、染发剂、二合一洗发香波、头发护理剂、生发灵、头发定型剂、发油、发脂、染发剂等头发产品的添加剂、香水、古龙水、除体臭剂、婴儿用爽身粉、牙膏、漱口水、唇膏、香皂等舒适产品的添加剂、墨粉用添加剂、涂料等的流变性改性剂、医疗用诊断检查剂、对汽车材料、建筑材料等成型品的机械特性改良剂、膜、纤维等的机械特性改良剂、快速成型、快速制造等的树脂成型体用原料、闪速成型用材料、塑料溶胶用树脂糊、粉末粘连剂、粉末的流动性改良剂、润滑剂、橡胶配合剂、研磨剂、增粘剂、过滤剂和过滤助剂、凝胶化剂、凝聚剂、涂料用添加剂、吸油剂、脱模剂、塑料膜・片的爽滑性提高剂、防粘连剂、光泽调节剂、消光加工剂、光扩散剂、表面高硬度提高剂、韧性提高材料等各种改性剂、液晶显示装置用垫片、色谱用填充材料、化妆品粉底用基材・添加剂、微胶囊用助剂、药物输送系统/诊断药等的医疗用材料、香料/农药的保持剂、化学反应用催化剂和其载体、气体吸附剂、陶瓷加工用烧结材料、测定/分析用的标准粒子、食品工业领域用的粒子、粉末涂料用材料、电子照片显影用墨粉等。

[0186] 此外,由以来源于生物质的原料制造的聚酰胺1010树脂形成的聚酰胺1010树脂粒子由于具有作为环境低负荷的材料特性,因此具有代替以往所使用的聚合物微粒的可能性,作为上述树脂成型体、膜、纤维等的具体用途,可举出例如,以电器设备的外壳、OA设备的外壳、各种盖、各种齿轮、各种壳、传感器、LED灯、连接器、插座、电阻器、继电器外壳、开关、各种端子板、插头、印刷布线板、调谐器、扬声器、传声器、头戴式听筒、小型电动机、磁头底座、功率模块、外壳、半导体、液晶、FDD托架、FDD底盘、电动机刷握、抛物面天线、计算机相关部件等为代表的电气电子部件、以电视机部件、熨斗、电吹风、电饭煲部件、微波炉部件、音响部件、音频-激光盘(注册商标)-光盘等语音设备部件、照相机、VTR、投影电视等的摄影用透镜、寻像器、滤波器、棱镜、菲涅耳透镜等的影像机器关联部件、照明部件、电冰箱部件、空调部件、打字机、文字处理器部件等为代表的家庭、办公电气制品部件、办公室计算机相关部件、电话机相关部件、传真机相关部件、复印机相关部件、各种盘的基板保护膜、光盘播放器拾取透镜、光纤、光开关、光连接器等的信息机器关联部件、液晶显示器、平板显示器、等离子体显示器的导光板、菲涅耳透镜、偏光板、偏光板保护膜、相位差膜、光扩散膜、视场角放大膜、反射膜、防反射膜、防眩膜、亮度提高膜、棱镜片、触摸面板用导光膜、清洗用工具、电机部件、打火机、打字机等为代表的机械相关部件、以显微镜、双筒望远镜、钟表等为代表的光学设备、精密机械相关部件、燃料关联、排气系统、进气系统的各种管、进气口喷嘴通气管、进气歧管、燃料泵、保险丝用连接器、喇叭端子、电装部件绝缘板、灯座、灯光反射器、灯罩、发动机滤油器和点火装置外壳等,在这些各种用途中非常有效。

[0187] 实施例

[0188] 以下,基于实施例详细地说明本发明,但本发明不限于此。

[0189] (1)平均粒径和粒径分布测定方法

[0190] 聚酰胺1010树脂粒子(以下,有时称为粒子)各自的粒径是利用扫描型电子显微镜(日本电子株式会社制扫描型电子显微镜JSM-6301NF),将粒子以1000倍进行观察并测量长度。另外,在粒子不是正圆的情况下,测定长径作为其粒径。平均粒径是通过从照片中对任意100个粒子直径测量长度,求出其算术平均来算出的。

[0191] 显示粒径分布的粒径分布指数是将上述获得的各个粒子直径的值基于下述数值

转换式(2)而算出的。

[0192] [数学式2]

$$[0193] \quad D_n = \sum_{i=1}^n R_i / n$$

$$[0194] \quad D_v = \sum_{i=1}^n R_i^4 / \sum_{i=1}^n R_i^3$$

[0195] $PDI = D_v / D_n$

[0196] 其中, R_i : 粒子各自的粒子直径, n : 测定数100, D_n : 数均粒径, D_v : 体积平均粒径, PDI : 粒径分布指数。

[0197] (2) 广角X射线衍射光谱测定方法

[0198] 使用株式会社リガク制RINT2100Ultima/PC, 测定X射线衍射。测定条件如下所述。

[0199] X射线射线源: 铜K α 射线, 管电压: 40kV, 管电流: 30mA

[0200] 波长: **1.54Å**, 扫描速度: 3.0°/min

[0201] 发散狭缝: 1°, 散射狭缝: 1°, 接收狭缝: 0.15mm

[0202] (3) 圆球度的测定

[0203] 圆球度为利用扫描型电子显微镜观察粒子, 测定短径和长径, 由30个任意粒子的平均值按照上述数学式(1)算出的。上述的数学式(1)中, n : 测定数30。

[0204] (4) 表面平滑性的评价

[0205] 利用扫描型电子显微镜(日本电子株式会社制扫描型电子显微镜JSM-6301NF), 以1000倍观察粒子, 由所得的粒子的表面的观察照片, 按照下述基准进行目视判断。

[0206] A: 表面平滑, 几乎没有凹凸。

[0207] B: 虽然表面平滑, 但每1个粒子有10个以下的凹凸。

[0208] C: 表面上每1个粒子有超过10个的凹凸。

[0209] D: 表面不平滑。

[0210] (5) 粉体流动性的评价

[0211] 作为粉体流动性的评价, 进行休止角的测定。休止角的测定方法为, 使用漏斗从距离水平面高度6cm的位置使粒子5g自然落下, 使粒子堆积在水平面上, 利用测定水平面与粒子粉体的棱线所成的角度的注入法进行休止角的测定。休止角大的粒子的粉体流动性差, 休止角小的粒子的流动性优异。休止角为25°以下的情况下, 粉体流动性良好。

[0212] (6) 粒子的刚性的评价

[0213] 使用株式会社岛津制作所制微压缩试验机MCTW-500, 在金刚石制平面压头($\phi = 50\mu\text{m}$), 负荷速度一定方式的负荷速度0.3874mN/s, 室温23°C, 湿度50%RH的标准室内, 测定粒子的弹性模量。

[0214] 另外, 粒子的弹性模量的算出使用下述式3和式4, 为了消除装置的台架(平台)和压头的影响, 根据下述式3和式4, 由作为粒子弹性模量的 E_1 算出。

[0215] E_1 : 粒子的弹性模量(GPa)

[0216] E_2 : 装置压头的弹性模量(1140GPa)

[0217] E_3 :装置台架(平台)的弹性模量(200GPa)

[0218] v_1 :粒子的泊松比(设为0.4)

[0219] v_2 :装置压头的泊松比(0.07)

[0220] v_3 :装置平台的泊松比(0.3)

[0221] δ :粒子压缩时的压缩位移(μm)

[0222] E^* :与测定对象的复合弹性模量(GPa)

[0223] R_1 :粒子的半径(μm)

[0224] P :荷重(mN)

[0225] [数学式3]

$$[0226] \quad \delta^3 = \frac{9}{16R_1} E^* P^2$$

[0227] [数学式4]

$$[0228] \quad E^* = \left[\left(\frac{1-v_1^2}{E_1} + \frac{1-v_2^2}{E_2} \right)^{\frac{2}{3}} + \left(\frac{1-v_1^2}{E_1} + \frac{1-v_3^2}{E_3} \right)^{\frac{2}{3}} \right]^{\frac{3}{2}}$$

[0229] 另外,在算出弹性模量时,使用作为弹性变形区域的粒子直径的1-5%的变形区域的数据点,进行算出。

[0230] (7)堆密度

[0231] 将粒子静静地填充至10ml的量筒中,测定量筒内的粒子的重量,求出每单位体积的质量,设为堆密度。

[0232] (8)触感

[0233] 使用所得的粒子,由8名组员实施感官评价。评价方法是,将粒子少量(0.02g左右)放于一只手的手背,用另一只手的3根手指摩擦粒子,对“异物感”、“柔软性”、“光滑性”这三个项目进行感官试验。对于各个项目,将如下述那样评分时的8人的平均分采用下述基准分等级。

[0234] “异物感”

[0235] 3分:没有异物感

[0236] 2分:稍微有异物感

[0237] 1分:有异物感

[0238] “柔软性”

[0239] 3分:柔软的触感

[0240] 2分:稍微柔软的触感

[0241] 1分:硬的触感

[0242] “光滑性”

[0243] 3分:光滑

[0244] 2分:稍微光滑

[0245] 1分:有拉挂

[0246] <判定基准>

[0247] 9.0~6.5分为○

[0248] 6.4~4.5分为△

[0249] 4.4~3.0分为×

[0250] (9)明度的测定

[0251] 使用日本电色工业株式会社制分光式色度计SE-2000来进行明度L的测定。作为基准,使用装置附带的标准白板($y=95.99, x=94.04, z=113.10$)。

[0252] (10)聚乙烯醇类所含的乙酸钠的定量方法

[0253] 通过日本工业标准“聚乙烯醇试验方法”(K6726—1994年度)所记载的乙酸钠溶解滴定法进行测定。

[0254] 参考例1<聚乙烯醇类中的乙酸钠的洗涤1>

[0255] 在1L的茄型烧瓶中,添加聚乙烯醇(日本合成化学工业株式会社制G型‘ゴーセノール(注册商标)’GM-14重均分子量29,000,SP值 $32.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$,乙酸钠含量0.23质量%)50g、甲醇500ml,在室温下搅拌1小时。然后,通过抽滤(滤纸5A, ϕ 90mm)进行过滤分离。将相同操作继续进行2次,共进行3次后,在80℃干燥10小时,从而获得乙酸钠含量少的聚乙烯醇。定量所得的聚乙烯醇中的乙酸钠,结果为0.05质量%。

[0256] 实施例1<聚酰胺1010树脂粒子的制造方法>

[0257] 在1000ml的耐压玻璃高压釜(耐压硝子工业(株)ハイパーグlasta-TEM-V1000N)中,添加聚酰胺1010(重均分子量22,500,HiProポリマー社制‘Hiprolon(注册商标)’-200)24.5g、作为有机溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮273.5g、作为除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的由参考例1制成的乙酸钠少的聚乙烯醇42g(重均分子量29,000,SP值 $32.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$),进行99体积%以上的氮气置换后,加热至180℃,进行2小时搅拌直至聚合物溶解。此时,氧浓度计算上为1%以下。然后,将作为不良溶剂的350g的离子交换水经由输送泵以2.91g/分钟的速度滴加。在添加了约110g的离子交换水的时刻,体系变为白色。加入完全部量的水后,在搅拌的状态下进行降温,将所得的悬浮液进行过滤,添加离子交换水700g来再浆化洗涤,将过滤分离出的物质在80℃进行10小时真空干燥,获得白色固体24.0g。将所得的粉体利用扫描型电子显微镜进行观察,结果为圆球状的粒子形状(图7),为平均粒径 $7.5\mu\text{m}$,粒径分布指数1.12的聚酰胺1010树脂粒子。关于该聚酰胺1010树脂粒子,测定广角X射线衍射光谱,结果为衍射角 2θ 中在20度和24度处具有峰(图1)。另外,本实施例中使用的聚酰胺1010的熔点为207℃,熔化热容量为29.0J/g,降温结晶温度为144℃。SP值通过算法来求出,为 $22.47(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。此外,本体系的界面张力的推算值为2mN/m以下。聚酰胺在作为不良溶剂的水中的溶解度(室温)为0.1质量%以下。

[0258] 将所得的聚酰胺1010树脂粒子的特性的评价结果示于表1中。本实施例的聚酰胺1010树脂粒子为圆球状且表面平滑性优异,粉体流动性优异。

[0259] 测定粒子化结束后的滤液中的聚乙烯醇的分子量,结果是重均分子量为28,500,与使用前几乎没有变化。

[0260] 实施例2<通过酸的添加的聚酰胺1010树脂粒子的制造方法>

[0261] 在1000ml的耐压玻璃高压釜(耐压硝子工业(株)ハイパーグlasta-TEM-V1000N)中,添加聚酰胺1010(重均分子量22,500,HiProポリマー社制‘Hiprolon(注册商

标)’-200)35g、作为有机溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮273g、作为除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的聚乙烯醇42g(日本合成化学工业株式会社制G型‘ゴーセノール(注册商标)’GH-20,重均分子量44,600,SP值 $32.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)和L-酒石酸0.21g,进行99体积%以上的氮气置换后,加热至180℃,进行3小时搅拌直至聚合物溶解。此时,氧浓度计算上为1%以下。然后,将作为不良溶剂的350g的离子交换水经由输送泵以2.91g/分钟的速度滴加。在添加了约80g的离子交换水的时刻,体系变为白色。加入完全部量的水后,在搅拌的状态下进行降温,将所得的悬浮液进行过滤,添加离子交换水700g来再浆化洗涤,将过滤分离出的物质在80℃进行10小时真空干燥,获得白色固体34.5g。将所得的粉体利用扫描型电子显微镜进行观察,结果为圆球状的粒子形状(图8),为平均粒径15.8 μm ,粒径分布指数1.14的聚酰胺1010树脂粒子。关于该聚酰胺1010树脂粒子,测定广角X射线衍射光谱,结果为衍射角 2θ 中在20度和24度处具有峰(图2)。另外,本实施例中使用的聚酰胺1010的熔点为207℃,熔化热容量为29.0J/g,降温结晶温度为144℃。此外,本体系的界面张力的推算值为2mN/m以下。聚酰胺在作为不良溶剂的水中的溶解度(室温)为0.1质量%以下。

[0262] 将所得的聚酰胺1010树脂粒子的特性的评价结果示于表1中。本实施例的聚酰胺1010树脂粒子为圆球状且表面平滑性优异,粉体流动性、刚性优异。

[0263] 测定粒子化结束后的滤液中的聚乙烯醇的分子量,结果是重均分子量为45,000,与使用前几乎没有变化。

[0264] 实施例3<聚酰胺1010树脂粒子的制造方法>

[0265] 在1000ml的耐压玻璃高压釜(耐压硝子工业(株)ハイパーグlastーTEM-V1000N)中,添加聚酰胺1010(重均分子量22,500,Hiproポリマー社制‘Hiprolon(注册商标)’-200)35g、作为有机溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮273g、作为除了聚酰胺1010树脂以外的聚合物B的由参考例1制成的乙酸钠少的聚乙烯醇42g(重均分子量29,000,SP值 $32.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$),进行99体积%以上的氮气置换后,加热至180℃,进行2小时搅拌直至聚合物溶解。此时,氧浓度计算上为1%以下。然后,将作为不良溶剂的350g的离子交换水经由输送泵以2.91g/分钟的速度滴加。在添加了约110g的离子交换水的时刻,体系变为白色。加入完全部量的水后,在搅拌的状态下进行降温,将所得的悬浮液进行过滤,添加离子交换水700g来再浆化洗涤,将过滤分离出的物质在80℃进行10小时真空干燥,获得白色固体34.0g。将所得的粉体利用扫描型电子显微镜进行观察,结果为圆球状的微粒形状(图9),为平均粒径11.8 μm ,粒径分布指数1.21的聚酰胺1010树脂粒子。该聚酰胺1010树脂粒子的圆球度为90,测定广角X射线衍射光谱,结果为衍射角 2θ 中在20度和24度处具有峰(图3)。

[0266] 另外,本实施例中使用的聚酰胺1010的熔点为207℃,熔化热容量为29.0J/g,降温结晶温度为144℃。SP值通过计算法来求出,为 $22.47(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。此外,本体系的界面张力的推算值为2mN/m以下。聚酰胺在作为不良溶剂的水中的溶解度(室温)为0.1质量%以下。

[0267] 将所得的聚酰胺1010树脂粒子的特性的评价结果示于表1中。本实施例的聚酰胺1010树脂粒子为圆球状且表面平滑性优异,粉体流动性、刚性优异。

[0268] 测定粒子化结束后的滤液中的聚乙烯醇的分子量,结果是重均分子量为28,500,与使用前几乎没有变化。

[0269] 比较例1

[0270] 基于专利文献1(日本特开2007-277546号公报)的方法,制造出聚酰胺1010树脂粒

子。将聚酰胺1010(重均分子量22,500,Hiproポリマー社制‘Hiprolon(注册商标)’-200)24.0g、寡糖(三菱商事フードテック社制还原淀粉糖化物PO-10)40.0g、季戊四醇16.0g添加至230℃的Labo Plasto Mill中,以50转/分钟的旋转速度进行5分钟熔融混炼。冷却后,将所得的块状物添加至离子交换水中,在60℃进行洗涤,将过滤分离出的物质在80℃进行10小时真空干燥,获得粉体状的褐色固体21.0g。

[0271] 将所得的粉体利用扫描型电子显微镜进行观察,结果为平滑表面的粒子形状(图10),为平均粒径7.0 μm ,粒径分布指数12.59。关于该聚酰胺1010树脂粒子,测定广角X射线衍射光谱,结果虽然衍射角 2θ 中在20度处观察到峰,但在24度处观察不到峰(图4)。将所得的聚酰胺1010树脂粒子的特性的评价示于表1中。所得的粒子的明度低,粉体流动性差。

[0272] 比较例2

[0273] 基于专利文献2(日本特开2010-163618号公报)的方法,制造出聚酰胺1010树脂粒子。在1000ml的耐压玻璃高压釜(耐压硝子工业(株)ハイパーグラスターTEM-V1000N)中,添加聚酰胺1010(重均分子量22,500,Hiproポリマー社制‘Hiprolon(注册商标)’-200)56.5g、作为有机溶剂的乙醇280g,进行99体积%以上的氮气置换后,加热至155℃,用浆型搅拌叶片以250转/分钟的旋转速度进行1小时搅拌直至聚合物溶解。然后,一边将乙醇连续地蒸馏除去一边降温至125℃,进行1小时搅拌。然后,一边搅拌一边在降温至120℃的时刻开始树脂的析出。将乙醇蒸馏除去,同时在25分钟后,在树脂的析出结束的时刻,一边搅拌一边降温,取出析出的粉体,在50℃进行10小时真空干燥,获得白色固体53g。将所得的粉体利用扫描型电子显微镜进行观察,结果为多孔质的异形粒子状(图11),为平均粒径149 μm ,粒径分布指数30.7。关于该聚酰胺1010树脂粒子,测定广角X射线衍射光谱,结果为衍射角 2θ 中在20度和24度处具有峰(图5),但平均粒径、圆球度在本发明所规定的范围外。将所得的聚酰胺1010树脂粒子的特性的评价结果示于表1中。所得的粒子有粗糙,粉体流动性差。

[0274] 比较例3

[0275] 使用SPEX社制冷冻粉碎机(Freezer Mill)6750,将聚酰胺1010(重均分子量22,500,Hiproポリマー社制‘Hiprolon(注册商标)’-200)16g在液氮中在粉碎时间2分钟,冲击器次数20次/秒,粉碎次数3次的条件下冷冻粉碎,获得聚酰胺1010树脂的粉体。将所得的粉体利用扫描型电子显微镜进行观察,结果为散乱形状的粉体(图12),平均粒径为434 μm ,粒径分布指数为2.15。关于该聚酰胺1010的粉体,测定广角X射线衍射光谱,结果为衍射角 2θ 中在24度处观察不到峰(图6)。将所得的聚酰胺1010树脂粉体的特性的评价结果示于表1中。所得的粉体由于不是球状,因此粗糙大,由于粒径不均匀,因此粉体流动性差。

[0276] [表1]

[0277]

表 1

		单位	实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2	比较例3
平均粒径		μm	7.5	15.8	11.8	7	149	434
粒径分布指数	2θ	度	1.12	1.14	1.21	12.59	30.7	2.15
X射线峰	2θ	度	20	20	20	20	20	21
圆球度			24	24	24	—	24	—
表面平滑性	SEM照片目视		92	90	90	80	61	55
粉体流动性	休止角	θ°	A	B	A	B	D	D
刚性	弹性模量	GPa	20	22	20	46	32	44
堆密度		g/ml	2.01	2.08	2.05	1.75	0.55	1.66
触感			0.43	0.45	0.45	0.28	0.37	0.46
明度	L值		○	○	○	○	×	×
			85	80	86	67	97	92

[0278] 产业可利用性

[0279] 本发明能够适用于要求表面平滑性优异,圆球状且粉体流动性良好,刚性优异的聚酰胺1010树脂粒子的所有用途。

实施例1

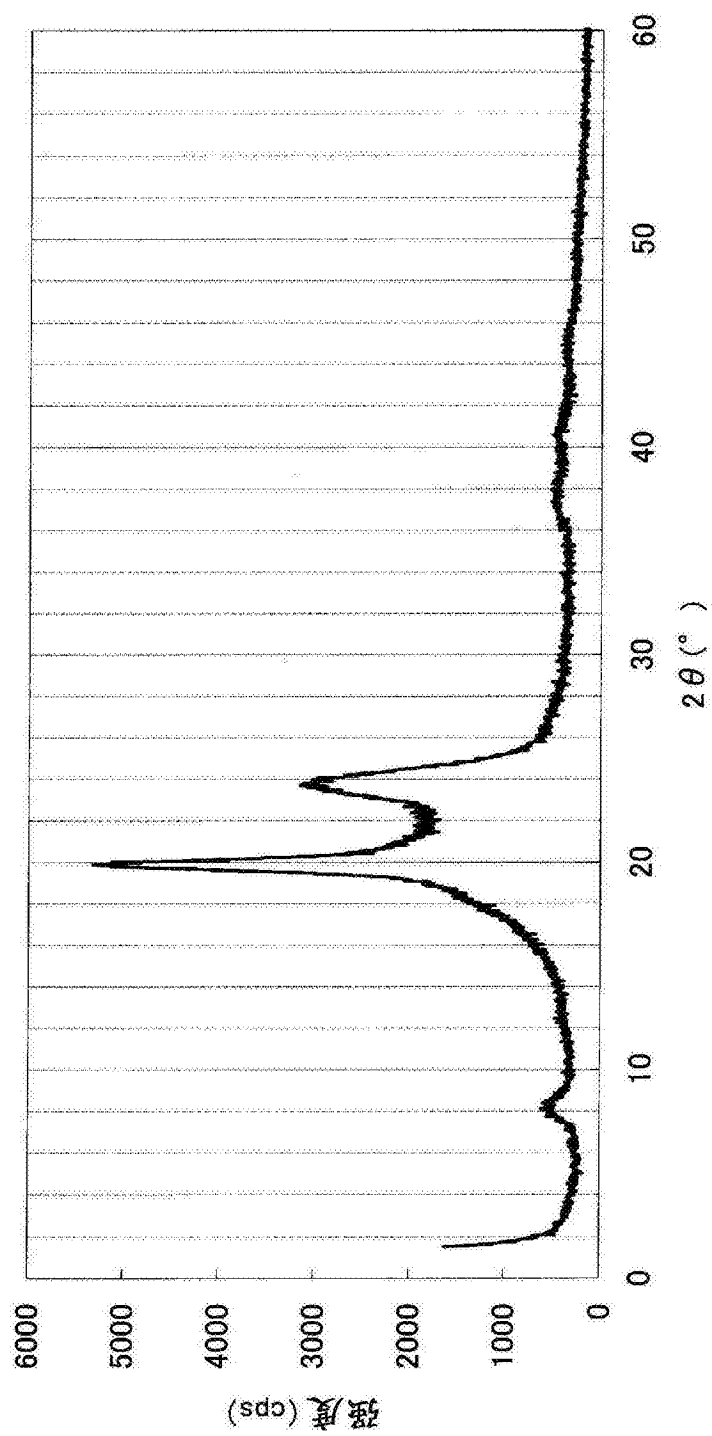


图1

实施例 2

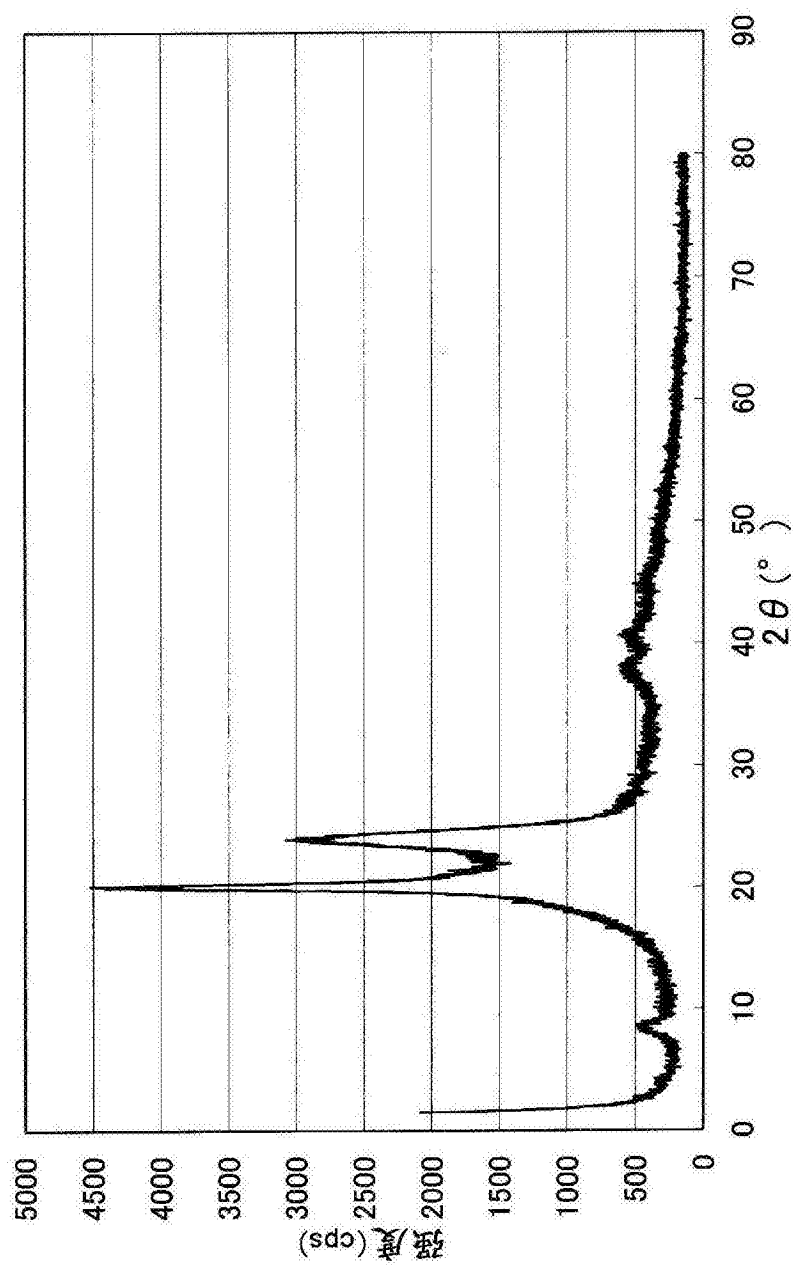


图2

实施例 3

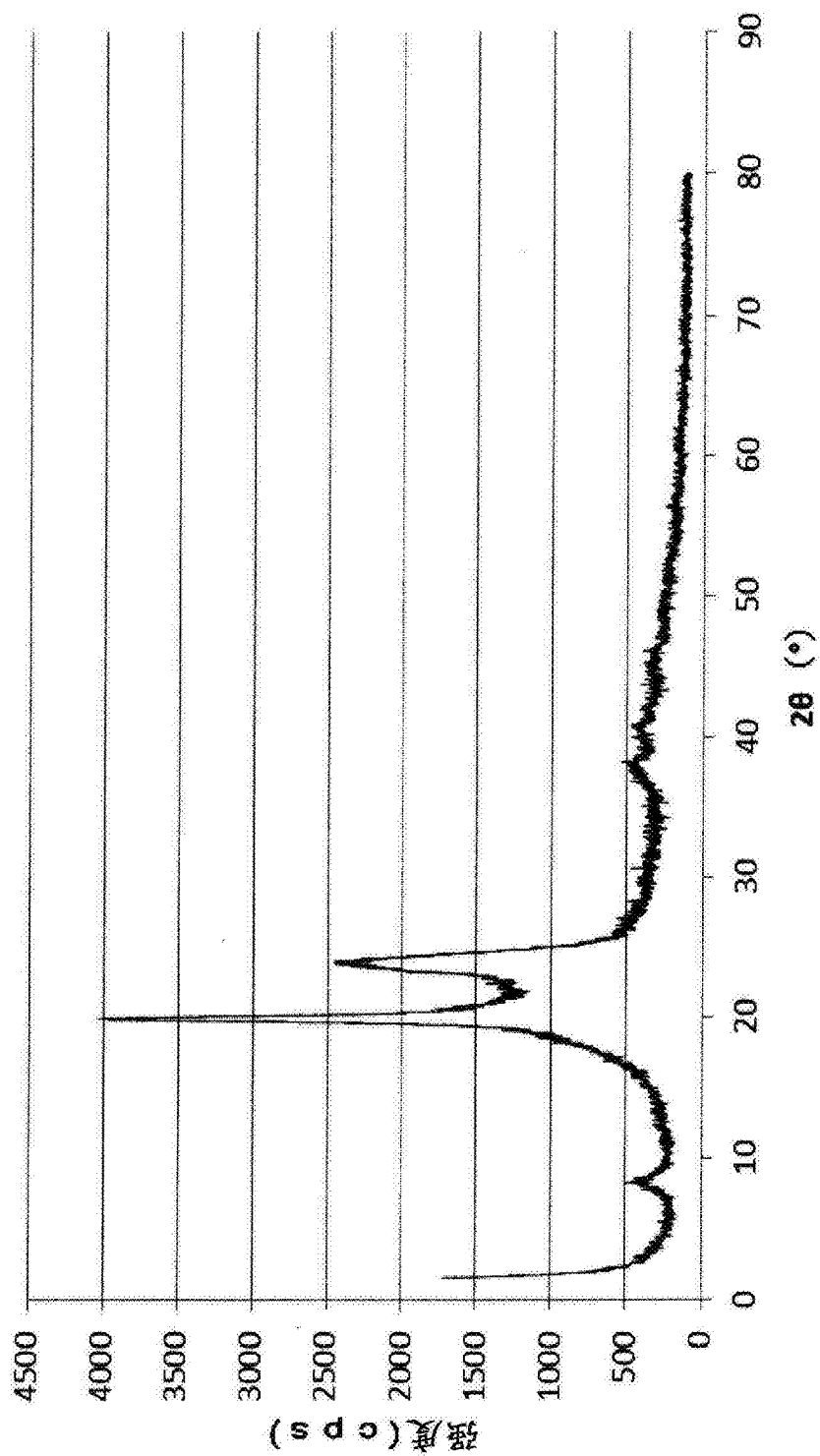


图3

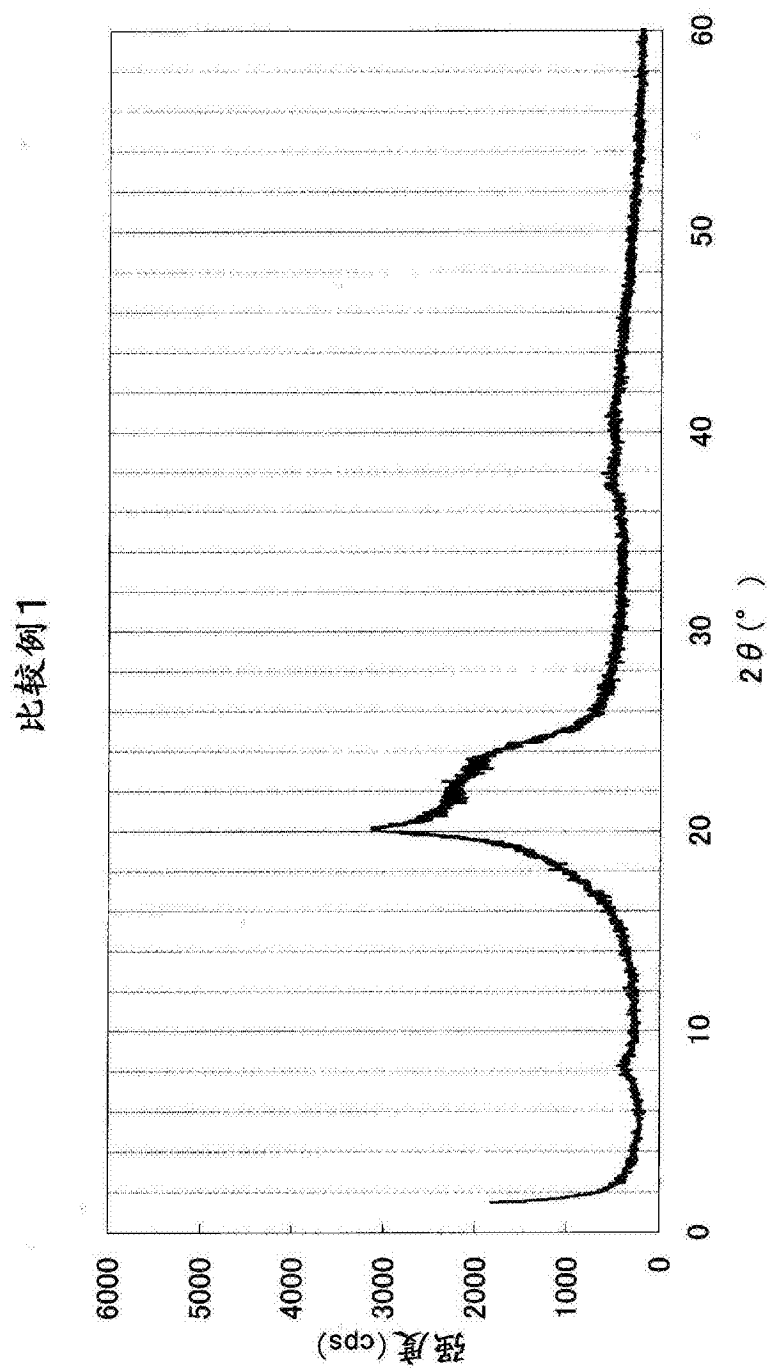


图4

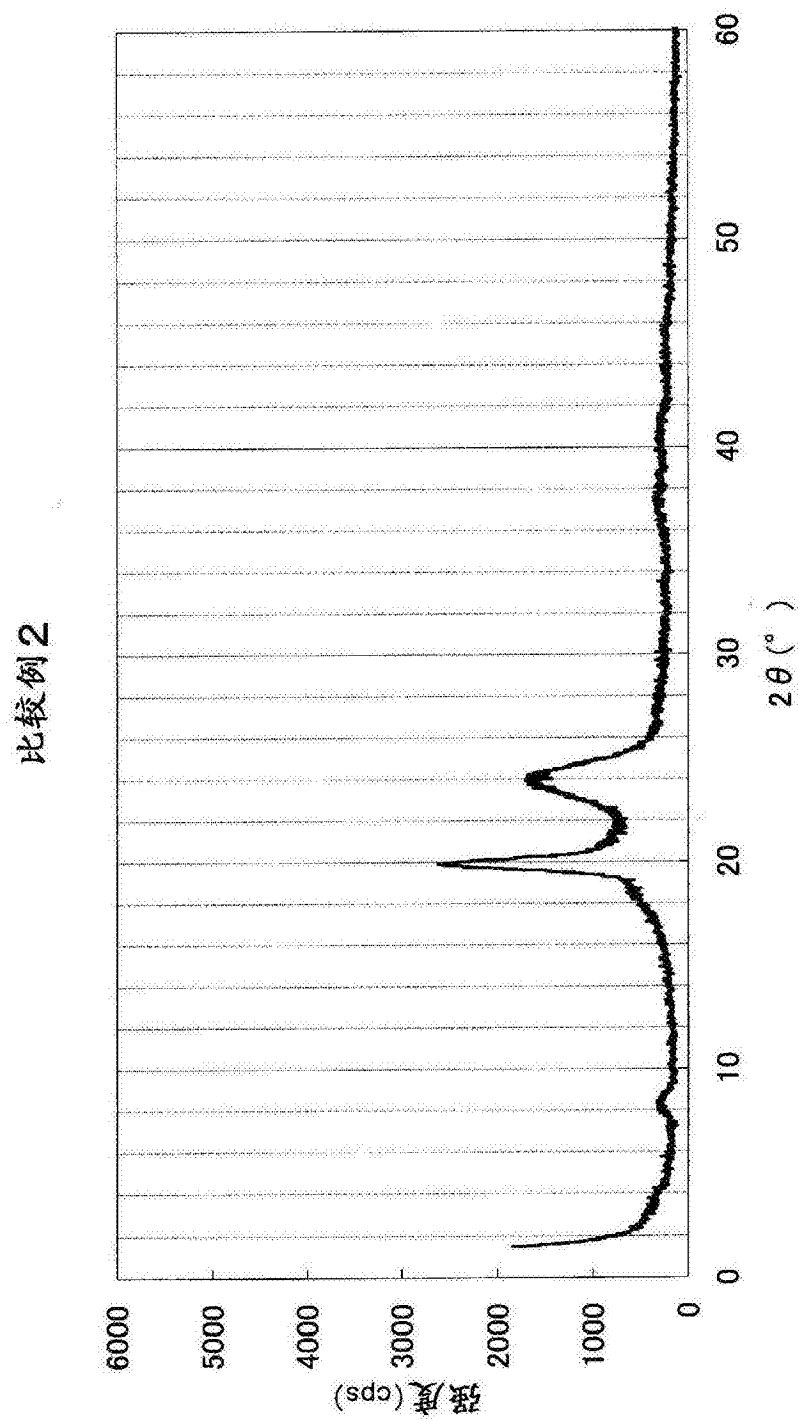


图5

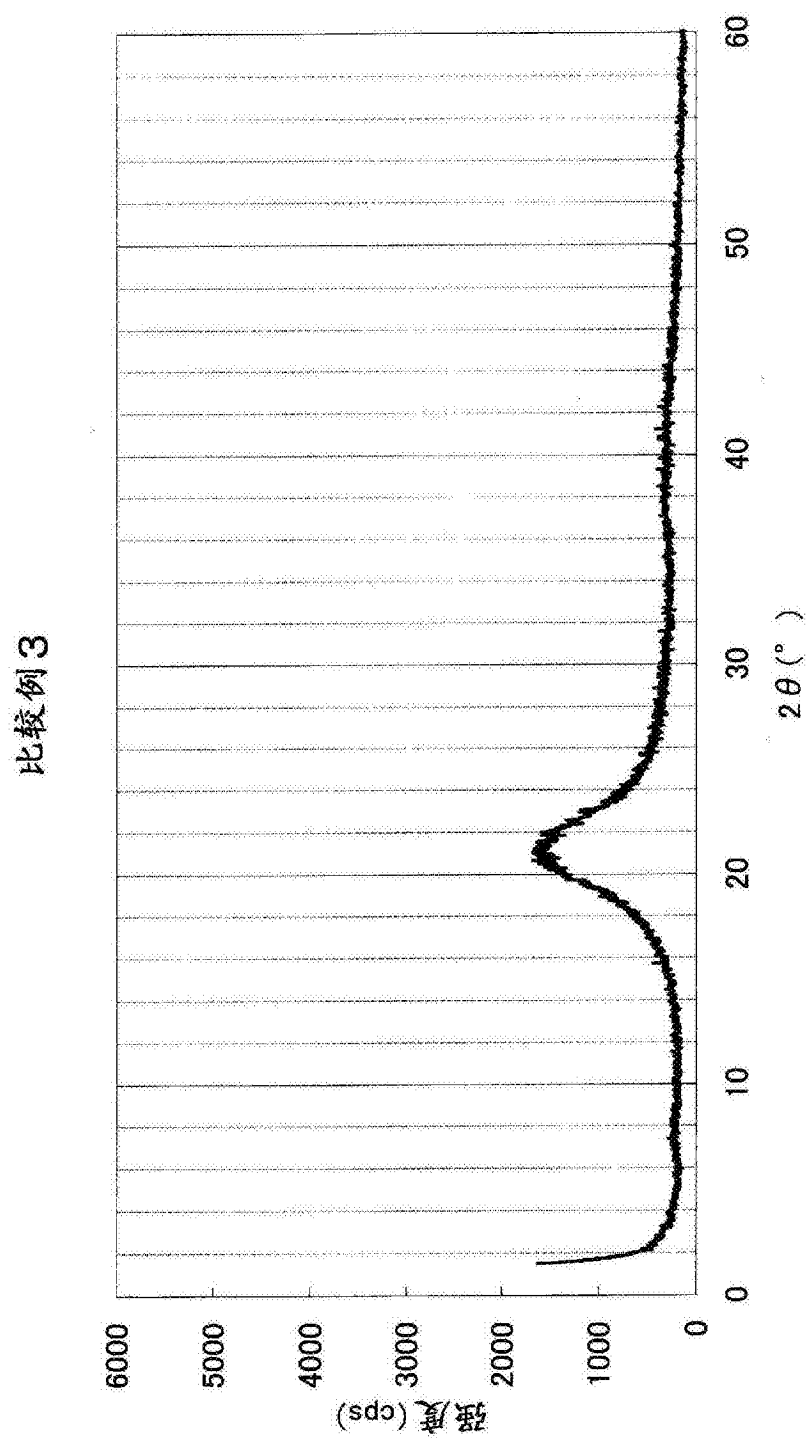


图6

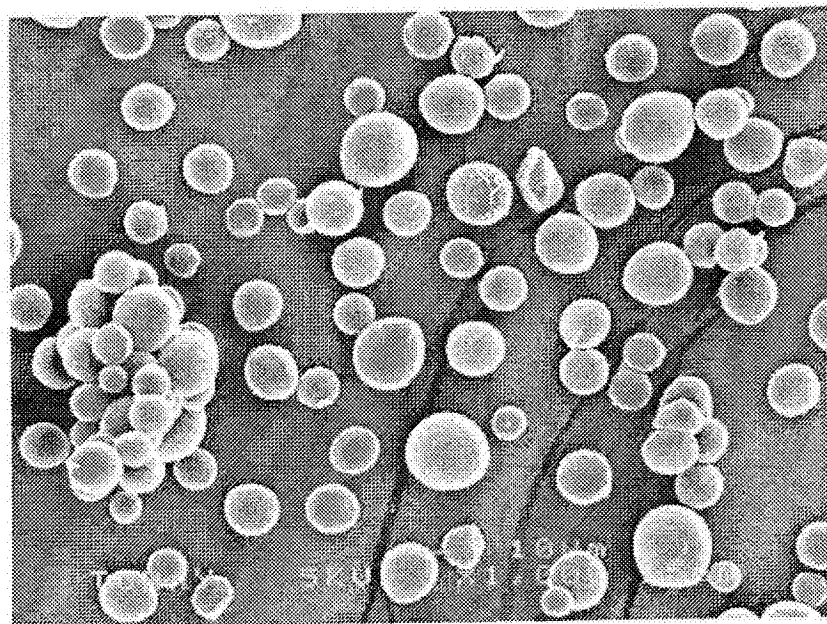


图7

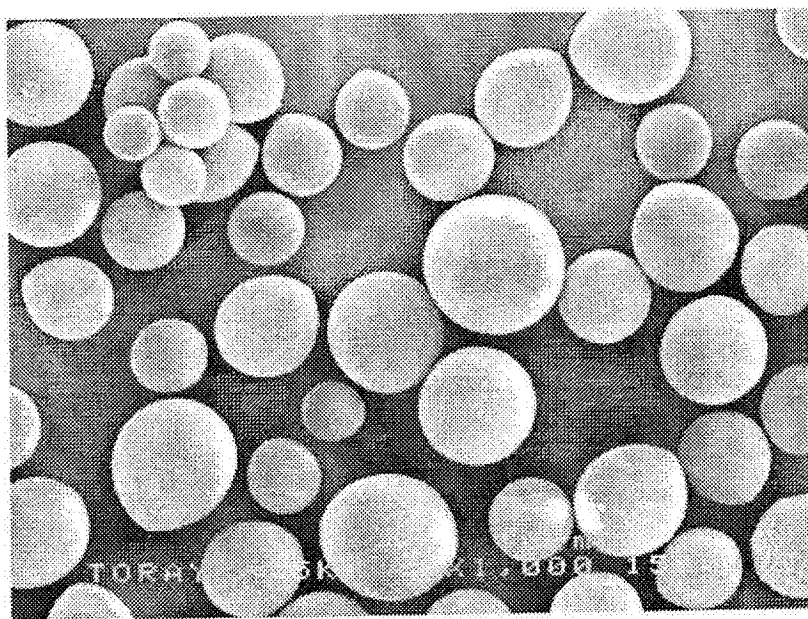


图8

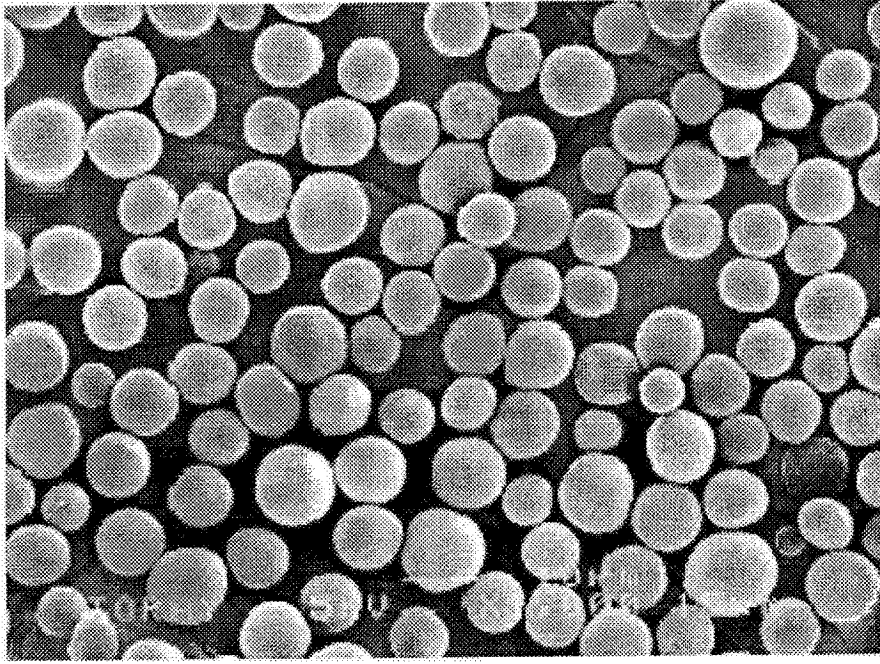


图9

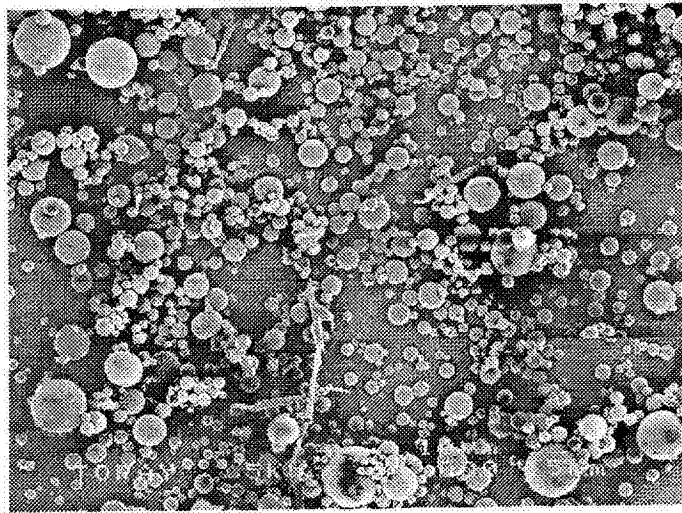


图10

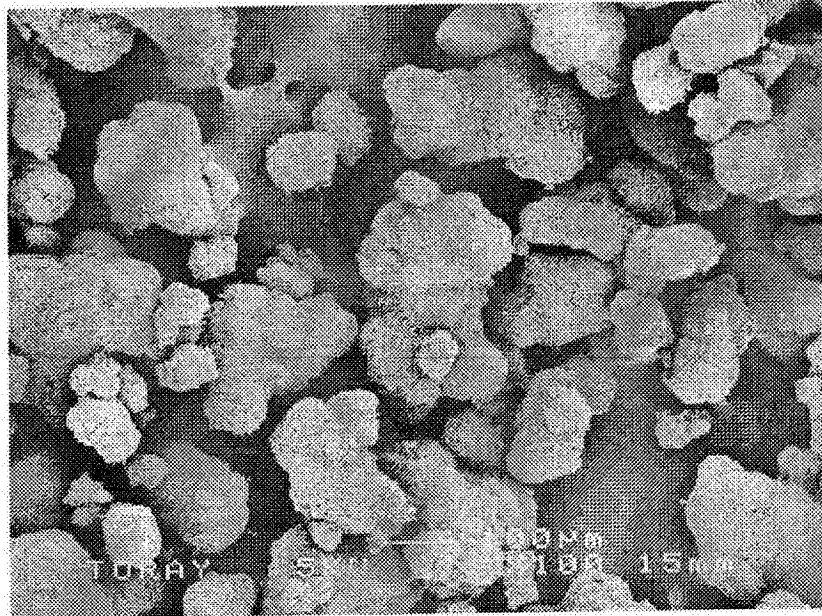


图11

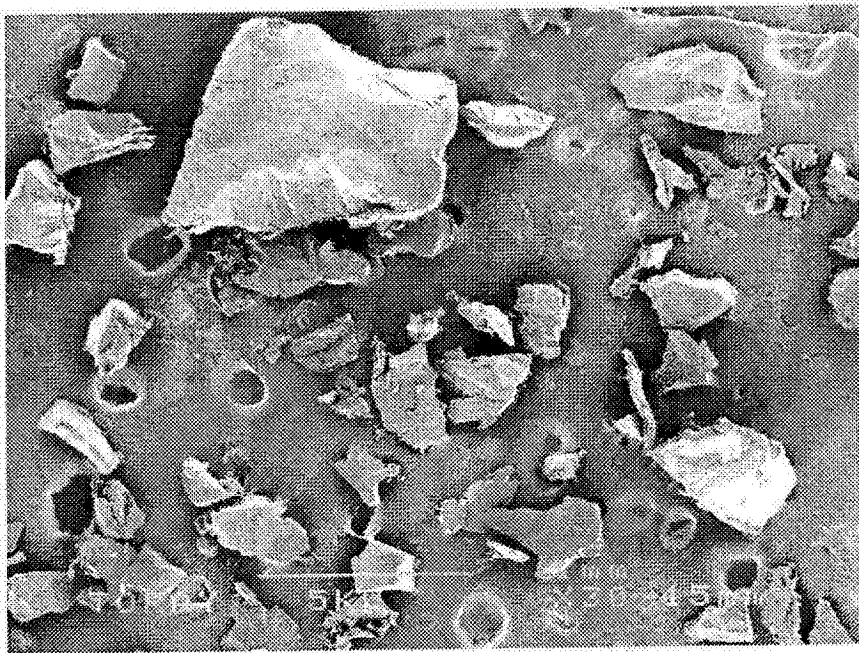


图12