(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2014-159558
(P2014-159558A)
(43)公開日　平成26年9月4日(2014.9.4)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08J 3/02	(2006.01)	C08J	3/02	CFGA	4F070
C08L 79/08	(2006.01)	C08L	79/08	C	4J002
C08K 5/00	(2006.01)	C08K	5/00		
C08K 5/05	(2006.01)	C08K	5/05		
C08K 5/07	(2006.01)	C08K	5/07		

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 16 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2014-7255(P2014-7255)
(22)出願日　平成26年1月17日(2014.1.17)
(31)優先権主張番号　特願2013-12638(P2013-12638)
(32)優先日　平成25年1月25日(2013.1.25)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(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
(74)代理人　100089118
弁理士　酒井　宏明
(72)発明者　赤阪　寛章
愛知県東海市新宝町３１番地　東レ株式会社東海工場内
(72)発明者　坂根　智博
愛知県東海市新宝町３１番地　東レ株式会社東海工場内
(72)発明者　高橋　俊也
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリアミドイミド樹脂微粒子分散液、およびポリアミドイミド樹脂微粒子分散液の製造方法

(57)【要約】
【課題】工業的に実施可能であり、かつ簡便な操作で得ることができる、ポリアミドイミド（ＰＡＩ）樹脂微粒子の分散液、およびその製造方法を提供する。
【解決手段】本発明は、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、もしくは高分子界面活性剤存在下、平均１次粒径が１００ｎｍ～３００ｎｍのポリアミドイミド樹脂微粒子を分散媒とともに超音波装置等により機械的分散させて得られるポリアミドイミド樹脂微粒子分散液、およびポリアミドイミド樹脂微粒子分散液の製造方法である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
平均１次粒径が１００ｎｍ～３００ｎｍのポリアミドイミド樹脂微粒子、界面活性剤、および分散媒からなるポリアミドイミド樹脂微粒子分散液。
【請求項２】
前記界面活性剤は、非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、または高分子界面活性剤である請求項１に記載のポリアミドイミド樹脂微粒子分散液。
【請求項３】
前記分散媒は、水、有機溶媒である請求項１に記載のポリアミドイミド樹脂微粒子分散液。
【請求項４】
前記有機溶媒は、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒またはＮ－アルキルピロリジノン系溶媒である請求項３に記載のポリアミドイミド樹脂微粒子分散液。
【請求項５】
前記アルコール系溶媒は、炭素数が１～６の直鎖状または分枝状のアルコール系溶媒であり、前記ケトン系溶媒は、カルボニル炭素に炭素数が１～６の同一または異なるアルキル基が結合するケトン系溶媒であり、前記Ｎ－アルキルピロリジノン系溶媒は、ラクタム環内の窒素に炭素数１～６の直鎖状または分枝状のアルキル基が結合するＮ－アルキルピロリジノンである請求項４に記載のポリアミドイミド樹脂微粒子分散液。
【請求項６】
界面活性剤、平均１次粒径が１００ｎｍ～３００ｎｍのポリアミドイミド樹脂微粒子、および分散媒の混合物を機械分散させる分散工程を含むポリアミドイミド樹脂微粒子分散液の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明はポリアミドイミド樹脂微粒子分散液、およびポリアミドイミド樹脂微粒子分散液の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ポリアミドイミド樹脂（以下「ＰＡＩ樹脂」と略すこともある）は、耐熱性、耐薬品性、耐摩耗性等に優れており、産業機器部品、フィルム、電気・電子部品、自動車部品、航空宇宙関連部材に使用されている。また、ポリアミドイミド樹脂は、ペレットとして使用される他に有機溶剤に溶解したワニスとしても使用されている。
【０００３】
近年、自動車、電子材料分野では、軽量化、小型化、微細化、薄膜化が進められており、これらの要求に応えるため、部材表面への微細な微粒子の適応が求められている。部材表面にポリアミドイミド樹脂微粒子をコーティングするには、その分散液を均一に部材に塗布した後、分散媒を除去する。また、ポリアミドイミド樹脂微粒子は、他の樹脂や複合材料に混合してチキソトロピー性の付与や耐衝撃性向上等の樹脂物性の改善にも効果があることが知られている。
【０００４】
このようにポリアミドイミド樹脂微粒子は多くの用途で使用され、且つ様々な用途展開が期待される。部材表面へのポリアミドイミド樹脂微粒子のコーティングによる部材の軽量化、小型化、微細化、薄膜化のためには、ポリアミドイミド樹脂微粒子の粒径は１μｍ以下であることが好ましいが、１μｍ以下のポリアミドイミド樹脂微粒子の粉体は容易に凝集するので、通常、その粉体を樹脂に分散させることは困難である。したがって、その用途に適した分散媒に、ポリアミドイミド樹脂微粒子を均一に分散させた分散液が望まれている。ポリアミドイミド樹脂微粒子を分散媒に均一に分散させるには、微粒子の平均１

次粒径が３００ｎｍ以下であることが望ましく、さらに、分散安定性に優れたポリアミドイミド樹脂微粒子分散液を作製するには、適切な界面活性剤を選択し、機械的分散させることが必要である。

【０００５】

ポリアミドイミド樹脂微粒子の合成方法として、例えば、トリメリット酸無水物クロライド等の酸クロリドを含む第１溶液と、例えば、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル等のジアミン化合物を含む第２溶液を、第１溶液と第２溶液のいずれにも可溶な溶媒の存在下、超音波での攪拌によりポリアミドイミド樹脂微粒子を得る方法が知られている（例えば、特許文献１、２、３参照）。しかしながら、特許文献１、２および３では、具体的な製造例としては、酸クロリドとしてジカルボン酸クロリドを使用したポリアミド微粒子の製造が記載されているのみであり、ポリアミドイミド樹脂微粒子の具体的な製造例ならびにポリアミドイミド樹脂微粒子分散液は開示されていない。

【０００６】

また、ポリアミドイミド樹脂微粒子の製造方法として、噴霧乾燥法による方法が開示されている（例えば、特許文献４参照）。この方法では、Ｎ－メチル－２－ピロリジノンに溶解したポリアミドイミド樹脂をモービルマイナー型スプレードライで噴霧乾燥して、平均粒径４．５μｍのポリアミドイミド微粒子を得ている。さらに、例えば、４，４’－ジフェニルメタンジイソシナネートとトリメリット酸無水物の重合から平均粒径３μｍのポリアミドイミド樹脂微粒子を製造する方法が開示されている（例えば、特許文献５、６参照）。しかしながら、特許文献４、５および６にかかる方法では、平均粒径が１μｍ以下のポリアミドイミド樹脂微粒子を製造することができない。

【０００７】

また、フェニル基を有する界面活性剤水溶液へ、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノンに溶解させたポリアミドイミド樹脂を加えて、平均粒径が１μｍ以下のポリアミドイミド樹脂微粒子を析出させる方法が開示されている（例えば、特許文献７参照）。

さらに、特許文献８には、有機溶媒にポリアミドイミド樹脂を溶解し、ポリアミドイミド樹脂を貧溶媒へ添加、またはフラッシュ晶析して、平均１次粒径３００ｎｍ以下のポリアミドイミド樹脂微粒子を製造する方法が報告されている。しかしながら、特許文献７、８には、ポリアミドイミド樹脂微粒子分散液に関しては述べられていない。

【０００８】

さらにまた、特許文献９には、ポリアミドイミド樹脂粉末の水分散液の作製方法が記載されているが、分散剤がイミド化率０％～３０％のポリアミド酸に限定されており、使用用途に制限がある。

【０００９】

一方、有機溶媒に溶解したポリフェニレンサルファイド樹脂をフラッシュ冷却し、ポリフェニレンサルファイド樹脂微粒子を得、その樹脂微粒子を分散液とする方法が開示されている（特許文献１０）。しかしながら、特許文献１０には、ポリアミドイミド樹脂微粒子分散液を製造できることは、記載も示唆もされていない。

【００１０】

このような状況から、分散安定性に優れた平均１次粒径３００ｎｍ以下のポリアミドイミド樹脂微粒子の分散液の開発が切望されていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１１】

【特許文献１】特許第４３０４４３４号公報
【特許文献２】特開２００５－９７３７０号公報
【特許文献３】特開２００６－２５７３４５号公報
【特許文献４】特開平４－２８５６６０号公報
【特許文献５】特開平１１－２４６７５９号公報
【特許文献６】特開２０００－１７０７３号公報

【特許文献７】特開２００９－０６７８８０号公報
【特許文献８】国際公開第２０１１/０６２００６号
【特許文献９】特開２０１０－３７５０６号公報
【特許文献１０】国際公開第２００９/１１９４６６号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１２】
従って、本発明は、分散安定性に優れたポリアミドイミド樹脂微粒子分散液、およびその製造方法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】
【００１３】
本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、驚くべきことに界面活性剤存在下、ポリアミドイミド樹脂微粒子を分散媒に懸濁し、機械的分散させると安定なポリアミドイミド樹脂微粒子分散液が得られることを見出し、本発明に至った。
即ち、本発明は、平均１次粒径が１００ｎｍ～３００ｎｍのポリアミドイミド樹脂微粒子、界面活性剤、および分散媒からなるポリアミドイミド樹脂微粒子分散液である。
また、本発明は、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、もしくは高分子界面活性剤存在下、ポリアミドイミド樹脂微粒子を分散媒に機械的分散させる分散工程を含むポリアミドイミド樹脂微粒子分散液の製造方法である。
【発明の効果】
【００１４】
本発明を用いれば、工業的に安定して入手することが困難であった平均粒径３００ｎｍ以下のＰＡＩ樹脂微粒子分散液を簡便かつ安定的に製造することができ、広く産業上有用な材料を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１５】
以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。
【００１６】
［原料のＰＡＩ樹脂］
本発明で用いるポリアミドイミド樹脂は、無水トリメリット酸、無水トリメリット酸モノクロリド等の酸成分とアミン成分とを重合させて得られるものである。
ＰＡＩ樹脂の製造法として、無水トリメリット酸とジイソシアネートを原料とするイソシアナート法（例えば、特公昭５０－３３１２０号公報）、無水トリメリット酸クロリドとジアミンをＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド中で重合させる酸クロリド法（例えば、特公昭４２－１５６３７号公報）、３価または５価の無機、ないし有機リン化合物の存在下、芳香族トリカルボン酸、その無水物またはそのエステルと、ジアミンとを溶液中で反応させる直接重合法（例えば、特公昭４９－４０７７号公報）が知られているが、本発明におけるＰＡＩ樹脂は、いずれの方法によっても製造することができる。
本発明で用いるポリアミドイミド樹脂としては、市販のものから適宜選択して用いることも可能であり、具体的には東レ株式会社製ポリアミドイミド樹脂ＴＩ－５０１３Ｐ、ソルベイ社製トーロン等を用いることができる。
【００１７】
［ＰＡＩ樹脂微粒子の製造］
本発明におけるＰＡＩ樹脂微粒子は、上記したＰＡＩ樹脂を下記で説明する溶解工程と析出工程とを含む方法を経て製造することができる。
【００１８】
本発明で用いるポリアミドイミド樹脂微粒子の製造にかかる溶解工程は、下記（ａ１）および（ｂ１）から選択される。
（ａ１）ポリアミドイミド樹脂を有機溶媒に溶解させ、ポリアミドイミド樹脂濃度が５質量％未満のポリアミドイミド樹脂溶解液Ａ１とする工程

（ｂ１）ポリアミドイミド樹脂を有機溶媒に溶解させ、ポリアミドイミド樹脂濃度が１０質量％未満のポリアミドイミド樹脂溶解液Ｂ１とする工程

【００１９】

本発明で用いるポリアミドイミド樹脂微粒子の製造にかかる析出工程は、下記（ａ２）および（ｂ２）から選択される。

（ａ２）ポリアミドイミド樹脂溶解液Ａ１を、界面活性剤を実質的に含まないポリアミドイミド樹脂の微粒子を析出させる溶媒へ添加して、ポリアミドイミド樹脂の微粒子を析出させる工程

（ｂ２）ポリアミドイミド樹脂溶解液Ｂ１を、フラッシュ晶析してポリアミドイミド樹脂の微粒子を析出させる工程

【００２０】

上記溶解工程において、（ａ１）を選択した場合、析出工程は（ａ２）を選択し、（ｂ１）の溶解工程を選択した場合、（ｂ２）の析出工程を行うものである。すなわち、ＰＡＩ樹脂の濃度が５質量％未満とする溶解工程（ａ１）では、ＰＡＩ樹脂を単に貧溶媒へ添加する析出工程（ａ２）により微粒子が得られるが、５質量％以上では粗大粒子、もしくは塊状物となる。これに対してフラッシュ晶析による析出工程（ｂ２）では、ＰＡＩ樹脂の濃度が１０質量％未満で微粒子を作製することが可能である。

【００２１】

［溶解工程］

本発明における溶解工程は、上記溶解工程（ａ１）および（ｂ１）から選択されるものである。

まず、ポリアミドイミド樹脂を有機溶媒に溶解させる方法について、以下説明する。

【００２２】

本発明において、溶解工程では、有機溶媒を仕込んだ溶解槽内でＰＡＩ樹脂を有機溶媒に溶解させる。本発明で使用するＰＡＩ樹脂の形態は特に問わないが、具体的に例示するならば、粉末、顆粒、ペレット、フィルム、成形品等があげられる。操作性及び溶解に要する時間を短縮させる観点から、粉末、顆粒、ペレットが望ましく、特に粉末のＰＡＩ樹脂が好ましい。ここで、目的とするＰＡＩ樹脂微粒子を水溶性塗料等に使用する場合等を含め、共存する無機イオンによる装置の腐食等を防止するために、無機イオンを含有していない粉末、顆粒、ペレット状のＰＡＩ樹脂が特に好ましい。

【００２３】

溶解工程で使用する有機溶媒は、ＰＡＩ樹脂が溶解する溶媒であれば何れも使用できる。具体的には、Ｎ－メチル－２－ピロリジノン（以下、ＮＭＰと略する）等のＮ－アルキルピロリジノン類、Ｎ－メチル－ε－カプロラクタム等のＮ－アルキルカプロラクタム類、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（以下、ＤＭＩと略する）等のウレア類、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（以下、ＤＭＡｃと略する）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（以下、ＤＭＦと略する）等の鎖状アミド系溶媒、ジメチルスルホキシド（以下、ＤＭＳＯと略する）、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン等のイオウ酸化物系極性溶媒の中から少なくとも一種選ばれる溶媒が挙げられる。

【００２４】

溶解工程の溶解槽の雰囲気は、空気雰囲気下、不活性ガス雰囲気下、あるいは溶媒蒸気の雰囲気下のいずれでも良いが、ＰＡＩ樹脂の分解、劣化を抑制するため、更には安全に作業を進めるために酸素ガス濃度を低くする方が好ましい。ここで、不活性ガスとしては、窒素ガス、二酸化炭素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスなどが挙げられるが、経済性、入手容易性を勘案して、窒素ガス、アルゴンガス、二酸化炭素ガスが好ましく、特に好ましくは窒素ガスあるいはアルゴンガスが用いられる。また、溶媒蒸気の雰囲気下とする方法としては、（１）溶解槽を減圧または真空にして空気を除去した後に反応槽を昇温する方法、（２）溶解槽内の空気を吸引しつつ、昇温し、溶媒蒸気が充満した状態になったところで吸引を止める方法、（３）溶解槽内の空気を吸引しつつ、溶媒蒸気が充満した状態になったところで吸引を止めるなどの方法、（４）溶解槽内の空気を吸引しつつ、溶媒

と同種の蒸気を反応槽中に吹き込む方法、あるいはこれらを組合せた方法が挙げられ、それにより溶解槽内を気化した溶媒蒸気の雰囲気にすることができる。なお、（２）～（４）の方法を採用する場合は溶解槽内の溶媒の量を把握しておくことが望ましい。

【００２５】

ＰＡＩ樹脂の有機溶媒への溶解方法は特に限定しないが、溶解槽として使用する容器にＰＡＩ樹脂、有機溶媒を入れ、撹拌しながら溶解する。常温で溶解しない場合、加熱することにより溶解させる。粒径の揃ったＰＡＩ樹脂微粒子を製造するには、ＰＡＩ樹脂を有機溶媒に完全溶解させてから、析出させる溶媒に添加、もしくはフラッシュ晶析して析出させる方法が好ましいが、未溶解のＰＡＩ樹脂が存在してもよい。

【００２６】

ＰＡＩ樹脂の有機溶媒への溶解温度は、使用する有機溶媒の種類やＰＡＩ樹脂の濃度によって異なるが、通常は常温～２５０℃、好ましくは常温～１００℃である。

ＰＡＩ樹脂の有機溶媒への溶解時間は、有機溶媒の種類、ＰＡＩ樹脂の仕込濃度、溶解温度によって異なるが、通常、５分から５時間であり、好ましくは、１０分～４時間の範囲である。

上記操作により、ＰＡＩ樹脂を有機溶媒に溶解させることができる。

【００２７】

本発明における溶解工程（ａ１）においては、ＰＡＩ樹脂濃度を５質量％未満のＰＡＩ樹脂溶解液Ａ１とする（以下溶解液Ａ１と称する場合がある）。

ＰＡＩ樹脂溶解液Ａ１の粘度は、ＰＡＩ樹脂の濃度が増加するにつれて急激に増加する。例えば、有機溶媒がＮＭＰの場合、ＰＡＩ樹脂濃度が５質量％では、ＰＡＩ樹脂溶解液の粘度は１１ｍＰａ・ｓであるのに対し、１０質量％では５４ｍＰａ・ｓ、１５質量％では２２５ｍＰａ・ｓ、２０質量％では８３７ｍＰａ・ｓと急激に増大する（後述の粘度測定法により測定）。

【００２８】

ＰＡＩ樹脂溶解液Ａ１の粘度が高いと、後述する析出工程（ａ２）において、ＰＡＩ樹脂溶解液Ａ１を、ＰＡＩ樹脂の微粒子を析出させる溶媒へ添加して微粒子が析出する際に、微粒子同士の融着等が生じ、粒径の小さな微粒子や粒径の揃った微粒子が得られない。

そのため、ＰＡＩ樹脂溶解液Ａ１をＰＡＩ樹脂を析出させる溶媒へ添加する場合のＰＡＩ樹脂の使用量は、通常は有機溶媒とＰＡＩ樹脂の合計１００質量部に対してＰＡＩ樹脂５質量部未満とし、好ましくは０．１質量部以上５質量部未満、より好ましくは０．５～４質量部である。

【００２９】

一方、溶解工程（ｂ１）においては、ＰＡＩ樹脂濃度を１０質量％未満のＰＡＩ樹脂溶解液Ｂ１とする（以下溶解液Ｂ１と称する場合がある）。

すなわち、後述する析出工程（ｂ２）のようにフラッシュ晶析を利用してＰＡＩ樹脂微粒子を製造する場合には、ＰＡＩ樹脂溶解液Ｂ１中のＰＡＩ樹脂濃度が１０質量％未満であれば、安定してＰＡＩ樹脂微粒子を製造することが可能である。すなわち、溶解工程（ｂ１）における溶解液Ｂ１のＰＡＩ樹脂の使用量は、ＰＡＩ樹脂と有機溶媒の合計１００質量部に対しＰＡＩ樹脂１０質量部未満であり、好ましくは０．１質量部以上～１０質量部未満であり、より好ましくは０．５質量部以上～７質量部以下である。

上記範囲であれば、析出工程（ｂ２）において、ＰＡＩ樹脂微粒子を工業生産に適用可能である。本発明においては前記有機溶媒にＰＡＩ樹脂を仕込み、常温溶解、もしくは加熱溶解させた後、ＰＡＩ樹脂溶解液を後述する析出工程に供する。

【００３０】

［析出工程］

本発明における析出工程は、析出工程（ａ２）および（ｂ２）から選択されるものである。

【００３１】

［析出工程（ａ２）］

析出工程（ａ２）では、溶解工程（ａ１）によって得たＰＡＩ樹脂溶解液Ａ１を、界面活性剤を実質的に含まないＰＡＩ樹脂微粒子を析出させる溶媒（以下、析出用溶媒と称する）を仕込んだ他の容器（以下受槽と称する場合もある）内、または受槽内の析出用溶媒中に添加して、ＰＡＩ樹脂微粒子を析出させる。析出工程（ａ２）では、常圧条件下（加圧条件下でも良い）で溶解させたＰＡＩ樹脂溶解液Ａ１を、常圧条件下で受槽、または受槽内の析出用溶媒中へ添加する。

【００３２】

析出工程（ａ２）における添加とは、単にＰＡＩ樹脂溶液Ａ１を析出用溶媒へ入れることを言い、ＰＡＩ樹脂溶解液Ａ１を、ＰＡＩ樹脂を析出させる溶媒を入れた容器に連続的に注入しても良いし、滴下しても良い。

【００３３】

ＰＡＩ樹脂微粒子を析出させる析出用溶媒としては、特に制限はないが、析出用溶媒中にＰＡＩ樹脂溶解液Ａ１を均一に分散させる観点から、溶解工程で使用する有機溶媒と均一に混合する溶媒であることが好ましい。ここで均一に混合するとは、ＰＡＩ樹脂を溶解する有機溶媒と析出用溶媒とを混合した場合、１日静置しても界面が現れず、均一に混じり合うことをいう。例えば、水に対しては、ＮＭＰ、ＤＭＦ、ＤＭＡｃ、アセトン、ＤＭＳＯ、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール等が均一に混じり合う溶媒として挙げることができる。

【００３４】

さらには、微細なＰＡＩ樹脂微粒子が得られる点、粒径が揃いやすい点から、析出用溶媒は、溶解工程（ａ１）で用いた有機溶媒と均一に混合する溶媒であって、かつＰＡＩ樹脂の貧溶媒であるか、または溶解工程（ａ１）で用いた有機溶媒と均一に混合する溶媒と貧溶媒とを含むことが好ましい。なお、ＰＡＩ樹脂に対する溶解性は、同じ溶媒であっても温度により変化するため、ここでいう貧溶媒は、ＰＡＩ樹脂溶解液Ａ１を添加する際の温度において、ＰＡＩ樹脂を溶解しにくい溶媒、すなわち添加するＰＡＩ樹脂溶解液Ａ１中に溶解しているＰＡＩ樹脂を、析出させ得る溶媒であれば貧溶媒として用いることができる。そのため、溶解液Ａ１に用い得る有機溶媒であっても、より低温とすることによりＰＡＩ樹脂の溶解性を所望の程度まで低下する有機溶媒であれば貧溶媒として使用することが可能である。

【００３５】

例えば、析出工程（ａ２）で用いる析出用溶媒としては、ＮＭＰを溶解工程（ａ１）の有機溶媒に選択した場合には、ＮＭＰ、アルコール類、アセトン類、水等が使用できる。析出用溶媒は、目的に応じて析出させる溶媒を選択することができる。析出用溶媒は、特に微細かつ粒径の揃ったＰＡＩ樹脂微粒子が得られやすい点から水を用いることが好ましい。

【００３６】

また、析出工程（ａ２）で用いる析出用溶媒は、溶解工程（ａ１）で使用する有機溶媒と均一に混合するならば、単一の溶媒を用いてもよいし、２種類以上の溶媒を混合して用いてもよいが、特に微細かつ粒径の揃った微粒子が得られやすい点から水を含む混合溶媒を用いるのが好ましい。

析出工程（ａ２）で用いる析出用溶媒の使用量は特に限定しないが、溶解工程（ａ１）の有機溶媒１質量部に対して０．３～１００質量部の範囲を例示することができ、好ましくは０．４～５０質量部、更に好ましくは０．４～１０質量部である。

【００３７】

ＰＡＩ樹脂溶解液Ａ１を析出用溶媒中に添加する場合、析出用溶媒を仕込んだ受槽を冷却しても、冷却しなくても良い。この添加によりＰＡＩ樹脂溶解液Ａ１からＰＡＩ樹脂微粒子が析出し、ＰＡＩ樹脂微粒子が分散もしくは懸濁した液（以下、懸濁液Ａ２と称する）が得られる。受槽を冷却する場合、冷媒、あるいは氷水で冷却する。受槽の冷却温度は、使用する析出用溶媒により異なるが、ＰＡＩ樹脂微粒子の析出用溶媒の凝固点～凝固点＋５０℃、具体的には、水を析出用溶媒として使用する場合、添加直前の温度として０～

４０℃が好ましく、０～３０℃がより好ましい。また、ＰＡＩ樹脂微粒子を析出させる溶媒は、添加の際攪拌することが好ましい。

【００３８】

［析出工程（ｂ２）］

析出工程（ｂ２）では、溶解工程（ｂ１）によって得たＰＡＩ樹脂溶解液Ｂ１を、フラッシュ晶析してＰＡＩ樹脂微粒子を析出させる。

【００３９】

本発明において、フラッシュ晶析とは、加熱・加圧下にある溶解槽内のＰＡＩ樹脂溶解液Ｂ１を、析出用溶媒が仕込まれた受槽内の温度および圧力を、溶解工程（ｂ１）で用いた有機溶媒の沸点以下（受槽を冷却しても良い）・溶解槽の圧力以下（減圧下でも良い）に制御し、該制御された受槽中、または受槽内の析出溶媒中にノズルを介して噴出、あるいは、加圧下にあるＰＡＩ樹脂溶解液Ｂ１を、析出用溶媒が仕込まれた受槽内の圧力を、溶解槽の圧力以下（減圧下でも良い）に制御し、該制御された受槽内、または受槽内の析出用溶媒中にノズルを介して噴出させて移液し、それにより微細な微粒子を晶析させる方法を指す。

【００４０】

ＰＡＩ樹脂溶解液Ｂ１をフラッシュ晶析する場合、ＰＡＩ樹脂溶解液Ｂ１が噴出するノズルの先端を受槽側の溶媒中に入れた状態でも、ノズル先端を析出用溶媒から離し、気相を介して析出用溶媒中にフラッシュしてもよいが、ノズルの先端を析出用溶媒中に入れてフラッシュすることが好ましい。

【００４１】

ＰＡＩ樹脂溶解液Ｂ１のフラッシュ晶析によるＰＡＩ樹脂微粒子の製造では、ＰＡＩ樹脂の濃度を所定濃度以下に制御すれば、平均１次粒径３００ｎｍ以下、特に２００ｎｍ以下のＰＡＩ微粒子を得ることができる。

しかも、フラッシュ晶析では、高圧でＰＡＩ樹脂溶解液Ｂ１を一挙に押し出すので、ＰＡＩ樹脂溶解液Ｂ１がより短時間で受槽中の析出用溶媒に拡散し、微細で、球状または球状に近いＰＡＩ微粒子が生成する。ノズルの先端を析出用溶媒中に入れてフラッシュ晶析する場合、ＰＡＩ樹脂溶解液Ｂ１が、直接析出用溶媒に接触し、拡散するため、微細で、より球状または球状に近いＰＡＩ微粒子を得ることができる。そのため析出用溶媒中にフラッシュするフラッシュ晶析を用いることがより好ましい。

【００４２】

また、析出工程（ｂ２）のフラッシュ晶析は、加熱・加圧下、または加圧下に保持した溶解槽内のＰＡＩ樹脂溶解液Ｂ１を、大気圧下（減圧下でもよい）の受槽にフラッシュ晶析することにより行うことが好ましい。例えば溶解工程（ｂ１）において、溶解槽としてオートクレーブ等の耐圧容器中で加熱・溶解させると容器内は加熱による自製圧により加圧状態となる（窒素等の不活性ガスでさらに加圧してもよい）。この状態から放圧して大気圧下の受槽に放出させることにより、ＰＡＩ樹脂微粒子の析出をよりいっそう簡便に行うことができる。また、溶解工程（ｂ１）において、常温、加圧下でＰＡＩ樹脂を有機溶媒に溶解させた場合、ＰＡＩ樹脂溶解液Ｂ１を、大気圧下（減圧下でもよい）の受槽内の析出用溶媒中にフラッシュ晶析することにより、ＰＡＩ樹脂微粒子を得ることができる。

【００４３】

析出工程（ｂ２）で用いる析出用溶媒としては、特に制限はなく、析出工程（ａ２）で説明したのと同様のもの、例えば、溶解工程（ｂ１）で用いた有機溶媒と均一に混合する溶媒であって、かつＰＡＩ樹脂の貧溶媒であるか、または溶解工程（ｂ１）で用いた有機溶媒と均一に混合する溶媒と貧溶媒との混合液を用いることができる。

析出工程（ｂ２）で用いる析出用溶媒の使用量は特に限定しないが、溶解工程（ｂ１）で使用する有機溶媒１質量部に対して０．３～１００質量部の範囲を例示することができ、好ましくは０．４～５０質量部、更に好ましくは０．４～１０質量部である。

【００４４】

析出工程（ａ２）におけるフラッシュ晶析方法は特に限定しないが、通常は常温～２５

０℃、好ましくは常温～１００℃の溶解液Ｂ１を加圧されている圧力以下、あるいは減圧下の容器に１段でフラッシュ晶析する方法、または溶解液Ｂ１を入れた溶解槽内よりも圧力の低い容器に多段でフラッシュ晶析する方法等が採用できる。具体的には、例えば前記溶解工程において、溶解槽としてオートクレーブ等の耐圧容器中で加熱・溶解させると、容器内は加熱による自製圧により加圧状態となる（窒素等の不活性ガスでさらに加圧してもよい）。この加圧状態とした溶解液Ｂ１を、ＰＡＩ樹脂微粒子の析出用溶媒を入れた大気圧の受槽にフラッシュさせるか、減圧下の受槽にフラッシュさせる。また、オートクレーブ等の耐圧容器中で加熱しないで溶解させた場合、任意の圧力に加圧して加圧状態とした溶解液Ｂ１を、ＰＡＩ樹脂微粒子の析出用溶媒を入れた大気圧の受槽にフラッシュさせるか、減圧下の受槽にフラッシュさせる。フラッシュ晶析する溶解液の圧力（ゲージ圧）は０．２～４ＭＰａであることが好ましい。この環境からこれをフラッシュ晶析、好ましくは大気圧下に、より好ましくは大気圧下の受槽にフラッシュ晶析することが好ましい。

【００４５】

ＰＡＩ樹脂微粒子溶解液Ｂ１をフラッシュ晶析する場合は、受槽を冷却しても冷却しなくても良い。フラッシュ晶析によりＰＡＩ樹脂溶解液Ｂ１からＰＡＩ樹脂微粒子が析出し、ＰＡＩ樹脂微粒子の分散もしくは懸濁した液（以下、フラッシュ液Ｂ２と称する）が得られる。分散した液（以下、分散液と称することもある）とは、その液を１日以上静置しても微粒子が沈降せず、分散媒と微粒子との界面が現れない液のことを言い、懸濁した液（以下、懸濁液と称することもある）とは、１日静置すると微粒子が沈降し、分散媒と微粒子との界面が現れる液のことを言う。ここで、ＰＡＩ樹脂微粒子の分散液、もしくは懸濁液の分散媒は、溶解工程で使用する有機溶媒と析出工程で使用する析出用溶媒の混合物である。受槽を冷却する場合、冷媒、あるいは氷水で冷却する。受槽の冷却温度は、析出用溶媒により異なるが、ＰＡＩ樹脂微粒子を析出させる溶媒が凝固しない温度～１５℃、具体的には析出用溶媒として水を使用する場合、フラッシュ晶析直前の温度として０～４０℃が好ましく、０～３０℃がより好ましい。

【００４６】

フラッシュ晶析方法では、溶解槽からの連結管出口を受槽の大気中、または析出用溶媒中に入れ、フラッシュ晶析する方法が挙げられるが、析出用溶媒中に入れる方がより微細なＰＡＩ樹脂微粒子が得られるので好ましい。

【００４７】

析出工程（ｂ２）により得られるＰＡＩ樹脂微粒子は、分散液もしくは懸濁液の状態で得ることができる。なお、この際、仕込んだＰＡＩ樹脂の未溶解分等の粗粒を含む場合には、ろ過等により除くことも可能である。

【００４８】

析出工程（ａ２）および析出工程（ｂ２）により得られるＰＡＩ樹脂微粒子は、平均1次粒径が１００ｎｍ以上３００ｎｍ以下、より好ましい態様においては１００ｎｍ以上２００ｎｍ以下の微粒子である。ＰＡＩ樹脂微粒子の１次粒径の下限としては９０ｎｍ程度である。また、粒度の揃った微粒子が得られ、通常変動係数が７０％以下、好ましい態様においては６０％以下であるポリアミドイミド樹脂微粒子が得られる。

【００４９】

［ろ過・単離工程］

本発明において、析出工程（ａ２）および（ｂ２）で得られたＰＡＩ樹脂微粒子を含む懸濁液Ａ２またはフラッシュ液Ｂ２からＰＡＩ樹脂微粒子を単離する方法としては、ろ過、遠心分離、遠心ろ過等の従来公知の固液分離方法で行うことができる。平均１次粒径３００ｎｍ以下の微細なＰＡＩ樹脂微粒子を固液分離操作で効率よく単離するためには、凝集によって粒径を増大させた後、ろ過や遠心分離等の固液分離操作を行うことが望ましい。凝集によって粒径を増大させる方法としては、経時的に凝集させる自然凝集法、塩析による凝集法などを用いることができる。これらの凝集法を用いることにより工業的な固液分離方法に適した粒径の大きな凝集体を得ることができる。凝集により得られるＰＡＩ樹脂微粒子の平均粒径としては５～１００μｍ（後述の測定方法による粒径）、好ましくは

、２０～１００μｍである。
【００５０】
具体的には、自然凝集法の場合、析出工程（ａ２）および（ｂ２）で得られた懸濁液Ａ２またはフラッシュ液Ｂ２を、１日以上静置することにより、あるいは、無機金属塩、または有機金属塩（無機金属塩、有機金属塩を合わせて塩析剤と略すことがある）をＰＡＩ樹脂微粒子１質量部に対して０．０１～１０００質量部、好ましくは０．０２～５００質量部程度を加える塩析により粒径の大きな凝集体を得ることができる。塩析により樹脂微粒子を凝集する場合、具体的には、懸濁液Ａ２、もしくはフラッシュ液Ｂ２に直接塩析剤を添加する、あるいは、上記塩析剤の０．１～２０質量％の溶液を懸濁液Ａ２、もしくはフラッシュ液Ｂ２に添加する等の方法が挙げられる。塩析剤として使用する無機金属塩としては、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化リチウム、塩化カリウム等が挙げられる。塩析剤として使用する有機金属塩としては、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸マグネシウム、シュウ酸カルシウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸マグネシウム、クエン酸カルシウム等が挙げられる。塩析剤を溶解させる溶媒としては、水が好ましい。また、上記塩析剤をあらかじめ析出工程（ａ２）、もしくは析出工程（ｂ２）の析出用溶媒中に添加し、溶解しておくこともできる。このときのＰＡＩ樹脂微粒子の析出用溶媒としては、水が好ましい。添加する塩析剤の量はＰＡＩ樹脂微粒子１質量部に対して０．０１質量部以上でかつ、ＰＡＩ樹脂微粒子を析出させる溶媒への飽和溶解量以下が望ましい。本発明のように析出工程（ａ２）または（ｂ２）により得られたＰＡＩ樹脂微粒子は、このような方法で凝集させることにより固液分離が容易となる。また、このような方法で凝集させても極めて再分散の容易なＰＡＩ樹脂微粒子が得られるのである。
【００５１】
上記凝集で得られたＰＡＩ樹脂微粒子の固液分離の方法としては、ろ過、遠心分離等の方法が挙げられる。ろ過や遠心分離の際にはメンブレンフィルター（ろ過）やろ布（ろ過、遠心分離）などを使用できる。フィルターの目開きとしては、得ようとするＰＡＩ樹脂微粒子の粒度に応じて適宜決定されるが、メンブレンフィルターの場合、通常０．１～５０μｍ程度、ろ布の場合、通気度が５cm^3/cm^2・ｓｅｃ　ａｔ　１２４．５Ｐａ以下のものが使用できる。固液分離後のウエットケークを分散媒に再分散して分散液を調整するには（分散工程）、ウエットケーク中の溶媒を分散工程で用いる分散媒へ置換する。分散媒へ置換するには、ウエットケークを分散工程で用いる分散媒でリスラリーするか、分散工程で用いる分散媒でかけ洗い洗浄すれば良い。
【００５２】
[分散工程]
本発明のＰＡＩ樹脂微粒子分散液は、上記ろ過・単離工程で得られたＰＡＩ樹脂微粒子を、界面活性剤および分散媒とともに機械的分散を行なうことにより、凝集したＰＡＩ樹脂微粒子を再分散してＰＡＩ樹脂微粒子分散液を得る。ろ過・単離工程でＰＡＩ樹脂微粒子を乾燥させると分散されがたくなるため、所望の平均粒径のＰＡＩ樹脂微粒子分散液を得るためには、分散工程で用いるＰＡＩ樹脂微粒子が分散媒を含んだ状態にしておくことが必要である。分散工程に用いるＰＡＩ樹脂微粒子は５０質量％以上の分散媒を含んだ状態であることが好ましい。
【００５３】
本発明のＰＡＩ樹脂微粒子分散液において、分散媒として用いられる溶媒は、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、テトラデカン等の炭素数が１～６の直鎖状または環状の脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、２－メチルナフタレン等の芳香族炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸ブチル等のエステル系溶媒、クロロホルム、ブロモホルム、塩化メチレン、１，２－ジクロロエタン、１，１，１－トリクロロエタン、クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン、ｐ－ジクロロベンゼン、２，６－ジクロロトルエン、１－クロロナフタレン、ヘキサフルオロイソプ

ロパノール等のハロゲン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルブチルケトン等の炭素数が１～６の直鎖状または分枝状のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ｎ－プロパノール等の炭素数が１～６の直鎖状または分枝状のアルコール系溶媒、Ｎ－メチル－２－ピロリジノン、Ｎ－エチル－２－ピロリジノン等のラクタム環内の窒素に炭素数１～６の直鎖状または分枝状のアルキル基が結合するＮ－アルキルピロリジノン系溶媒、Ｎ－メチル－ε－カプロラクタム、Ｎ－エチル－ε－カプロラクタム等のラクタム環内の窒素に炭素数１～６の直鎖状または分枝状のアルキル基が結合するＮ－アルキルカプロラクタム系溶媒、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン等の極性溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、ジグライム、ジメトキシエタン等の炭素数が１～６の直鎖状、分枝状または環状のエーテル系溶媒等の有機溶媒、および水の中から選ばれる少なくとも一種の溶媒を例示できる。水、または、炭素数が１～６の直鎖状または分枝状のアルコール系溶媒、カルボニル炭素に炭素数が１～６の同一または異なるアルキル基が結合するケトン系溶媒、ラクタム環内の窒素に炭素数１～６の直鎖状または分枝状のアルキル基が結合するＮ－アルキルピロリジノンが好ましい。電子部品等の製造工程で有機溶媒を使用し、水の使用が好ましくない場合、有機溶媒の分散液が用いられ、水性塗料や水系コーティング剤等の用途、部材の製造工程で水が使用できる用途では、水分散液が用いられる。このように用途により、有機溶媒を分散媒とする分散液や水を分散媒とする分散液が使い分けられており、用途の応じて分散媒を選択可能なＰＡＩ樹脂微粒子分散液が求められている。

【００５４】

本発明のＰＡＩ樹脂微粒子分散液は、固液分離操作等で得られた凝集したＰＡＩ樹脂微粒子に界面活性剤、分散媒を加えて分散工程に供する。機械的分散によって生成するＰＡＩ樹脂微粒子の再凝集を抑制し、分散媒への分散性を向上させるために、界面活性剤の添加を行う。界面活性剤の添加時期は、機械的分散の前後いずれでもかまわないが、機械的分散中のＰＡＩ樹脂微粒子の凝集防止のため、分散前添加、または分散前添加と分散中添加を併用した添加方法が好ましい。

【００５５】

本発明において用いる界面活性剤としては、使用する分散媒に溶解するものであれば良く、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性イオン界面活性剤、非イオン系界面活性剤、高分子界面活性剤等が挙げられる。

【００５６】

アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸ナトリウム、脂肪酸カリウム、アルキル硫酸エステルナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム、アルキルエーテル硫酸ナトリウム、モノアルキルリン酸カリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸カリウム、脂肪酸エステルスルホン酸ナトリウム、脂肪酸エステル硫酸エステルナトリウム、脂肪酸アルキロースアミド硫酸エステルナトリウム、脂肪酸アミドスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【００５７】

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

【００５８】

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

【００５９】

非イオン系界面活性剤としては、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンラノリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリコールモノ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノベンジルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジベンジルフェニルエーテル、ポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレントリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンビフェニルエーテル、ポリオキシエチレンフェノキシフェニルエーテル、ポリオキシエチレンクミルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、脂肪酸アルカノールアミド、脂肪酸モノエタノールアミド、脂肪酸ジエタノールアミド、脂肪酸トリエタノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミドなどが挙げられる。

【００６０】

なお、上記の界面活性剤の例示において、アルキルとは、炭素数１から３０までの直鎖型飽和炭化水素基、または分岐型飽和炭化水素基が挙げられる。アルキルの代わりに直鎖型不飽和炭化水素基、または分岐型不飽和炭化水素基であってもよい。

【００６１】

高分子界面活性剤としては、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）、ポリピロール、ポリチオフェン、（メタ）アクリル酸共重合物、マレイン酸共重合物、ポリスチレンスルホン酸塩、ビニルピリジン共重合物、ポリエチレンイミン、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリアクリルアミド等の合成系高分子界面活性剤、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセスロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の半合成系高分子界面活性剤が用いられる。

【００６２】

なお、高分子界面活性剤は、非イオン系界面活性剤やアニオン系界面活性剤等の一般的な界面活性剤が分子内に一対の親水性基と親油性基を持つ構造に対し、分子内に多数の親水性基と親油性基を有する複雑な構造を持ち、且つ分子量も大きい界面活性剤のことである。このように一般的な界面活性剤と高分子界面活性剤は、構造的にも分子量的にも大きく異なる。本発明で用いる高分子界面活性剤は、数平均分子量が１０００以上（ＧＰＣ測定、スチレン換算）の高分子界面活性剤が好ましく、５，０００以上がより好ましい。上限としては特に制限はないが、１，０００，０００以下であることが好ましい。

【００６３】

本発明のＰＡＩ樹脂微粒子分散液中の界面活性剤の添加量は、ＰＡＩ樹脂微粒子１００質量部に対して０．０１～１００質量部の範囲であり、好ましくは０．５～１００質量部の範囲であり、より好ましくは、１～１００質量部の範囲である。この範囲の量の界面活性剤を用いることにより、機械的分散によって得られたＰＡＩ樹脂微粒子を分散媒に均一に分散させることができる。

また、本発明のＰＡＩ樹脂微粒子分散液中のＰＡＩ樹脂微粒子と分散媒との混合割合は、分散媒１００質量部に対してＰＡＩ樹脂微粒子１～５０質量部の範囲であることが好ましく、特に１～３０質量部であることが好ましい。

【００６４】

本発明において、上記ろ過・単離工程で得られたＰＡＩ樹脂微粒子は、最大限平均粒径が小さくなるように機械的分散される。機械的分散後のＰＡＩ樹脂微粒子分散液中のＰＡＩ樹脂微粒子の平均粒径は、後述の測定方法において、５００ｎｍ以下である。ＰＡＩ樹脂微粒子分散液においても、場合によっては粗粒や沈殿物を含む場合もある。その際には、粗粒や沈殿物と分散部を分離して利用してもよい。分散液のみを得る場合には、粗粒や沈殿物と分散部の分離を行えばよく、そのためには、デカンテーション、ろ過、遠心分離などを行い粗粒や沈殿部分を除去すればよい。

なお、本明細書において、分散とは、室温（２５℃）条件下にて１日以上静置してもＰＡＩ樹脂微粒子と分散媒との界面が現れない状態をいう。

【００６５】
本発明において、上記ろ過・単離工程で得られたＰＡＩ樹脂微粒子は、後述する測定方法により平均粒径が５００ｎｍ以下になるまで、上記界面活性剤および分散媒とともに機械的分散を行うことが好ましい。本発明のＰＡＩ樹脂微粒子分散液において、分散しているＰＡＩ樹脂微粒子の平均粒径の下限に制限はないが、凝集抑制の点から１００ｎｍ以上であることが好ましい。
【００６６】
本発明において使用する機械的分散装置として、市販の機械的分散装置を挙げることができる。特にＰＡＩ樹脂微粒子を効率よく分散し、粒径の小さなＰＡＩ樹脂微粒子の分散液を作製するために好適な機械的分散装置として、超音波分散装置、ボールミル装置、ビーズミル装置、サンドミル装置、コロイドミル装置、湿式ジェットミル装置、湿式微粒化装置（例えば、スギノマシン製アルティマイザー）等が挙げられるが、なかでも超音波分散装置、ビーズミル装置、コロイドミル装置、湿式微粒化装置、湿式ジェットミル装置から選択される装置が好ましい。機械的分散の際の分散の力は一般に大きくなるほど、また分散時間が長くなるほど得られるＰＡＩ樹脂微粒子の平均粒径は、小さくなる方向にあるが、これらが過度になると再凝集が生じやすくなるので、適切な範囲に制御される。例えばビーズミルではビーズ径やビーズ量の選択、周速の調整で、その制御が可能であり、超音波分散装置では、超音波周波数の選択、超音波出力の調整で、その制御が可能である。
【００６７】
上記によりＰＡＩ樹脂微粒子が微細に分散した、安定性の高いＰＡＩ樹脂微粒子の分散液を得ることができる。
このような微細なＰＡＩ樹脂微粒子の分散液は、室温（２５℃）条件下にて５日間静置してもＰＡＩ樹脂微粒子が凝集せず、塗料、接着剤、ポリマーコンパウンド分野における特に有用な添加剤として使用することができる。
【実施例】
【００６８】
［平均粒径の測定］
ＰＡＩ樹脂微粒子の平均粒径は日機装製レーザー回折・散乱方式粒度分布測定装置ＭＴ３３００ＥＸIIを用い、分散媒としてポリオキシエチレンクミルフェニルエーテル（商品名ノナール９１２Ａ　東邦化学工業製　以後、ノナール９１２Ａと称す）の０．５質量％水溶液を用いて測定した。具体的にはマイクロトラック法によるレーザーの散乱光を解析して得られる微粒子の総体積を１００％として累積カーブを求め、その累積カーブが５０％となる点の粒径（メジアン径：ｄ５０）を微粒子の平均粒径とした。
【００６９】
［平均１次粒径の測定］
本発明での平均１次粒径は日本電子製走査型電子顕微鏡ＪＥＯＬ　ＪＭＳ－６７００Ｆで得られた画像（倍率：３０，０００倍）から任意の１００個の粒子を選び、その最大長さを粒径として粒径を測長し、その平均値を平均１次粒径とした。
【００７０】
[機械的分散]
機械的分散は日本精機製超音波ホモジナイザー、ＵＳ－３００Ｔ（超音波発振器：定格出力３００Ｗ、発振周波数１９．５ＫＨｚ±１ＫＨｚ（周波数自動追尾型）、超音波変換器：φ２６ｍｍＰＺＴ（ボルト締電歪型）振動素子）を用い、所定の出力になるように調整の上超音波発振チップをＰＡＩ樹脂微粒子分散液中に接液して行った。
【００７１】
製造例１
〔溶解工程〕
溶解槽として１０Ｌのオートクレーブを使用し、該オートクレーブに撹拌機、温度測定器、およびインターナルの溶解液抜き出し管を装着した。抜き出し管にはバルブ開閉ができる連結管を装着した。また、フラッシュ晶析の受槽として５０Ｌの耐圧タンクを使用し

、該耐圧タンクに撹拌機、コンデンサー、ガス通気管、および前記溶解槽に装着した連結管の他端（フラッシュ晶析出口）を受槽の析出用溶媒中に入る位置に装着した。

溶解槽にＰＡＩ樹脂（東レ株式会社製、ＴＩ－５０１３Ｐ）１８０ｇ、ＮＭＰ（関東化学社製）５，８２０ｇ（ＰＡＩ樹脂濃度：３質量％）を仕込み、窒素置換して密封し、室温で１時間撹拌した後、窒素ガスで０．５ＭＰａまで加圧した。

〔析出工程〕

前記受槽に、析出用溶媒として水６，０００ｇを投入し、受槽に設置した連結管の先端を水中に入れた。受槽を氷冷し、窒素ガスを通気した。このとき受槽の温度は５℃であった。溶解槽の連結管のバルブを開き、ＰＡＩ樹脂溶解液を受槽水中にフラッシュ晶析し、フラッシュ液を得た。

次いで、フラッシュ液に５質量％酢酸マグネシウム水溶液１８０ｇを加え、３０分間撹拌した後、１時間静置した。懸濁液をろ過、水洗してＰＡＩ樹脂微粒子ウエットケークを得た（固形分濃度：１７．５質量％）。平均１次粒径は１１０ｎｍであった。

【００７２】

実施例１

製造例１のＰＡＩ樹脂微粒子ウエットケーク３４．３ｇに１０質量％ポリオキシエチレンオレイルエーテル（エチレンオキシド２４モル付加物）水溶液１２ｇ、イオン交換水２８．７ｇを加えて１４００ｒｐｍで１０分間攪拌して懸濁液を得た。その懸濁液を超音波（１２０Ｗ）で４０分間処理し、平均粒径２８７ｎｍまで分散した。遠心分離により粗粒を除去し、平均粒径２００ｎｍの分散液を得た。この分散液は、５日室温間静置しても凝集せず、安定であった。

【００７３】

実施例２

製造例１のＰＡＩ樹脂微粒子ウエットケーク３４．３ｇに１０質量％ポリオキシエチレンオレイルエーテル（エチレンオキシド４０モル付加物）水溶液１２ｇ、イオン交換水２８．７ｇを加えて１４００ｒｐｍで１０分間攪拌して懸濁液を得た。その懸濁液を超音波（１２０Ｗ）で４０分間処理し、平均粒径２８５ｎｍまで分散した。遠心分離により粗粒を除去し、平均粒径２００ｎｍの分散液を得た。この分散液は、５日間室温静置しても凝集せず、安定であった。

【００７４】

実施例３

製造例１のＰＡＩ樹脂微粒子ウエットケーク３４．３ｇにラテムルＡＳＫ（花王株式会社、アルケニルコハク酸ジカリウム）４．３ｇ、イオン交換水３６．４ｇを加えて１４００ｒｐｍで１０分間攪拌して懸濁液を得た。その懸濁液を超音波（１２０Ｗ）で４０分間処理し、平均粒径２８８ｎｍまで分散した。遠心分離により粗粒を除去し、平均粒径１９８ｎｍの分散液を得た。この分散液は、５日間室温静置しても凝集せず、安定であった。

【００７５】

実施例４

製造例１のＰＡＩ樹脂微粒子ウエットケーク３４．３ｇにネオペレックスＧ－１５（花王株式会社、ドデシルベンゼンスルホン酸）７．５ｇ、イオン交換水３３．２ｇを加えて１４００ｒｐｍで１０分間攪拌して懸濁液を得た。その懸濁液を超音波（１２０Ｗ）で４０分間処理し、平均粒径２９０ｎｍまで分散した。遠心分離により粗粒を除去し、平均粒径１９８ｎｍの分散液を得た。この分散液は、５日間室温静置しても凝集せず、安定であった。

【００７６】

実施例５

製造例１のＰＡＩ樹脂微粒子ウエットケーク３４．３ｇにポリビニルピロリドンＫ３０（東京化成株式会社）１．２ｇ、イオン交換水３９．５ｇを加えて１４００ｒｐｍで１０分間攪拌して懸濁液を得た。その懸濁液を超音波（１２０Ｗ）で４０分間処理し、平均粒径２８６ｎｍまで分散した。遠心分離により粗粒を除去し、平均粒径１９９ｎｍの分散液

を得た。この分散液は、５日間室温静置しても凝集せず、安定であった。
【００７７】
実施例６
製造例１のＰＡＩ樹脂微粒子ウエットケーク３４．３ｇにポリスチレンカルボン酸（東ソー株式会社）１．２ｇ、イオン交換水３９．５ｇを加えて１４００ｒｐｍで１０分間攪拌して懸濁液を得た。その懸濁液を超音波（１２０Ｗ）で４０分間処理し、平均粒径２９０ｎｍまで分散した。遠心分離により粗粒を除去し、平均粒径２００ｎｍの分散液を得た。この分散液は、５日間室温静置しても凝集せず、安定であった。
【００７８】
実施例７
製造例１のＰＡＩ樹脂微粒子ウエットケーク中の水をイソプロピルアルコールに置換し、イソプロピルアルコールのウエットケークとした（固形分濃度：１７．９質量％）。そのウエットケーク２０．９ｇにポリビニルピロリドンＫ３０（東京化成株式会社）０．７５ｇ、イソプロピルアルコール５３．４ｇを加えて１４００ｒｐｍで１０分間攪拌して懸濁液を得た。その懸濁液を超音波（１２０Ｗ）で４０分間処理し、平均粒径１．５μｍまで分散した。遠心分離により粗粒を除去し、平均粒径２４０ｎｍの分散液を得た。この分散液は、５日間室温静置しても凝集せず、安定であった。
【００７９】
実施例８
製造例１のＰＡＩ樹脂微粒子ウエットケーク中の水をｎ－プロピルアルコールに置換し、ｎ－プロピルアルコールのウエットケークとした（固形分濃度：１８．３質量％）。そのウエットケーク２０．５ｇにポリビニルピロリドンＫ３０（東京化成株式会社）０．７５ｇ、ｎ－プロピルアルコール５３．９ｇを加えて１４００ｒｐｍで１０分間攪拌して懸濁液を得た。その懸濁液を超音波（１２０Ｗ）で４０分間処理し、平均粒径１．７μｍまで分散した。遠心分離により粗粒を除去し、平均粒径２４８ｎｍの分散液を得た。この分散液は、５日間室温静置しても凝集せず、安定であった。
【００８０】
比較例１
製造例１のＰＡＩ樹脂微粒子ウエットケーク３４．３ｇにイオン交換水４０．７ｇを加えて１４００ｒｐｍで１０分間攪拌して懸濁液を得た。その懸濁液を超音波（１２０Ｗ）で４０分間処理し、平均粒径２９２ｎｍまで分散した。遠心分離により粗粒を除去し、平均粒径２００ｎｍの分散液を得た。この分散液を室温静置すると除々に凝集し、２日後の平均粒径は、４．５μｍであった。
【００８１】
比較例２
実施例７のウエットケーク２０．９ｇにイソプロピルアルコール５４．１ｇを加えて１４００ｒｐｍで１０分間攪拌して懸濁液を得た。その懸濁液を超音波（１２０Ｗ）で４０分間処理したが、平均粒径５．５μｍまでしか分散できなかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
Ｃ０８Ｋ　5/3432　(2006.01)	Ｃ０８Ｋ　5/3432	

Ｆターム(参考) 4F070 AA35 AC12 AC36 AC38 AC39 AC45 AE14 AE28 CA02 CB03
CB12
4J002 CM041 DE027 ED036 EG016 EH156 EN136 EP016 EP017 ET017 EU027
EU107 EV207 EV217 FD207 FD316 GN00 GQ00 HA06