

# 真球状ポリアミド微粒子の開発

シントーファイン(株)

研究開発部

平野 雅 親

山崎 健 史

精密化学品部門

今井 宏

## Development of Spherical Polyamide Fine Powder

Shinto Fine Co., Ltd.

Research and Development Department

Masachika HIRANO

Takeshi YAMASAKI

Specialty Chemicals Division

Hiroshi IMAI

A new synthesis and decoloring process of polyamide fine powder has been developed. The polyamide fine powder manufactured by this process have a spherical shape and purely white color, and the distribution of the particle size (5 to 10 $\mu$ m in diameter) is narrow. The powder is mainly used for cosmetics. We granted the license of this technology to SH Chemical Co., Ltd. (Korea), and the company started to manufacture the powder.

The other types of polyamide powder have been also studied. One example is a spherical particle with 20 to 100 $\mu$ m in diameter. The new polyamide product will be commercialized for industrial use.

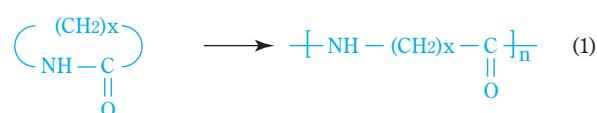
## はじめに

ポリアミド樹脂は強靱で、耐摩擦・磨耗性、耐油・耐溶剤性に優れており、その特性を生かして、今日多くの工業用部品材料として利用されている。また、ポリアミド微粒子は、塗料・ワックス等の添加剤、潤滑剤、接着剤、粘着防止剤等、幅広い分野に応用されている。ポリアミド微粒子には種々の形状のものが知られているが、なかでも真球状の微粒子が注目されている。真球状ポリアミド微粒子は、本来ポリアミド樹脂が持つ特有の性質に加え、平滑な表面、ソフトな使用感、かつ肌への伸展性にも優れるといった特性をも併せ持っており、化粧品用途を中心にその需要は拡大しつつある<sup>1), 2)</sup>。

そこで、我々は、真球状ポリアミド微粒子に着目し、その製法を種々検討してきた結果、白色度が高く、粒度分布幅の狭い真球状ポリアミド微粒子の開発に至った。本稿では、真球状ポリアミド微粒子の製造方法及びその特徴について報告する。

## 真球状ポリアミド微粒子の従来製法例

真球状ポリアミド微粒子の製法としては、ラクタムの開環重合やアミノカルボン酸等のモノマーの重縮合法<sup>3)</sup>があげられる (Fig. 1)。ラクタムを成分とするポリアミド微粒子の製法は、特公昭47-25157で知られている。しかし、既存の方法では反応溶媒として流動パラフィンを用いるため扱いにくく、またポ



(1) : Ring-opening polymerization

(2) : Condensation polymerization

Fig. 1 Schematic process of polyamide

リアミド微粒子に付着した流動パラフィンの除去が容易でなかった。また、特開平10-316750には、ポリマーの融点より高い温度で、重合媒体中でモノマーを加熱溶解し、攪拌混合しながら重合することにより生成したポリアミドを微小に分散させる方法が開示されている。本方法を用いることにより、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下のポリアミド粒子を製造することは可能であるが、粒度分布幅が広くなり、実用化することが困難であった<sup>4), 5)</sup>。

## 真球状ポリアミド微粒子の当社製法

### 1. 合成方法

我々は、合成方法を種々検討した結果、粒度分布幅の狭い、真球状ポリアミド微粒子の製法を見出した。本製法の概要をFig. 2に示す。

本製法は、

- ①②不活性溶媒に、ラウロラクタムや炭素数6~8のラクタムとアルカリ触媒及び分散剤の脂肪酸又は脂肪酸塩等を加え加熱攪拌する。
- ③さらに、加温を続行して、反応溶液温度がポリアミド樹脂の融点付近に到達した時点で、重合開始剤を加え、真球状ポリアミド微粒子を得る。
- ④重合終了後、反応液を適温まで冷却し、固液分離を行い、ポリアミド微粒子のケーキを得る。
- ⑤ポリアミド微粒子のケーキに含まれる反応溶媒や反応副生成物等を除去する。
- ⑥乾燥により洗浄溶液等を取り除く。

である。本方法によって、平均粒子径が $5\sim 10\mu\text{m}$ でかつ粒度分布幅の狭い真球状ポリアミド微粒子を得ることができた<sup>6)</sup>。Fig. 3に本方法で製造したポリア

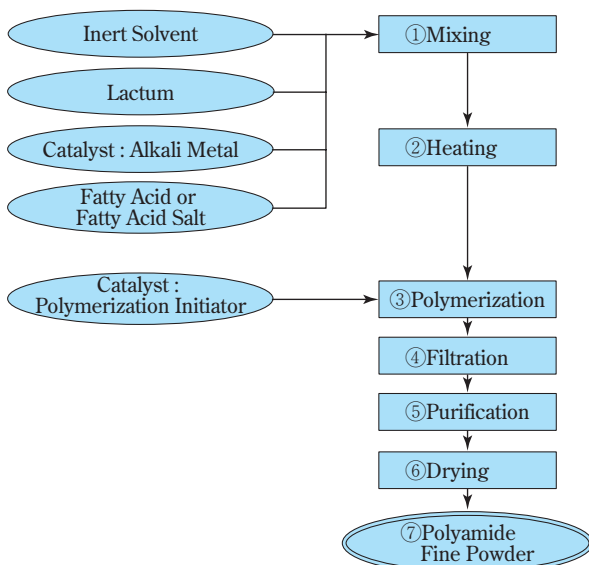


Fig. 2 Flow chart of polyamide fine powder

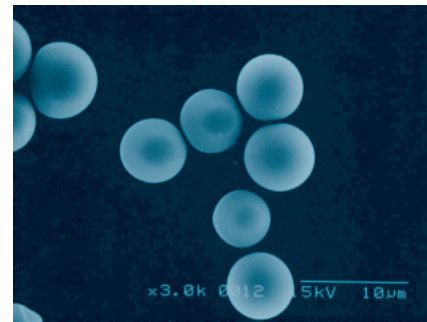


Fig. 3 Spherical polyamide fine particles (scanning electron microscope)

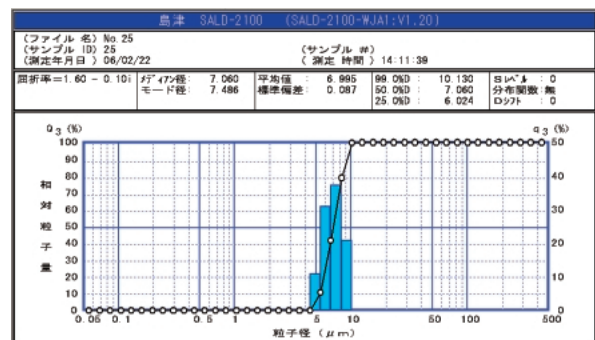
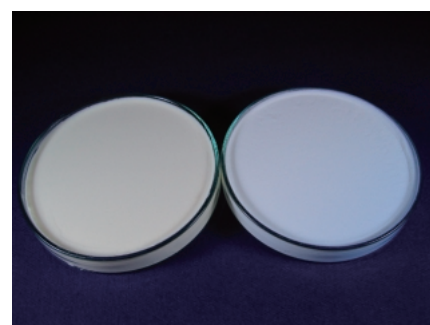


Fig. 4 Particle size distribution of spherical polyamide fine powder with 5 to  $10\mu\text{m}$  in diameter

ミド微粒子の電子顕微鏡写真、Fig. 4にその粒度分布を示す。

### 2. 漂白方法

従来の方で製造されたポリアミド微粒子や本製法で合成された真球状ポリアミド微粒子は、原料の不純物や高温での反応等により微黄色に着色しており、化粧品用途として使用する場合問題となっていた。そこで白色度を高めるための検討を行い、以下の方法を見出した。



Left : Before decoloring Right : After decoloring

Fig. 5 Polyamide fine powder

前記の方法で合成された粒度分布幅の狭いポリアミド微粒子の漂白工程において、ポリアミド微粒子のケーキを70～80の過酸化水素溶液中で20～30分間攪拌処理し、適温まで冷却した後、固液分離を行なう。さらに水洗等の洗浄工程を行い、目的の白色度に優れた真球状ポリアミド微粒子を得ることができた<sup>7)</sup>。Fig. 5にポリアミド微粒子の漂白工程前後の写真を示す。

### 3. 当社製品の特徴及び用途

上記の製法で得られた真球状ポリアミド微粒子は白色度に優れ、かつ粒度分布幅が狭いので、他社製品と比べ優位性がある。当社製品の特徴をTable 1に示す。

一般に真球状ポリアミド微粒子は他のポリマー微粒子と比べ高価であるが、当社はその性能の良さが高く評価されており、様々な分野で使用されている。

**Table 1** Characteristics of Shinto Fine's polyamide fine powder

| Item                         | Characteristics           | Test Method                              |
|------------------------------|---------------------------|------------------------------------------|
| 1) Description               | Pure white powder         | JCIC                                     |
| 2) Identification            | Recognize the             | JCIC                                     |
| Infrared Absorption Spectrum | characteristic absorption |                                          |
| 3) Heavy Metals Content      | 10ppm (Max.)              | JCIC                                     |
| 4) Arsenic Content           | 1ppm (Max.)               | JCIC                                     |
| 5) Residue on Ignition       | 0.5% (Max.)               | JSCI-II                                  |
| 6) pH                        | 6.0 - 8.0                 | JSCI-II                                  |
| 7) Water-Soluble Substances  | 0.2% (Max.)               | JSCI-II                                  |
| 8) Apparent Density          | 3.0 - 6.0mL/g             | JIS K-5101                               |
| 9) Average Particle Diameter | 6.0 - 9.0 $\mu$ m         | Laser Diffraction Particle Size Analyzer |
| 10) Particle size            | 20 $\mu$ m (Max.)         | Laser Diffraction Particle Size Analyzer |
| 11) Melting Point            | 165 - 180°C               | Differential Thermo Analysis             |
| 12) Color                    | 85% (Min.)                | Chroma Meter                             |
| 13) Water Content            | 1.0% (Max.)               | JSCI-II                                  |

JCIC : Japanese Cosmetic Ingredients Codex

JSCI-II : The Japanese Standard of Cosmetics Ingredients, Second Edition

JIS : Japanese Industrial Standard

### 4. 真球状ポリアミド微粒子の使用分野

真球状ポリアミド微粒子は元来、化粧品の添加剤用途を狙って開発された製品であり、Table 2に示すように同分野の使用量が最も多い。ポリアミド微粒子を化粧品へ添加することによって、しっとり感やサラサラ感等の感触を付与できる。また、ポリアミ

ド微粒子には、耐油・耐溶剤性、特に耐アルコール性に優れ、粒子の膨張や粒子間の凝集を起こさないといった特徴があり、他の化粧品成分との混和性に優れている。真球状ポリアミド微粒子の使用例をFig. 6に示す。

**Table 2** Use of polyamide fine powder<sup>8)</sup>

| Use       | Market (%) | Examples                                                                    |
|-----------|------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Cosmetics | 96         | Foundation cream, Face powder, Eye shadow, Hair care products, Body shampoo |
| Others    | 4          | Ink additives, Lubricating oil additives                                    |
| Total     | 100        |                                                                             |



**Fig. 6** Example of final products using polyamide fine powder

## 海外展開と本技術のライセンス

### 1. 海外展開

当社ポリアミド微粒子は、白色度に優れ、粒度分布幅が狭い製品であり、今後の需要増や海外での市場開拓が期待できる。そこで、海外での製造も考え、技術輸出を検討した。提携先を探索した結果、韓国の新湖油化株式会社 (Shincho Petrochemical Co., Ltd.、現社名SH Chemical Co., Ltd. Fig. 7) が、本製品の製造・販売に興味を示した。彼らは、一部製品のプラントを中国へ移設したため、工場に空きがあり、そこに新しいプラントを作る計画であった。また製造技術・品質管理にも問題ないと考えられたため、新湖油化株式会社へ技術輸出することに決定した。同社の工場は韓国中部の黄海沿岸に位置する群山市 (Kunsan) にある。仁川 (Inchon) 国際空港やソウル市から高速道路にて3時間ほどで到着することができ、工場立地としても申し分ない。



## 2. 技術ライセンス

当社は、新湖油化株式会社と本技術に関するライセンス契約を締結した。我々はその契約に基づき、ポリアミド微粒子の製造技術及びプラントの基本設計を開示するとともに、数回にわたる詳細な打ち合わせを実施した。新湖油化株式会社は、当社からの情報に基づいて群山工場内に新しいプラントを建設した（Fig. 8）。本製造に用いる原料は全て韓国で調達する予定であったが、一部の原料は韓国で手配できなかったため、日本から輸入することとなった。我々は、プラントの完成後現地を訪れ、新湖油化株式会社の従業員に対し製造方法の指導を行った。当初はトラブルもあったが、最終的に規格を満足する製品を製造できることが確認され、技術輸出を完了した。

本プロジェクトは、当社が海外へ技術輸出を行った初めてのケースであり、ライセンス契約交渉、プラントの基本設計、現地での試製造実験等困難を極めたが、住友化学株式会社法務部及び住友ケミカルエンジニアリング株式会社のご協力の下、成功裡に完了することができた。この貴重な経験は、今後当社の海外戦略に役立つものと期待している。



Fig. 7 Headquarter of SH Chemical Co., Ltd.



Fig. 8 Manufacturing plant of polyamide fine powder

## 新しいポリアミド粒子の開発

### 1. 平均粒子径20～100 $\mu\text{m}$ の真球状ポリアミド粒子の開発

#### (1) 従来製法例

ポリアミド粒子はその用途によって、異なる粒度分布を持つものが要求される。一般に化粧品やインキ添加剤用には平均粒子径が5～10 $\mu\text{m}$ のものが使用され、当社ポリアミド微粒子製品の主な用途となっている。また、回転成形用等には平均粒子径の大きなものが用いられる<sup>1)</sup>。粒子径の比較的大きな（平均粒子径20～100 $\mu\text{m}$ ）ポリアミド粒子の製造方法は種々報告されている。それらの方法によって製造されたポリアミド粒子は一般的に、

- ① 多孔質状である。
- ② 均質な球状にならない。
- ③ 粒度分布幅が広い。

等の欠点を有しており、真球状で多孔質でない比較的均一な粒子径を有するポリアミド粒子を直接得る製造方法は知られていなかった。ポリアミド粒子の主な既存の製造方法をTable 3に示す。

Table 3 Manufacturing process of polyamide powder

| Classification of process  | Characteristics                                                                                                          | Reference   |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Chemical grinding method   | Dissolve or disperse polyamide in solvent, and cool it or add poor solvent therein to be precipitated as fine particles. | 1), 9), 10) |
|                            | Grind polyamide by a grinder.                                                                                            | 1)          |
| Mechanical grinding method | Pour fused polyamide on a disc rapidly rotated, and splash it to get fine particles.                                     | 11)         |
| Polymerization method      | Polymerize monomers in solvent directly, and disperse the reacted polyamide as fine particles.                           | 4), 5), 12) |

#### (2) 平均粒子径20～100 $\mu\text{m}$ の真球状ポリアミド粒子の当社製法

我々は、平均粒子径が20～100 $\mu\text{m}$ でかつ粒度分布幅の狭い真球状ポリアミド粒子の合成方法を種々検討した結果、優れた製法を見出した。本製法の概要をFig. 9、10に示す。本製法は環状ラクタムを不活性溶媒中で種となる真球状ポリアミド微粒子の存在下で重合するものであり、「真球状ポリアミド微粒子の当社製法」の項で述べた方法に準じて製造することができる。すなわち、既述の方法（Fig. 2の③）に、反応液の温度がポリアミド樹脂の融点付近に到達した時点で、「重合開始剤および種となる真球状ポリアミド微粒子を加えて重合を開始する工程」を加える

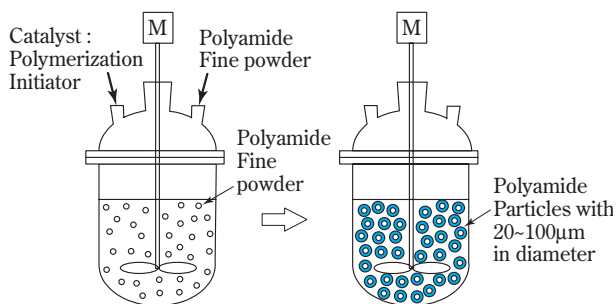


Fig. 9 Outline of the process

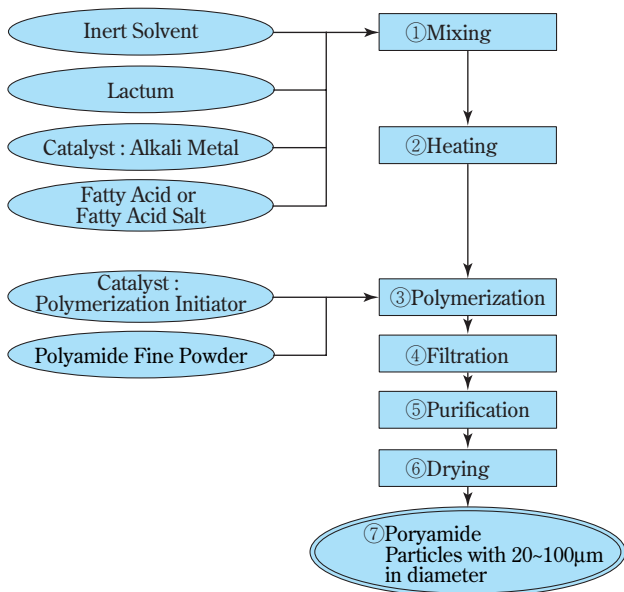


Fig. 10 Manufacturing process of polyamide particles with 20 to 100µm in diameter

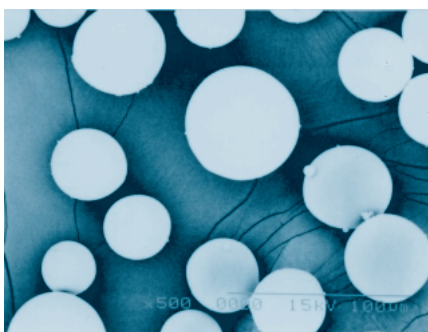


Fig. 11 Spherical polyamide particles (scanning electron microscope)

ことにより、目的の粒子径の大きなポリアミド粒子を得ることができた<sup>13)</sup>。Fig. 11に本方法で製造したポリアミド粒子の電子顕微鏡写真、Fig. 12にその粒度分布を示す。

本製法で得られたポリアミド粒子は、表面が平滑な真球状で粒度分布が狭いという特徴をもち、成型

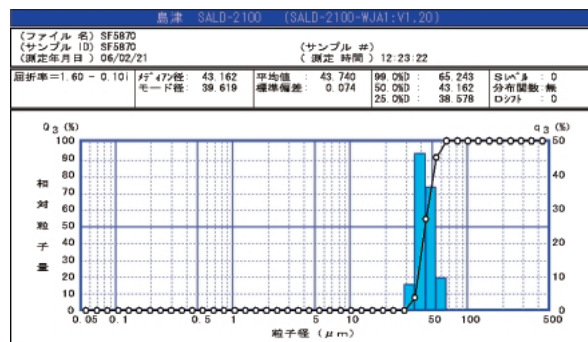


Fig. 12 Particle size distribution of spherical polyamide particles with 20 to 100 µm in diameter

材料、化粧品基材、表面処理剤等の用途への展開が期待されている。

### おわりに

本稿では、当社が開発した真球状ポリアミド微粒子の製法と用途について述べてきた。本製品は、日本国内で使用されているばかりでなく、技術輸出先のSH Chemical Co., Ltd.の新製品として既に韓国でも上市されている。また、日本、韓国以外の国へも展開を図っているところである。我々はまた、粒子径の大きな真球状ポリアミド粒子の製法も確立した。さらに、シリコン処理ポリアミド微粒子の製法等についても研究を進めており、品揃えを図っているところである。当社のポリアミドビジネスは今後さらなる発展が期待される。

### 引用文献

- 1) 児玉 宏, 斉藤 武, 化学, 26 (4), 424 (1971).
- 2) 俵 良吉, “微粒子ポリマー市場の現状と将来分析”, (株)富士キメラ総研 (1997), p. 27.
- 3) 福本 修 編, “ポリアミド樹脂ハンドブック”, 日刊工業新聞社 (1988), p. 314.
- 4) 東レ(株), 特公昭47-25157 (1972).
- 5) 宇部興産(株), 特開平10-316750 (1998).
- 6) シントーファイン(株), 特開2000-248061 (2000).
- 7) シントーファイン(株), 特開2000-248062 (2000).
- 8) “微粉体市場の現状と将来展望”, (株)富士キメラ総研 (2004).
- 9) 東洋曹達(株), 特開昭50-10846 (1975).
- 10) 積水化成工業(株), 特開昭63-186739 (1987).
- 11) ダイセル・ヒュルス(株), 特開平5-70598 (1993).
- 12) 東レ(株), 特公昭45-29832 (1970).
- 13) シントーファイン(株), 特開2005-307096 (2005).

PROFILE



平野 雅親  
*Masachika HIRANO*

シントーファイン株式会社  
研究開発部  
理事・部長 農学博士



今井 宏  
*Hiroshi IMAI*

シントーファイン株式会社  
精密化学品部門技術グループ  
研究員



山崎 健史  
*Takeshi YAMASAKI*

シントーファイン株式会社  
研究開発部  
主任研究員