

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5186752号
(P5186752)

(45) 発行日 平成25年4月24日 (2013. 4. 24)

(24) 登録日 平成25年2月1日 (2013. 2. 1)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 3/14 (2006. 01)

C O 8 J 3/14 C E Z

C O 8 L 81/02 (2006. 01)

C O 8 L 81/02

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2006-295085 (P2006-295085)
 (22) 出願日 平成18年10月31日 (2006. 10. 31)
 (65) 公開番号 特開2007-154166 (P2007-154166A)
 (43) 公開日 平成19年6月21日 (2007. 6. 21)
 審査請求日 平成21年9月11日 (2009. 9. 11)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-324402 (P2005-324402)
 (32) 優先日 平成17年11月9日 (2005. 11. 9)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 竹崎 宏
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 堀内 俊輔
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 越後 裕司
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内

審査官 繁田 えい子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分散液およびポリアリーレンサルファイド微粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒子の平均粒径が $1.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とするポリアリーレンサルファイド微粒子を界面活性剤を含有する水 100 質量部に対して 2.5 ~ 50 質量部の範囲で分散させた分散液。

【請求項 2】

ポリアリーレンサルファイド微粒子の形状が、真球状、楕円球状、扁平状、岩状および金平糖状のいずれかの形状であることを特徴とする請求項1に記載の分散液。

【請求項 3】

ポリアリーレンサルファイドが、ポリ（フェニレンサルファイド）であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の分散液。

【請求項 4】

真球状、楕円球状、扁平状、岩状および金平糖状のいずれかの形状であって、粒子の平均粒径が $1.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とするポリアリーレンサルファイド微粒子。

【請求項 5】

ポリアリーレンサルファイドが、ポリ（フェニレンサルファイド）であることを特徴とする請求項 4 に記載のポリアリーレンサルファイド微粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

本発明は、新規な分散液およびポリアリーレンサルファイド微粒子に関する。

【背景技術】

【0002】

耐熱性の高い熱可塑性微粒子は、塗料分野、接着材料分野、ポリマーコンパウンド分野などにおいて、樹脂の柔軟性という特性を持った耐熱性添加剤として非常に需要が高いが、下記に述べる技術的制約から、現在その入手は極めて困難である。

【0003】

一般に、熱可塑性樹脂微粒子を得る方法としては、ビニル系モノマーなどを懸濁重合または乳化重合などで重合を行いながら微粒子を生成させる方法、既に重合されている重合体を機械的粉碎により細粒化する方法などが挙げられる。

10

【0004】

前者の熱可塑性樹脂微粒子製造法においては、重合を進行させながら微粒子を生成させることが肝要であり、一般的にはオイル／水などの2つ以上の層を系内で形成させ、その層分離の特性を利用しながら重合を行う。ここでは、この方法を多層形成重合と定義するこの方法は、通常ラジカル重合などで作られるビニル系ポリマーに適用される。

【0005】

一方、ポリエステル、ポリアミドなどの脱水を伴う縮合重合などでは、オイル／水層の形成は、水の共存下での反応となるため、多層形成重合の適用は困難であり、また開環重合により生成させるポリアミドの重合などでは、水が重合を阻害する原因になるため、多層形成重合の利用は困難である。

20

【0006】

さらに、ポリアリーレンサルファイド、ポリイミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル等の樹脂のいずれにおいても、水の共存下では重合が進行しにくい、重合を伴う微粒子生成は困難である。

【0007】

また、後者の機械的粉碎法では、現在の技術で得られる微粒子の平均粒径を10 μm 以下にすることは非常に困難である。

【0008】

近年、これら非ビニル系樹脂の微粒子を得る方法として、下記に示すいくつかの手法が提案されている（特許文献1～4）。

30

【0009】

特許文献1には、結晶性ポリエステルを微粒子化するために、相分離用溶媒中で加熱、溶解し、冷却晶析する微粒子製造方法が開示されているが、この方法では、平均粒径が数十 μm から数百 μm の微粒子しかできないことが分かっている。

【0010】

特許文献2は、酸クロライドとジアミンを原料として、重合を進行させながらポリアミド酸微粒子及びポリアミド微粒子を製造する方法が開示されているが、重縮合を行いながらの微粒子の作成方法は、反応をさせる工程が必要であること、高価な薬品を用いるなどの課題があり、産業上有利な方法ではない。

【0011】

40

特許文献3、4の方法では、結晶性ポリエステル樹脂有機溶媒中に高温で溶解し、引き続き冷却し、機械的な粉碎を行うことにより微粒子を製造する方法であるが、上記概念を実現するために、特殊な共重合組成をもつポリエステルに限られたものであり、また使用している離型剤が特殊であるため、非常に高価なものであることから、実用性が高いとはいえない。

【0012】

特許文献5には、ポリアリーレンサルファイドに類似した構造を持つ樹脂粉末を用いたスラリー組成物に関する発明が記載されている。このポリアリーレンサルファイドに類似した構造をもつ樹脂粉末として10～400メッシュ（32～1700 μm ）のものをを用い得ることが記載されているが、実際に用いられているのは、30～200メッシュ（7

50

5 ~ 500 μm) で分級を行った粉末であり、10 μm 以下のような微細な微粒子は未だ得られていない。

【0013】

また、30 μm 程度の粒径のポリアリーレンサルファイドでは、水あるいは界面活性剤をいれた分散液に分散しにくく、沈殿してしまうため、ポリアリーレンサルファイド分散液を必要とする用途には使用が困難である。

【特許文献1】特開平8 - 176310号公報

【特許文献2】特開平11 - 140181号公報

【特許文献3】特開2005 - 15589号公報

【特許文献4】特開2005 - 84407号公報

【特許文献5】特開平5 - 98158号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

一方、ポリアリーレンサルファイド類は、耐熱性、耐薬品性、機械的特性に優れた材料であり、電子・電気部品、自動車、衣料等の用途のほか、金属又はセラミックスの代替材料として幅広く利用されている非常に有用な材料である。

【0015】

これまでポリアリーレンサルファイドを始めとする耐熱性の高い熱可塑性樹脂類の微粒子は、その特性から高い期待があったものの、それらを得るための実用的な方法はこれまで知られておらず、その実用的な入手方法の開発が高く望まれていた。すなわち、本発明は耐熱性にすぐれた微粒子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】

【0016】

そこで本発明者らは、鋭意検討の結果、以下に示す本発明に至った。

【0017】

即ち、本発明は、

(1) 粒子の平均粒径が 1.1 ~ 5 μm であることを特徴とするポリアリーレンサルファイド微粒子を界面活性剤を含有する水100質量部に対して2.5 ~ 50質量部の範囲で分散させた分散液、

(2) ポリアリーレンサルファイド微粒子の形状が、真球状、楕円球状、扁平状、岩状および金平糖状のいずれかの形状であることを特徴とする(1)に記載の分散液、

(3) ポリアリーレンサルファイドが、ポリ(フェニレンサルファイド)であることを特徴とする請求項(1)または(2)に記載の分散液

(4) 真球状、楕円球状、扁平状、岩状および金平糖状のいずれかの形状であって、粒子の平均粒径が1.1 ~ 5 μm であることを特徴とするポリアリーレンサルファイド微粒子

。 (5) ポリアリーレンサルファイドが、ポリ(フェニレンサルファイド)であることを特徴とする請求項(4)に記載のポリアリーレンサルファイド微粒子を提供するものである。

【発明の効果】

【0018】

本発明により、実用上入手困難であった高耐熱性を有するポリアリーレンサルファイド熱可塑性微粒子を簡便に得ることができるようになった。これは広く産業上有用な材料となりうる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明におけるポリアリーレンサルファイドとは、下記(1)に

【0020】

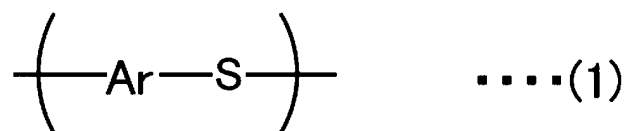
10

20

30

40

【化 1】



【0021】

(Ar は、芳香族基を示す。)

に示す繰り返し単位を主要構成単位とするホモポリマーまたはコポリマーである。

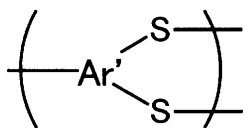
10

【0022】

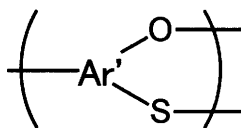
この繰り返しを主要構成単位とする限り、下記の式(2)から(4)

【0023】

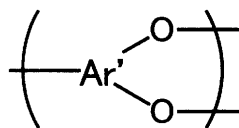
【化 2】



(2)



(3)



(4)

20

【0024】

(Ar' は、芳香族基を示す。)

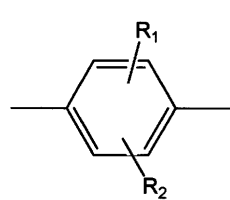
等で表される少量の分岐結合または架橋結合を含むこともできる。

【0025】

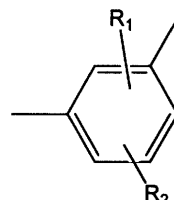
Ar としては、式(5)から(15)

【0026】

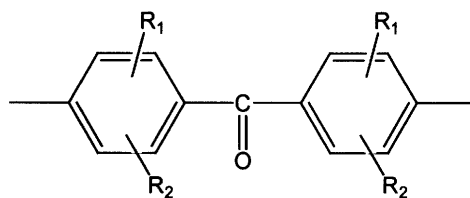
【化 3】



(5)

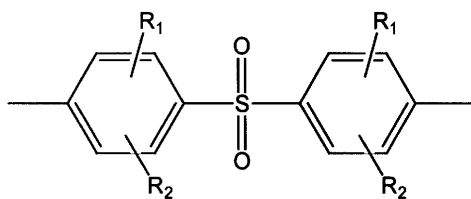


(6)

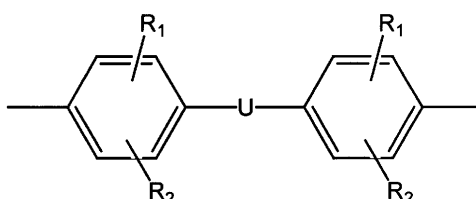


(7)

10

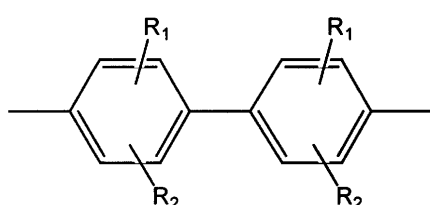


(8)

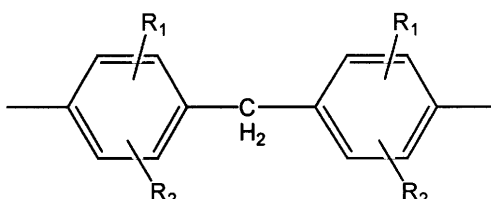


(9)

20

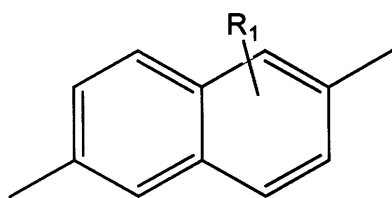


(10)

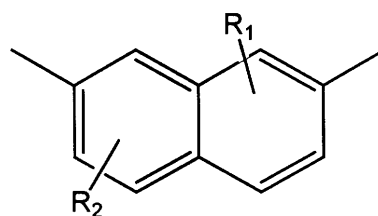


(11)

30

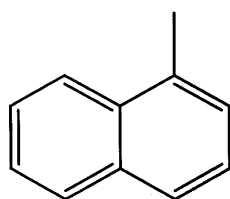


(12)

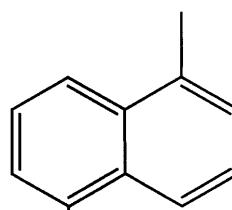


(13)

40



(14)



(15)

【 0 0 2 7 】

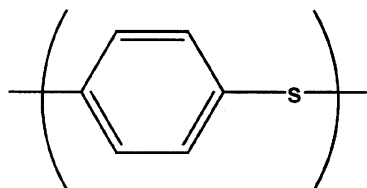
(R₁、R₂ は、水素、アルキル基、アルコキシル基、ハロゲン基から選ばれる基である

50

）などが挙げられる。特に好ましく用いられるポリアリーレンサルファイドとしては、ポリマーの主構成単位として p - フェニレンサルファイド単位（式 16）

【 0 0 2 8 】

【 化 4 】



(16)

10

【 0 0 2 9 】

を 90 モル % 以上含有するポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンサルファイドサルホンおよびポリフェニレンサルファイドケトンが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

このようなポリアリーレンサルファイドとしては、ジハロゲン芳香族化合物とアルカリ金属硫化物より N - アルキルアミド溶媒中で、公知の方法によって合成されたものを用いることができる。

【 0 0 3 1 】

たとえば特公昭 45 - 3368 号公報に記載された製造方法により得られる比較的分子量の小さいポリフェニレンサルファイドおよびこれを酸素雰囲気下において加熱あるいは過氧化物等の架橋剤を添加して、加熱することにより高重合度化する方法がある。また特公昭 52 - 12240 号公報に記載された製造方法により本質的に線状で高分子量のポリアリーレンサルファイドが好ましく用いられる。

20

【 0 0 3 2 】

上記の N - アルキルアミドとしては、N - メチルピロリジノン、N - エチルピロリジノン、N - メチルピペリジノン、N - メチルカプロラクタム、N - エチルカプロラクタム、N - メチルプロピオンアミド、N、N - ジメチルアセトアミド、N、N - ジメチルホルムアミドなどを例示することができるが、好ましくは N - メチルピロリジノンが用いられる。

30

【 0 0 3 3 】

本発明における、ポリアリーレンサルファイド微粒子とは、上記ポリアリーレンサルファイドを材料とする、平均粒径 10 μm 以下、好ましくは 5 μm 以下の粉状体であり、その形状は、真球状、楕円球状、扁平状、岩状、金平糖状、不定形等いずれの形態でもかまわない。平均粒径の下限については特に制限はないが、0.05 μm 以上であることが好ましい。

【 0 0 3 4 】

本発明における平均粒径とは、いわゆるミー（Mie）の散乱・回折理論に基づくレーザ回折式粒度分布計で測定される平均粒径を示す。具体的には、レーザーの回折結果をミーの理論により解析した粒度の対数の算術平均をとり、それから算出される平均粒径のことを示す。

40

【 0 0 3 5 】

本発明における、ポリアリーレンサルファイド微粒子を得るためには、以下の方法を経ることにより入手することができる。

【 0 0 3 6 】

本発明では、ポリアリーレンサルファイドと溶媒を原料として、ポリアリーレンサルファイド微粒子を調製する。

【 0 0 3 7 】

ポリアリーレンサルファイド微粒子を得るためには、まず、ポリアリーレンサルファイドと溶媒を、容器の中に入れる。

50

【 0 0 3 8 】

この際、使用する原料のポリアリーレンサルファイドの形態は、特に問わないが、具体的に例示するならば、粉体、ペレット、繊維、フィルム、成型品、顆粒などのものが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

ポリアリーレンサルファイドと溶媒を容器の中へ投入する順序は問わない。

【 0 0 4 0 】

この際用いる容器は、高温下で使用することから、耐圧製容器を用いる方が好ましい。

【 0 0 4 1 】

投入する際の雰囲気は、空気雰囲気下、不活性ガス雰囲気下のいずれでも良いが、熱可塑性樹脂と反応したりまたは熱可塑性樹脂自身を劣化させるような雰囲気は、避けるべきであるため、不活性ガス雰囲気下が好ましい。

10

【 0 0 4 2 】

ここでいう、不活性ガスとは、窒素ガス、二酸化炭素、ヘリウムガス、アルゴンガス、ネオンガス、クリプトンガス、キセノンガスなどが挙げられ、経済性、入手容易性を勘案して、窒素ガス、アルゴンガス、二酸化炭素ガスが最も好ましい。

【 0 0 4 3 】

この際用いる溶媒としては、ポリアリーレンサルファイドを溶解するものであれば、特に制限はないが、例えば、クロロホルム、ブromoホルム、1, 2 - ジクロロエタン、1, 1, 1 - トリクロロエタン、クロロベンゼン、o - ジクロロベンゼン、p - ジクロロベンゼン、2, 6 - ジクロロトルエン、1 - クロロナフタレン、ヘキサフルオロイソプロパノール等のハロゲン系溶媒、ジメチルスルホキシド、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、トリメチルリン酸、N - メチルピロリジノン等の極性溶媒から少なくとも一種から選ばれる溶媒を例示することができ、好ましくは、N - メチルピロリジノン、1 - クロロナフタレン、o - ジクロロベンゼンの中から少なくとも一種選ばれる溶媒である。

20

【 0 0 4 4 】

溶媒に対するポリアリーレンサルファイドの質量比率は、ポリアリーレンサルファイドが溶媒に溶解する限り特に制限はないが、溶媒 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 ~ 1 0 0 質量部の範囲を例示することができ、好ましくは、0 . 1 ~ 4 0 質量部であり、より好ましくは、0 . 1 ~ 2 0 質量部である。この範囲で実施すれば、経済的且つ取扱が容易であり且つ効率よく細粒化することが可能である。

30

【 0 0 4 5 】

ポリアリーレンサルファイドを溶解させるために、この混合した反応液は、所定の温度まで上昇させる。

【 0 0 4 6 】

この際の必要とする温度は、溶媒により異なるが、1 8 0 以上が好ましく、さらに好ましくは2 0 0 以上であり、より好ましくは、2 5 0 以上である。上限としてはポリアリーレンサルファイドが分解しない温度以下であり、好ましくは4 0 0 以下である。

【 0 0 4 7 】

溶解させるために温度を上げるに際し、溶媒によっては耐圧容器の使用が必要となる。

40

【 0 0 4 8 】

溶媒に対するポリアリーレンサルファイドの溶解度以上のポリアリーレンサルファイドを溶解させる場合には、溶解を加圧下で行うことが好ましい。その際の圧力は、溶媒の種類、温度、溶解させるポリアリーレンサルファイドの量および溶解させる容器の体積により異なるが、1 M P a ~ 1 0 0 M P a の範囲が好ましく、さらに好ましくは、1 M P a ~ 1 0 M P a 以下、より好ましくは、1 M P a ~ 5 M P a 以下である。この範囲であれば、実生産を行う上で実施しやすい。

【 0 0 4 9 】

この温度にすることにより、ポリアリーレンサルファイドを均一に溶解することが可能

50

になり、微粒子を安定に製造することができる。

【 0 0 5 0 】

また、この際、ポリアリーレンサルファイドと溶媒の混合液は攪拌してもしなくても良いが、攪拌を行ったほうが好ましく、これにより溶解に要する時間を短くすることができる。

【 0 0 5 1 】

所定の温度まで上昇させた後、混合液をしばらくの時間維持することが好ましい。この際の時間とは、10分～10時間の範囲であり、好ましくは、10分～6時間、より好ましくは20分～2時間の範囲である。

【 0 0 5 2 】

この操作を行うことにより、ポリアリーレンサルファイドをより十分に溶解させることができる。

【 0 0 5 3 】

十分に溶解させたポリアリーレンサルファイド溶液は、引き続き、室温付近まで冷却させる。この際攪拌しても、攪拌しなくても良い。

【 0 0 5 4 】

また、冷却する際、氷水などに容器をつけ、急冷してもよいし、降温速度を遅くし、ゆっくり析出させてもよい。

【 0 0 5 5 】

十分に冷却した混合液から、ポリアリーレンサルファイド微粒子を回収することによりポリアリーレンサルファイド微粒子を製造することができる。

【 0 0 5 6 】

この際、回収する方法としては、濾過、遠心分離、遠心濾過、スプレードライ、デカンテーションなどの従来公知の方法で固液分離を行うことによって単離しても良いし、溶媒を交換することにより、直接ポリアリーレンサルファイド微粒子分散液として入手してもよい。

【 0 0 5 7 】

また、得られた微粒子の取扱が困難な場合は、溶媒中での分散液として利用することができる。

【 0 0 5 8 】

この際、分散媒になりうる媒体としては例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン、デカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン等の脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、2-メチルナフタレン等の芳香族炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸ブチル等のエステル系溶媒、クロロホルム、ブromoホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、2,6-ジクロロトルエン、1-クロロナフタレン、ヘキサフルオロイソプロパノール等のハロゲン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール等のアルコール系溶媒、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トリメチルリン酸、N-メチルピロリジノン等の極性溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、ジグライム、ジメトキシエタン等のエーテル系溶媒および水の中から少なくとも一種から選ばれる溶媒を例示できるが、環境面、安全面から水が最も好ましい。

【 0 0 5 9 】

この際、水への分散性を向上させるために、界面活性剤の添加を行ってもよい。

【 0 0 6 0 】

界面活性剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性イオン界面活性剤、非イオン系界面活性剤が挙げられ、アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸ナト

10

20

30

40

50

リウム、脂肪酸カリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸エステルナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、モノアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルナトリウム、脂肪酸エステルスルホン酸ナトリウム、脂肪酸エステル硫酸エステルナトリウム、脂肪酸アルキロースアミド硫酸エステルナトリウム、脂肪酸アミドスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0061】

カチオン系界面活性剤としては、塩化トリアルキルメチルアンモニウム、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム、塩化アルキルジメチルベンジルアンモニウム、塩化アルキルピリジニウムなどが挙げられる。

10

【0062】

両性イオン界面活性剤としては、アルキルアミノカルボン酸塩、カルボキシベタイン、アルキルベタイン、スルホベタイン、ホスホベタインなどが挙げられる。

【0063】

非イオン系界面活性剤としては、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンラウリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリコールモノ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキルエーテル、脂肪酸アルカノールアミド、脂肪酸モノエタノールアミド、脂肪酸ジエタノールアミド、脂肪酸トリエタノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、イソプロパノールアミド、アルキルアミンオキシド、ポリオキシエチレンアミンなどが挙げられる。

20

【0064】

なお、ここでいうアルキルとは、例示するならば炭素数2から30までの直鎖型飽和炭化水素基、直鎖型不飽和炭化水素基または分岐型飽和炭化水素基、分岐型不飽和炭化水素基が挙げられる。

【0065】

本発明で用いる界面活性剤としては、上記のうち、アニオン系界面活性剤、両性イオン界面活性剤、非イオン系界面活性剤が好ましく、なかでもアニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤が好ましく、特に、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、脂肪酸ナトリウム、脂肪酸カリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸エステルナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、脂肪酸エステルスルホン酸ナトリウム、脂肪酸エステル硫酸エステルナトリウム、などが好ましい。

30

【0066】

これらの界面活性剤の添加量は、分散媒100部に対し、0.01質量部～100質量部の濃度となる範囲であり、好ましくは0.5質量部～20質量部の範囲であり、より好ましくは1質量部～10質量部の範囲である。この範囲の量で界面活性剤を用いることにより、非常に効率よくポリアリーレンサルファイド微粒子を分散媒のなかに均一に分散させることができる。

【0067】

ここで得られた分散媒100部に対して0.1質量部～50質量部の範囲でポリアリーレンサルファイド微粒子を分散させる。

40

【0068】

十分に分散させるために、上記で得られた分散液を、加熱、超音波照射、レーザー照射、マイクロ波照射などの物理的エネルギーの供給を行ってもよい。

【0069】

このようにして得られたポリアリーレンサルファイド微粒子分散液においても、場合によっては沈殿物を含む場合もある。その際には、沈殿部と分散部を分離して利用してもよい。分散液のみを得る場合には、沈殿部と分散部の分離を行えばよく、そのためには、デカンテーション、ろ過などを行えば良い。また、より粒径の細かいものまで必要な場合に

50

は、遠心分離などを行い、粒径の大きなものを完全に沈降させ、デカンテーションやろ過を行い、沈殿部分を除去すればよい。

【0070】

このようにして得られた分散液は、塗料、接着、ポリマーコンパウンドの分野において有用なポリアリーレンサルファイド微粒子分散液となる。

【実施例】

【0071】

以下、実施例をあげることにより、本発明をより詳細に説明する。しかし、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0072】

ポリアリーレンサルファイド微粒子は、レーザー回折式粒度分布計（島津製作所製 S A L D - 2 1 0 0 ）を用い測定した、レーザーの回折結果をミーの理論により解析した粒度の対数の算術平均をとり、それから算出される平均粒径を求めた。

【0073】

実施例 1

50 c c の耐圧容器内に、ポリフェニレンサルファイド（東レ株式会社製、グレード名 M 3 9 1 0 、平均粒径 50 μ m ）100 m g 、溶媒として N - メチルピロリジノン（関東化学社製）10 g を加え、窒素下に密閉後、230 まで上昇させた。230 まで上昇したことを確認した後に、20 分間攪拌しながらその状態を維持した後に、耐圧容器を氷水で冷却した。

【0074】

室温付近まで冷却した後に、耐圧容器から混合液を取り出し、5 C 濾紙を用いて吸引濾過することによりポリアリーレンサルファイド微粒子を得た。この微粒子をレーザー回折式粒度分布計（島津製作所製 S A L D - 2 1 0 0 、分散媒：TritonX-100（アルドリッチ社製）0.5 質量% 水溶液）にて測定を行ったところ、平均粒径は、7.26 μ m であることがわかった。

【0075】

さらに、ろ液を 6000 r p m の速度で遠心分離し、デカンテーションを行うことにより、より微細な粒子を回収した。

【0076】

この微粒子の平均粒径を同様に測定したところ、平均粒径は 1.92 μ m であり、上記微粒子よりもさらに粒径の細かい微粒子を得ることができた。本発明により、微細化したポリフェニレンサルファイド微粒子が得られることが分かった。

【0077】

上記本ろ過物とデカンテーションを行って回収して得られた微粒子をあわせた微粒子について、熱重量測定装置 D T G - 4 0 （島津製作所製）を用い、下記の条件で温度をかけた後に重量減少を測定したところ、重量減少は 1 % 以下であった。

（温度条件）

室温より 200 まで：昇温 40 / 分

200 から 270 まで：70 / 20 分

270 にて 40 分保持。

微粒子量：20 m g オーダーで精秤

清浄窒素量：40 m l / m i n 。

【0078】

実施例 2

50 c c の耐圧容器内に、ポリフェニレンサルファイド（東レ株式会社製、グレード名 M 3 9 1 0 、平均粒径 50 μ m ）516 m g 、溶媒として N - メチルピロリジノン（関東化学社製）10 g を加え、窒素下に密閉後、240 まで上昇させた。240 まで上昇したことを確認した後に、30 分間攪拌しながらその状態を維持した後に、耐圧容器を氷水に浸し、攪拌しながら冷却した。

【 0 0 7 9 】

室温付近まで冷却した後に、耐圧容器から混合液を取り出し、5℃濾紙を用いて吸引濾過することによりポリフェニレンサルファイド微粒子を得た。この微粒子をレーザー回折式粒度分布計（分散媒：TritonX-100（アルドリッチ社製）0.5質量％水溶液）にて測定を行ったところ、ポリフェニレンサルファイドの平均粒径は8.64 μmに微細化していることが分かった。

【 0 0 8 0 】

実施例 3

実施例 2 で得られた微粒子 20 mg を 0.1 mol/L オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド（東京化成（株）製）水溶液 10 g に分散し、超音波照射を行ったのちに、沈降部分を除去することにより、分散液を調整した。得られた分散液をレーザー回折式粒度分布計にて測定したところ、平均粒径 1.3 μm であった。分散性状は良好であった。

10

【 0 0 8 1 】

実施例 4

50 cc の耐圧容器内に、ポリフェニレンサルファイド（東レ株式会社製、グレード名 M3910、平均粒径 50 μm）508 mg、溶媒として N-メチルピロリジノン（関東化学社製）10 g を加え、窒素下に密閉後、320℃まで上昇させた。320℃まで上昇したことを確認した後に、30 分間攪拌しながらその状態を維持した後に、耐圧容器を氷水に浸し、攪拌しながら冷却した。

20

【 0 0 8 2 】

室温付近まで冷却した後に、耐圧容器から混合液を取り出し、5℃濾紙を用いて吸引濾過することによりポリフェニレンサルファイド微粒子を得た。この微粒子をレーザー回折式粒度分布計（分散媒：トリトン エックス（Triton X）-100（アルドリッチ社製）0.5質量％水溶液）にて測定を行ったところ、ポリフェニレンサルファイドの平均粒径は 3.60 μm に微細化していることが分かった。

【 0 0 8 3 】

実施例 5

50 cc の耐圧容器内に、ポリフェニレンサルファイド（東レ株式会社製、グレード名 M3910、平均粒径 50 μm）502 mg、溶媒として N-メチルピロリジノン（関東化学社製）10 g を加え、窒素下に密閉後、350℃まで上昇させた。350℃まで上昇したことを確認した後に、30 分間攪拌しながらその状態を維持した後に、耐圧容器を氷水に浸し、攪拌しながら冷却した。

30

【 0 0 8 4 】

室温付近まで冷却した後に、耐圧容器から混合液を取り出し、5℃濾紙を用いて吸引濾過することによりポリフェニレンサルファイド微粒子を得た。この微粒子をレーザー回折式粒度分布計（分散媒：トリトン エックス（Triton X）-100（アルドリッチ社製）0.5質量％水溶液）にて測定を行ったところ、ポリフェニレンサルファイドの平均粒径は 4.45 μm に微細化していることが分かった。

【 0 0 8 5 】

実施例 6

実施例 4 で得られた微粒子のうち 250 mg を、非イオン系界面活性剤であるノナール 206（東邦化学社製）2.5質量％水溶液 10 g に加え、超音波ホモジナイザーを用いて分散させた。得られた分散液をレーザー回折式粒度分布計にて測定したところ、平均粒径 2.5 μm であった。分散性状は良好であった。

40

【 0 0 8 6 】

実施例 7

実施例 4 で得られた微粒子のうち 250 mg を、非イオン系界面活性剤であるノナール 206（東邦化学社製）を 1.25質量％と同じく非イオン系界面活性剤である Twee

50

n 2 0 (ジー・イー ヘルスケア バイオサイエンス社製) を 1 . 2 5 質量 % 含む水溶液 1 0 g に加え、超音波ホモジナイザーを用いて分散させた。得られた分散液をレーザー回折式粒度分布計にて測定したところ、平均粒径 1 . 1 μ m であった。分散性状は良好であった。

【 0 0 8 7 】

比較例 1

耐熱性微粒子として発明されている、特開平 8 - 1 8 3 8 0 7 号公報 実施例 1 に記載されている、ポリメタクリル酸メチル耐熱性微粒子を同様に合成し比較検討を行った。

【 0 0 8 8 】

窒素雰囲気下、メカニカルスターラー、還流冷却管、温度計を備えた、1 0 0 0 m l 4 口ナスフラスコに、ポリオキシエチレンアルキルスルフォアンモニウム (“ ハイテノール ” N - 0 8 、第一工業製薬 (株) 製) 1 . 1 g を溶解した蒸留水 9 0 0 g を入れた。そこへメタクリル酸メチル (東京化成 (株) 製) 9 0 . 0 g 、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン 1 0 . 1 g 、アゾビスイソブチロニトリル (関東化学 (株) 製) 1 . 0 g およびチオサリチル酸 (関東化学 (株) 製) 1 . 0 g を加え、6 0 0 0 r p m で 1 0 分攪拌し均一な懸濁液を得た。

【 0 0 8 9 】

ついで、窒素雰囲気下にて 7 5 に加熱し、5 時間攪拌し懸濁重合を行った。反応液の一部を抜き出し、実施例 1 と同様の方法で粒径を測定したところ、平均粒径 3 . 7 μ m の樹脂微粒子の懸濁液を得た。

【 0 0 9 0 】

引き続き、7 5 に保たれたこの微粒子懸濁液に、アエロジル R 9 7 2 (日本アエロジル社製) 1 g とメタノール 9 g からなる分散液 1 0 g を添加し、さらに 7 5 で 3 0 分間加熱した。懸濁液中で粒子同士の凝集が確認された。この懸濁液を吸引ろ過し、減圧乾燥機 6 0 で 1 2 時間加熱しすることにより微粒子の凝集物を得た。

【 0 0 9 1 】

本微粒子塊状物を、熱重量測定装置 D T G - 4 0 (島津製作所製) を用い、実施例 1 に記載の条件で温度をかけた後に重量減少を測定したところ、重量減少は 1 5 % であった。

【 0 0 9 2 】

この結果、本発明における微粒子が耐熱性に優れていることが示された。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 9 3 】

本発明の製造法によれば、繊細でかつ粒径の細かい耐熱性に優れたポリアリーレンサルファイド微粒子を非常に容易に得ることが出来る。

【 0 0 9 4 】

このようにして得られた熱可塑性耐熱性微粒子あるいはそのスラリー液は、特に耐熱性を有していることから、接着剤、塗料及び印刷インク等の中の分散剤または増粘剤、医療用担体、磁気記録媒体、化粧品の基材、プラスチックの改質剤、クロマトグラフィー担体、層間絶縁膜用材料等の用途に幅広く用いることができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭61-287927(JP,A)
特開昭53-073228(JP,A)
特開平10-273594(JP,A)
特開2004-161960(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J 3
C08G 75
C08L