

(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2006-328208

(P2006-328208A)

(43) 公開日 平成18年12月7日(2006.12.7)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8J 3/12 (2006.01)		CO8J 3/12	CERZ	4F070
CO8L 101/00 (2006.01)		CO8J 3/12	CEZ	
		CO8L 101:00		

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2005-153262 (P2005-153262)	(71) 出願人	000108982 ダイセル・デグサ株式会社 東京都港区港南2丁目18番1号
(22) 出願日	平成17年5月26日 (2005.5.26)	(74) 代理人	100101362 弁理士 後藤 幸久
		(72) 発明者	奥村 有道 兵庫県姫路市飾磨区城南町3丁目11
		Fターム(参考)	4F070 AA12 AA18 AA32 AA47 AA53 AA54 AC72 AE28 BA03 BB05 DA11 DA37 DB01 DC07 DC13

(54) 【発明の名称】 真球状熱可塑性樹脂微粒子の製造法

(57) 【要約】

【課題】 適用範囲が広く、環境への負荷が小さく、しかも特殊な装置を必要とせず操作が容易で生産効率の高い真球状熱可塑性樹脂微粒子の製造法、及び該製造法により得られる真球状熱可塑性樹脂微粒子を提供する。

【解決手段】 真球状熱可塑性樹脂微粒子の製造法は、非水溶性の熱可塑性樹脂からなる微粒子が水溶性材料からなるマトリックス中に分散している樹脂組成物を、前記微粒子及びマトリックスが何れも熔融又は軟化している状態から、該樹脂組成物が応力による変形を受けない状態で冷却固化した後、水洗により水溶性材料を除去して、非水溶性の熱可塑性樹脂からなる真球状微粒子を得ることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非水溶性の熱可塑性樹脂からなる微粒子が水溶性材料からなるマトリックス中に分散している樹脂組成物を、前記微粒子及びマトリックスが何れも溶融又は軟化している状態から、該樹脂組成物が応力による変形を受けない状態で冷却固化した後、水洗により水溶性材料を除去して、非水溶性の熱可塑性樹脂からなる真球状微粒子を得ることを特徴とする真球状熱可塑性樹脂微粒子の製造法。

【請求項 2】

非水溶性の熱可塑性樹脂からなる微粒子が水溶性材料からなるマトリックス中に分散している樹脂組成物を、非水溶性の熱可塑性樹脂と水溶性材料との溶融混合物を押出機を用いて押出すことにより得る請求項 1 記載の真球状熱可塑性樹脂微粒子の製造法。

10

【請求項 3】

非水溶性の熱可塑性樹脂と水溶性材料との溶融混合物を押出機を用いてストランド状又はシート状に押し出し、押し出された非水溶性の熱可塑性樹脂からなる微粒子が水溶性材料からなるマトリックス中に分散している樹脂組成物を、前記微粒子及びマトリックスが何れも溶融又は軟化している状態から、該樹脂組成物が応力による変形を受けない状態で冷却固化した後、水洗により水溶性材料を除去して、非水溶性の熱可塑性樹脂からなる真球状微粒子を得る請求項 1 記載の真球状熱可塑性樹脂微粒子の製造法。

【請求項 4】

非水溶性の熱可塑性樹脂がポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、スチレン系樹脂又はポリオレフィン系樹脂である請求項 1 ~ 3 の何れかの項に記載の真球状熱可塑性樹脂微粒子の製造法。

20

【請求項 5】

水溶性材料がオリゴ糖である請求項 1 ~ 4 の何れかの項に記載の真球状熱可塑性樹脂微粒子の製造法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 の何れかの項に記載の製造法により得られる真球状熱可塑性樹脂微粒子。

【請求項 7】

平均粒子径が $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ である請求項 6 記載の真球状熱可塑性樹脂微粒子。

【請求項 8】

粒子径の CV 値が 30% 以下である請求項 6 又は 7 記載の真球状熱可塑性樹脂微粒子。

30

【請求項 9】

粒子の 95% 以上が、最長径 a と最短径 b の比 a/b の値が 1.25 以下である請求項 6 ~ 8 の何れかの項に記載の真球状熱可塑性樹脂微粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、真球状の熱可塑性樹脂微粒子(粉体)の製造法に関する。真球状の熱可塑性樹脂微粒子は、例えば、化粧品材料、塗料用等の充填剤、滑剤、光拡散用添加剤、担体、液晶パネル用スペーサ、絶縁フィラー等として有用である。

40

【背景技術】

【0002】

真球状の熱可塑性樹脂微粒子の製造法としては、懸濁重合法、乳化重合法、樹脂溶液を機械的に分散又は乳化する方法、樹脂溶液から微粒子を析出させる方法等が知られている(例えば、特許文献 1 ~ 3 参照)。しかし、これらの方法は、特殊な設備を必要としたり、有機溶媒を使用する必要がある、また、適用範囲が狭い、得られる樹脂微粒子の真球度が低い、粒子径分布が広いなどの欠点を有する。

【0003】

特開 2004 - 51942 号公報(特許文献 4)には、ポリアミド系樹脂などの樹脂成分とオリゴ糖とで構成された樹脂組成物を溶融混練した後、プレス機でプレスすることに

50

より板状の分散体を作製し、この分散体を冷却した後、湯水中に浸漬して樹脂粒子の懸濁液を得、該懸濁液をメンブレン膜処理に付して樹脂微粒子を得る方法が開示されている。しかし、この方法では、分散体をプレスする際に粒子に応力がかかり、応力により分散粒子が変形した状態で冷却・固化するため、真球度の高い樹脂微粒子を得ることが困難である。

【0004】

【特許文献1】特開平5-32795号公報

【特許文献2】特開2003-171682号公報

【特許文献3】特開2004-143405号公報

【特許文献4】特開2004-51942号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、適用範囲が広く、環境への負荷が小さく、しかも特殊な装置を必要とせず操作が容易で生産効率の高い真球状熱可塑性樹脂微粒子の製造法、及び該製造法により得られる真球状熱可塑性樹脂微粒子を提供することにある。

本発明の他の目的は、真球の度合いが高く、粒子径の揃った真球状熱可塑性樹脂微粒子を簡易に製造できる方法、及び該製造法により得られる真球状熱可塑性樹脂微粒子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

20

【0006】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、非水溶性の熱可塑性樹脂からなる微粒子が水溶性材料からなるマトリックス中に分散している樹脂組成物を、特定の条件下で冷却固化した後、水洗することにより、真球度の高い真球状熱可塑性樹脂微粒子を簡易に且つ効率よく製造できることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

すなわち、本発明は、非水溶性の熱可塑性樹脂からなる微粒子が水溶性材料からなるマトリックス中に分散している樹脂組成物を、前記微粒子及びマトリックスが何れも溶融又は軟化している状態から、該樹脂組成物が応力による変形を受けない状態で冷却固化した後、水洗により水溶性材料を除去して、非水溶性の熱可塑性樹脂からなる真球状微粒子を得ることを特徴とする真球状熱可塑性樹脂微粒子の製造法を提供する。

30

【0008】

この製造法において、前記非水溶性の熱可塑性樹脂からなる微粒子が水溶性材料からなるマトリックス中に分散している樹脂組成物は、非水溶性の熱可塑性樹脂と水溶性材料との溶融混合物を押出機を用いて押出すことにより得ることができる。

【0009】

また、非水溶性の熱可塑性樹脂と水溶性材料との溶融混合物を押出機を用いてストランド状又はシート状に押し出し、押し出された非水溶性の熱可塑性樹脂からなる微粒子が水溶性材料からなるマトリックス中に分散している樹脂組成物を、前記微粒子及びマトリックスが何れも溶融又は軟化している状態から、該樹脂組成物が応力による変形を受けない状態で冷却固化した後、水洗により水溶性材料を除去して、非水溶性の熱可塑性樹脂からなる真球状微粒子を得てもよい。

40

【0010】

前記非水溶性の熱可塑性樹脂としては、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、スチレン系樹脂又はポリオレフィン系樹脂が好ましく用いられる。水溶性材料としては、オリゴ糖が好ましく用いられる。

【0011】

本発明は、また、上記の製造法により得られる真球状熱可塑性樹脂微粒子を提供する。この微粒子の平均粒子径は、例えば0.01~100 μm の範囲であり、粒子径のCV値は、例えば30%以下であり、粒子の95%以上が、最長径aと最短径bの比a/bの値

50

が、例えば 1.25 以下である。

【0012】

なお、本発明において、「樹脂組成物が応力による変形を受けない状態で冷却固化」することには、樹脂組成物が一時的に応力による変形を受けたとしても（例えば、押出機のダイから搬送手段に載るまでの間に自重により僅かに変形したとしても）、熔融状態で応力が緩和・解消され、該変形状態が安定状態（非水溶性の熱可塑性樹脂からなる微粒子と水溶性材料の界面の面積が一番小さくなる状態、すなわち前記微粒子が真球状となる状態）となり、結果的に応力による変形を受けない状態で冷却固化する場合も含まれる。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、非水溶性の熱可塑性樹脂からなる微粒子が水溶性材料からなるマトリックス中に分散している樹脂組成物を、前記微粒子及びマトリックスが何れも熔融又は軟化している状態から、応力による変形を受けない状態（応力による変形を一時的に受けたとしても、熔融状態で該応力が緩和・解消され、結果的に応力による変形を受けない状態を含む）で、冷却固化した後、水洗により水溶性材料を除去するので、有機溶媒を用いる必要がなく、環境への負荷を低減できるだけでなく、特殊な装置を必要とせず、操作も容易であるため、真球状熱可塑性樹脂微粒子を生産効率よく安価に製造できる。また、得られる真球状熱可塑性樹脂微粒子の真球度が高く、粒子径の分布も狭い。また、適用範囲が広く、種々の樹脂微粒子を簡易に製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明では、非水溶性の熱可塑性樹脂からなる微粒子が水溶性材料からなるマトリックス中に分散している樹脂組成物を、前記微粒子及びマトリックスが何れも熔融又は軟化している状態から、該樹脂組成物が延伸、圧縮、せん断等の応力による変形を受けない状態で冷却固化する。

【0015】

非水溶性の熱可塑性樹脂としては、特に限定されるものではなく、例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリ（チオ）エーテル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリイミド系樹脂などの重縮合系樹脂；ポリオレフィン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂などのビニル

【0016】

前記ポリアミド系樹脂は、ジアミン成分（ヘキサメチレンジアミン等の C_{4-10} アルキレンジアミンなど）とジカルボン酸成分（アジピン酸等の C_{4-20} アルキレンジカルボン酸など）との重縮合により得られるポリアミド、アミノカルボン酸（ α -アミノウンデカン酸等の C_{4-20} アミノカルボン酸など）の重縮合により得られるポリアミド、ラクタム（ ϵ -ラウロラクタム等の C_{4-20} ラクタムなど）の開環重合により得られるポリアミド、ジアミン成分（ヘキサメチレンジアミン等の C_{4-10} アルキレンジアミンなど）とジカルボン酸成分（アジピン酸等の C_{4-20} アルキレンジカルボン酸など）とジオール成分（エチレングリコール等の C_{2-12} アルキレンジオールなど）との重縮合により得られるポリエステルアミド等の何れであってもよい。ポリアミド系樹脂にはホモポリアミド及びコポリアミドが含まれる。代表的なポリアミド系樹脂として、ポリアミド 46、ポリアミド 6、ポリアミド 66、ポリアミド 612、ポリアミド 610、ポリアミド 910、ポリアミド 912、ポリアミド 1212、ポリアミド 1012、ポリアミド 1010、ポリアミド 11、ポリアミド 12、ポリアミド 6T、ポリアミド 9T などが挙げられる。

【0017】

ポリエステル系樹脂は、ジオール成分（エチレングリコール等の脂肪族 C_{2-12} ジオール、ジエチレングリコール等のポリオキシ C_{2-4} アルキレングリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環式 C_{5-15} ジオール、ビスフェノール A 等の芳香族 C_{6-20} ジオールなど

10

20

30

40

50

）とジカルボン酸成分（テレフタル酸等の芳香族 C_{8-20} ジカルボン酸、アジピン酸等の脂肪族 C_{2-40} ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式 C_{8-15} ジカルボン酸など）との重縮合により得られるポリエステル、オキシカルボン酸（乳酸等の脂肪族 C_{2-6} オキシカルボン酸、ヒドロキシ安息香酸等の芳香族 C_{7-19} オキシカルボン酸など）の重縮合により得られるポリエステル、ラクトン（ ϵ -カプロラクトン等の C_{4-12} ラクトンなど）の開環重合により得られるポリエステル、ポリエステルジオールとジイソシアネートとの反応により得られるウレタン結合を含むポリエステル等の何れであってもよい。ポリエステル系樹脂にはホモポリエステル及びコポリエステルが含まれる。

【0018】

ポリウレタン系樹脂としては、ジイソシアネート類（ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート類、トリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類など）とポリオール類（ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオールなど）と必要に応じて鎖伸長剤（エチレングリコール等の C_{2-10} アルキレンジオール、エチレンジアミン等の脂肪族ジアミン類、イソホロンジアミン等の脂環式ジアミン類、フェニレンジアミン等の芳香族ジアミン類など）との反応により得られる樹脂が挙げられる。

10

【0019】

ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。(メタ)アクリル系樹脂としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-アクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。スチレン系樹脂としては、例えば、ポリスチレン、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。ビニル系樹脂としては、例えば、塩化ビニル系樹脂、フッ素樹脂、ビニルエステル系樹脂などが挙げられる。セルロース誘導体には、例えば、セルロースエステル類、セルロースエーテル類、セルロースカーバメート類などが含まれる。

20

【0020】

上記のなかでも、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂が好ましく、特にポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂が好ましい。

30

【0021】

水溶性材料としては、特に限定されないが、前記非水溶性の熱可塑性樹脂が溶融又は軟化する温度（例えば $100 \sim 300$ ）で溶融又は軟化し混練が可能で、且つ前記非水溶性熱可塑性樹脂と溶融又は固化状態で二相に分離する水溶性材料が好ましい。このような水溶性材料として、例えば、単糖類、オリゴ糖、多糖類、糖アルコール、ポリデキストロース、マルトデキストリン、イヌリンなどの糖類、及び前記糖類の水素化物や加水分解物、水溶性樹脂などが挙げられる。前記糖類の水素化物や加水分解物には、例えば、水素化ヘキソース、水素化二糖類、水添デンプン、転化糖、水添及び非水添デンプン加水分解物などが含まれる。

【0022】

オリゴ糖とは、単糖類が $2 \sim 10$ 分子脱水縮合によりグリコシド結合したホモオリゴ糖； 2 種以上の単糖類及び/又は糖アルコールが $2 \sim 10$ 分子脱水縮合によりグリコシド結合したヘテロオリゴ糖などが該当する。オリゴ糖の代表的な例としては、例えば、トレハロース、マルトース、イソマルトース、イソマルツロース、マルチトール、セロビオース、ゲンチオビオース、ラクトース、ラクチトール、スクロース、 $1,6$ -GPS（ $6-O$ - β -D-グルコピラノシル-D-ソルビトール）、 $1,1$ -GPS（ $1-O$ - β -D-グルコピラノシル-D-ソルビトール）、 $1,1$ -GPM（ $1-O$ - β -D-グルコピラノシル-D-マンニトール）等の二糖類；セロトリオース、ゲンチアノース、マルトトリオース、ラフィノース等の三糖類；リコテトラオース、マルトテトラオース、スタキオース等の四糖類；マルトペントース、ベルバスコース等の五糖類；マルトヘキソース等の六

40

50

糖類などに加え、マルトデキストリン等の三～五糖類；デキストリン、シクロデキストリン等の七～八糖類などが挙げられる。

【0023】

オリゴ糖は多糖類の分解により生成するオリゴ糖組成物であってもよい。オリゴ糖組成物として、例えば、デンプン糖、ガラクトオリゴ糖、カップリングシュガー、フルクトオリゴ糖、キシロオリゴ糖、大豆オリゴ糖、キチンオリゴ糖、キトサンオリゴ糖などが挙げられる。また、オリゴ糖は還元型（マルトース型）、非還元型（トレハロース型）の何れであってもよい。還元型のオリゴ糖は耐熱性が高いため好ましい。オリゴ糖は単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

【0024】

単糖類としては、例えば、キシロース、リブロース、グルコース、マンノース、ガラクトース、フルクトース、ソルボースなどが挙げられる。糖アルコールとしては、例えば、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルビトール、マンニトール、ガラクトチトール等が挙げられる。多糖類とは、同種又は2種以上の単糖類及び/又は糖アルコールが11分子以上脱水縮合によりグリコシド結合した糖であって、例えば、イヌリン、アクロデキストロース、ポリデキストロース、アミロース、アミロペクチン、デンプン、セルロースなどが挙げられる。前記水溶性樹脂としては、例えば、分子中に -CONH-、-COOH、-OHなどの親水性基を有する線状高分子、例えば、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。これらの水溶性材料は単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。上記の中でも、ホモオリゴ糖、ヘテロオリゴ糖などのオリゴ糖が好ましく、特に、溶融温度と溶融粘度のバランスに優れる点で、単糖類及び/又は糖アルコールが2～6分子脱水縮合したホモオリゴ糖及びヘテロオリゴ糖が好ましく用いられる。

【0025】

水溶性材料としてマルクトール、マルトテトラオース等のオリゴ糖を用いる場合、粘度を調整するため、水溶性可塑化成分を併用してもよい。前記水溶性可塑化成分としては、前記水溶性材料のうちオリゴ糖以外の糖類、例えば、単糖類や糖アルコールなどが用いられる。単糖類、糖アルコールとしては前記例示のものを使用できる。なかでも、エリスリトール、ペンタエリスリトール、キシリトール、ソルビトールなどの糖アルコールが好ましく用いられる。オリゴ糖と水溶性可塑化成分とを用いる場合、水溶性可塑化成分の使用量は、オリゴ糖100重量部に対して、例えば0.1～100重量部、好ましくは1～80重量部、さらに好ましくは2～50重量部程度である。

【0026】

非水溶性の熱可塑性樹脂からなる微粒子が水溶性材料からなるマトリックス中に分散している樹脂組成物は、例えば、非水溶性の熱可塑性樹脂と水溶性材料との溶融混合物を押出機を用いて押出すことにより調製できる。非水溶性熱可塑性樹脂と水溶性材料との比率は、前記分散状態が実現できる範囲であればよく、例えば、前者/後者（体積比）=1/99～60/40、好ましくは、前者/後者（体積比）=5/95～50/50、さらに好ましくは、前者/後者（体積比）=10/90～45/55程度である。

【0027】

非水溶性熱可塑性樹脂と水溶性材料とを溶融混合することにより、大きさがほぼ均一の真球状の非水溶性熱可塑性樹脂からなる微粒子の分散体を形成できる。溶融混合及び押し出しは、一般的な混練機、押出機（一軸押出機、二軸押出機等）などを用いて行うことができる。押し出し時の樹脂組成物の粘度としては、例えば、キャピログラフで測定した押し出し温度での溶融粘度が1～10000Pa・sの範囲が好ましい。溶融混合は、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

【0028】

樹脂組成物中には、必要に応じて、種々の添加剤、例えば、フィラー、可塑剤、軟化剤、滑剤、安定剤（熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等）、増粘剤、着色剤（酸化チタ

10

20

30

40

50

ン、カーボンブラック、顔料等)、金属粉、分散剤、難燃剤、帯電防止剤等を配合してもよい。

【0029】

押し出される樹脂組成物の形状は、ストランド状、シート状等の何れであってもよい。ストランド状の場合、その径は、例えば、0.1~10mm、好ましくは0.5~5mm程度である。また、シート状である場合の厚みは、例えば、0.1~10mm、好ましくは0.5~5mm程度である。

【0030】

押出機から押し出された時点での樹脂組成物は熔融状態であり、該樹脂組成物中の微粒子の径は、最終的な樹脂粒子の大きさに応じて適宜選択でき、例えば0.01~100μm、好ましくは0.05~80μm、さらに好ましくは0.1~60μm程度である。この微粒子の大きさは、例えば、非水溶性熱可塑性樹脂の種類、水溶性材料の種類、非水溶性熱可塑性樹脂と水溶性材料との比率、熔融温度、スクリュウのデザイン(構造)、スクリュウの回転速度等を調整することによりコントロールできる。

【0031】

本発明の重要な特徴は、非水溶性の熱可塑性樹脂からなる微粒子が水溶性材料からなるマトリックス中に分散している樹脂組成物を、前記微粒子及びマトリックスが何れも熔融又は軟化している状態から、該樹脂組成物が延伸、圧縮、せん断等の応力による変形を受けない状態を保持しつつ冷却固化する点にある。樹脂組成物に延伸、圧縮、せん断等の応力がかかった状態で冷却固化させると、粒子が変形した状態で固定されるため、真球度の低い熱可塑性樹脂微粒子しか得られない。

【0032】

樹脂組成物が応力による変形を受けない状態を保持しつつ冷却する方法としては、例えば、非水溶性の熱可塑性樹脂と水溶性材料との熔融混合物を押出機を用いて押出すことにより非水溶性の熱可塑性樹脂からなる微粒子が水溶性材料からなるマトリックス中に分散している樹脂組成物を得る場合には、ダイの下方に、ダイの穴からなるべく距離をおかない位置に、押し出し方向に且つ水平に移動する搬送手段(ベルトコンベア等)を設け、該搬送手段上に前記樹脂組成物を押し出し、押出機における押し出し速度とほぼ同じ速度で該搬送手段を移動させ、空冷により樹脂組成物を冷却して固化させる方法などが挙げられる。

【0033】

この場合、ダイの穴の下端部から搬送手段の上部表面までの垂直距離は10cm未満が好ましく、さらに好ましくは9cm以下、特に好ましくは7cm以下である。この距離が10cm以上であると、樹脂組成物が落下する際、自重により樹脂組成物が延伸されるため、樹脂組成物中の微粒子が変形し、真球度の高い真球状熱可塑性樹脂微粒子を得ることが困難となりやすい。この距離は、樹脂組成物の押し出し及び搬送が損なわれない限り、短いほど好ましい。また、搬送手段の移動速度は、好ましくは押出機の押し出し速度の±10%以内、さらに好ましくは押出機の押し出し速度の±5%以内であり、特に押出機の押し出し速度の±2%以内であるのが望ましい。搬送手段の移動速度が上記範囲を外れると、樹脂組成物が延伸又は圧縮されるため、樹脂組成物中の微粒子が変形しやすくなり、真球度の高い真球状熱可塑性樹脂微粒子を得ることが困難となりやすい。なお、押出機の押し出し速度は、通常0.1~100m/分、好ましくは1~50m/分程度である。

【0034】

前記搬送手段の搬送距離(移動距離)及び搬送時間(移動時間)は、冷却速度、生産効率等を考慮して適宜設定できる。例えば、搬送距離は、一般に0.1~100m、好ましくは0.5~10mであり、搬送時間は、一般に0.1~60分、好ましくは0.2~30分である。

【0035】

樹脂組成物の冷却の方法は空冷、水冷、これらの組み合わせ等の何れであってもよい。前記のように樹脂組成物を搬送手段で搬送しながら冷却する場合には、該搬送手段を冷却手段により冷却してもよい。空冷の場合の冷却温度は例えば0~35程度である。

10

20

30

40

50

【0036】

本発明では、樹脂組成物を冷却固化した後、水洗により水溶性材料を溶解除去して、非水溶性熱可塑性樹脂からなる真球状の熱可塑性樹脂微粒子を得る。水洗の方法は特に限定されないが、例えば、冷却固化した樹脂組成物を水中に投入し、攪拌して、マトリックスを構成する水溶性材料を水に溶解させることにより行われる。水洗時の温度は、微粒子の真球形状を損なわない範囲で適宜選択でき、例えば0～100程度である。100を超える温度であってもよい。水に溶解しにくい不純物を除去するため、洗浄水に、必要に応じて有機溶媒等を含ませてもよい。

【0037】

水洗後は、非水溶性熱可塑性樹脂からなる真球状熱可塑性樹脂微粒子が分散した水分散液を濾過、遠心分離等の慣用の分離手段に付し、次いで乾燥することにより、前記真球状熱可塑性樹脂微粒子を回収することができる。

10

【0038】

こうして得られる真球状熱可塑性樹脂微粒子の平均粒子径は、通常0.01～100μm、好ましくは0.05～80μm、さらに好ましくは0.1～60μm（特に好ましくは0.1～30μm）程度である。また、得られる真球状微粒子の粒子径は揃っており、粒子径のCV値（変動係数）は、通常30%以下、好ましくは20%以下である。なお、上記粒子径のCV値は、下記式により求められる。

$$\text{粒子径のCV値(\%)} = (\text{粒子径の標準偏差} / \text{数平均粒子径}) \times 100$$

【0039】

また、本発明の方法により得られる真球状熱可塑性樹脂微粒子の真球度は高く、粒子の95%以上が、最長径aと最短径bの比a/bの値が、例えば1.25以下、好ましくは1.10以下、さらに好ましくは1.05以下である。なお、上記比a/bの数値が1に近いほど真球に近い。上記真球度は、3次元スキャン等の方法により撮影した画像を、コンピュータ等を用いて画像解析することにより計測することで測定できる。また、2次元スキャン等の方法により撮影した画像を、コンピュータ等を用いて画像解析することにより計測した真円度をもって代用してもよい。真球度の高い真球状熱可塑性樹脂微粒子は、化粧品材料として用いた場合、化粧品の滑り性が向上し、化粧品ののびが良好となるといふ長所を有する。また、粒子径のバラツキがより小さくなるために、液晶等のスペーサーなどとしても有用である。

20

30

【実施例】

【0040】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、熱可塑性樹脂微粒子の真球度、粒子径のCV値、及び平均粒子径は以下の方法により求めた。

【0041】

（真球度、粒子径のCV値）

樹脂微粒子の適当量を純水中に分散させて懸濁液を調製し、これを走査型電子顕微鏡（日本電子製、JSM-6480）の試料台上へ滴下した後、減圧乾燥した。乾燥後、樹脂微粒子の表面に蒸着器を用いて白金を蒸着した後、電子顕微鏡写真を撮影した。得られた電子顕微鏡写真の樹脂微粒子の中で無作為に抽出した100個の粒子に対して最長径aと最短径bを測定し、その比(a/b)を求め、a/bのヒストグラムを作成した。このヒストグラムから所定のa/b以下の粒子の割合を算出し、真球度とした。さらに、粒子径（円換算粒子径）の標準偏差及びCV値（変動係数）を算出した。

40

【0042】

（平均粒子径）

得られた樹脂微粒子を走査型電子顕微鏡を用いて微粒子の形状観察を行った。また、樹脂微粒子の適当量を純水中に分散させて懸濁液を調製し、レーザー回折型粒度分布計（堀場製作所製、LA-910）を用いてメジアン径を測定した。

【0043】

50

実施例 1

ポリアミド 1 2 [商品名「ダイアミド L 1 6 4 0」、ダイセル・デグサ(株)製] 3 5 重量部と、オリゴ糖 [商品名「フジオリゴ 4 5 0 P」、日本食品化工(株)製] 1 0 0 重量部とを 2 0 0 に設定した二軸押出機に 3 k g / 時で連続的に供給して熔融混練し、ダイホールが 3 穴(同じ高さに設けられている)のダイから水平方向にストランド状(径: 約 4 m m)に押し出し、直ぐ下に設けられた押出方向に水平に移動するベルトコンベアにのせて搬送し、水の入った容器中に供給して、オリゴ糖を水に溶解させ、ポリアミド粒子の水分散液を得た。なお、ダイの穴の下端部からベルトコンベアの上表面までの垂直距離は約 5 c m であり、ベルトコンベアの移動速度は樹脂組成物の押し出し速度(6 m / 分)と同じ速度とした。押し出されたストランド状の樹脂組成物の搬送距離は 2 m であり、その間に樹脂組成物は冷却固化した。ストランド状の樹脂組成物はベルトコンベアに載るまでは延伸されず、ベルトコンベアで搬送されている間は圧縮されず、応力による変形を受けない状態で冷却固化した。容器中の水の量は樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して 9 0 0 重量部である。

10

次いで、ポリアミド粒子の水分散液を連続的に 5 C の濾紙で濾過した。回収濾物は再度 5 重量%となるように水中に分散し、さらに濾過を行った。この操作を 3 回繰り返すことによりポリアミド粒子の洗浄を行い、乾燥して真球状ポリアミド粒子を得た。得られた真球状ポリアミド粒子の真球度は、 a / b が 1 . 2 5 以下の粒子の割合 1 0 0 %、1 . 1 0 以下の粒子の割合 9 9 %、1 . 0 5 以下の粒子の割合 9 8 %、粒子径の C V 値は 1 5 %、メジアン径は 1 0 μ m であった。

20

【 0 0 4 4 】

実施例 2

ポリアミド 1 2 [商品名「ダイアミド L 1 6 4 0」、ダイセル・デグサ(株)製] の代わりに、ポリアミド 6 1 2 [商品名「D 1 8 4 0」、ダイセル・デグサ(株)製] を 3 5 重量部用いるとともに、押出温度を 2 0 0 から 2 2 0 に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、真球状ポリアミド粒子を得た。得られた真球状ポリアミド粒子の真球度は、 a / b が 1 . 2 5 以下の粒子の割合 1 0 0 %、1 . 1 0 以下の粒子の割合 9 8 %、1 . 0 5 以下の粒子の割合 9 6 %、粒子径の C V 値は 1 7 %、メジアン径は 1 3 μ m であった。

【 0 0 4 5 】

30

実施例 3

ポリアミド 1 2 [商品名「ダイアミド L 1 6 4 0」、ダイセル・デグサ(株)製] の代わりに、ポリスチレン [商品名「H F - 7 7」、ポリスチレンジャパン(株)製] を 3 5 重量部用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、真球状ポリスチレン粒子を得た。得られた真球状ポリスチレン粒子の真球度は、 a / b が 1 . 2 5 以下の粒子の割合 1 0 0 %、1 . 1 0 以下の粒子の割合 9 9 %、1 . 0 5 以下の粒子の割合 9 8 %、粒子径の C V 値は 1 6 %、メジアン径は 9 μ m であった。

【 0 0 4 6 】

比較例 1

ベルトコンベアをダイの穴から 1 m 下の位置に設けた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、ポリアミド粒子を得た。なお、ストランド状の樹脂組成物は、自重により垂直方向に応力がかかり変形していた。得られたポリアミド粒子の形状は楕球状であり、真球度は、 a / b が 1 . 2 5 以下の粒子の割合 1 %、1 . 1 0 以下の粒子の割合 0 %、粒子径の C V 値は 5 0 %、平均長径は 6 0 μ m であった。

40