

(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2012-197461
(P2012-197461A)

(43) 公開日 平成24年10月18日(2012.10.18)

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C08J 3/14 (2006.01) C08J 3/14 CER 4F070
 C08J 3/14 CEZ

審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 51 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2012-165982 (P2012-165982)</p> <p>(22) 出願日 平成24年7月26日 (2012.7.26)</p> <p>(62) 分割の表示 特願2009-522044 (P2009-522044) の分割</p> <p>原出願日 平成21年5月20日 (2009.5.20)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2008-132939 (P2008-132939)</p> <p>(32) 優先日 平成20年5月21日 (2008.5.21)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国(JP)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2008-132940 (P2008-132940)</p> <p>(32) 優先日 平成20年5月21日 (2008.5.21)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国(JP)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2009-29175 (P2009-29175)</p> <p>(32) 優先日 平成21年2月10日 (2009.2.10)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(71) 出願人 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</p> <p>(72) 発明者 浅野 到 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</p> <p>(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</p> <p>(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</p> <p>Fターム(参考) 4F070 AA02 AA11 AA26 AA38 AA46 AA48 AA50 AA52 AA54 AA55 AB11 CA02 CB01 DA24 DC07 FA04 FA05</p>
---	--

(54) 【発明の名称】 ポリマー微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粒子径分布の狭いポリマー微粒子を簡便に製造する。

【解決手段】

ポリマーAとポリマーBと有機溶媒とを溶解混合したときに、ポリマーAを主成分とする溶液相と、ポリマーBを主成分とする溶液相の2相に相分離する系において、エマルジョンを形成させた後に、ポリマーAの貧溶媒を接触させることにより、ポリマーAを析出させることを特徴とするポリマー微粒子の製造方法。本手法を用いることにより、粒子径分布の狭いポリマー微粒子を簡便に合成することができ、これまで製造しづらかった耐熱性の高いポリマー等に有効に適用することができる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー A とポリマー B と有機溶媒とを溶解混合したときに、ポリマー A を主成分とする溶液相と、ポリマー B を主成分とする溶液相の 2 相に相分離する系において、エマルジョンを形成させた後、ポリマー A の貧溶媒を接触させることにより、ポリマー A を析出させることを特徴とするポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 2】

ビニル系重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド、非晶ポリアリレート、ポリアミドイミド、エポキシ樹脂のうちから選ばれる少なくとも 1 種以上のポリマー A とポリマー B と有機溶媒とを溶解混合したときに、ポリマー A を主成分とする溶液相と、ポリマー B を主成分とする溶液相の 2 相に相分離する系において、エマルジョンを形成させた後、ポリマー A の貧溶媒を接触させることにより、ポリマー A を析出させることを特徴とするポリマー微粒子の製造方法。

10

【請求項 3】

2 相に相分離したときの各相の溶媒が実質的に同じであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 4】

ポリマー A が、合成ポリマーであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 記載のポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 5】

ポリマー A が、非水溶性ポリマーであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のポリマー微粒子の製造方法。

20

【請求項 6】

貧溶媒を接触させる方法が、貧溶媒をエマルジョンの中に添加することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 7】

ポリマー微粒子の粒子径分布指数が、2 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載のポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 8】

有機溶媒が、水溶性溶媒であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載のポリマー微粒子の製造方法。

30

【請求項 9】

ポリマー A とポリマー B の溶解度パラメーターの差が、 $1 (\text{J} / \text{cm}^3)^{1/2}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載のポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 10】

ポリマー B が、ポリビニルアルコール、ポリ(ビニルアルコール-エチレン)共重合体、ポリエチレングリコール、セルロース誘導体、ポリビニルピロリドン類の中から選ばれる少なくとも 1 種以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載のポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 11】

ポリマー微粒子の粒径が 500 ミクロン以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項記載のポリマー微粒子の製造方法。

40

【請求項 12】

有機溶媒が、N-メチル-2-ピロリドン、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、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート、スルホラン、ギ酸、酢酸から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項記載のポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 13】

ポリマー A の貧溶媒が、アルコール系溶媒、水から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 12 項のいずれか 1 項記載のポリマー微粒子の製造方法。

50

【請求項 14】

ポリマー A が、ビニル系重合体、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド、非晶ポリアリレート、ポリアミドイミド、エポキシ樹脂の中から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 から 13 項のいずれか 1 項記載のポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 15】

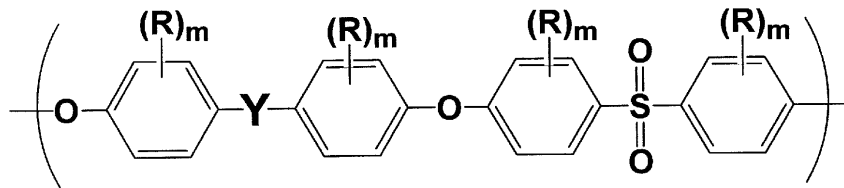
ポリマー A を析出させた後に、固液分離をし、ポリマー A 微粒子を除いた、ポリマー B 成分を含む溶液から、貧溶媒を除去し、得られた溶液に、再度、ポリマー A を加えて、ポリマー A を主成分とする溶液相と、ポリマー B を主成分とする溶液相の 2 相に相分離する系を形成させ、有機溶媒およびポリマー B を再利用することを特徴とする、請求項 1 から 14 のいずれか 1 項記載のポリマー微粒子の製造方法。

10

【請求項 16】

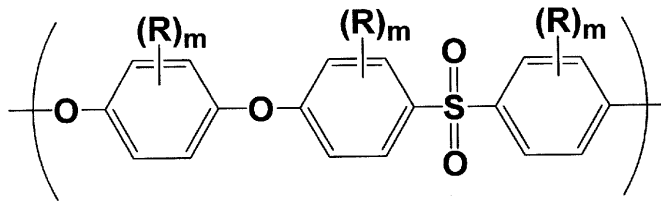
一般式 (a-1) および / または一般式 (a-2) で表される構造を有する芳香族ポリエーテルスルホンを数平均分子量が 1000 以上の界面活性剤の共存下で、芳香族ポリエーテルスルホン粒子を析出させることを特徴とする芳香族ポリエーテルスルホン粒子の製造方法。

【化 1】



(a-1)

20



(a-2)

30

(式中の R は、それぞれ同一であっても異なっていてもよく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基および炭素数 6 ~ 8 のアリール基から選ばれるいずれかを表し、m は 0 ~ 3 の整数を表す。Y は直接結合、酸素、硫黄、SO₂、CO、C(CH₃)₂、CH(CH₃)、および CH₂ から選ばれるいずれかを表す)

【請求項 17】

前記芳香族ポリエーテルスルホンと界面活性剤を第 1 の溶媒中で混合し、芳香族ポリエーテルスルホンの均一溶液または懸濁液を得る工程、芳香族ポリエーテルスルホンの均一溶液または懸濁液に第 1 の溶媒とは異なる第 2 の溶媒を加えて芳香族ポリエーテルスルホン粒子を析出させる工程を含むことを特徴とする請求項 16 記載の芳香族ポリエーテルスルホン粒子の製造方法。

40

【請求項 18】

第 1 の溶媒が、非プロトン性極性溶媒または非プロトン性極性溶媒と非プロトン性極性溶媒に相溶する他の溶媒との混合溶媒であることを特徴とする請求項 17 記載の芳香族ポリエーテルスルホン粒子の製造方法。

【請求項 19】

非プロトン性極性溶媒が、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、およびスルホランから選ばれる 1 種または 2 種以上の混合溶媒であることを特徴とする請求項 18 記載の芳香族ポリエーテルスルホン粒子の製造方法。

50

【請求項 20】

第2の溶媒が、25 における芳香族ポリエーテルスルホンの溶解度が1質量%以下の溶媒であることを特徴とする請求項17～19のいずれか1項記載の芳香族ポリエーテルスルホン粒子の製造方法。

【請求項 21】

第2の溶媒が、水、メタノール、およびエタノールから選ばれる1種または2種以上の混合物であることを特徴とする請求項17～20のいずれか1項記載の芳香族ポリエーテルスルホン粒子の製造方法。

【請求項 22】

界面活性剤が、完全ケン化型または部分ケン化型のポリビニルアルコール、完全ケン化型または部分ケン化型のポリ(ビニルアルコール-エチレン)共重合体、ポリエチレングリコール、およびポリビニルピロリドンから選ばれる1種または2種以上の混合物であることを特徴とする請求項16～21のいずれか1項記載の芳香族ポリエーテルスルホン粒子の製造方法。

10

【請求項 23】

界面活性剤の添加量が、芳香族ポリエーテルスルホン100質量部に対し、1～200質量部であることを特徴とする請求項16～22のいずれか1項記載の芳香族ポリエーテルスルホン粒子の製造方法。

【請求項 24】

粒子径分布指数が2以下であり、かつ平均粒子径が0.5 μ m以上であり、かつ非晶性ポリマーであることを特徴とするポリマー微粒子。

20

【請求項 25】

ガラス転移点が150 以上400 以下であることを特徴とする請求項24記載のポリマー微粒子。

【請求項 26】

ポリマーが、非ビニル系のポリマーであることを特徴とする請求項24または25記載のポリマー微粒子。

【請求項 27】

粒子径分布指数が2以下であり、かつポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、非晶非全芳香族ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド、非晶ポリアリレート、ポリアミドイミド、エポキシ樹脂の中から選ばれる少なくとも1種からなることを特徴とするポリマー微粒子。

30

【請求項 28】

粒子径分布指数が2以下であり、かつ平均粒子径が10 μ m超であり、かつポリマー微粒子の内部に子粒子を包含することを特徴とするポリマー微粒子。

【請求項 29】

子粒子の粒子径が、ポリマー微粒子の粒子径の1/3以下であることを特徴とする請求項28記載のポリマー微粒子

【請求項 30】

ポリマーがABSで構成されることを特徴とする請求項28または29記載のポリマー微粒子。

40

【請求項 31】

粒子径分布指数が2以下であり、かつその平均粒子径が、20 μ m以上であり、さらにポリマーが、ビニル系重合体であることを特徴とするポリマー微粒子。

【請求項 32】

数平均粒子径が0.1～50 μ m、粒子径分布指数が1.0～1.5であることを特徴とする芳香族ポリエーテルスルホン粒子。

【請求項 33】

ポリエーテルスルホンとポリマーBと有機溶媒とを溶解混合したときに、ポリエーテルスルホンを主成分とする溶液相と、ポリマーBを主成分とする溶液相の2相に相分離する系

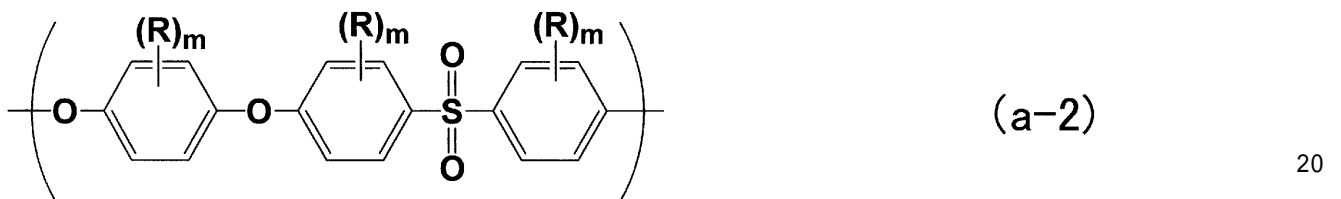
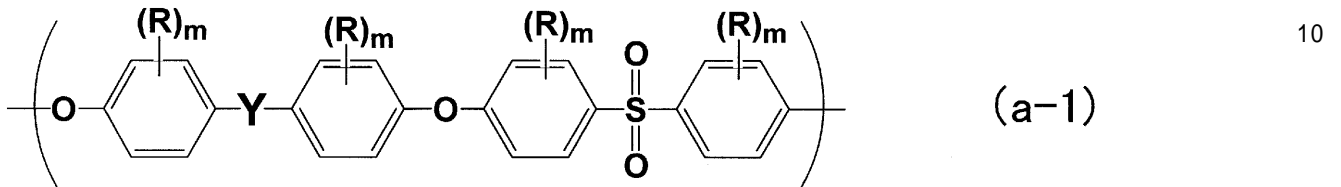
50

において、エマルジョンを形成させた後、ポリエーテルスルホンの貧溶媒を接触させることにより、ポリエーテルスルホンを析出させることを特徴とするポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 3 4】

ポリエーテルスルホンが一般式 (a - 1) および / または一般式 (a - 2) で表される構造を有する芳香族ポリエーテルスルホンであり、ポリマー B が数平均分子量 1 0 0 0 以上の界面活性剤であることを特徴とする請求項 3 3 に記載のポリマー微粒子の製造方法。

【化 2】



(式中の R は、それぞれ同一であっても異なってもよく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基および炭素数 6 ~ 8 のアリール基から選ばれるいずれかを表し、m は 0 ~ 3 の整数を表す。Y は直接結合、酸素、硫黄、SO₂、CO、C(CH₃)₂、CH(CH₃)、および CH₂ から選ばれるいずれかを表す)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマー微粒子の製造方法に関し、更に詳しくは、粒子径分布が小さいポリマー微粒子を簡便に製造する方法およびそれから得られるポリマー微粒子に関する。 30

【背景技術】

【0002】

ポリマー微粒子とは、ポリマーからなる微粒子のことであり、一般的にその直径は、数十 nm から、数百 μ m の大きさまでの多岐にわたる微粒子のことである。ポリマー微粒子は、フィルム、繊維、射出成形品、押出成形品などのポリマー成形品とは異なり、比表面積が大きい点や、微粒子の構造を利用することで各種材料の改質、改良に用いられている。主要用途としては、化粧品の改質剤、トナー用添加剤、塗料などのレオロジー改質剤、医療用診断検査剤、自動車材料、建築材料などの成形品への添加剤などが挙げられる。特に、近年では、ポリマー微粒子の微粒子構造を活かし、レーザー加工技術と組み合わせてオーダーメイドの成形品を作る手法であるラピッドプロトタイピング、ラピッドマニュファクチャリングの原料として用いられるようになってきている。 40

【0003】

さらに近年では、ポリマー微粒子として、耐熱性、耐溶剤性が高く、粒子径分布がより均一なポリマー微粒子が求められている。

【0004】

従来のポリマー微粒子の一般的な製造方法としては、乳化重合を始めとするビルドアッププロセスや、機械的粉碎、溶融混練法、溶解析出法、エマルジョン - 析出等のトップダウンプロセスに大別することができる。

【0005】

代表的なビルドアッププロセスとしては、乳化重合などのビニル系重合体のラジカル重合法を挙げることができる。かかるラジカル重合法は、古くからコロイド粒子の製造法として広く活用されており、数十nmから数 μ mの粒子まで製造することが可能である。ラジカル重合法で製造される微粒子は、ABS樹脂用の改質剤、液晶用ディスプレイ用スペーサー材料、エマルジョン塗料等の用途で古くから検討されており、ポリマー微粒子を得る手段として一般的な方法である。

【0006】

しかし、これらの技術で検討されているポリマーは、アクリル、スチレン等を原料とするビニル系重合体に限られており、その耐熱性は150程度が限界である等の課題を有していた(特許文献1, 2, 3)。これらビニル系重合体微粒子の粒子径分布は、サブミクロンサイズまでは比較的均一なものが得られるが、500nm以上の粒子を製造しようとする場合、粒子径分布が大きくなる傾向があり、粒子径分布を小さくするためには、特殊な手法での粒子径制御が必要になる。かかる特殊な粒子径制御技術としては、溶解度を利用した分散重合法、開始剤に特徴を持たせたマクロモノマー法などが挙げられる(非特許文献1、特許文献4)。しかし、これらの手法も、上記同様ビニル系重合体に限定される課題があり、広範なポリマーに適用するには難があった。

10

【0007】

代表的なトップダウンプロセスとして簡便に用いられている方法は、機械的粉碎法である。これは、ポリマーペレットなどを、液体窒素などにより凍結させ、機械的に粉碎する方法である。

20

【0008】

しかし、この手法では、ポリマーを凍結させることが必要になることがあるため、エネルギーコストがかかり、また得られた粉碎物は、一般的に不定形状になり、さらに現在の技術レベルでは、その平均粒子径は、下限で1 μ mまでであり、それ以下に微粉碎することは、非常に困難である。

【0009】

球状のポリマー微粒子を得る手法として、溶融混練法(特許文献5)や、溶解析出法(特許文献6)、エマルジョン法などが開発されている。

【0010】

特許文献5に記載されている溶融混練法は、押出成形機を用い、ポリマーと非相溶の媒体成分を高温下で溶融混練し、海島構造を形成させ、海成分を溶解して、内部の粒子を取り出す製造方法である。溶融混練法は、高い温度を必要とすること、得られる微粒子の粒子径分布が大きいこと、高粘度の条件下で混練を行うことから平均粒子径の微小化が困難であるなどの課題がある。

30

【0011】

特許文献6に記載されている溶解析出法は、ポリマーを溶媒存在下にて高温にし、ポリマー溶液とし、冷却することにより微粒子を得る方法である。この手法は、生産量が、溶媒に対するポリマーの溶解度以下に制限されるため、多くの場合、生産性に劣る課題がある。

【0012】

また古くから、ポリマーや熱硬化性ポリマーの前駆体を有機溶媒に溶かしたり、ポリマーを溶融化したりした後に、その溶液または溶融物と水などとエマルジョンを形成させ、その後、形状を保ったままポリマー粒子を得るエマルジョン法が知られている。エマルジョン法としては、特許文献7などのポリウレタン樹脂を有機溶媒に溶解させ水中でエマルジョンを作る方法や、特許文献8などではポリメチルメタクリレート塩化メチレンに溶かし水中でエマルジョンを作る手法が知られている。また、熱硬化性ポリマーの前駆体からのポリマー微粒子を製造する方法として、分散媒中でポリマー前駆体を乳化状態とし、その後硬化反応させる乳化固化法が知られている(特許文献9, 10)。

40

【0013】

しかし、エマルジョン法は、エマルジョン径がそのまま粒子径になるという特徴を有し

50

、このエマルジョンの粒子径は、攪拌動力と粘度、界面張力により決定され、一般的にはその粒子径分布は、大きくなるのが通例である（非特許文献2）。

【0014】

また、芳香族ポリエーテルスルホン粒子（以下PES粒子と略す）の製造方法としては、機械的粉碎法、化学的粒子化法等が知られている。

【0015】

機械的粉碎法として、芳香族ポリエーテルスルホン（以下PESと略す）を粉碎機を用いて数十 μm サイズの粒子とする方法が開示されている（特許文献1）。しかしながら、粒子径を50 μm 以下と小さくすればするほど、粉碎に要する時間、コスト等が極端に増加し、生産性が低下するという問題点がある。また、粒子径分布も広がってしまい、制御することが難しい。

10

【0016】

化学的粒子化法としては、PESをN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶解し、エタノールを加えた溶液を、オクチルフェノキシポリエトキシエタノールを溶解した純水中に添加し、粒子径1 μm 以下の水性分散液を得る方法が開示されている（特許文献2）。しかしながら、粒子径分布に関しては明記されておらず、用いる溶媒の種類が多く工程が煩雑になるという問題点もある。また液中乾燥法による、粒子化法についても開示されているが、実施例中において、具体的な方法については明記されておらず、実現性の判断は、難しい（特許文献3）。一般に液中乾燥法は、工程が煩雑であり、溶媒除去が高コストになるため、生産性が悪化するという問題点がある。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】特開2007-254727号公報

【特許文献2】特公平4-71081号公報

【特許文献3】特開平7-133328号公報

【特許文献4】特開2004-149569号公報

【特許文献5】特開2005-162840号公報

【特許文献6】特開2005-054153号公報

【特許文献7】特開昭63-75038号公報

【特許文献8】特開平3-168217号公報

【特許文献9】特開平1-158042号公報

【特許文献10】特開平6-287271号公報

【特許文献11】特開2007-231234号公報

【特許文献12】特開2000-80329号公報

【特許文献13】特開平4-325590号公報

【非特許文献】

【0018】

【非特許文献1】ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス 71巻 2271-2290（1999年）（Journal of Applied Polymer Science、vol.71、2271-2290（1990））

40

【非特許文献2】乳化・分散プロセスの機能と応用技術（株式会社サイエンスフォーラム社、1995発行）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

本発明は、従来の方法に比べ、簡便でかつ、均一な粒子径分布を有するポリマー微粒子の製造法を提供することを課題とし、さらには、これまで製造困難であった耐熱性の高いポリマーを含め、種々のポリマーの微粒子を簡便に得ることのできる製造法およびそれから得られるポリマー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】

50

【 0 0 2 0 】

上記課題を達成するために、本発明者らが鋭意検討した結果、下記発明に到達した。

【 0 0 2 1 】

即ち、本発明は、

第 1 の発明として、

「(1) ポリマー A とポリマー B と有機溶媒とを溶解混合したときに、ポリマー A を主成分とする溶液相と、ポリマー B を主成分とする溶液相の 2 相に相分離する系において、エマルジョンを形成させた後、ポリマー A の貧溶媒を接触させることにより、ポリマー A を析出させることを特徴とするポリマー微粒子の製造方法、

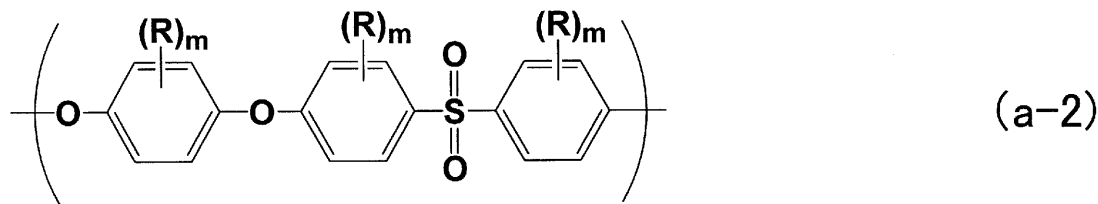
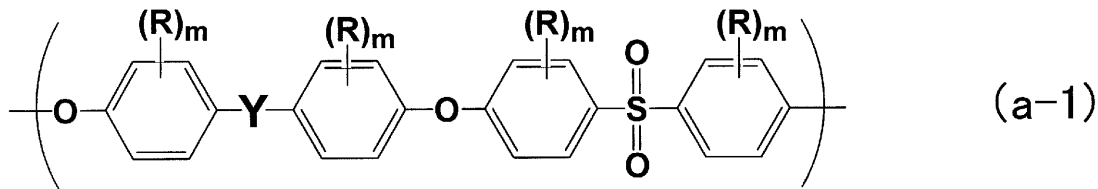
(2) ビニル系重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド、非晶ポリアリレート、ポリアミドイミド、エポキシ樹脂のうちから選ばれる少なくとも 1 種以上のポリマー A とポリマー B と有機溶媒とを溶解混合したときに、ポリマー A を主成分とする溶液相と、ポリマー B を主成分とする溶液相の 2 相に相分離する系において、エマルジョンを形成させた後、ポリマー A の貧溶媒を接触させることにより、ポリマー A を析出させることを特徴とするポリマー微粒子の製造方法。」であり、

第 2 の発明として、

「(3) 一般式 (a-1) および / または一般式 (a-2) で表される構造を有する芳香族ポリエーテルスルホン数を数平均分子量が 1000 以上の界面活性剤の共存下で、芳香族ポリエーテルスルホン粒子を析出させることを特徴とする芳香族ポリエーテルスルホン粒子の製造方法、

【 0 0 2 2 】

【化 1】



【 0 0 2 3 】

(式中の R は、それぞれ同一であっても異なってもよく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基および炭素数 6 ~ 8 のアリール基から選ばれるいずれかを表し、m は 0 ~ 3 の整数を表す。Y は直接結合、酸素、硫黄、SO₂、CO、C(CH₃)₂、CH(CH₃)、および CH₂ から選ばれるいずれかを表す)」

第 1 の発明と第 2 の発明から生み出される、発明として、

「(4) 粒子径分布指数が 2 以下であり、かつ平均粒子径が 0.5 μm 以上であり、かつ非晶性ポリマーであることを特徴とするポリマー微粒子、

(5) 粒子径分布指数が 2 以下であり、かつポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、非晶非全芳香族ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド、非晶ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルケトン、エポキシ樹脂の中から選ばれる少なくとも 1 種からなることを特徴とするポリマー微粒子、

(6) 粒子径分布指数が 2 以下であり、かつ平均粒子径が 10 μm 超であり、かつポリマー微粒子の内部に子粒子を包含することを特徴とするポリマー微粒子、

(7) 粒子径分布指数が2以下であり、かつその平均粒子径が、 $20\ \mu\text{m}$ 以上であり、さらにポリマーが、ビニル系ポリマーであることを特徴とするポリマー微粒子

(8) 数平均粒子径が $0.1\sim 50\ \mu\text{m}$ 、粒子径分布指数が $1.0\sim 1.5$ であることを特徴とする芳香族ポリエーテルスルホン粒子。」となる。

【発明の効果】

【0024】

本発明のポリマー微粒子の製造方法により、従来法では得ることのできなかつた高耐熱なポリマーを含め、種々のポリマーへの適用が可能となり、また、従来法では特殊な装置が必要となるのに対して簡便な手法で粒子径分布の小さい微粒子を得ることができるようになった。また、本発明の製造方法により、従来法では得られなかつた領域のサイズで、粒子径分布の小さい微粒子が得られるようになった。

10

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】図1は、非晶ポリアミドとポリビニルアルコールとN-メチル-2-ピロリドンの3成分相図である。

【図2】図2は、実施例1で製造されたポリエーテルスルホン微粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】図3は、実施例6で製造されたポリカーボネート微粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図4】図4は、実施例7で製造されたABS微粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

20

【図5】図5は、実施例7で製造されたABS微粒子の断面の透過型電子顕微鏡写真である。

【図6】図6は、実施例8で製造された非晶ポリアミド微粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図7】図7は、実施例8の非晶ポリアミドの系での、ポリマーAとポリマーBと有機溶媒から形成される系を振動させ、エマルジョンが形成された系を観察した光学顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明につき、詳細に説明する。

30

【0027】

まず第1の発明につき、説明をする。

【0028】

本発明は、ポリマーAとポリマーBと有機溶媒を溶解混合させ、ポリマーAを主成分とする溶液相（以下、ポリマーA溶液相と称することもある）と、ポリマーBを主成分とする溶液相（以下、ポリマーB溶液相と称することもある）の2相に相分離する系において、エマルジョンを形成させた後、ポリマーAの貧溶媒を接触させることにより、ポリマーAを析出させることを特徴とするポリマー微粒子の製造方法である。

【0029】

上記において、「ポリマーAとポリマーBと有機溶媒を溶解混合させ、ポリマーAを主成分とする溶液相と、ポリマーBを主成分とする溶液相の2相に相分離する系」とは、ポリマーAとポリマーBと有機溶媒を混合したときに、ポリマーAを主として含む溶液相と、ポリマーBを主として含む溶液相の2相に分かれる系をいう。

40

【0030】

このような相分離をする系を用いることにより、相分離する条件下で混合して、乳化させ、エマルジョンを形成させることができる。

【0031】

なお、上記において、ポリマーが溶解するかどうかについては、本発明を実施する温度、即ちポリマーAとポリマーBを溶解混合して、2相分離させる際の温度において、有機溶媒に対し1質量%超溶解するかどうかで判別する。

50

【0032】

このエマルジョンは、ポリマーA溶液相が分散相に、ポリマーB溶液相が連続相になり、そしてこのエマルジョンに対し、ポリマーAの貧溶媒を接触させることにより、エマルジョン中のポリマーA溶液相から、ポリマーAが析出し、ポリマーAで構成されるポリマー微粒子を得ることが出来る。

【0033】

本発明の製造方法においては、ポリマーA、ポリマーB、これらを溶解する有機溶媒およびポリマーAの貧溶媒を用い、本発明のポリマー微粒子が得られる限り、その組合せに特に制限はないが、本発明において、ポリマーAとは、高分子重合体のことを指し、好ましくは、天然には存在しない合成ポリマーであり、さらに好ましくは非水溶性ポリマーであり、その例として熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂が挙げられる。

10

【0034】

熱可塑性樹脂としては、具体的には、ビニル系重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリアリーレンエーテル、ポリアリーレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアセタール、シリコーンおよびこれらの共重合体などが挙げられる。

【0035】

ビニル系重合体とは、ビニル系単量体を単独重合または共重合して得られるものである。かかるビニル系重合体としては、ゴム質重合体の存在下、ビニル系単量体（スチレン等の芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、その他のビニル系単量体等から選択されるものであってよい）またはその混合物をグラフト共重合せしめてなるゴム含有グラフト共重合体あるいは、これとビニル系重合体との組成物のような、ゴム質重合体を含むビニル系重合体であってもよい。

20

【0036】

これらビニル系重合体を、具体的に例示するならば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ（アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン）樹脂（ABS）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチル、環状ポリオレフィンなどが挙げられる。

30

【0037】

本発明の方法をビニル系重合体に適用する場合には、従来、粒子径分布の小さい粒子を得ることが困難であった領域のサイズ、即ち、平均粒子径が10 μ m以上、好ましい態様では、20 μ m以上であるサイズで、粒子径分布の小さい粒子を得ることが可能となる。また、このとき上限としては、通常1000 μ m以下となる。

【0038】

特に上記ゴム質重合体を含むビニル系重合体において本発明の方法を適用すると、ビニル系重合体のマトリックス中にグラフト共重合体（子粒子）が分散する、従来法では得られなかった子粒子分散構造の粒子で粒子径分布の小さいポリマー微粒子が得られ、特に好ましい。このようなものの具体例として、ポリ（アクリロニトリル-スチレン）樹脂のマトリックス中にゴム含有グラフト共重合体が分散した、ポリ（アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン）樹脂（ABS樹脂）が挙げられる。

40

【0039】

ポリエステルとしては、多価カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と多価アルコールまたはそのエステル形成性誘導体を構造単位とする重合体、ヒドロキシカルボン酸またはラク톤を構造単位とする重合体、およびこれらの共重合体が挙げられる。

【0040】

ポリエステルの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレ

50

ート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリプロピレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/ナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート/ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート/ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレート、ポリエチレンテレフタレート/シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/ポリエチレングリコール、ポリプロピレンテレフタレート/ポリエチレングリコール、ポリブチレンテレフタレート/ポリエチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート/ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレンテレフタレート/ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレンテレフタレート/ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート/ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート/ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート/サクシネート、ポリプロピレンテレフタレート/サクシネート、ポリブチレンテレフタレート/サクシネート、ポリエチレンテレフタレート/アジペート、ポリプロピレンテレフタレート/アジペート、ポリブチレンテレフタレート/アジペート、ポリエチレンテレフタレート/セバケート、ポリプロピレンテレフタレート/セバケート、ポリブチレンテレフタレート/セバケート、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート/アジペート、ポリプロピレンテレフタレート/イソフタレート/アジペート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート/サクシネート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート/アジペート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート/セバケート、ビスフェノールA/テレフタル酸、ビスフェノールA/イソフタル酸、ビスフェノールA/テレフタル酸/イソフタル酸、などが挙げられる。

【0041】

なかでも本発明で用いるポリアステルとして非晶ポリアリレートを用いる場合に、有機溶媒への溶解性の観点から、有機溶媒の選択が容易であるため製造がしやすく、かつ耐熱性に優れた微粒子を得ることができる。このような非晶ポリアリレートとしてはビスフェノールA/テレフタル酸、ビスフェノールA/イソフタル酸、ビスフェノールA/テレフタル酸/イソフタル酸などが好ましく用いられる。

【0042】

ポリアミドとしては、3員環以上のラクタム、重合可能なアミノカルボン酸、二塩基酸とジアミンまたはそれらの塩、あるいはこれらの混合物の重縮合によって得られるポリアミドが挙げられる。

【0043】

このようなポリアミドの例としては、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリペンタメチレンアジパミド(ナイロン56)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリウンデカアミド(ナイロン11)、ポリドデカアミド(ナイロン12)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド(ナイロン6T)、非晶性のポリアミドとしては、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとイソフタル酸と12-アミノドデカン酸の共重合体(例示するならば、'グリルアミド(登録商標)'TR55、エムザベルケ社製)、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとドデカ二酸の共重合体(例示するならば、'グリルアミド(登録商標)'TR90、エムザベルケ社製)、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとイソフタル酸と12-アミノドデカン酸の共重合体と3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとドデカ二酸の共重合体との混合物(例示するならば、'グリルアミド(登録商標)'TR70LX、エムザベルケ社製)、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとドデカ二酸の共重合体(例示するならば、'TROGAMID(登録商標)'CX7323、デグサ社製)などが挙げられる。

【0044】

上記のうち、ポリアミドの溶媒への溶解のしやすさの観点から、特に非晶性ポリアミド

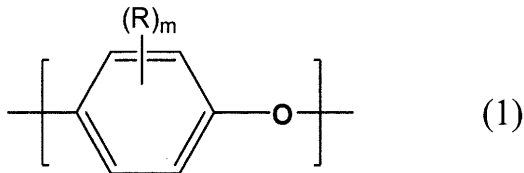
が好ましく、中でも、非全芳香族ポリアミドが好ましく、具体的には脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、脂環式ポリアミドが挙げられる。これらのポリアミドに対して本発明の方法を用いると、従来法では得ることが困難であった、粒子径分布の小さいポリマー微粒子が得られるので、極めて有効である。

【0045】

ポリアリーレンエーテルとは、アリール基がエーテル結合でつながったポリマーであり、一般式(1)で代表され構造を有するものが挙げられる。

【0046】

【化2】



10

【0047】

この際、芳香環上には、置換基 R を有していてもいなくても良く、その置換基数 m は 1 以上 4 以下である。置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数 1 ~ 6 の飽和炭化水素基、ビニル基、アリル基等の不飽和炭化水素基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン基、アミノ基、水酸基、チオール基、カルボキシル基、カルボキシ脂肪族炭化水素エステル基などが好ましく挙げられる。

20

【0048】

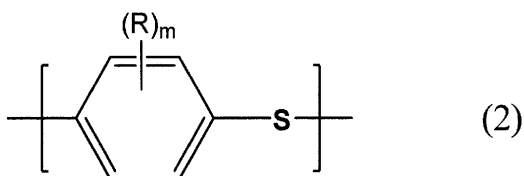
ポリアリーレンエーテルの具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチルフェニレンエーテル)が挙げられる。

【0049】

ポリアリーレンスルフィドとは、アリール基がスルフィド結合でつながったポリマーであり、一般式(2)で代表される構造を有するものが挙げられる。

【0050】

【化3】



30

【0051】

この際、芳香環上には、置換基 R を有していてもなくても良く、その置換基数である m は、1 以上 4 以下である。置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等の飽和炭化水素基、ビニル基、アリル基等の不飽和炭化水素基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン基、アミノ基、水酸基、チオール基、カルボキシル基、カルボキシ脂肪族炭化水素エステル基などが挙げられる。また、上記一般式(2)のパラフェニレンスルフィド単位の代わりにメタフェニレン単位、オルソフェニレン単位とすることや、これらの共重合体とすることも可能である。

40

【0052】

ポリアリーレンスルフィドの具体的な例としては、ポリフェニレンスルフィドが挙げられる。

【0053】

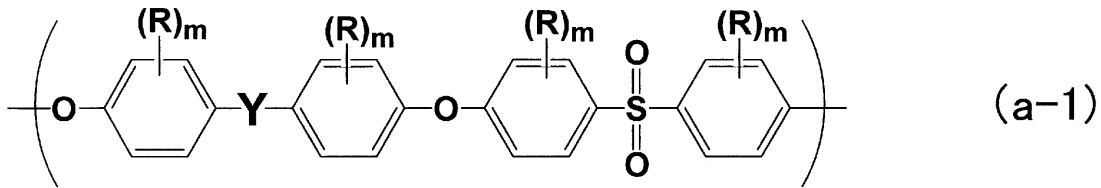
ポリエーテルスルホンとは、一般式(a-1)および/または一般式(a-2)で表

50

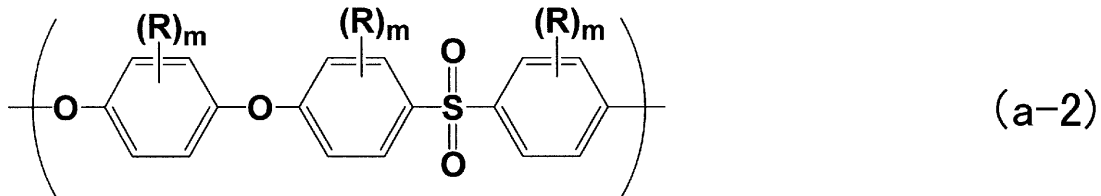
される構造を有する。

【 0 0 5 4 】

【 化 4 】



10



【 0 0 5 5 】

(式中のRは、同一であっても異なってもよく、炭素数1～6のアルキル基および炭素数6～8のアリール基から選ばれるいずれかを表し、mは0～3の整数を表す。Yは直接結合、酸素、硫黄、SO₂、CO、C(CH₃)₂、CH(CH₃)、およびCH₂から選ばれるいずれかを表す)

20

【 0 0 5 6 】

この際、本発明におけるポリエーテルスルホンの分子末端は、ヒドロキシフェニル末端基組成(モル%)が、50モル%未満のPESであることが好ましい。なお、ここで言う、ヒドロキシフェニル末端基組成とは、重水素化DMSO溶媒中、400MHz ¹H-NMRを用い、積算回数100回により、7.7ppmのクロル置換された芳香族炭素に隣接するプロトン(¹H_{C1})と、6.6～6.9ppmのヒドロキシル基で置換された芳香族炭素に隣接するプロトン(¹H_{O_H})の面積比から、下記式により算出したものである。

30

[ヒドロキシフェニル末端基組成(モル%)]=

$$\left[\text{¹H}_{\text{O}_H} \text{のピーク面積} \right] / \left(\left[\text{¹H}_{\text{O}_H} \text{のピーク面積} \right] + \left[\text{¹H}_{\text{C}_1} \text{のピーク面積} \right] \right) \times 100$$

[クロロフェニル末端基組成(モル%)]=

$$\left[\text{¹H}_{\text{C}_1} \text{のピーク面積} \right] / \left(\left[\text{¹H}_{\text{O}_H} \text{のピーク面積} \right] + \left[\text{¹H}_{\text{C}_1} \text{のピーク面積} \right] \right) \times 100$$

【 0 0 5 7 】

ヒドロキシフェニル末端基組成(モル%)のより好ましい範囲は、40モル%未満、さらに好ましくは30モル%未満である。

【 0 0 5 8 】

40

ポリエーテルスルホンの分子量は、ポリエーテルスルホンのDMF(N,N-ジメチルホルムアミド)中、25℃、1g/dlでオストワルド毛細管粘度計を用いて測定した還元粘度(JIS K7367-1(2002)に記載の方法)が0.10～1.00の範囲のものを用いるのが好ましい。

【 0 0 5 9 】

このようなポリエーテルスルホンとして、通常公知の方法により製造することが可能である。また公知の方法により製造されているポリエーテルスルホンとして、例えばビー・エー・エス・エフ社製“ULTRASON E”シリーズ、住友化学株式会社製“スミカエクスセル”シリーズなどを使用することができる。

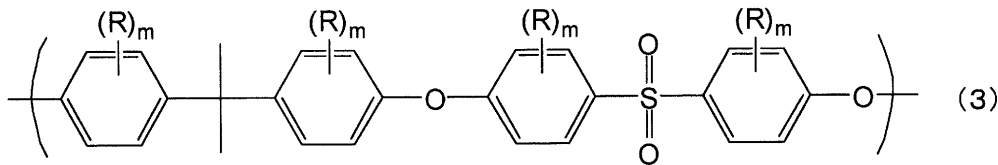
【 0 0 6 0 】

50

ポリスルホンとしては、一般式(3)で代表される構造を有するものが好ましく挙げられる。

【0061】

【化5】



10

【0062】

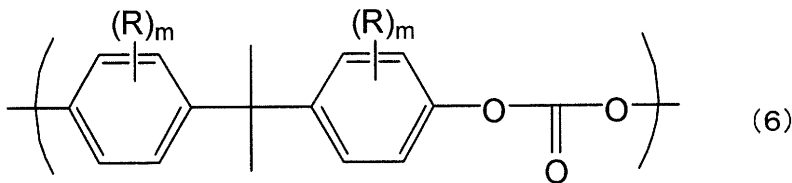
(式中のRは、炭素数1~6のアルキル基または炭素数6~8のアリール基を表し、mは0~4の整数を表すものである。)

【0063】

ポリカーボネートとは、カーボネート基を有したポリマーであり、一般式(6)で代表される構造を有するものを好ましく挙げることができる。

【0064】

【化6】



20

【0065】

(式中のRは、炭素数1~6のアルキル基または炭素数6~8のアリール基を表し、mは0~4の整数を表すものである。)

【0066】

具体的な例としては、Rmの置換基を有しない、ビスフェノールAが炭酸エステル結合で重縮合されたポリマーが挙げられる。また、ポリカーボネートと前記ポリエステルとを共重合したものでよい。

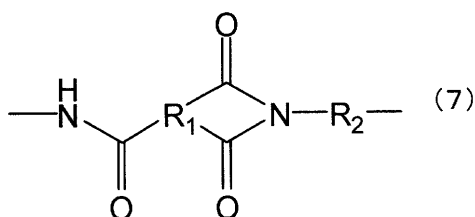
30

【0067】

ポリアミドイミドとは、イミド結合と、アミド結合を有したポリマーであり、一般式(7)で代表される構造を有するものが挙げられる。

【0068】

【化7】



40

【0069】

(式中、R1およびR2は、芳香族、脂肪族の炭化水素を表わし、内部にエーテル結合、チオエーテル結合、カルボキニル基、ハロゲン結合、アミド結合を有する構造団を有していてもよい。)

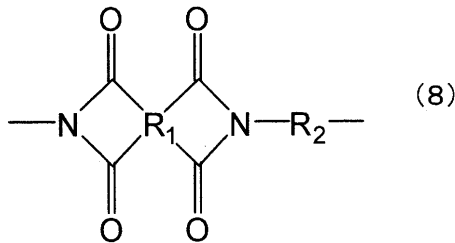
50

【 0 0 7 0 】

ポリイミドとは、イミド結合を有したポリマーであり、代表的には一般式(8)で表わされる構造を有するものが挙げられる。

【 0 0 7 1 】

【化8】



10

【 0 0 7 2 】

(式中、 R_1 および R_2 は、芳香族、脂肪族の炭化水素を表わし、内部にエーテル結合、チオエーテル結合、カルボキシル基、ハロゲン結合、アミド結合を有する構造団を有していてもよい。)

【 0 0 7 3 】

特に本系においては、熱可塑性ポリイミドが好ましく、具体的には1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物と4, 4'-ビス(3-アミノフェニルオキシ)ビフェニルの重縮合物や3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物と1, 3-ビス(4-アミノフェニルオキシ)ベンゼンの重縮合物が挙げられる。

20

【 0 0 7 4 】

ポリエーテルイミドとは、分子内にエーテル結合とイミド結合を有したポリマーであり、具体的に例示するならば、4, 4'-[イソプロピリデンビス(p-フェニレンオキシ)]ジフタル酸二無水物とメタフェニレンジアミンとの縮合により得られるポリマーなどが挙げられる。

【 0 0 7 5 】

本発明におけるポリマーAとしては、熱硬化性樹脂を用いてもよく、具体的には、エポキシ樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、マレイミド樹脂、シアン酸エステル樹脂および尿素樹脂などが挙げられる。

30

【 0 0 7 6 】

これらの中で、エポキシ樹脂が耐熱性、接着性が高いことから好ましく用いられる。エポキシ樹脂としては、例えば、分子内に水酸基を有する化合物とエピクロロヒドリンから得られるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、分子内にアミノ基を有する化合物とエピクロロヒドリンから得られるグリシジリアミン型エポキシ樹脂、分子内にカルボキシル基を有する化合物とエピクロロヒドリンから得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂、分子内に二重結合を有する化合物を酸化することから得られる脂環式エポキシ樹脂、あるいはこれらから選ばれる2種類以上のタイプの基が分子内に混在するエポキシ樹脂などが用いられる。

40

【 0 0 7 7 】

また、エポキシ樹脂と組み合わせて硬化剤を用いることができる。エポキシ樹脂と組み合わせて用いられる硬化剤としては、例えば、芳香族アミン、脂肪族アミン、ポリアミドアミン、カルボン酸無水物およびルイス酸錯体、酸系硬化触媒、塩基系硬化触媒などが挙げられる。

【 0 0 7 8 】

本発明でのポリマーAにおける好ましい樹脂としては、ポリスチレン、ポリ(アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン)(ABS)樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリルアミドなどのビニル系重合体、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアミ

50

ド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド、非晶ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、エポキシ樹脂などが挙げられ、より好ましくは、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、非晶非全芳香族ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド、非晶ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルケトン、エポキシ樹脂が挙げられる。さらに好ましくは、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、非晶非全芳香族ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド、エポキシ樹脂が挙げられる。

【0079】

上述したポリマーAは1種以上で用いることができる。

【0080】

これら好ましい樹脂は、熱的および/または機械的な性質に優れ、それを用いて得られる微粒子は、粒子径分布も小さく、例えば粒子径分布指数が3以下、さらには2以下であるような微粒子とすることが可能であり、従来の微粒子で用いることができなかつた用途への適用も可能となる点で好ましい。

【0081】

ポリマーAの分子量は、好ましくは、重量平均分子量で、1,000~100,000,000,000、より好ましくは、1000~10,000,000、さらに好ましくは、5,000~1,000,000であり、特に好ましくは、10,000~500,000の範囲であり、最も好ましい範囲は、10,000~100,000の範囲である。

【0082】

ここでいう重量平均分子量とは、溶媒としてジメチルホルムアミドを用いたゲルパーミアクションクロマトグラフィー(GPC)で測定し、ポリスチレンで換算した重量平均分子量をさす。

【0083】

ジメチルホルムアミドで測定できない場合については、テトラヒドロフランを用い、さらに測定できない場合は、ヘキサフルオロイソプロパノールを用い、ヘキサフルオロイソプロパノールでも測定できない場合は、2-クロロナフタレンを用いて測定を行う。

【0084】

本発明において、ポリマーAとしては、本発明が、貧溶媒と接触する際に微粒子を析出させることを要点とすることから、貧溶媒に溶けないものが好ましく、後述する貧溶媒に溶解しないポリマーが好ましく、特に非水溶性ポリマーが好ましい。

【0085】

ここで、非水溶性ポリマーとしては、水に対する溶解度が1質量%以下、好ましくは、0.5質量%以下、さらに好ましくは、0.1質量%以下のポリマーを示す。

【0086】

さらに、本発明においてポリマーAとして、有機溶媒への溶解のしやすさから、非晶性ポリマーであるのが好ましい。したがって、上記ポリマーAの例示のうち、非晶性ポリマーに該当するものが好ましく用いられるポリマーである。

【0087】

非晶性ポリマーとは、ポリマー内部の結晶相と非晶相のうち、結晶部分の割合がないか、少ないものをいい、これらは示差走査熱量測定法(DSC法)により判別することが出来る。即ち、DSC測定において、融解熱量が観測されない、或いは、融解熱量の値が、10J/g以下、好ましくは、5J/g以下、より好ましくは2J/g以下、さらには、1J/g以下であるポリマーであることが好ましい。この際、DSC測定は、30 から、当該ポリマーの融点よりも30 超える温度までの温度範囲を、20 /分の昇温速度で1回昇温させた後に、1分間保持した後、20 /分で0 まで降温させ、1分間保持した後、再度20 /分で昇温させた時に測定される融解熱量のことを指す。2回目の昇温時に結晶化発熱が観測された場合は、融解熱量から結晶化熱量を差し引いたものをここでいう融解熱量と定義する。

【0088】

10

20

30

40

50

ポリマー B としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂が挙げられるが、本発明で用いるポリマー A を溶解する有機溶媒およびポリマー A の貧溶媒に溶解するものが好ましく、なかでも、上記有機溶媒に溶解し、アルコール系溶媒または水に溶解するものが工業上取り扱い性に優れる点でより好ましく、さらに有機溶媒に溶解し、メタノール、エタノールまたは水に溶解するものが特に好ましい。

【 0 0 8 9 】

ポリマー B を具体的に例示するならば、ポリ(ビニルアルコール)(完全ケン化型や部分ケン化型のポリ(ビニルアルコール)であってもよい)、ポリ(ビニルアルコール-エチレン)共重合体(完全ケン化型や部分ケン化型のポリ(ビニルアルコール-エチレン)共重合体であってもよい)、ポリビニルピロリドン、ポリ(エチレングリコール)、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)、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸ナトリウム、ポリスチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリビニルピロリジニウムクロライド、ポリ(スチレン-マレイン酸)共重合体、アミノポリ(アクリルアミド)、ポリ(パラビニルフェノール)、ポリアリルアミン、ポリビニルエーテル、ポリビニルホルマール、ポリ(アクリルアミド)、ポリ(メタクリルアミド)、ポリ(オキシエチレンアミン)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(ビニルピリジン)、ポリアミノスルホン、ポリエチレンイミン等の合成樹脂、マルトース、セルビオース、ラクトース、スクロースなどの二糖類、セルロース、キトサン、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、セルロースエステル等のセルロース誘導体、アミロースおよびその誘導体、デンプンおよびその誘導体、デキストリン、シクロデキストリン、アルギン酸ナトリウムおよびその誘導体等の多糖類またはその誘導体、ゼラチン、カゼイン、コラーゲン、アルブミン、フィブロイン、ケラチン、フィブリン、カラギーナン、コンドロイチン硫酸、アラビアゴム、寒天、たんぱく質等が挙げられ、好ましくは、ポリ(ビニルアルコール)(完全ケン化型や部分ケン化型のポリ(ビニルアルコール)であってもよい)、ポリ(ビニルアルコール-エチレン)共重合体(完全ケン化型や部分ケン化型のポリ(ビニルアルコール-エチレン)共重合体であってもよい)、ポリエチレングリコール、ショ糖脂肪酸エステル、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)、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メタクリル酸)、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、セルロースエステル等のセルロース誘導体、ポリビニルピロリドンであり、より好ましくは、ポリ(ビニルアルコール)(完全ケン化型や部分ケン化型のポリ(ビニルアルコール)であってもよい)、ポリ(ビニルアルコール-エチレン)共重合体(完全ケン化型や部分ケン化型のポリ(ビニルアルコール-エチレン)共重合体)、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、セルロースエステル等のセルロース誘導体、ポリビニルピロリドンであり、特に好ましくは、ポリ(ビニルアルコール)(完全ケン化型や部分ケン化型のポリ(ビニルアルコール)であってもよい)、ポリ(エチレングリコール)、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルピロリドンである。

【 0 0 9 0 】

10

20

30

40

50

ポリマー B の分子量は、好ましくは、重量平均分子量で、1,000 ~ 100,000,000,000、より好ましくは、1,000 ~ 10,000,000,000、さらに好ましくは、5,000 ~ 1,000,000,000 であり、特に好ましくは、10,000 ~ 500,000 の範囲であり、最も好ましい範囲は、10,000 ~ 100,000 の範囲である。

【0091】

ここでいう重量平均分子量とは、溶媒として水を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定し、ポリエチレングリコールで換算した重量平均分子量を指す。

【0092】

水で測定できない場合においては、ジメチルホルムアミドを用い、それでも測定できない場合においては、テトラヒドロフランを用い、さらに測定できない場合においては、ヘキサフルオロイソプロパノールを用いる。

【0093】

ポリマー A とポリマー B を溶解させる有機溶媒としては、用いるポリマー A、ポリマー B を溶解し得る有機溶媒であり、各ポリマーの種類に応じて選択される。

【0094】

具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、n-デカン、n-ドデカン、n-トリデカン、テトラデカン、シクロヘキサン、シクロペンタ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、プロモホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、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、2,6-ジクロロトルエン、ヘキサフルオロイソプロパノール等のハロゲン化炭化水素系溶媒、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、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド (DMA)、プロピレンカーボネート、トリメチルリン酸、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸等のカルボン酸溶媒、アニソール、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、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヒドロゲンスルフェート、1-エチル-3-イミダゾリウムアセテート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムチオシアネートなどのイオン性液体あるいはこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、芳香族炭化水素系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、非プロトン性極性溶媒、カルボン酸溶媒であり、さらに好ましいものとしては、水溶性溶媒であるアルコール系溶媒、非プロトン性極性溶媒、カルボン酸溶媒であり、著しく好ましいのは、非プロトン性極性溶媒、カルボン酸溶媒であり、入手が容易で、かつ広範な範囲のポリマーを溶解し得る点でポリマー A への適用範囲が広く、かつ水やアルコール系溶媒等など後述する貧溶媒として好ましく用い得る溶媒と均一に混合し得る点から、最も好ましくは、N-メチル-2-ピロリドン、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、プロピレンカーボネート、ギ酸、酢酸である。

【0095】

これらの有機溶媒は、複数種用いてもよいし、混合して用いても良いが、粒子径が比較的小さく、かつ、粒子径分布の小さい粒子が得られる点、使用済みの溶媒のリサイクル時の分離の工程のわずらわしさを避け、製造上のプロセス負荷低減という観点で、単一の有機溶媒であるほうが好ましく、さらにポリマー A、およびポリマー B の両方を溶解する単一の有機溶媒であることが好ましい。

【0096】

10

20

30

40

50

本発明におけるポリマー A の貧溶媒とは、ポリマー A を溶解させない溶媒のことをいう。溶媒を溶解させないとは、ポリマー A の貧溶媒に対する溶解度が 1 質量% 以下のものであり、より好ましくは、0.5 質量% 以下であり、さらに好ましくは、0.1 質量% 以下である。

【0097】

本発明の製造方法において、ポリマー A の貧溶媒を用いるが、かかる貧溶媒としてはポリマー A の貧溶媒でありかつ、ポリマー B を溶解する溶媒であることが好ましい。これにより、ポリマー A で構成されるポリマー微粒子を効率よく析出させることができる。また、ポリマー A およびポリマー B を溶解させる溶媒とポリマー A の貧溶媒とは均一に混合する溶媒であることが好ましい。

10

【0098】

本発明における貧溶媒としては、用いるポリマー A の種類、望ましくは用いるポリマー A、B 両方の種類によって、様々に変わるが、具体的に例示するならば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、n-デカン、n-ドデカン、n-トリデカン、テトラデカン、シクロヘキサン、シクロペンタ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、プロモホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、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、2,6-ジクロロトルエン、ヘキサフルオロイソプロパノール等のハロゲン化炭化水素系溶媒、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、1-プロパノール、2-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-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸等のカルボン酸溶媒、アニソール、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、水の中から少なくとも 1 種類から選ばれる溶媒などが挙げられる。

20

【0099】

ポリマー A を効率的に粒子化させる観点から好ましくは、芳香族炭化水素系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、水であり、最も好ましいのは、アルコール系溶媒、水であり、特に好ましくは、水である。

30

【0100】

本発明において、ポリマー A、ポリマー B、これらを溶解する有機溶媒およびポリマー A の貧溶媒を適切に選択して組み合わせることにより、効率的にポリマー A を析出させてポリマー微粒子を得ることが出来る。

【0101】

この際、ポリマー A、B、これらを溶解する有機溶媒を混合溶解させた液は、ポリマー A を主成分とする溶液相と、ポリマー B を主成分とする溶液相の 2 相に相分離することが必要である。

40

【0102】

この際、ポリマー A を主成分とする溶液相の有機溶媒と、ポリマー B を主成分とする有機溶媒とは、同一でも異なっても良いが、実質的に同じ溶媒であることが好ましい。

【0103】

2 相分離の状態を生成する条件は、ポリマー A、B の種類、ポリマー A、B の分子量、有機溶媒の種類、ポリマー A、B の濃度、発明を実施しようとする温度、圧力によって異なってくる。

【0104】

相分離状態になりやすい条件を得るためには、ポリマー A とポリマー B の溶解度パラメーター（以下、SP 値と称することもある）の差が離れていた方が好ましい。

50

【0105】

この際、SP値の差としては $1(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上、より好ましくは $2(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上、さらに好ましくは $3(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上、特に好ましくは $5(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上、極めて好ましくは $8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上である。SP値がこの範囲であれば、容易に相分離しやすくなる。

【0106】

ポリマーAとポリマーBの両者が有機溶媒にとけるのであれば、特に制限はないが、SP値の差の上限として好ましくは $20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下、より好ましくは、 $15(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であり、さらに好ましくは $10(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下である。

10

【0107】

ここでいう、SP値とは、Fedorの推算法に基づき計算されるものであり、凝集エネルギー密度とモル分子容を基に計算されるもの(以下、計算法と称することもある。)である(「SP値 基礎・応用と計算方法」山本秀樹著、株式会社情報機構、平成17年3月31日発行)。

【0108】

本方法により、計算できない場合においては、溶解度パラメーターが既知の溶媒に対し溶解するか否かの判定による、実験法によりSP値を算出(以下、実験法と称することもある。)し、それを代用する(「ポリマーハンドブック 第4版(Polymer Handbook Fourth Edition)」ジェー・ブランド(J. Brand)著、ワイリー(Wiley)社1998年発行)。

20

【0109】

また、ゴム質重合体を含むビニル系重合体などについては、マトリックス樹脂のSP値を上記の手法により入手し、それを用いるものとする。

【0110】

相分離状態になる条件を選択するためには、ポリマーA、ポリマーBおよびこれらを溶解する有機溶媒の3成分の比率を変化させた状態の観察による簡単な予備実験で作成できる、3成分相図で判別が出来る。

【0111】

相図の作成は、ポリマーA、Bおよび溶媒を任意の割合で混合溶解させ、静置を行った際に、界面が生じるか否かの判定を少なくとも3点以上、好ましくは5点以上、より好ましくは10点以上の点で実施し、2相に分離する領域および1相になる領域を峻別することで、相分離状態になる条件を見極めることが出来るようになる。

30

【0112】

この際、相分離状態であるかどうかを判定するためには、ポリマーA、Bを、本発明を実施しようとする温度、圧力にて、任意のポリマーA、Bおよび溶媒の比に調整した後に、ポリマーA、Bを、完全に溶解させ、溶解させた後に、十分な攪拌を行い、3日放置し、巨視的に相分離をするかどうかを確認する。

【0113】

しかし、十分に安定なエマルジョンになる場合においては、3日放置しても巨視的な相分離をしない場合がある。その場合は、光学顕微鏡・位相差顕微鏡などを用い、微視的に相分離しているかどうかをで、相分離を判別する。

40

【0114】

図1は、ポリマーAとして、非晶ポリアミドである、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとイソフタル酸と12-アミノドデカン酸の共重合体(「グリルアミド(登録商標)」TR55)、ポリマーBとしてポリビニルアルコール、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンによる3成分相図の例であり、黒丸は、相分離をしなかった点を示し、白抜き丸は、相分離をした点を示す。この黒丸の点と白抜き丸の点から、1相になる領域と2相に相分離する領域を推定することが容易に出来る。この3成分図から、2相に相分離する領域の成分比率で本発明を実施する。

50

【0115】

相分離は、有機溶媒中でポリマーAを主とするポリマーA溶液相と、ポリマーBを主とするポリマーB溶液相に分離することによって形成される。この際、ポリマーA溶液相は、ポリマーAが主として分配された相であり、ポリマーB溶液相はポリマーBが主として分配された相である。この際、ポリマーA溶液相とポリマーB溶液相は、ポリマーA、Bの種類と使用量に応じた体積比を有するようである。

【0116】

相分離の状態が得られ、且つ工業的に実施可能な濃度として、有機溶媒に対するポリマーA、Bの濃度は、有機溶媒に溶解する可能な限りの範囲内であることが前提であるが、好ましくは、1質量%超～50質量%、より好ましくは、1質量%超～30質量%、さらに好ましくは、2質量%～20質量%である。

10

【0117】

本発明における、ポリマーA溶液相とポリマーB溶液相の2相間の界面張力は、両相とも有機溶媒であることから、その界面張力が小さく、その性質により、生成するエマルジョンが安定に維持できることから、粒子径分布が小さくなるようである。特に、ポリマーA相とポリマーB相の有機溶媒が同一である時は、その効果が顕著である。

【0118】

本発明における2相間の界面張力は、界面張力が小さすぎることから、通常用いられる溶液に異種の溶液を加えて測定する懸滴法などでは直接測定することは出来ないが、各相の空気との表面張力から推算することにより、界面張力を見積もることが出来る。各相の空気との表面張力を r_1 、 r_2 とした際、その界面張力 r_{12} は、 $r_{12} = r_1 - r_2$ の絶対値で推算することができる。この際、この r_{12} の好ましい範囲は、0超～10mN/mであり、より好ましくは0超～5mN/mであり、さらに好ましくは、0超～3mN/mであり、特に好ましくは、0超～2mN/mである。

20

【0119】

本発明における2相間の粘度は、平均粒子径および粒子径分布に影響を与え、粘度比が小さい方が、粒子径分布が小さくなる傾向にある。粘度比を本発明を実施しようとする温度条件下でのポリマーA溶液相/ポリマーB溶液相と定義した場合において、好ましい範囲としては、0.1以上1.0以下、より好ましい範囲としては、0.2以上5以下、さらに好ましい範囲としては、0.3以上3以下、特に好ましい範囲としては、0.5以上1.5以下であり、著しく好ましい範囲としては、0.8以上1.2以下である。

30

【0120】

このようにして得られた相分離する系を用い、ポリマー微粒子を製造する。微粒子化を行うには、通常の反応槽で実施される。本発明を実施するにふさわしい温度は、工業的な実現性の観点から-50～200の範囲であり、好ましくは、-20～150であり、より好ましくは、0～120であり、さらに好ましくは、10～100であり、特に好ましくは、20～80であり、最も好ましくは、20～50の範囲である。本発明を実施するにふさわしい圧力は、工業的な実現性の観点から、減圧状態から100気圧の範囲であり、好ましくは、1気圧～5気圧の範囲であり、さらに好ましくは、1気圧～2気圧であり、特に好ましくは、大気圧である。

40

【0121】

このような条件下にて、相分離系状態を混合することにより、エマルジョンを形成させる。

【0122】

すなわち上記で得られた相分離溶液に、剪断力を加えることにより、エマルジョンを生成させる。

【0123】

エマルジョンの形成に際しては、ポリマーA溶液相が粒子状の液滴になるようにエマルジョンを形成させるが、一般に相分離させた際、ポリマーB溶液相の体積がポリマーA溶液相の体積より大きい場合に、このような形態のエマルジョンを形成させやすい傾向にあ

50

り、特にポリマー A 溶液相の体積比が両相の合計体積 1 に対して 0.4 以下であることが好ましく、0.4 ~ 0.1 の間にあることが好ましい。上記相図を作成する際に、各成分の濃度における体積比を同時に測定しておくことにより、適切な範囲を設定することが可能である。

【0124】

本製造法で得られる微粒子は、粒子径分布の小さい微粒子になるが、これは、エマルジョン形成の段階において、非常に均一なエマルジョンが得られるからである。この傾向はポリマー A、B の両方を溶解する単一溶媒を用いる際に顕著である。このため、エマルジョンを形成させるに十分な剪断力を得るためには、従前公知の方法による攪拌を用いれば十分であり、攪拌羽による液相攪拌法、連続 2 軸混合機による攪拌法、ホモジナイザーによる混合法、超音波照射等通常公知の方法で混合することが出来る。

10

【0125】

特に、攪拌羽による攪拌の場合、攪拌羽の形状にもよるが、攪拌速度は、好ましくは 50 rpm ~ 1200 rpm、より好ましくは、100 rpm ~ 1000 rpm、さらに好ましくは、200 rpm ~ 800 rpm、特に好ましくは、300 ~ 600 rpm である。

【0126】

また、攪拌羽としては、具体的には、プロペラ型、パドル型、フラットパドル型、タービン型、ダブルコーン型、シングルコーン型、シングルリボン型、ダブルリボン型、スクリー型、ヘリカルリボン型などが挙げられるが、系に対して十分に剪断力をかけられるものであれば、これらに特に限定されるものではない。また、効率的な攪拌を行うために、槽内に邪魔板等を設置してもよい。

20

【0127】

また、エマルジョンを発生させるためには、必ずしも、攪拌機だけでなく、乳化機、分散機など広く一般に知られている装置を用いてもよい。具体的に例示するならば、ホモジナイザー（IKA 社製）、ポリトロン（キネマティカ社製）、TK オートホモミキサー（特殊機化工業社製）等のバッチ式乳化機、エパラマイルダー（荏原製作所社製）、TK フィルミックス、TK パイプラインホモミキサー（特殊機化工業社製）、コロイドミル（神鋼パンテック社製）、スラッシャー、トリゴナル湿式微粉碎機（三井三池化工機社製）、超音波ホモジナイザー、スタティックミキサーなどが挙げられる。

30

【0128】

このようにして得られたエマルジョンは、引き続き微粒子を析出させる工程に供する。

【0129】

ポリマー A の微粒子を得るためには、ポリマー A に対する貧溶媒を、前記工程で製造したエマルジョンに接触させることでエマルジョン径に応じた径で、微粒子を析出させる。

【0130】

貧溶媒とエマルジョンの接触方法は、貧溶媒にエマルジョンを入れる方法でも良いし、エマルジョンに貧溶媒を入れる方法でも良いが、エマルジョンに貧溶媒を入れる方法が好ましい。

【0131】

この際、貧溶媒を投入する方法としては、本発明で製造するポリマー微粒子が得られる限り特に制限はなく、連続滴下法、分割添加法、一括添加法のいずれでも良いが、貧溶媒添加時にエマルジョンが凝集・融着・合一し、粒子径分布が大きくなったり、1000 μm を超える塊状物が生成しやすくなるようにするために、好ましくは連続滴下法、分割滴下法であり、工業的に効率的に実施するためには、最も好ましいのは、連続滴下法である。

40

【0132】

また、貧溶媒を加える時間としては、10 分以上 50 時間以内であり、より好ましくは、30 分以上 10 時間以内であり、さらに好ましくは 1 時間以上 5 時間以内である。

この範囲よりも短い時間で実施すると、エマルジョンの凝集・融着・合一に伴い、粒子径

50

分布が大きくなったり、塊状物が生成する場合がある。また、これ以上長い時間で実施する場合は、工業的な実施を考えた場合、非現実的である。

【0133】

この時間の範囲内で行うことにより、エマルジョンからポリマー微粒子に転換する際に、粒子間の凝集を抑制することができ、粒子径分布の小さいポリマー微粒子を得ることができる。

【0134】

加える貧溶媒の量は、エマルジョンの状態にもよるが、好ましくは、エマルジョン総重量1質量部に対して、0.1から10質量部、より好ましくは、0.1から5質量部、さらに好ましくは、0.2から3質量部であり、特に好ましくは、0.2質量部から1質量部であり、最も好ましくは、0.2から0.5質量部である。

10

【0135】

貧溶媒とエマルジョンとの接触時間は、微粒子が析出するのに十分な時間であればよいが、十分な析出を引き起こしかつ効率的な生産性を得るためには、貧溶媒添加終了後5分から50時間であり、より好ましくは、5分以上10時間以内であり、さらに好ましくは10分以上5時間以内であり、特に好ましくは、20分以上4時間以内であり、著しく好ましくは、30分以上3時間以内である。

【0136】

このようにして作られたポリマー微粒子分散液は、ろ過、デカンテーション、減圧濾過、加圧ろ過、遠心分離、遠心ろ過、スプレードライ、酸析法、塩析法、凍結凝固法等の通常公知の方法で固液分離することにより、微粒子粉体を回収することが出来る。

20

【0137】

固液分離したポリマー微粒子は、必要に応じて、溶媒等で洗浄を行うことにより、付着または含有している不純物等の除去を行い、精製を行う。この際、好ましい溶媒としては、上記貧溶媒であり、より好ましくは、水、メタノール、エタノールから選ばれる1種または2種以上の混合溶媒である。

【0138】

得られた粒子は、乾燥を行い、残留溶媒を取り除くことができる。この際、乾燥の方法としては、風乾、加熱乾燥、減圧乾燥、凍結乾燥などが挙げられる。加熱する場合の温度は、ガラス転移温度より低い温度が好ましく、具体的には、50 - 150 が好ましい。

30

【0139】

本発明の方法においては、微粒子粉体を得る際に行った固液分離工程で分離された有機溶媒及びポリマーBを活用し、リサイクルを行うことが可能であることが有利な点である。

【0140】

固液分離で得た溶媒は、ポリマーB、有機溶媒および貧溶媒の混合物である。この溶媒から、貧溶媒を除去することにより、エマルジョン形成用の溶媒として再利用することが出来る。貧溶媒を除去する方法としては、通常公知の方法で行われ、具体的には、単蒸留、減圧蒸留、精密蒸留、薄膜蒸留、抽出、膜分離などが挙げられるが、好ましくは単蒸留、減圧蒸留、精密蒸留による方法である。

40

【0141】

単蒸留、減圧蒸留等の蒸留操作を行う際は、系に熱がかかり、ポリマーBや有機溶媒の熱分解を促進する可能性があることから、極力酸素のない状態で行うことが好ましく、より好ましくは、不活性雰囲気下で行う。具体的には、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素条件下で実施する。

【0142】

リサイクルする際、貧溶媒は、極力除くことが好ましいが、具体的には、貧溶媒の残存量が、リサイクルする有機溶媒及びポリマーBの合計量に対して、10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは、3質量%以下、特に好ましくは、1質量%以下である。この範囲よりも超える場合には、微粒子の粒子径分布が大きくなったり、粒子が凝

50

集したりするので、好ましくない。

【0143】

リサイクルで使用する溶媒中の貧溶媒の量は、通常公知の方法で測定でき、ガスクロマトグラフィー法、カールフィッシャー法などで測定できる。

【0144】

貧溶媒を除去する操作において、現実的には、有機溶媒、ポリマーBなどをロスすることもあるので、適宜、初期の組成比に調整し直すのが好ましい。

【0145】

このようにして得られた微粒子の粒径は、通常1000 μm以下、好ましい態様によれば、500 μm以下であり、より好ましい態様によれば、300 μm以下、さらに好ましい態様によれば、100 μm以下、特に好ましい態様によれば、50 μm以下のものを製造することが可能である。下限としては、通常50 nm以上、好ましい態様によれば、100 nm以上であり、より好ましい態様によれば、500 nm以上、さらに好ましい態様によれば、1 μm以上、特に好ましい態様によれば、10 μm以上のものを製造することが可能である。

10

【0146】

また、粒子径分布は、粒子径分布指数として3以下であり、好ましい態様によれば、2以下であり、より好ましい態様によれば、1.5以下であり、特に好ましい態様によれば、1.2以下であり、最も好ましい態様によれば、1.1以下であるものを製造することが可能である。また、好ましい下限は1である。

20

【0147】

微粒子の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡写真から任意の100個の粒子直径を特定し、その算術平均を求めることにより算出することが出来る。上記写真において、真円状でない場合、即ち楕円状のような場合は、粒子の最大径をその粒子径とする。粒子径を正確に測定するためには、少なくとも1000倍以上、好ましくは、5000倍以上の倍率で測定する。

【0148】

粒子径分布指数は、上記で得られた粒子直径の値を、下記数値変換式に基づき、決定される。

【0149】

30

【数1】

$$Dn = \sum_{i=1}^n Ri / n \quad \dots(1)$$

$$Dv = \sum_{i=1}^n Ri^4 / \sum_{i=1}^n Ri^3 \quad \dots(2)$$

40

$$PDI = Dv / Dn \quad \dots(3)$$

【0150】

なお、Ri：粒子個々の粒子径、n：測定数100、Dn：数平均粒子径、Dv：体積平均粒子径、PDI：粒子径分布指数とする。

【0151】

本方法で得られる微粒子は、ポリマーA溶液相とポリマーB溶液相からなるエマルジョ

50

ンを經由した微粒子の製造法であることから、特にこれまで製造が困難であった、粒子径分布が小さく、かつ平均粒子径が0.5 μm以上の非晶性のポリマーからなる微粒子を製造するのに好適である。

【0152】

また、非晶性ポリマーの中でも、ガラス転移温度が100 以上のもの、好ましくは、150 以上のもの、さらに好ましくは、180 以上のものに対して好適であり、その上限は、溶解性の観点から、400 以下のものについて、好適である。

【0153】

特に、近年ポリマー微粒子には、粒子径分布を小さくすることと同時に、材質の高耐熱化が要求される用途が多数あり、ビニル系ポリマーでは、一般的に架橋を行ったり、特殊なモノマーを用いたりすることによりかかる課題の解決がなされているが、これらの方法では熱可塑性がなくなる、汎用性が乏しいなどの観点から新規なポリマー微粒子が望まれており、本発明によりこれらの課題が解決されるため、好適である。

10

【0154】

ここでいう、ガラス転移温度とは、示差走査熱量測定法(DSC法)を用いて、30 から予測されるガラス転移温度よりも30 高い温度以上まで、昇温速度、20 /分の昇温条件で昇温し、1分間保持した後、20 /分の降温条件で0 まで一旦冷却し、1分間保持した後、再度20 /分の昇温条件で測定した際に観察されるガラス転移温度(Tg)を指す。

【0155】

また本発明では、これまで得られなかったポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、非晶非全芳香族ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド、非晶ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルケトンなどのような熱可塑性樹脂のポリマー微粒子で、粒子径分布の小さいものを得ることができ、好適である。

20

【0156】

さらに本発明では、粒子径分布が小さく、平均粒子径10 μm超であり、かつポリマー微粒子の内部に子粒子を含有するポリマー微粒子を作るのに好適である。

【0157】

本発明での粒子の作りやすさから、子粒子を含有するポリマー微粒子の好ましい範囲は、10 μm超であり、より好ましくは15 μm以上であり、さらに好ましくは20 μm以上であり、特に好ましくは、25 μm以上である。上限は、1000 μm以下であり、好ましくは、500 μm以下であり、より好ましくは300 μm以下であり、特に好ましくは100 μm以下である。

30

【0158】

この子粒子は、ポリマー微粒子に対して、平均粒子径が1/3以下であり、さらに好ましくは、1/4以下であり、より好ましくは、1/5以下であり、特に好ましくは、1/8以下であり、著しく好ましくは、1/10の以下である。

【0159】

この範囲であると、ポリマー微粒子の中に、子粒子を取り込ませるに適切な大きさである。

40

【0160】

子粒子の平均粒子径は、添加する前に、粒度分布計や走査型電子顕微鏡にて測定することができる。子粒子の粒子径が小さく、この方法で観察できない場合には、観察できる程度に倍率を高めるか、透過型電子顕微鏡を用いて観察し、同様の方法で決定する。

【0161】

また、粒子の内部に子粒子が取り込まれたかどうかの確認は、ポリマー微粒子をエポキシ樹脂などで固め、電子顕微鏡用の超薄切片を作成し、走査型電子顕微鏡にて、これで観察が困難な場合は透過型電子顕微鏡にて測長することが出来る。

【0162】

ポリマー微粒子内の子粒子の粒子径は、前記電子顕微鏡用超薄切片での観察より粒子径

50

を測定する。この際、写真上の粒子径は、必ずしも子粒子の赤道面での断面とは限らないため、写真上での最大粒子径をその子粒子の粒子径とする。

【0163】

子粒子の粒子径を超薄切片で測定する場合は、子粒子の粒子数を100個以上測定し、その最大長を子粒子の粒子径とする。

【0164】

子粒子の材質としては、無機粒子、有機粒子などが挙げられるが、特に有機粒子が好ましく、中でもゴム質重合体などが好適である。このようなものの代表的なものとして、ABS樹脂などに含まれるゴム質重合体などの微粒子などが挙げられる。また、無機粒子、その他の有機粒子を微粒子内部に含有させるには、予めポリマーAに上記粒子を混合しておき、その後有機溶媒に溶解させる、あるいは無機粒子、有機粒子の有機溶媒分散液に、ポリマーAを溶解するなどの方法が挙げられる。

10

【0165】

また、本発明では、粒子径分布の小さいビニル系重合体においては、乳化重合のようなビルドアップ型のポリマー微粒子の製造法などでは困難であった領域である、10 μm 以上の粒子が合成可能であり、これらの樹脂に本技術を適用する場合、好ましい態様では、10 μm 以上1000 μm 以下であり、より好ましい態様では、15 μm 以上500 μm 以下であり、さらに好ましい態様では、20 μm 以上100 μm 以下であり、特に好ましい態様では、25 μm 以上80 μm 以下である粒子も容易に得ることができる。

【0166】

このように本発明の方法で作成された微粒子は、粒子径分布の小さい粒子が得られることや、これまで出来なかったポリマーでの微粒子化、特に耐熱性に優れるポリマーへの適用ができることから、産業上、各種用途での利用可能である。

20

【0167】

なお、場合によっては、以上の第1の発明のうち、国際特許第2009/022591号パンフレットの比較例6、比較例7および比較例9、および国際特許第2009/022591号パンフレットの実施例55～59に記載の「ポリマーAとして、ヒドロキシフェニル末端の官能基量が60%以上の芳香族ポリエーテルスルホンおよびクロロフェニル末端が100%の芳香族ポリエーテルスルホンでありかつ、ポリマーBとしてポリビニルアルコールでありかつ有機溶媒としてジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン」を用いた態様を除くことができる。次に第2の発明につき説明する。

30

【0168】

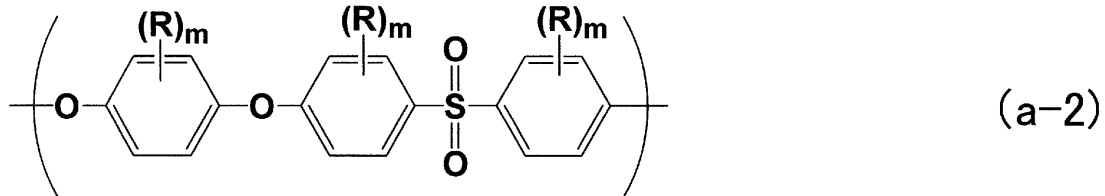
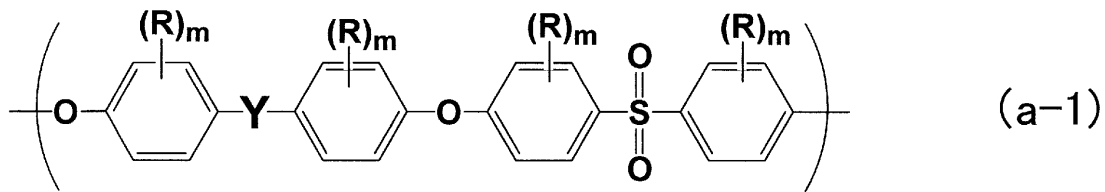
本発明の芳香族ポリエーテルスルホン粒子（以下PES粒子と略す）は、芳香族ポリエーテルスルホン（以下PESと略す）を数平均分子量が1000以上の界面活性剤の共存下で、PES粒子を析出させることにより製造する。

【0169】

本発明で用いられるPESは、一般式(a-1)および/または一般式(a-2)で表される構造を有する。

【0170】

【化9】



10

20

30

40

50

【0171】

(式中のRは、同一であっても異なっていてもよく、炭素数1～6のアルキル基および炭素数6～8のアリール基から選ばれるいずれかを表し、mは0～3の整数を表す。Yは直接結合、酸素、硫黄、SO₂、CO、C(CH₃)₂、CH(CH₃)、およびCH₂から選ばれるいずれが表す)

【0172】

PESの分子量は、PESのDMF中、25℃、1g/dlでオストワルド毛細管粘度計を用いて測定した還元粘度(JIS K7367-1(2002)に記載の方法)が0.10～1.00の範囲のものを用いるのが好ましい。

【0173】

このようなPESとして、通常公知の方法により製造することが可能である。また公知の方法により製造されているPESとして、例えばビー・イー・エス・エフ社製“ULTRASON E”シリーズ、住友化学株式会社製“スミカエクセル”シリーズなどを使用することができる。

【0174】

本発明で用いられる界面活性剤は、数平均分子量が1000以上の界面活性剤である。界面活性剤の数平均分子量のより好ましい範囲は、2000以上である。数平均分子量が上記範囲より小さいと、得られるPES粒子の粒子径が大きくなったり、粒子径分布が広がる傾向であるため好ましくない。尚、ここで言う数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフを用いて、ポリエチレングリコールによる校正曲線と対比させて算出したものである。

【0175】

このような界面活性剤としては、上記範囲であれば特に限定はされない。例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリ(スチレン-マレイン酸)共重合体、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリビニルピリジン、ポリビニルピリジニウムクロライド、ポリエチレングリコール、完全ケン化型または部分ケン化型ポリビニルアルコール、完全ケン化型または部分ケン化型ポリ(ビニルアルコール-エチレン)共重合体、前記セグメントを含む共重合体等、アニオン、カチオン、ノニオン、両性の合成化合物、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム等、アニオン、カチオン、ノニオン、両性の半合成化合物、セルロース、キトサン、アルギン酸ナトリウム、デキストリン、カゼイン等、アニオン、カチオン、ノニオン、両性の天然化合物が挙げられる。これらは、1種または2種以上の混合物を用いてもよい。これらの中でも特に、完全ケン化型または部分ケン化型のポリビニルアルコール、完全ケン化型または部分ケン化型のポリ(ビニルアルコ

ール-エチレン)共重合体、ポリエチレングリコール、およびポリビニルピロリドンから選ばれる1種または2種以上の混合物が好ましく用いられる。

【0176】

PESを界面活性剤の共存下において析出させる方法としては、例えば、

- (1) PESを溶融させ、冷却することにより析出させる方法、
 - (2) PESを溶媒に溶解させ、溶媒を除去することにより析出させる方法、
 - (3) PESを溶媒に溶解させ、PESと非相溶の溶媒を加えることにより析出させる方法、
 - (4) PESを溶媒に溶解させ、PESとPESを溶解する溶媒に非相溶の溶媒を加え、エマルジョンを形成させ、PESを溶解する溶媒を除去することにより析出させる方法、
- 等が挙げられる。なお、界面活性剤は、PESが析出する際に共存さえすれば、添加方法、添加手順等に関しては、いずれの方法でも構わない。工程の容易さから、(3) PESを溶媒に溶解させ、PESと非相溶の溶媒を加えることにより析出させる方法が好ましく用いられる。

10

【0177】

以下好ましいPES粒子の製造方法を説明する。

【0178】

本発明のPESと界面活性剤を第1の溶媒中で混合し、PESの均一溶液または懸濁液を得る工程を説明する。

【0179】

本発明の第1の溶媒は、25におけるPESの溶解度が100質量%のものが好ましく、このような溶媒として、非プロトン性極性溶媒または非プロトン性極性溶媒と非プロトン性極性溶媒に相溶する他の溶媒との混合溶媒が挙げられる。非プロトン性極性溶媒の具体例としては、N-メチルピロリドン(NMP)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド(DMSO)、およびスルホランから選ばれる1種または2種以上の混合溶媒が挙げられる。

20

【0180】

非プロトン性極性溶媒に相溶する他の溶媒とは、25における非プロトン性極性溶媒への溶解度が99質量%以上のものである。このような溶媒としては、上記範囲であれば特に限定されないが、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、クレゾール等の芳香族炭化水素系溶媒、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、ジオキサン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエ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、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等、クロロホルム、プロモホルム、1,2-ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン、ヘキサフルオロイソプロパノール等のハロゲン系溶媒、および水の中から選ばれる1種または2種以上の混合溶媒が挙げられる。

30

40

【0181】

界面活性剤は数平均分子量が1000以上のものであれば限定されず、前記記載のものが挙げられる。特に好ましくは、完全ケン化型または部分ケン化型のポリビニルアルコール、完全ケン化型または部分ケン化型のポリ(ビニルアルコール-エチレン)共重合体、ポリエチレングリコール、およびポリビニルピロリドンから選ばれる1種または2種以上の混合物である。

【0182】

界面活性剤の添加量としては、PES100質量部に対して、1~200質量部が好ましく、より好ましくは30~200質量部である。添加量が上記範囲より少ない場合、PESが粒子状ではなく、粗大凝集物として得られ、粒子径分布が広がる傾向であり好ま

50

しくない。上記範囲より多い場合、界面活性剤が第1の溶媒に溶解しなくなるので好ましくない。

【0183】

PESの均一溶液または懸濁液のPES含有量は、第1の溶媒100質量部に対して、30質量部以下が好ましく、より好ましくは20質量部以下である。PES含有量が上記範囲より多い場合、PESが粒子状ではなく、粗大凝集物として得られ、好ましくない。

【0184】

本発明のPESの均一溶液または懸濁液に上記溶媒とは異なる第2の溶媒を加えてPES粒子を析出させる工程を説明する。

【0185】

第2の溶媒を添加時のPESの均一溶液または懸濁液の温度としては、0～100が好ましく、より好ましくは10～80である。PESの均一溶液または懸濁液の温度が上記範囲より高い場合、PESが粒子状ではなく、粗大凝集物として得られ、好ましくない。

【0186】

第2の溶媒としては、25におけるPESの溶解度が1質量%以下の溶媒を使用する。このような溶媒としては、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、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、ジオキサン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエ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、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、プロモホルム、1,2-ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン系溶媒、アセトニトリル等の極性溶媒および水の中から選ばれる1種または2種以上の混合溶媒が挙げられる。このうち、好ましいものとしては、水、メタノール、エタノールなどが挙げられ、これらは1種または2種以上の混合溶媒として使用できる。また第2の溶媒は、PESの溶解度が1質量%以下となる範囲であれば、上記記載の第1の溶媒が含有されていてもよい。

【0187】

第2の溶媒の添加量は、PESの均一溶液または懸濁液100質量部に対して、10質量部以上が好ましく、より好ましくは15質量部以上である。添加量が上記範囲より少ない場合、PES粒子が析出しない。

【0188】

第2の溶媒の添加速度は、PESの均一溶液または懸濁液100質量部に対して、10質量部/分以下が好ましく、より好ましくは5質量部/分以下である。添加速度が上記範囲より速い場合、PESが粒子状ではなく、粗大凝集物として得られる傾向があり、好ましくない。

【0189】

以上のように、PES、界面活性剤、第1の溶媒を混合し、PESの均一溶液または懸濁液を得、第2の溶媒を加えることで、PES粒子が析出し、PES粒子の分散液を得ることができる。

【0190】

PES粒子の分散液からPES粒子の単離を行う工程を説明する。単離を行うためには、通常公知の固液分離、洗浄、乾燥の手法を用いることができる。以下詳細に説明する。

【0191】

PES粒子を第1の溶媒、第2の溶媒、界面活性剤から単離する方法としては、例えば、濾過、デカンテーション、遠心分離、酸析法、塩析法、スプレードライ法、凍結凝固法などが挙げられる。

【0192】

洗浄方法としては、第1の溶媒、界面活性剤がPES粒子に残存しないよう、十分洗浄することが好ましい。

【0193】

洗浄溶媒としては、第2の溶媒を用いることが好ましく、より好ましくは水、メタノール、およびエタノールから選ばれる1種または2種以上の混合溶媒である。

【0194】

固液分離を行った後の溶媒は、回収を行い、PES粒子の製造工程、又はPES粒子の洗浄工程において、再利用することも可能であり、これにより生産性を向上させることができる。

【0195】

PES粒子の乾燥方法としては、例えば、風乾、加熱乾燥、減圧乾燥、凍結乾燥などが挙げられる。加熱する場合の温度は、ガラス転移点温度より低い温度が好ましく、具体的には、50～150が好ましい。

【0196】

以上の手法により、PES粒子を得ることができる。

【0197】

本発明の製造方法から、数平均粒子径0.1～50 μm 、粒子径分布指数1.0～1.5の範囲である、均一な粒子径分布を有するPES粒子を得ることができる。

【0198】

PES粒子の数平均粒子径のより好ましい範囲は、0.1～30 μm である。数平均粒子径が上記範囲より小さいと、取扱い性が低下する場合がある。数平均粒子径が上記範囲より大きいと、粒子径分布が広がるので好ましくない。尚、PES粒子の数平均粒子径は、走査型電子顕微鏡写真にて、任意粒子100個を観測、直径を測定し、以下の式(1)より算出する。尚、粒子が真円でない場合は、長径を測定するものとする。特に、本発明の方法により、数平均粒子径10～50 μm のものを得ることができる。

【0199】

PES粒子の粒子径分布指数のより好ましい範囲は、1.0～1.3である。粒子径分布指数が1に近いほど、粒子径のそろった均一な粒子であることを示す。粒子径分布指数が上記範囲より大きいと、粒子径分布が広くなり、均一な粒子径を有しないので好ましくない。均一な粒子径は、ポリマーアロイ用添加剤、光拡散剤、液晶用スパーサー、トナー、触媒担持体などに適用する場合、予期した以上の性能を発現することがあるため好ましい。尚、粒子径分布指数は、以下の式(3)に従い、数平均粒子径に対する体積平均粒子の比により算出する。体積平均粒子径は、走査型電子顕微鏡写真にて、任意粒子100個を観測、直径を測定し、以下の式(2)より算出する。尚、粒子が真円でない場合は、長径を測定するものとする。

【0200】

10

20

30

【数 2】

$$Dn = \sum_{i=1}^n Ri / n \quad \dots(1)$$

$$Dv = \sum_{i=1}^n Ri^4 / \sum_{i=1}^n Ri^3 \quad \dots(2)$$

$$PDI = Dv / Dn \quad \dots(3)$$

10

【0201】

ここで、

Ri : 粒子個々の粒子径、

n : 測定数 100、

Dn : 数平均粒子径、

Dv : 体積平均粒子径、

PDI : 粒子径分布、とする。

20

【0202】

本発明の P E S 粒子は、接着剤、塗料、印刷インク中の分散液、光拡散剤、液晶用スペーサー、艶消し剤、ポリマーアロイ用添加剤、各種触媒の担持体、電子写真のトナー、クロマトグラフィー担体、自動車部品、航空機部品、電子部品、化粧品の基材および医療用担体などに利用できる。特に均一な粒子径分布を有することから、ポリマーアロイ用添加剤、光拡散剤、液晶用スペーサー、トナーに用いた場合、予期した以上の効果を発揮することができる。

【実施例】

30

【0203】

以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0204】

(1) 平均粒子径および粒子径分布測定方法

微粒子の個々の粒子径は、走査型電子顕微鏡(日本電子株式会社製走査型電子顕微鏡 J S M - 6 3 0 1 N F) にて、微粒子を 1 0 0 0 倍で観察し、測長した。尚、粒子が真円でない場合は、長径をその粒子径として測定した。

【0205】

平均粒子径は、写真から任意の 1 0 0 個の粒子直径を測長し、その算術平均を求めることにより算出した。

40

【0206】

粒子径分布を示す粒子径分布指数は、上記で得られた個々の粒子直径の値を、下記数値変換式に基づき算出した。

【0207】

【数 3】

$$Dn = \sum_{i=1}^n Ri / n \quad \dots(1)$$

$$Dv = \sum_{i=1}^n Ri^4 / \sum_{i=1}^n Ri^3 \quad \dots(2)$$

$$PDI = Dv / Dn \quad \dots(3)$$

10

【0208】

尚、Ri：粒子個々の粒子直径、n：測定数100、Dn：数平均粒子径、Dv：体積平均粒子径、PDI：粒子径分布指数とする。

【0209】

(2) 粒子断面観察

粒子断面の観察のために、透過型電子顕微鏡（日立製作所株式会社製 H-7100）を用いて測定を行った。

20

【0210】

(3) 子粒子の存在の確認法

ポリマー微粒子を電子顕微鏡用エポキシ樹脂で固めたのち、透過型電子顕微鏡用試料を切削し、透過型電子顕微鏡で分散構造の観察を行い、粒子の存在を確認し、任意の100個の子粒子の径を測定し、最大値を子粒子径とした。

【0211】

(4) 界面張力の測定法

協和界面科学株式会社 自動接触角計 DM-501を装置として用い、懸滴法により、ポリマーA溶液相、ポリマーB溶液相について、各相と空気との表面張力を測定した。得られた各相の表面張力の結果を r_1 、 r_2 とし、その差である($r_1 - r_2$)の絶対値から界面張力を算出した。

30

【0212】

(5) 溶媒中の水分測定

リサイクル溶媒中の水分を測定するにあたり、カールフィッシャー法（機種名：水分測定機 CA-06 三菱化学社製）を用い測定した。

【0213】

(6) 粒子の定性分析

エポキシ樹脂とポリアミドの混合粒子の定性のために、赤外分光光度計（パーキンエルマージャパン株式会社製 System 2000）を用い定性を行った。

40

【0214】

(7) 還元粘度 (s_p / c)

還元粘度は、JIS K7367-1(2002)に記載の方法で、オストワルド毛細管粘度計を用い、ジメチルホルムアミド(DMF)中、25℃、1g/dlの条件で測定した。

【0215】

なお還元粘度 (s_p / c) は、下記し記に基づき計算し、5回の測定値を平均化した値を使用した。

$$s_p / c = (t - t_0) / t_0 / c$$

t；重合体溶液の粘度計における標線間の通過時間（秒）

50

t_0 ; 純溶媒の粘度計の標線間の通過時間 (秒)

c ; 重合体溶液の濃度 (g / dl) 。

【 0 2 1 6 】

(8) 界面活性剤の数平均分子量の測定

界面活性剤の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法を用い、ポリエチレングリコールによる校正曲線と対比させて分子量を算出した。

装置 : 株式会社島津製作所製 LC - 1 0 A シリーズ

カラム : 昭和電工株式会社製 GF - 7 M H Q

移動相 : 水

流速 : 1 . 0 ml / min

検出 : 示差屈折率計。

【 0 2 1 7 】

実施例 1 < ポリエーテルスルホン微粒子の製造方法 >

1 0 0 ml の 4 口フラスコの中に、ポリマー A としてポリエーテルスルホン 2 . 5 g (重量平均分子量 6 7 , 0 0 0、住友化学株式会社製 ' スミカエクセル (登録商標) ' 5 0 0 3 P)、有機溶媒として N - メチル - 2 - ピロリドン 4 5 g 、ポリマー B としてポリビニルアルコール 2 . 5 g (日本合成化学工業株式会社製 ' ゴーセノール (登録商標) ' GL - 0 5、重量平均分子量 1 0 , 6 0 0、SP 値 3 2 . 8 (J / cm^3) $^{1/2}$) を加え、8 0 に加熱し、ポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、4 5 0 rpm で攪拌しながら、貧溶媒として 5 0 g のイオン交換水を、送液ポンプを経由して、0 . 4 1 $g / 分$ のスピードで滴下した。約 1 2 g のイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。全量の水を入れ終わった後に、3 0 分間攪拌し、得られた懸濁液を、ろ過し、イオン交換水 1 0 0 g で洗浄し、濾別したものを、8 0、1 0 時間真空乾燥を行い、白色固体を 2 . 0 g 得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、真球状の微粒子形状 (図 2) であり、平均粒子径 1 8 . 7 μm 、粒子径分布指数 1 . 0 7 のポリエーテルスルホン微粒子であった。なお、本実施例で用いたポリエーテルスルホンの融解熱量は観測されず、このポリマーの SP 値は、実験法により求め、2 5 . 8 (J / cm^3) $^{1/2}$ だった。また、本有機溶媒とポリマー A、ポリマー B を別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、体積比 3 / 7 (ポリマー A 溶液相 / ポリマー B 溶液相 (体積比)) で 2 相分離することが分かり、本系の界面張力の推算値は、2 mN / m 以下であった。貧溶媒である水に対するポリエーテルスルホンの溶解度 (室温) は、0 . 1 質量 % 以下であった。

【 0 2 1 8 】

実施例 2 < ポリエーテルスルホン微粒子の製造方法 2 >

1 0 0 ml の 4 口フラスコの中に、ポリマー A としてポリエーテルスルホン 2 . 5 g (重量平均分子量 6 7 , 0 0 0、住友化学株式会社製 ' スミカエクセル (登録商標) ' 5 0 0 3 P)、有機溶媒として N - メチル - 2 - ピロリドン 4 6 . 5 g 、ポリマー B としてポリビニルアルコール 1 . 0 g (日本合成化学工業株式会社製、' ゴーセノール (登録商標) ' GL - 0 5) を加え、8 0 に加熱し、ポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、4 5 0 rpm で攪拌しながら、貧溶媒として 5 0 g のイオン交換水を、送液ポンプを経由して、0 . 4 1 $g / 分$ のスピードで滴下した。約 1 2 g のイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。全量の水を入れ終わった後に、3 0 分間攪拌し、得られた懸濁液を、ろ過し、イオン交換水 1 0 0 g で洗浄し、濾別したものを、8 0、1 0 時間真空乾燥を行い、白色固体 2 . 1 g を得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、真球状の微粒子形状であり、平均粒子径 3 6 . 0 μm 、粒子径分布指数 1 . 2 5 のポリエーテルスルホン微粒子であった。また、本有機溶媒とポリマー A、ポリマー B を別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、2 相分離することが分かり、本系の界面張力の推算値は、2 mN / m 以下であった。

【 0 2 1 9 】

実施例 3 < ポリエーテルスルホン微粒子の製造方法 3 >

100 mlの4口フラスコの中に、ポリマーAとしてポリエーテルスルホン2.5 g (重量平均分子量67,000、住友化学株式会社製‘スミカエクセル(登録商標)’5003P)、有機溶媒としてジメチルスルホキシド45 g、ポリマーBとしてポリビニルアルコール2.5 g (日本合成化学工業株式会社製‘ゴーセノール(登録商標)’GL-05)を加え、80 に加熱し、ポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、450 rpmで攪拌しながら、貧溶媒として50 gのイオン交換水を、送液ポンプを経由して、0.41 g/分のスピードで滴下した。約12 gのイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。全量の水を入れ終わった後に、30分間攪拌し、得られた懸濁液を、ろ過し、イオン交換水100 gで洗浄し、濾別したものを、80、10時間真空乾燥を行い、白色固体2.2 gを得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、真球状の微粒子形状であり、平均粒子径18.4 μm、粒子径分布指数1.08のポリエーテルスルホン微粒子であった。また、本有機溶媒とポリマーA、ポリマーBを別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、2相分離することが分かり、本系の界面張力の推算値は、2 mN/m以下であった。

10

【0220】

実施例4 <ポリエーテルスルホン微粒子の製造方法4>

100 mlの4口フラスコの中に、ポリマーAとしてポリエーテルスルホン2.5 g (重量平均分子量67,000、住友化学株式会社製‘スミカエクセル(登録商標)’5003P)、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン45 g、ポリマーBとしてポリビニルアルコール2.5 g (日本合成化学工業株式会社製‘ゴーセノール(登録商標)’GL-05)を加え、80 に加熱し、ポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、450 rpmで攪拌しながら、貧溶媒として50 gのメタノールを、送液ポンプを経由して、0.41 g/分のスピードで滴下した。約10 gのメタノールを加えた時点で、系が白色に変化した。全量のメタノールを入れ終わった後に、30分間攪拌し、得られた懸濁液を、ろ過し、イオン交換水100 gで洗浄し、濾別したものを、80、10時間真空乾燥を行い、2.2 gの白色固体を得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、真球状の微粒子形状であり、平均粒子径22.9 μm、粒子径分布指数1.09のポリエーテルスルホン微粒子であった。

20

【0221】

実施例5 <ポリエーテルスルホン微粒子の製造方法5>

1000 mlの4口フラスコの中に、ポリマーAとしてポリエーテルスルホン25 g (重量平均分子量67,000 住友化学株式会社製‘スミカエクセル(登録商標)’5003P)、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン450 g、ポリマーBとしてポリビニルアルコール25 g (日本合成化学工業株式会社製‘ゴーセノール(登録商標)’GL-05)を加え、80 に加熱し、ポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、450 rpmで攪拌しながら、貧溶媒として500 gのイオン交換水を、送液ポンプを経由して、4.1 g/分のスピードで滴下した。約130 gのイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。全量の水を入れ終わった後に、30分間攪拌し、得られた懸濁液を、ろ過し、イオン交換水900 gで洗浄し、濾別したものを、80、10時間真空乾燥を行い、22.1 gの白色固体を得た。ここでの濾液は、実施例15へと供した。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、真球状の微粒子形状であり、平均粒子径19.7 μm、粒子径分布指数1.06のポリエーテルスルホン微粒子であった。また、本有機溶媒とポリマーA、ポリマーBを別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、2相分離することが分かった。

30

40

【0222】

実施例6 <ポリカーボネート微粒子の製造方法>

100 mlの4口フラスコの中に、ポリマーAとしてポリカーボネート2.5 g (重量平均分子量45,000 三菱エンジニアリングプラスティック株式会社製‘ユーピロン(登録商標)’E2000)、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン45 g、ポリマーBとしてポリビニルアルコール2.5 g (日本合成化学工業株式会社製‘ゴーセノール

50

(登録商標) 'GL-05)を加え、80 に加熱し、ポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、450 rpmで攪拌しながら、貧溶媒として50 gのイオン交換水を、送液ポンプを經由して、0.41 g/分のスピードで滴下した。約12 gのイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。全量の水を入れ終わった後に、30分間攪拌し、得られた懸濁液を、ろ過し、イオン交換水100 gで洗浄し、濾別したものを、80、10時間真空乾燥を行い、2.15 gの白色固体を得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、表面に凸凹のある形状の微粒子(図3)であり、平均粒子径9.6 μm、粒子径分布指数1.12のポリカーボネート微粒子であった。なお、本実施例で用いたポリカーボネートの融解熱量は観測されず、このポリマーのSP値は、23.0 (J/cm³)^{1/2}だった。また、本有機溶媒とポリマーA、ポリマーBを別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、ポリマーA相とポリマーB相は2相分離することが分かった。貧溶媒である水に対するポリカーボネートの溶解度(室温)は、0.1質量%以下であった。

10

【0223】

実施例7 <ABS(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン)樹脂微粒子の製造方法>

100 mlの4口フラスコの中に、ポリマーAとしてABS樹脂(重量平均分子量110,000、東レ株式会社製'トヨラック(登録商標)'T100、ポリ(アクリロニトリル-スチレン)共重合体をマトリックスとし、平均粒子径300 nmのゴム含有グラフト共重合体が分散したもの)2.5 g、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン45 g、ポリマーBとしてポリビニルアルコール2.5 g(日本合成化学工業株式会社'ゴーセノール(登録商標)'GL-05)を加え、80 に加熱し、ポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、450 rpmで攪拌しながら、貧溶媒として50 gのイオン交換水を、送液ポンプを經由して、0.41 g/分のスピードで滴下した。約12 gのイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。全量の水を入れ終わった後に、30分間攪拌し、得られた懸濁液を、ろ過し、イオン交換水100 gで洗浄し、濾別したものを80、10時間真空乾燥を行い、1.85 gの白色固体を得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、真球状(図4)の形状をしており、平均粒子径28.6 μm、粒子径分布指数1.19のABS微粒子であった。この粒子の断面観察のために電子顕微鏡用超薄切片を作成し、透過型電子顕微鏡にて観察を行ったところ、図5に示すとおり、粒子内部に子粒子を有する構造であり、本写真より子粒子の粒子径は、0.92 μm、子粒子の粒子径/ポリマー微粒子の粒子径比は0.033であった。なお、本実施例で用いたABSの融解熱量は観測されず、このポリマーのSP値は、ポリ(アクリロニトリル-スチレン)として、計算法より、24.3 (J/cm³)^{1/2}だった。また、本有機溶媒とポリマーA、ポリマーBを別途溶解させ、静置観察したところ、本系は2相分離することが分かった。貧溶媒である水に対する、ABSの溶解度(室温)は、0.1質量%以下であった。

20

30

【0224】

実施例8 <ポリアミド粒子の製造方法1>

100 mlの4口フラスコの中に、ポリマーAとして非晶ポリアミド(重量平均分子量18,000、エムザベルケ社製'グリルアミド(登録商標)'TR55)2.5 g、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン45 g、ポリマーBとしてポリビニルアルコール2.5 g(日本合成化学工業株式会社'ゴーセノール(登録商標)'GL-05)を加え、80 に加熱し、ポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、450 rpmで攪拌しながら、貧溶媒として50 gのイオン交換水を、送液ポンプを經由し、0.41 g/分のスピードで滴下を行った。12 gのイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。全量の水を入れ終わった後に、30分間攪拌し、得られた懸濁液を、ろ過し、イオン交換水100 gで洗浄し、80、10時間真空乾燥を行い、白色固体2.25 gを得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ図6に示すように真球状の微粒子であり、平均粒子径24.3 μm、粒子径分布指数1.13の非晶

40

50

ポリアミドの微粒子であった。なお、本実施例で用いた非晶ポリアミドの融解熱量は観測されず、このポリマーのSP値は、計算法より、 $23.3(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ だった。また、本有機溶媒とポリマーA、ポリマーBを別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、体積比 3/7 (ポリマーA溶液相/ポリマーB溶液相(体積比))で2相分離することが分かり、本系の界面張力の推算値 $2\text{mN}/\text{m}$ 以下であった。この別途作成した2相分離系を簡易的に振動させ、形成されたエマルジョンの光学顕微鏡写真を図7に示す。貧溶媒である水に対する、非晶ポリアミドの溶解度(室温)は、0.1質量%以下であった。

【0225】

実施例9 <ポリフェニレンエーテル粒子の製造方法>

100mlの4口フラスコの中に、ポリマーAとしてポリ(2,6-ジメチルフェニレンエーテル) 2.5g(重量平均分子量55,000)、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン45g、ポリマーBとしてポリビニルアルコール2.5g(日本合成化学工業株式会社‘ゴーセノール(登録商標)’GL-05)を加え、80℃に加熱し全てのポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、450rpmで攪拌しながら、貧溶媒として50gのイオン交換水を、送液ポンプを經由し、0.41g/分のスピードで滴下を行った。12gのイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。全量の水を入れ終わった後に、30分間攪拌し、得られた懸濁液を、ろ過し、イオン交換水 100gで洗浄し、80℃、10時間真空乾燥を行い、白色固体2.25gを得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、平均粒子径 $8.6\mu\text{m}$ 、粒子径分布指数1.11のポリ(2,6-ジメチルフェニレンエーテル)微粒子であった。なお、本実施例で用いたポリフェニレンエーテルの融解熱量は観測されず、このポリマーのSP値は、計算法より、 $20.7(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ だった。また、本有機溶媒とポリマーA、ポリマーBを別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、ポリマーA溶液相とポリマーB溶液相は、2相分離することが分かった。貧溶媒である水に対するポリフェニレンエーテルの溶解度(室温)は、0.1質量%以下であった。

【0226】

実施例10 <ポリエーテルイミド粒子の製造方法>

100mlの4口フラスコの中に、ポリマーAとしてポリエーテルイミド2.5g(重量平均分子量55,000、ジーイープラスチック社製ウルテム1010)、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン45g、ポリマーBとしてポリビニルアルコール2.5g(日本合成化学工業株式会社‘ゴーセノール(登録商標)’GL-05)を加え、80℃に加熱し全てのポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、450rpmで攪拌をしながら、貧溶媒として50gのイオン交換水を、送液ポンプを經由し、0.41g/分のスピードで滴下を行った。12gのイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。全量の水を入れ終わった後に、30分間攪拌した。さらに水を50g一括で添加し、得られた懸濁液を、遠心分離機にて、重力加速度の20000倍にて20分間、遠心分離を行い、上澄み液を取り除いた。得られた固形分を、ろ過し、イオン交換水 100gで洗浄し、80℃、10時間真空乾燥を行い、白色固体2.1gを得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、真球状であり、平均粒子径 $0.7\mu\text{m}$ 、粒子径分布指数1.13のポリエーテルイミド微粒子であった。なお、本実施例で用いたポリエーテルイミドの融解熱量は観測されず、このポリマーのSP値は、実験法より、 $24.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ だった。また、本有機溶媒とポリマーA、ポリマーBを別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、ポリマーA溶液相とポリマーB溶液相は、2相分離することが分かった。貧溶媒である水に対するポリエーテルイミドの溶解度(室温)は、0.1質量%以下であった。

【0227】

実施例11 <ポリアクリロニトリル粒子の製造方法>

100mlの4口フラスコの中に、ポリマーAとしてポリアクリロニトリル2.5g(重量平均分子量610,000、アルドリッチ社製)、有機溶媒としてジメチルスルホキ

シド 45 g、ポリマー B としてポリビニルアルコール 2.5 g（日本合成化学工業株式会社‘ゴーセノール（登録商標）’GL-05）を加え、80 に加熱し全てのポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、450 rpm で攪拌をしながら、貧溶媒として 50 g のイオン交換水を、送液ポンプを經由し、0.41 g / 分のスピードで滴下を行った。12 g のイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。全量のイオン交換水を入れ終わった後に、30 分間攪拌し、得られた懸濁液を、ろ過し、イオン交換水 100 g で洗浄し、80、10 時間真空乾燥を行い、白色固体 2.0 g を得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、真球状であり、平均粒子径 16.8 μm、粒子径分布指数 1.15 のポリアクリロニトリル微粒子であった。なお、本実施例で用いたポリアクリロニトリルの融解熱量は観測されず、このポリマーの SP 値は、計算法より、 $29.5 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ だった。また、本有機溶媒とポリマー A、ポリマー B を別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、ポリマー A 溶液相とポリマー B 溶液相は、2 相分離することが分かった。貧溶媒である水に対するポリアクリロニトリルの溶解度（室温）は、0.1 質量% 以下であった。

10

20

30

40

50

【0228】

実施例 12 < ポリアミド微粒子の製造方法 2 >

100 ml の 4 口フラスコの中に、ポリマー A として非晶ポリアミド（重量平均分子量 12,300、エムザベルケ社製‘グリルアミド（登録商標）’TR90）2.1 g、有機溶媒としてギ酸（和光純薬工業株式会社製）25.8 g、ポリマー B としてポリビニルアルコール 2.1 g（日本合成化学工業株式会社‘ゴーセノール（登録商標）’GM-14、重量平均分子量 22,000、SP 値 $32.8 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ ）を加え、80 に加熱し、ポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、900 rpm で攪拌をしながら、貧溶媒として 60 g のイオン交換水を、送液ポンプを經由し、0.05 g / 分のスピードで滴下を開始した。徐々に滴下速度を上げながら滴下し、全量を 90 分かけて滴下した。10 g のイオン交換水を入れた時に系が白色に変化した。半分量のイオン交換水を滴下した時点で系の温度を 60 まで昇温させ、引き続き、残りのイオン交換水を入れ、全量滴下した後に、引き続き 30 分間攪拌した。室温に戻した懸濁液を、ろ過し、イオン交換水 50 g で洗浄し、80 10 時間真空乾燥を行い、白色固体を 2.0 g 得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて、観察したところ、平均粒子径 9.2 μm、粒子径分布指数 1.46 の非晶ポリアミド微粒子であった。なお、本実施例で用いた非晶ポリアミドの融解熱量は観測されず、このポリマーの SP 値は、計算法より $21.2 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ だった。また、本有機溶媒とポリマー A、ポリマー B を別途溶解させ、静置観察したところ、体積比 1/9 以下（ポリマー A 溶液相 / ポリマー B 溶液相（体積比））で 2 相分離することが分かった。貧溶媒である水に対するこの非晶ポリアミドの溶解度（室温）は、0.1 質量% 以下であった。

【0229】

実施例 13 < ポリアミド微粒子の製造方法 3 >

100 ml の 4 口フラスコの中に、ポリマー A としてポリアミド（重量平均分子量 17,000、デグザ社製‘TROGAMID（登録商標）’CX7323）1.2 g、有機溶媒としてギ酸 27.6 g、ポリマー B としてポリビニルアルコール 1.2 g（日本合成化学工業株式会社‘ゴーセノール（登録商標）’GM-14、SP 値 $32.8 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ ）を加え、80 に加熱し、ポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、十分に攪拌した状態を継続しながら、900 rpm で攪拌をしながら、貧溶媒として 60 g のイオン交換水を、送液ポンプを經由し、0.05 g / 分のスピードで滴下を開始した。徐々に滴下速度を上げながら滴下し、全量を 90 分かけて滴下した。10 g のイオン交換水を入れた時に系が白色に変化した。半分量のイオン交換水を滴下した時点で系の温度を 60 まで昇温させ、引き続き、残りのイオン交換水を入れ、全量滴下した後に、引き続き 30 分間攪拌した。室温に戻した懸濁液を、ろ過し、イオン交換水 50 g で洗浄し、80、10 時間真空乾燥を行い、白色固体 1.1 g を得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて、観察したところ、平均粒子径 13.4 μm、粒子径

分布指数 1.1 のポリアミド微粒子であった。なお、本実施例で用いたポリアミドの融解熱量は、9.4 J/g であり、このポリマーの SP 値は、計算法より 23.3 (J/cm³)^{1/2} だった。また、本有機溶媒とポリマー A、ポリマー B を別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、体積比 1/9 以下 (ポリマー A 溶液相 / ポリマー B 溶液相 (体積比)) で 2 相分離することが分かった。貧溶媒である水に対するこのポリアミドの溶解度 (室温) は、0.1 質量% 以下であった。

【0230】

実施例 14 <ポリアミドとエポキシ樹脂の混合からなる微粒子の製造方法 4>

100 ml の 4 口フラスコの中に、ポリマー A としてポリアミド (重量平均分子量 17,000、デグザ社製 'TROGAMID (登録商標)' CX7323) 1.2 g、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 ("jER" (登録商標) 828、ジャパンエポキシレジン (株) 製) 0.078 g、硬化剤としてポリアミドアミン ("トーマイド" (登録商標) #296 (富士化成工業 (株) 製)) 0.026 g、有機溶媒としてギ酸 27.6 g、ポリマー B としてポリビニルアルコール 1.2 g (日本合成化学工業株式会社 'ゴーセノール (登録商標)' GM-14、SP 値 32.8 (J/cm³)^{1/2}) を加え、80 に加熱し、ポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、十分に攪拌した状態を継続しながら、900 rpm で攪拌をしながら、貧溶媒として 60 g のイオン交換水を、送液ポンプを経由し、0.05 g/分のスピードで滴下を開始した。徐々に滴下速度を上げながら滴下し、全量を 90 分かけて滴下した。10 g のイオン交換水を入れた時に系が白色に変化した。半分量のイオン交換水を滴下した時点で系の温度を 60 まで昇温させ、引き続き、残りの水を入れ、全量滴下した後に、引き続き 30 分間攪拌した。室温に戻した懸濁液を、ろ過し、イオン交換水 50 g で洗浄し、80、10 時間真空乾燥を行い、白色固体 1.1 g を得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて、観察したところ、平均粒子径 26.0 μm、粒子径分布指数 1.1 のポリアミド微粒子であった。本粒子を赤外分光光度計にて、本粒子の定性を行ったところ、エポキシ樹脂の特性吸収ピークである 828 cm⁻¹ が観測された。なお、本実施例で用いたポリアミドの融解熱量は、9.4 J/g であり、このポリマーの SP 値は、計算法より 23.3 (J/cm³)^{1/2} だった。また、本有機溶媒とポリマー A、ポリマー B を別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、体積比 1/9 以下 (ポリマー A 溶液相 / ポリマー B 溶液相 (体積比)) で 2 相分離することが分かった。貧溶媒である水に対する、このポリアミド、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の溶解度 (室温) は、いずれも 0.1 質量% 以下であった。

【0231】

実施例 15 (リサイクル溶媒によるポリマー微粒子の製造方法)

実施例 5 で得た濾液を窒素雰囲気下、80、20 kPa の減圧条件下にて、系中に含まれる水の留去を行った。水分測定機 (三菱化学株式会社製 水分測定機 CA-06) にて系内の水分が 1 質量% 以下になるように水の留去を行った。この際の水分量は、0.85 質量% であった。残液中のポリマー B であるポリビニルアルコールをゲルパーミエーションクロマトグラフィーで定量したところ、ポリビニルアルコールの濃度は 5.6 質量% であった。残った残液のうち、47.1 g (内 N-メチル-2-ピロリドン 44.6 g、ポリビニルアルコール 2.5 g を含む。) を 100 ml のフラスコに入れ、ポリマー A としてポリエーテルスルホン 2.5 g (重量平均分子量 67,000、住友化学株式会社製 'スミカエクセル (登録商標)' 5003P)、N-メチル-2-ピロリドン 0.4 g を加え、80 に加熱し、ポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、450 rpm で攪拌しながら、貧溶媒として 50 g のイオン交換水を、送液ポンプを経由して、0.41 g/分のスピードで滴下した。約 12 g のイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。得られた懸濁液を、ろ過し、イオン交換水 100 g で洗浄し、濾別したものを、80、10 時間真空乾燥を行い、白色固体を 2.2 g 得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、真球状の微粒子形状であった。平均粒子径 17.7 μm、粒子径分布指数 1.08 のポリエーテルスルホン微粒子であり

、ほぼ実施例 1 とほぼ同等の平均粒子径、粒子径分布および収率を持つものが得られた。

【0232】

実施例 16 (ポリアミドイミド微粒子の製造方法)

100 ml の 4 口フラスコの中に、ポリマー A としてポリアミドイミド 2.5 g (重量平均分子量 66,000、東レ製 TI 5013E-P)、有機溶媒として N-メチル-2-ピロリドン 45 g、ポリマー B としてポリビニルアルコール 2.5 g (日本合成化学工業株式会社‘ゴーセノール(登録商標)’GL-05)を加え、80 に加熱し全てのポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、450 rpm で攪拌をしながら、貧溶媒として 50 g のイオン交換水を、送液ポンプを經由し、0.41 g/分のスピードで滴下を行った。12 g のイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。全量の水を入れ終わった後に、30 分間攪拌した。さらにイオン交換水 50 g を一括で添加し、得られた懸濁液を、遠心分離機にて、重力加速度の 20000 倍にて 20 分間、遠心分離を行い、上澄み液を取り除いた。得られた固形分を、ろ過し、イオン交換水 100 g で洗浄し、80、10 時間真空乾燥を行い、白色固体 2.2 g を得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、真球状であり、平均粒子径 0.5 μm、粒子径分布指数 1.16 のポリアミドイミド微粒子であった。なお、本実施例で用いたポリアミドイミドの融解熱量は観測されず、このポリマーの SP 値は、計算法より、 $31.0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ だった。また、本有機溶媒とポリマー A、ポリマー B を別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、ポリマー A 溶液相とポリマー B 溶液相は、2 相分離することが分かった。貧溶媒である水に対するポリアミドイミドの溶解度(室温)は、0.1 質量% 以下であった。

10

20

【0233】

実施例 17 (ポリアリレート微粒子の製造方法)

100 ml の 4 口フラスコの中に、ポリマー A としてポリアリレート 2.5 g (重量平均分子量 24,000、ユニチカ製ユーポリマー U-100)、有機溶媒として N-メチル-2-ピロリドン 45 g、ポリマー B としてポリビニルアルコール 2.5 g (日本合成化学工業株式会社‘ゴーセノール(登録商標)’GL-05)を加え、80 に加熱し全てのポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、450 rpm で攪拌をしながら、貧溶媒として 50 g のイオン交換水を、送液ポンプを經由し、0.41 g/分のスピードで滴下を行った。12 g のイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。全量の水を入れ終わった後に、30 分間攪拌した。さらにイオン交換水 50 g を一括で添加し、得られた懸濁液を、遠心分離機にて、重力加速度の 20000 倍にて 20 分間、遠心分離を行い、上澄み液を取り除いた。得られた固形分を、ろ過し、イオン交換水 100 g で洗浄し、80、10 時間真空乾燥を行い、白色固体 2.1 g を得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、真球状であり、平均粒子径 0.6 μm、粒子径分布指数 1.13 のポリアリレート微粒子であった。なお、本実施例で用いたポリアリレートの融解熱量は観測されず、このポリマーの SP 値は、計算法より、 $30.5 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ であった。また、本有機溶媒とポリマー A、ポリマー B を別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、ポリマー A 溶液相とポリマー B 溶液相は、2 相分離することが分かった。貧溶媒である水に対するポリアリレートの溶解度(室温)は、0.1 質量% 以下であった。

30

40

【0234】

比較例 1 (相分離をしていない状態での粒子合成 1)

100 ml の 4 口フラスコの中に、ポリマー A としてポリエーテルスルホン 2.5 g (重量平均分子量 67,000、住友化学株式会社製‘スミカエクセル(登録商標)’5003P)、有機溶媒として N-メチル-2-ピロリドン 47.5 g、ポリマー B をいれずに 4 時間攪拌を行った。この際、系は、均一な状態であった。この系に対し、送液ポンプを經由し、貧溶媒として 50 g のイオン交換水を、1 g/分のスピードで滴下を行ったところ、粗大凝集物が生成したため、直ちに攪拌を止めた。粒子状のものは得られなかった。

50

【0235】

比較例2（相分離をしていない状態での粒子合成2）

100mlの4口フラスコの中に、ポリマーAとしてポリエーテルスルホン2.5g（重量平均分子量67,000、住友化学株式会社製‘スミカエクセル（登録商標）’5003P）、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン47g、ポリマーBとしてポリビニルアルコール0.5g（日本合成化学工業株式会社‘ゴーセノール（登録商標）’GL-05）を加え、80に加熱し全てのポリマーが溶解するまで攪拌を行った。この際、系は、均一な状態であった。この系に対し、送液ポンプを経由し、貧溶媒として50gのイオン交換水を、0.41g/分のスピードで滴下を行った。約2gのイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化し、ポリマーの塊状物になった。得られた固体を洗浄し、80、10時間真空乾燥を行い、白色固体を得た。得られた固体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、100μm以下の粒子形状のものは、塊状物であった。

10

【0236】

なお、また、本有機溶媒とポリマーA、ポリマーBを溶解させ、3日静置したが、本系では、2相分離しなかった。

【0237】

比較例3（相分離をしていない状態での粒子合成3）

100mlの4口フラスコの中に、ポリマーAとしてポリエーテルスルホン2.5g（重量平均分子量67,000、住友化学株式会社製‘スミカエクセル（登録商標）’5003P）、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン47g、ポリマーBとしてオクチルフェノキシポリエトキシエタノール（重量平均分子量11200、数平均分子量8000）2.5gを加え、80に加熱し全てのポリマーが溶解するまで攪拌を行った。この際、系は、均一な状態であった。この系に対し、送液ポンプを経由し、貧溶媒として50gのイオン交換水を、0.41g/分のスピードで滴下を行った。約2gのイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化し、ポリマーの塊状物になった。得られた固体を洗浄し、80、10時間真空乾燥を行い、白色固体を得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、100μm以下の粒子形状のものはなく、ほとんどなかった。

20

【0238】

なお、また、本有機溶媒とポリマーA、ポリマーBを溶解させ、3日静置したが、本系では、2相分離しなかった。

30

【0239】

比較例4

特開2000-80329号公報の方法により、ポリエーテルスルホンの粒子を製造した。芳香族ポリエーテルスルホン（PES）2.0g、N-メチル-2-ピロリドン38.0gを加え溶解させた。エタノール10.0gを加え、均一な溶液になるまで攪拌した（溶液A）。攪拌機付きフラスコに10質量%のオクチルフェノキシポリエトキシエタノール（重量平均分子量1200、数平均分子量800）2.5g、純水37.5gを加え、均一になるまで攪拌した（溶液B）。溶液Aを溶液Bに各々攪拌しながら添加し、PES粒子のスラリー溶液を得た。得られたスラリー溶液を濾別し、濾物を水100gで3回洗浄した。その後、温度80において真空乾燥させ、PES粒子を1.0gで得た。数平均粒子径は0.3μm、体積平均粒子径は38.0μm、粒子径分布指数は、128であった。

40

【産業上の利用可能性】

【0240】

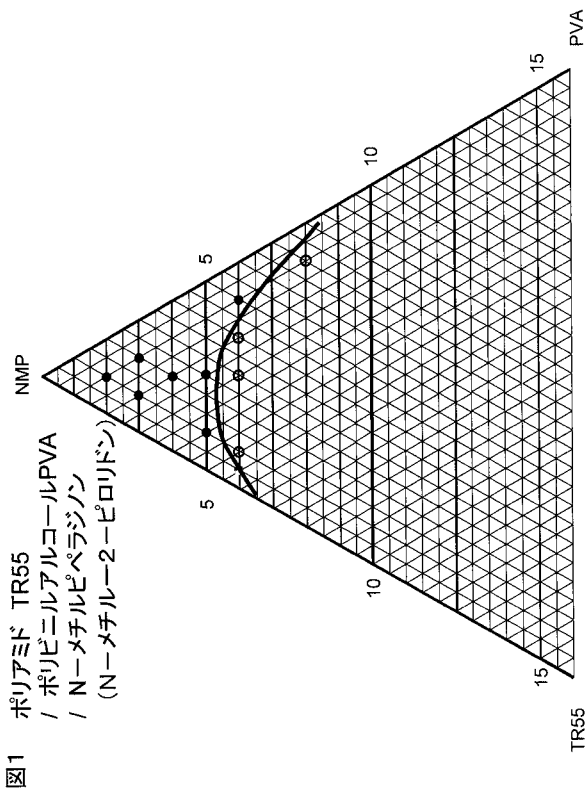
このように本発明の方法で作成された微粒子は、粒子径分布の小さい粒子が得られることや、これまで出来なかったポリマーでの微粒子化、特に耐熱性に優れるポリマーへの適用ができることから、具体的には、フラッシュ成形用材料、ラピッドプロトタイプング・ラピッドマニファクチャリング用材料、プラスチックゾル用ペーストレジン、粉ブロック材、粉体の流動性改良材、接着剤、塗料、各種印刷用インク中の分散液、潤滑剤、ゴム配合剤、研磨剤、増粘剤、濾剤および濾過助剤、ゲル化剤、凝集剤、塗料用添加剤

50

、吸油剤、離型剤、プラスチックフィルム・シートの滑り性向上剤、ブロッキング防止剤、光沢調節剤、つや消し仕上げ剤、光拡散剤、表面高硬度向上剤、韌性向上材、ポリマーアロイ用添加剤等の各種改質剤、液晶表示装置用スペーサー、クロマトグラフィー用充填材・担体、化粧品ファンデーション用基材・添加剤、マイクロカプセル用助剤、ドラッグデリバリーシステム・診断薬などの医療用材料、香料・農薬の保持剤、化学反应用触媒およびその担持体、ガス吸着剤、セラミック加工用焼結材、測定・分析用の標準粒子、食品工業分野用の粒子、粉体塗料用材料、電子写真現像用トナーに用いることができる。また、本発明における各工程の途中若しくはその前後に、酸性染料、塩基性染料、蛍光染料、蛍光増白剤などの各種染料を添加することにより着色された樹脂微粒子、硬化樹脂球状微粒子とすることもでき、この着色された微粒子は、塗料、インキ、プラスチック着色用の顔料として使用することも出来る。また、本発明の第2の発明である、芳香族ポリエーテルスルホン粒子の製造方法により、簡便に芳香族ポリエーテルスルホン粒子を製造することが可能となり、さらに、均一な粒子径分布を有する芳香族ポリエーテルスルホン粒子を得ることが可能となる。本発明により得られた芳香族ポリエーテルスルホン粒子は、接着剤、塗料、印刷インク中の分散液、光拡散剤、液晶用スペーサー、艶消し剤、ポリマーアロイ用添加剤、各種触媒の担持体、電子写真のトナー、クロマトグラフィー担体、自動車部品、航空機部品、電子部品、化粧品の基材および医療用担体などに利用できる。特に均一な粒子径分布を有することから、ポリマーアロイ用添加剤、光拡散剤、液晶用スペーサー、トナーに用いた場合、予期した以上の効果を発揮することができる。

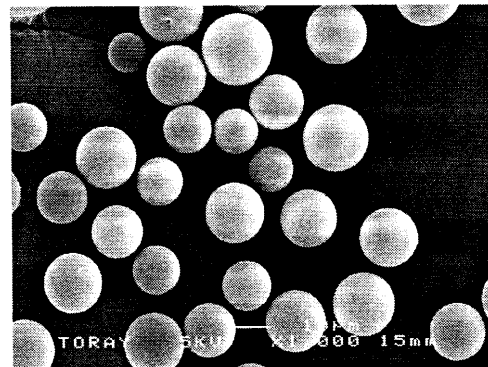
10

【 図 1 】



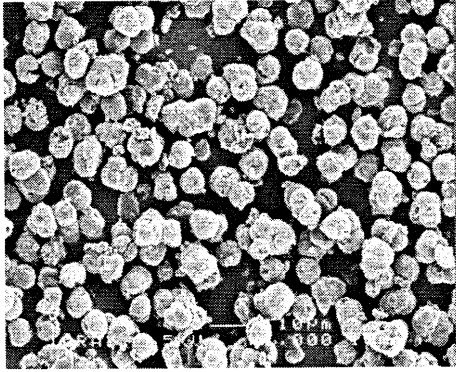
【 図 2 】

図2



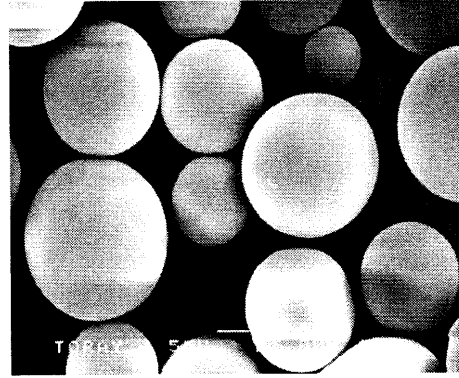
【 図 3 】

図3



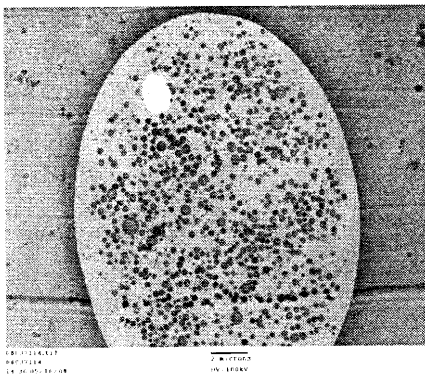
【 図 4 】

図4



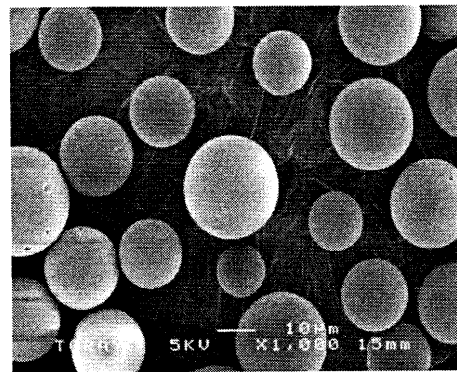
【 図 5 】

図5



【 図 6 】

図6



【 図 7 】

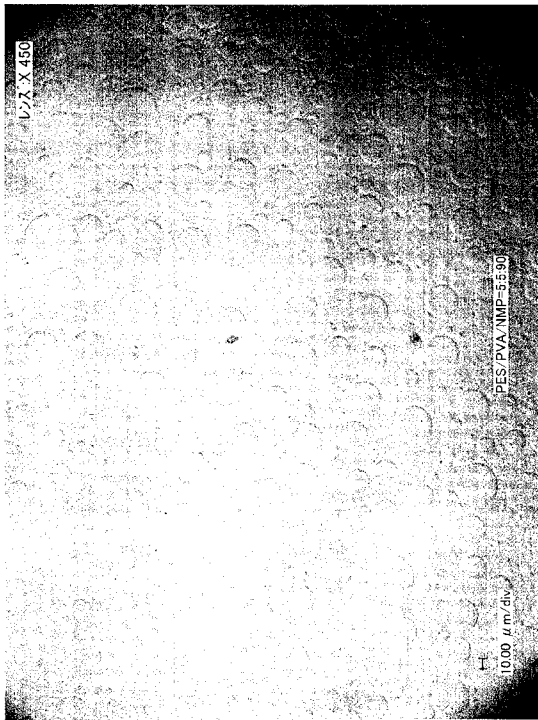


図 7

【 手続補正書 】

【 提出日 】平成24年8月3日(2012.8.3)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

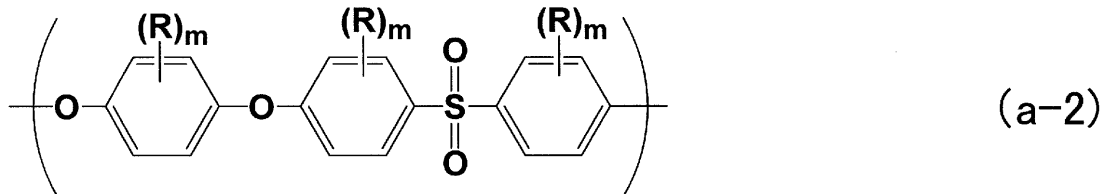
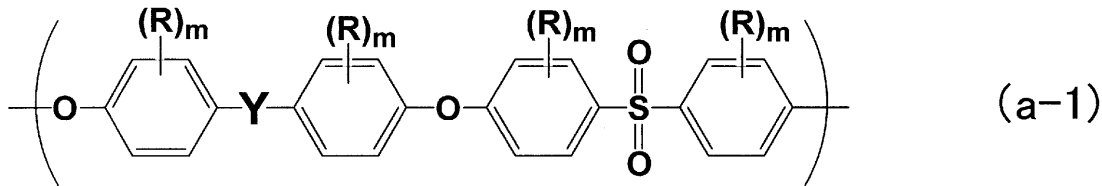
【 請求項 1 】

ポリエーテルスルホンとポリマーBと有機溶媒とを溶解混合したときに、ポリエーテルスルホンを主成分とする溶液相と、ポリマーBを主成分とする溶液相の2相に相分離する系において、エマルジョンを形成させた後、ポリエーテルスルホンの貧溶媒を接触させることにより、ポリエーテルスルホンを析出させることを特徴とするポリマー微粒子の製造方法。

【 請求項 2 】

ポリエーテルスルホンが一般式(a-1)および/または一般式(a-2)で表される構造を有する芳香族ポリエーテルスルホンであり、ポリマーBが数平均分子量1000以上の界面活性剤であることを特徴とする請求項1に記載のポリマー微粒子の製造方法。

【化 1】



(式中の R は、それぞれ同一であっても異なってもよく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基および炭素数 6 ~ 8 のアリール基から選ばれるいずれかを表し、m は 0 ~ 3 の整数を表す。Y は直接結合、酸素、硫黄、SO₂、CO、C(CH₃)₂、CH(CH₃)、および CH₂ から選ばれるいずれかを表す)

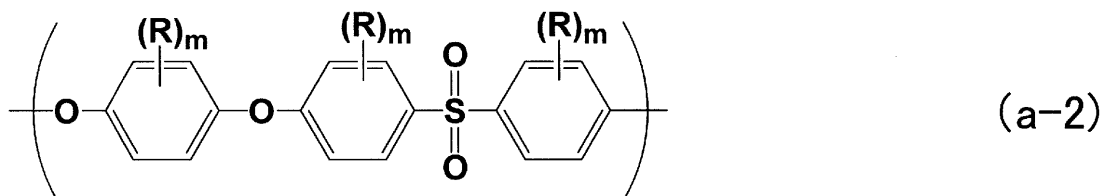
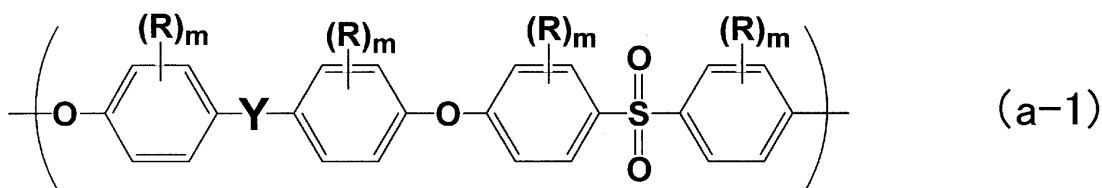
【請求項 3】

数平均粒子径が 0.1 ~ 50 μm、粒子径分布指数が 1.0 ~ 1.5 であることを特徴とする芳香族ポリエーテルスルホン粒子。

【請求項 4】

一般式 (a-1) および / または一般式 (a-2) で表される構造を有する芳香族ポリエーテルスルホンを数平均分子量が 1000 以上の界面活性剤の共存下で、芳香族ポリエーテルスルホン粒子を析出させることを特徴とする芳香族ポリエーテルスルホン粒子の製造方法。

【化 2】



(式中の R は、それぞれ同一であっても異なってもよく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基および炭素数 6 ~ 8 のアリール基から選ばれるいずれかを表し、m は 0 ~ 3 の整数を表す。Y は直接結合、酸素、硫黄、SO₂、CO、C(CH₃)₂、CH(CH₃)、および CH₂ から選ばれるいずれかを表す)

【請求項 5】

前記芳香族ポリエーテルスルホンと界面活性剤を第 1 の溶媒中で混合し、芳香族ポリエーテルスルホンの均一溶液または懸濁液を得る工程、芳香族ポリエーテルスルホンの均一溶液または懸濁液に第 1 の溶媒とは異なる第 2 の溶媒を加えて芳香族ポリエーテルスルホン

粒子を析出させる工程を含むことを特徴とする請求項4記載の芳香族ポリエーテルスルホン粒子の製造方法。

【請求項6】

第1の溶媒が、非プロトン性極性溶媒または非プロトン性極性溶媒と非プロトン性極性溶媒に相溶する他の溶媒との混合溶媒であることを特徴とする請求項5記載の芳香族ポリエーテルスルホン粒子の製造方法。

【請求項7】

非プロトン性極性溶媒が、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、およびスルホランから選ばれる1種または2種以上の混合溶媒であることを特徴とする請求項6記載の芳香族ポリエーテルスルホン粒子の製造方法。

【請求項8】

第2の溶媒が、25における芳香族ポリエーテルスルホンの溶解度が1質量%以下の溶媒であることを特徴とする請求項5～7のいずれか1項記載の芳香族ポリエーテルスルホン粒子の製造方法。

【請求項9】

第2の溶媒が、水、メタノール、およびエタノールから選ばれる1種または2種以上の混合物であることを特徴とする請求項5～8のいずれか1項記載の芳香族ポリエーテルスルホン粒子の製造方法。

【請求項10】

界面活性剤が、完全ケン化型または部分ケン化型のポリビニルアルコール、完全ケン化型または部分ケン化型のポリ(ビニルアルコール-エチレン)共重合体、ポリエチレングリコール、およびポリビニルピロリドンから選ばれる1種または2種以上の混合物であることを特徴とする請求項4～9のいずれか1項記載の芳香族ポリエーテルスルホン粒子の製造方法。

【請求項11】

界面活性剤の添加量が、芳香族ポリエーテルスルホン100質量部に対し、1～200質量部であることを特徴とする請求項4～10のいずれか1項記載の芳香族ポリエーテルスルホン粒子の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0222

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0222】

参考例6 <ポリカーボネート微粒子の製造方法>

100mlの4口フラスコの中に、ポリマーAとしてポリカーボネート 2.5g (重量平均分子量 45,000 三菱エンジニアリングプラスチック株式会社製 'ユーピロン(登録商標)' E2000)、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン 45g、ポリマーBとしてポリビニルアルコール 2.5g (日本合成化学工業株式会社製 'ゴーセノール(登録商標)' GL-05)を加え、80に加熱し、ポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、450rpmで攪拌しながら、貧溶媒として50gのイオン交換水を、送液ポンプを経由して、0.41g/分のスピードで滴下した。約12gのイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。全量の水を入れ終わった後に、30分間攪拌し、得られた懸濁液を、ろ過し、イオン交換水 100gで洗浄し、濾別したものを、80 10時間真空乾燥を行い、2.15gの白色固体を得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、表面に凸凹のある形状の微粒子(図3)であり、平均粒子径 9.6μm、粒子径分布指数 1.12のポリカーボネート微粒子であった。なお、本実施例で用いたポリカーボネートの融解熱量は観測されず、このポリマーのSP値は、23.0(J/cm³)^{1/2}だった。また、本有機溶媒とポ

リマー A、ポリマー B を別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、ポリマー A 相とポリマー B 相は 2 相分離することが分かった。貧溶媒である水に対するポリカーボネートの溶解度（室温）は、0.1 質量% 以下であった。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0223

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0223】

参考例 7 < ABS (アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン) 樹脂微粒子の製造方法 >

100 ml の 4 口フラスコの中に、ポリマー A として ABS 樹脂（重量平均分子量 110,000 東レ株式会社製‘トヨラック（登録商標）’ T100、ポリ（アクリロニトリル - スチレン）共重合体をマトリックスとし、平均粒子径 300 nm のゴム含有グラフト共重合体が分散したもの）2.5 g、有機溶媒として N - メチル - 2 - ピロリドン 45 g、ポリマー B としてポリビニルアルコール 2.5 g（日本合成化学工業株式会社‘ゴーセノール（登録商標）’ GL - 05）を加え、80 に加熱し、ポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、450 rpm で攪拌しながら、貧溶媒として 50 g のイオン交換水を、送液ポンプを経由して、0.41 g / 分のスピードで滴下した。約 12 g のイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。全量の水を入れ終わった後に、30 分間攪拌し、得られた懸濁液を、ろ過し、イオン交換水 100 g で洗浄し、濾別したものを 80 10 時間真空乾燥を行い、1.85 g の白色固体を得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、真球状（図 4）の形状をしており、平均粒子径 28.6 μm 、粒子径分布指数 1.19 の ABS 微粒子であった。この粒子の断面観察のために電子顕微鏡用超薄切片を作成し、透過型電子顕微鏡にて観察を行ったところ、図 5 に示すとおり、粒子内部に子粒子を有する構造であり、本写真より子粒子の粒子径は、0.92 μm 、子粒子の粒子径 / ポリマー微粒子の粒子径比は 0.033 であった。なお、本実施例で用いた ABS の融解熱量は観測されず、このポリマーの SP 値は、ポリ（アクリロニトリル - スチレン）として、計算法より、24.3 (J / cm^3)^{1/2} だった。また、本有機溶媒とポリマー A、ポリマー B を別途溶解させ、静置観察したところ、本系は 2 相分離することが分かった。貧溶媒である水に対する、ABS の溶解度（室温）は、0.1 質量% 以下であった。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0224

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0224】

参考例 8 < ポリアミド粒子の製造方法 1 >

100 ml の 4 口フラスコの中に、ポリマー A として非晶ポリアミド（重量平均分子量 18,000 エムザベルケ社製‘グリルアミド（登録商標）’ TR55）2.5 g、有機溶媒として N - メチル - 2 - ピロリドン 45 g、ポリマー B としてポリビニルアルコール 2.5 g（日本合成化学工業株式会社‘ゴーセノール（登録商標）’ GL - 05）を加え、80 に加熱し、ポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、450 rpm で攪拌しながら、貧溶媒として 50 g のイオン交換水を、送液ポンプを経由し、0.41 g / 分のスピードで滴下を行った。12 g のイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。全量の水を入れ終わった後に、30 分間攪拌し、得られた懸濁液を、ろ過し、イオン交換水 100 g で洗浄し、80 10 時間真空乾燥を行い、白色固体 2.25 g を得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ図 6 に示すように真球状の微粒子であり、平均粒子径 24.3 μm 、粒子径分布指数 1

． 13 の非晶ポリアミドの微粒子であった。なお、本実施例で用いた非晶ポリアミドの融解熱量は観測されず、このポリマーのSP値は、計算法より、 $23.3 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ だった。また、本有機溶媒とポリマーA、ポリマーBを別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、体積比 3/7 (ポリマーA溶液相/ポリマーB溶液相(体積比)) で2相分離することが分かり、本系の界面張力の推算値 2 mN/m 以下であった。この別途作成した2相分離系を簡易的に振動させ、形成されたエマルジョンの光学顕微鏡写真を図7に示す。貧溶媒である水に対する、非晶ポリアミドの溶解度(室温)は、0.1質量%以下であった。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0225

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0225】

参考例9 <ポリフェニレンエーテル粒子の製造方法>

100mlの4口フラスコの中に、ポリマーAとしてポリ(2,6-ジメチルフェニレンエーテル) 2.5g(重量平均分子量 55,000)、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン 45g、ポリマーBとしてポリビニルアルコール 2.5g(日本合成化学工業株式会社 ‘ゴーセノール(登録商標)’ GL-05)を加え、80 に加熱し全てのポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、450rpmで攪拌しながら、貧溶媒として50gのイオン交換水を、送液ポンプを經由し、0.41g/分のスピードで滴下を行った。12gのイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。全量の水を入れ終わった後に、30分間攪拌し、得られた懸濁液を、ろ過し、イオン交換水 100gで洗浄し、80 10時間真空乾燥を行い、白色固体 2.25gを得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、平均粒子径 8.6μm、粒子径分布指数 1.11のポリ(2,6-ジメチルフェニレンエーテル)微粒子であった。なお、本実施例で用いたポリフェニレンエーテルの融解熱量は観測されず、このポリマーのSP値は、計算法より、 $20.7 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ だった。また、本有機溶媒とポリマーA、ポリマーBを別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、ポリマーA溶液相とポリマーB溶液相は、2相分離することが分かった。貧溶媒である水に対するポリフェニレンエーテルの溶解度(室温)は、0.1質量%以下であった。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0226

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0226】

参考例10 <ポリエーテルイミド粒子の製造方法>

100mlの4口フラスコの中に、ポリマーAとしてポリエーテルイミド 2.5g(重量平均分子量 55,000 ジーイープラスチック社製ウルテム1010)、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン 45g、ポリマーBとしてポリビニルアルコール 2.5g(日本合成化学工業株式会社 ‘ゴーセノール(登録商標)’ GL-05)を加え、80 に加熱し全てのポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、450rpmで攪拌をしながら、貧溶媒として50gのイオン交換水を、送液ポンプを經由し、0.41g/分のスピードで滴下を行った。12gのイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。全量の水を入れ終わった後に、30分間攪拌した。さらに水を50g一括で添加し、得られた懸濁液を、遠心分離機にて、重力加速度の20000倍にて20分間、遠心分離を行い、上澄み液を取り除いた。得られた固形分を、ろ過し、イオン交換水 100gで洗浄し、80 10時間真空乾燥を行い、白色固体 2.1gを得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、真球状であり、平均

粒子径 0.7 μm 、粒子径分布指数 1.13 のポリエーテルイミド微粒子であった。なお、本実施例で用いたポリエーテルイミドの融解熱量は観測されず、このポリマーの SP 値は、実験法より、24.0 (J/cm^3)^{1/2} だった。また、本有機溶媒とポリマー A、ポリマー B を別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、ポリマー A 溶液相とポリマー B 溶液相は、2 相分離することが分かった。貧溶媒である水に対するポリエーテルイミドの溶解度(室温)は、0.1 質量% 以下であった。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0227

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0227】

参考例 11 < ポリアクリロニトリル粒子の製造方法 >

100 ml の 4 口フラスコの中に、ポリマー A としてポリアクリロニトリル 2.5 g (重量平均分子量 610,000、アルドリッチ社製)、有機溶媒としてジメチルスルホキシド 45 g、ポリマー B としてポリビニルアルコール 2.5 g (日本合成化学工業株式会社‘ゴーセノール(登録商標)’ GL-05) を加え、80 に加熱し全てのポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、450 rpm で攪拌をしながら、貧溶媒として 50 g のイオン交換水を、送液ポンプを經由し、0.41 g / 分のスピードで滴下を行った。12 g のイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。全量のイオン交換水を入れ終わった後に、30 分間攪拌し、得られた懸濁液を、ろ過し、イオン交換水 100 g で洗浄し、80 10 時間真空乾燥を行い、白色固体 2.0 g を得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、真球状であり、平均粒子径 16.8 μm 、粒子径分布指数 1.15 の ポリアクリロニトリル微粒子であった。なお、本実施例で用いたポリアクリロニトリルの融解熱量は観測されず、このポリマーの SP 値は、計算法より、29.5 (J/cm^3)^{1/2} だった。また、本有機溶媒とポリマー A、ポリマー B を別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、ポリマー A 溶液相とポリマー B 溶液相は、2 相分離することが分かった。貧溶媒である水に対するポリアクリロニトリルの溶解度(室温)は、0.1 質量% 以下であった。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0228

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0228】

参考例 12 < ポリアミド微粒子の製造方法 2 >

100 ml の 4 口フラスコの中に、ポリマー A として非晶ポリアミド(重量平均分子量 12,300、エムザベルケ社製 ‘グリルアミド(登録商標)’ TR90) 2.1 g、有機溶媒としてギ酸(和光純薬工業株式会社製) 25.8 g、ポリマー B としてポリビニルアルコール 2.1 g (日本合成化学工業株式会社 ‘ゴーセノール(登録商標)’ GM-14 重量平均分子量 22,000、SP 値 32.8 (J/cm^3)^{1/2}) を加え、80 に加熱し、ポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、900 rpm で攪拌をしながら、貧溶媒として 60 g のイオン交換水を、送液ポンプを經由し、0.05 g / 分のスピードで滴下を開始した。徐々に滴下速度を上げながら滴下し、全量を 90 分かけて滴下した。10 g のイオン交換水を入れた時に系が白色に変化した。半分量のイオン交換水を滴下した時点で系の温度を 60 まで昇温させ、引き続き、残りのイオン交換水を入れ、全量滴下した後に、引き続き 30 分間攪拌した。室温に戻した懸濁液を、ろ過し、イオン交換水 50 g で洗浄し、80 10 時間真空乾燥を行い、白色固体を 2.0 g 得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて、観察したところ、平均粒子径 9.2 μm 、粒子径分布指数 1.46 の非晶ポリアミド微粒子であった。な

お、本実施例で用いた非晶ポリアミドの融解熱量は観測されず、このポリマーのSP値は、計算法より $21.2 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ だった。また、本有機溶媒とポリマーA、ポリマーBを別途溶解させ、静置観察したところ、体積比 $1/9$ 以下（ポリマーA溶液相/ポリマーB溶液相（体積比））で2相分離することが分かった。貧溶媒である水に対するこの非晶ポリアミドの溶解度（室温）は、 0.1 質量%以下であった。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0229

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0229】

参考例13 <ポリアミド微粒子の製造方法3>

100mlの4口フラスコの中に、ポリマーAとしてポリアミド（重量平均分子量 17,000、デグザ社製 ‘TROGAMID（登録商標）’ CX7323）1.2g、有機溶媒としてギ酸 27.6g、ポリマーBとしてポリビニルアルコール 1.2g（日本合成化学工業株式会社 ‘ゴーセノール（登録商標）’ GM-14、SP値 $32.8 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ ）を加え、80 に加熱し、ポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、十分に攪拌した状態を継続しながら、900rpmで攪拌をしながら、貧溶媒として60gのイオン交換水を、送液ポンプを經由し、 0.05 g/分 のスピードで滴下を開始した。徐々に滴下速度を上げながら滴下し、全量を90分かけて滴下した。10gのイオン交換水を入れた時に系が白色に変化した。半分量のイオン交換水を滴下した時点で系の温度を60 まで昇温させ、引き続き、残りのイオン交換水を入れ、全量滴下した後に、引き続き30分間攪拌した。室温に戻した懸濁液を、ろ過し、イオン交換水50gで洗浄し、80 10時間真空乾燥を行い、白色固体1.1gを得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて、観察したところ、平均粒子径 $13.4 \mu\text{m}$ 、粒子径分布指数1.1のポリアミド微粒子であった。なお、本実施例で用いたポリアミドの融解熱量は、 9.4 J/g であり、このポリマーのSP値は、計算法より $23.3 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ だった。また、本有機溶媒とポリマーA、ポリマーBを別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、体積比 $1/9$ 以下（ポリマーA溶液相/ポリマーB溶液相（体積比））で2相分離することが分かった。貧溶媒である水に対するこのポリアミドの溶解度（室温）は、 0.1 質量%以下であった。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0230

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0230】

参考例14 <ポリアミドとエポキシ樹脂の混合からなる微粒子の製造方法4>

100mlの4口フラスコの中に、ポリマーAとしてポリアミド（重量平均分子量 17,000、デグザ社製 ‘TROGAMID（登録商標）’ CX7323）1.2g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（“jER”（登録商標）828、ジャパンエポキシレジン（株）製）0.078g、硬化剤としてポリアミドアミン（“トーマイド”（登録商標）#296（富士化成工業（株）製））0.026g、有機溶媒としてギ酸 27.6g、ポリマーBとしてポリビニルアルコール 1.2g（日本合成化学工業株式会社 ‘ゴーセノール（登録商標）’ GM-14、SP値 $32.8 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ ）を加え、80 に加熱し、ポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、十分に攪拌した状態を継続しながら、900rpmで攪拌をしながら、貧溶媒として60gのイオン交換水を、送液ポンプを經由し、 0.05 g/分 のスピードで滴下を開始した。徐々に滴下速度を上げながら滴下し、全量を90分かけて滴下した。10gのイオン交換水を入れた時に系が白色に変化した。半分量のイオン交換水を滴下した時点で

系の温度を60℃まで昇温させ、引き続き、残りの水を入れ、全量滴下した後に、引き続き30分間攪拌した。室温に戻した懸濁液を、ろ過し、イオン交換水50gで洗浄し、80℃、10時間真空乾燥を行い、白色固体1.1gを得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて、観察したところ、平均粒子径26.0μm、粒子径分布指数1.1のポリアミド微粒子であった。本粒子を赤外分光光度計にて、本粒子の定性を行ったところ、エポキシ樹脂の特性吸収ピークである828cm⁻¹が観測された。なお、本実施例で用いたポリアミドの融解熱量は、9.4J/gであり、このポリマーのSP値は、計算法より23.3(J/cm³)^{1/2}だった。また、本有機溶媒とポリマーA、ポリマーBを別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、体積比1/9以下(ポリマーA溶液相/ポリマーB溶液相(体積比))で2相分離することが分かった。貧溶媒である水に対する、このポリアミド、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の溶解度(室温)は、いずれも0.1質量%以下であった。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0232

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0232】

参考例16(ポリアミドイミド微粒子の製造方法)

100mlの4口フラスコの中に、ポリマーAとしてポリアミドイミド2.5g(重量平均分子量66,000 東レ製 TI 5013E-P)、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン45g、ポリマーBとしてポリビニルアルコール2.5g(日本合成化学工業株式会社‘ゴーセノール(登録商標)’GL-05)を加え、80℃に加熱し全てのポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、450rpmで攪拌をしながら、貧溶媒として50gのイオン交換水を、送液ポンプを經由し、0.41g/分のスピードで滴下を行った。12gのイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。全量の水を入れ終わった後に、30分間攪拌した。さらにイオン交換水50gを一括で添加し、得られた懸濁液を、遠心分離機にて、重力加速度の20000倍にて20分間、遠心分離を行い、上澄み液を取り除いた。得られた固形分を、ろ過し、イオン交換水100gで洗浄し、80℃、10時間真空乾燥を行い、白色固体2.2gを得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、真球状であり、平均粒子径0.5μm、粒子径分布指数1.16のポリアミドイミド微粒子であった。なお、本実施例で用いたポリアミドイミドの融解熱量は観測されず、このポリマーのSP値は、計算法より、31.0(J/cm³)^{1/2}だった。また、本有機溶媒とポリマーA、ポリマーBを別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、ポリマーA溶液相とポリマーB溶液相は、2相分離することが分かった。貧溶媒である水に対するポリアミドイミドの溶解度(室温)は、0.1質量%以下であった。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0233

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0233】

参考例17(ポリアリレート微粒子の製造方法)

100mlの4口フラスコの中に、ポリマーAとしてポリアリレート2.5g(重量平均分子量24,000 ユニチカ製ユ-ポリマーU-100)、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン45g、ポリマーBとしてポリビニルアルコール2.5g(日本合成化学工業株式会社‘ゴーセノール(登録商標)’GL-05)を加え、80℃に加熱し全てのポリマーが溶解するまで攪拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、450rpmで攪拌をしながら、貧溶媒として50gのイオン交換水を、送液ポンプを經由し

、0.41 g / 分のスピードで滴下を行った。12 g のイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。全量の水を入れ終わった後に、30 分間攪拌した。さらにイオン交換水 50 g を一括で添加し、得られた懸濁液を、遠心分離機にて、重力加速度の 20000 倍にて 20 分間、遠心分離を行い、上澄み液を取り除いた。得られた固形分を、ろ過し、イオン交換水 100 g で洗浄し、80 10 時間真空乾燥を行い、白色固体 2.1 g を得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、真球状であり、平均粒子径 0.6 μm 、粒子径分布指数 1.13 のポリアリレート微粒子であった。なお、本実施例で用いたポリアリレートの融解熱量は観測されず、このポリマーの SP 値は、計算法より、 $30.5 (\text{J} / \text{cm}^3)^{1/2}$ であった。また、本有機溶媒とポリマー A、ポリマー B を別途溶解させ、静置観察したところ、本系では、ポリマー A 溶液相とポリマー B 溶液相は、2 相分離することが分かった。貧溶媒である水に対するポリアリレートの溶解度（室温）は、0.1 質量% 以下であった。