(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2012-197460
(P2012-197460A)
(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 6　ＯＬ　（全 46 頁）

(21)出願番号	特願2012-165981 (P2012-165981)
(22)出願日	平成24年7月26日 (2012.7.26)
(62)分割の表示	特願2009-522044 (P2009-522044) の分割
原出願日	平成21年5月20日 (2009.5.20)
(31)優先権主張番号	特願2008-132939 (P2008-132939)
(32)優先日	平成20年5月21日 (2008.5.21)
(33)優先権主張国	日本国(JP)
(31)優先権主張番号	特願2008-132940 (P2008-132940)
(32)優先日	平成20年5月21日 (2008.5.21)
(33)優先権主張国	日本国(JP)
(31)優先権主張番号	特願2009-29175 (P2009-29175)
(32)優先日	平成21年2月10日 (2009.2.10)
(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
(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
(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
(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

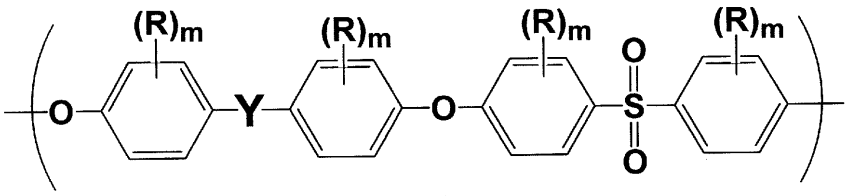
Ｆターム(参考)　4F070 AA02 AA13 AA26 AA46 AA48 AA50 AA52 AA54 AA55 AA58 DA22 DA24 DA32 DA39 DC13 DC14

(54)【発明の名称】ポリマー微粒子の製造方法

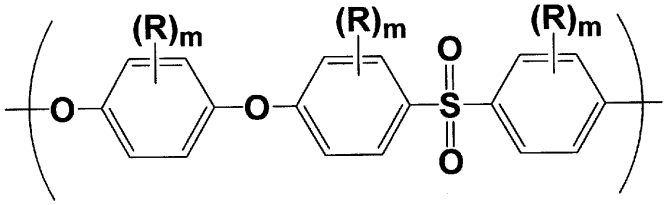
(57)【要約】
【課題】粒子径分布の狭いポリマー微粒子を簡便に製造する。
【解決手段】
ポリマーＡとポリマーＢと有機溶媒とを溶解混合したときに、ポリマーＡを主成分とする溶液相と、ポリマーＢを主成分とする溶液相の２相に相分離する系において、エマルジョンを形成させた後に、ポリマーＡの貧溶媒を接触させることにより、ポリマーＡを析出させることを特徴とするポリマー微粒子の製造方法。本手法を用いることにより、粒子径分布の狭いポリマー微粒子を簡便に合成することができ、これまで製造しづらかった耐熱性の高いポリマー等に有効に適用することができる。
【選択図】なし

【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。
【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。
【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。
【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（Ｊ／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。
【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。

【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。
【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)



(a-2)

（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、SO_2、ＣＯ、$C(CH_3)_2$、$CH(CH_3)$、およびCH_2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。
【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。

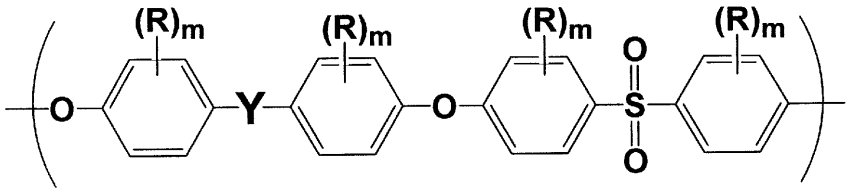
【請求項２０】
第２の溶媒が、２５℃における芳香族ポリエーテルスルホンの溶解度が１質量％以下の溶媒であることを特徴とする請求項１７～１９のいずれか１項記載の芳香族ポリエーテルスルホン粒子の製造方法。
【請求項２１】
第２の溶媒が、水、メタノール、およびエタノールから選ばれる１種または２種以上の混合物であることを特徴とする請求項１７～２０のいずれか１項記載の芳香族ポリエーテルスルホン粒子の製造方法。
【請求項２２】
界面活性剤が、完全ケン化型または部分ケン化型のポリビニルアルコール、完全ケン化型または部分ケン化型のポリ（ビニルアルコール－エチレン）共重合体、ポリエチレングリコール、およびポリビニ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。
【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０．５μｍ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。
【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。
【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１０μｍ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。
【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、２０μｍ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０．１～５０μｍ、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

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。

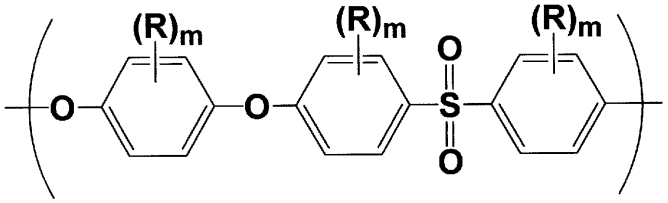
【請求項３４】

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３３に記載のポリマー微粒子の製造方法。

【化２】



(a-1)



(a-2)

（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、SO_2、ＣＯ、$C(CH_3)_2$、$CH(CH_3)$、およびCH_2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。

【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μｍ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ー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。

【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、機械的粉砕、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μｍ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、液晶用ディスプレー用スペーサー材料、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。

【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、機械的粉砕法である。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、機械的に粉砕する方法である。

【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、また得られた粉砕物は、一般的に不定形形状になり、さらに現在の技術レベルでは、その平均粒子径は、下限で１μｍまでであり、それ以下に微粉砕することは、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、内部の粒子を取りだす製造方法である。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。

【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で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を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）。

【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

、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、機械的粉砕法、化学的粒子化法等が知られている。

【００１５】

機械的粉砕法として、芳香族ポリエーテルスルホン（以下ＰＥＳと略す）を粉砕機を用いて数十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５０μｍ以下と小さくすればするほど、粉砕に要する時間、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、粒子径分布も広くなってしまい、制御することが難しい。

【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１μｍ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。

【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)）
【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発刊）

【発明の概要】

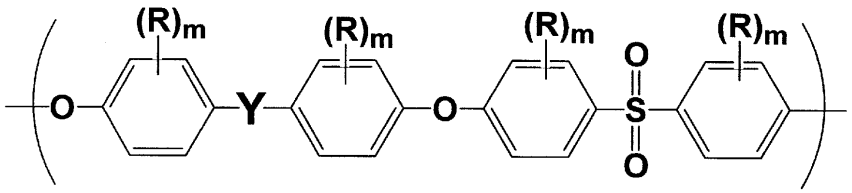
【発明が解決しようとする課題】

【００１９】

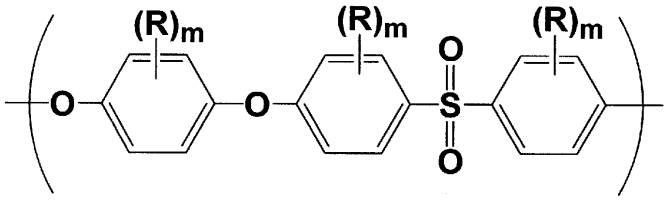
本発明は、従来の方法に比べ、簡便でかつ、均一な粒子径分布を有するポリマー微粒子の製造法を提供することを課題とし、さらには、これまで製造困難であった耐熱性の高いポリマーを含め、種々のポリマーの微粒子を簡便に得ることのできる製造法およびそれから得られるポリマー微粒子を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【００２０】
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。
【００２１】
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、
【００２２】
【化１】



(a-1)



(a-2)

【００２３】
（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、SO_2、ＣＯ、$C(CH_3)_2$、ＣＨ（CH_3）、およびCH_2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０．５μｍ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１０μｍ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、２０μｍ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０．１～５０μｍ、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。」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っ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った領域のサイズで、粒子径分布の小さい微粒子が得られるようになった。

【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。

【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。

【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。

【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。

【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。
【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。
【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（アクリロニトリルースチレンーブタジエン）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。
【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１０μｍ以上、好ましい態様では、２０μｍ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１０００μｍ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（アクリロニトリルースチレン）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（アクリロニトリルースチレンーブタジエン）樹脂（ＡＢＳ樹脂）が挙げられる。
【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トン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、ポリシクロヘキサン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

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／シクロヘキサン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、ポリプロピ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エ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

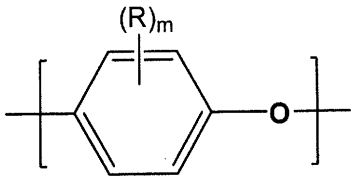
が好ましく、中でも、非全芳香族ポリアミドが好ましく、具体的には脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、脂環式ポリアミドが挙げられる。これらのポリアミドに対して本発明の方法を用いると、従来法では得ることが困難であった、粒子径分布の小さいポリマー微粒子が得られるので、極めて有効である。

【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】



(1)

【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。

【００４８】

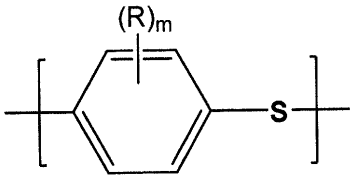
ポリアリーレンエーテルの具体的な例としては、ポリ（２，６－ジメチルフェニレンエーテル）が挙げられる。

【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】



(2)

【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。

【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。

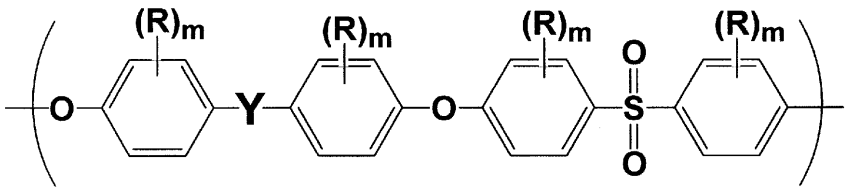
【００５３】

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

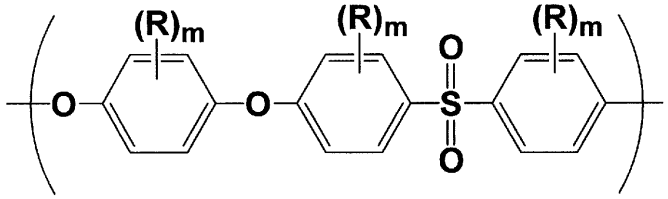
される構造を有する。

【００５４】

【化４】



(a-1)



(a-2)

【００５５】

（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、SO_2、ＣＯ、$C(CH_3)_2$、$CH(CH_3)$、およびCH_2から選ばれるいずれか表す）

【００５６】

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（$^1H_{Cl}$）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（$^1H_{OH}$）の面積比から、下記式により算出したものである。

［ヒドロキシフェニル末端基組成（モル％）］＝

［$^1H_{OH}$のピーク面積］／（［$^1H_{OH}$のピーク面積］＋［$^1H_{Cl}$のピーク面積］×１００

［クロロフェニル末端基組成（モル％）］＝

［$^1H_{Cl}$のピーク面積］／（［$^1H_{OH}$のピーク面積］＋［$^1H_{Cl}$のピーク面積］×１００

【００５７】

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。

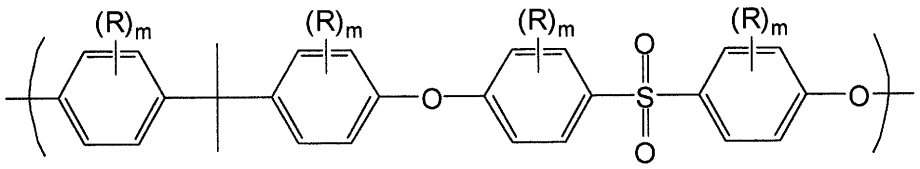
【００５８】

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。

【００５９】

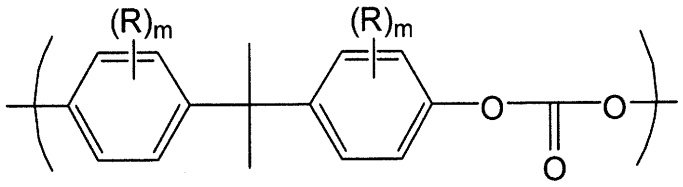
このようなポリエーテルスルホンとして、通常公知の方法により製造することが可能である。また公知の方法により製造されているポリエーテルスルホンとして、例えばビー・エー・エス・エフ社製“ＵＬＴＲＡＳＯＮ　Ｅ”シリーズ、住友化学株式会社製“スミカエクセル”シリーズなどを使用することができる。

【００６０】
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】



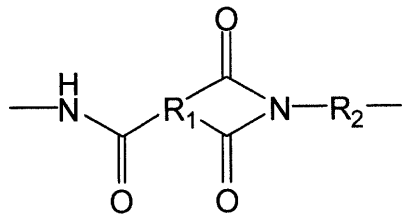
(3)

【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】



(6)

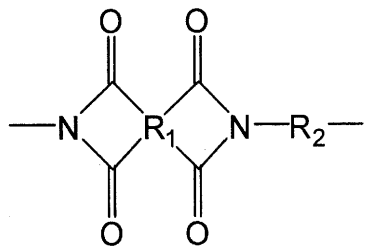
【００６５】
（式中のＲは、炭素数１～６のアルキル基または炭素数６～８のアリール基を表し、ｍは０～４の整数を表すものである。）
【００６６】
具体的な例としては、Ｒｍの置換基を有しない、ビスフェノールＡが炭酸エステル結合で重縮合されたポリマーが挙げられる。また、ポリカーボネートと前記ポリエステルとを共重合したものでもよい。
【００６７】
ポリアミドイミドとは、イミド結合と、アミド結合を有したポリマーであり、一般式（７）で代表される構造を有するものが挙げられる。
【００６８】
【化７】



(7)

【００６９】
（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。）

【００７０】
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。
【００７１】
【化８】



(8)

【００７２】
（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。）
【００７３】
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。
【００７４】
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。
【００７５】
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。
【００７６】
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ル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。
【００７７】
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。
【００７８】
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（アクリロニトリルースチレンーブタジエン）（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

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っ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、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エー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】

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。

【００８９】

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。

【００９０】

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、より好ましくは、１，０００～１０，０００，０００、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。

【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、ブロモホルム、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　ハイ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】

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。

【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、ブロモホルム、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。

【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。

【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。

【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、同一でも異なっていても良いが、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。

【０１０５】
この際、ＳＰ値の差としては１（Ｊ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以上、より好ましくは２（Ｊ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以上、さらに好ましくは３（Ｊ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以上、特に好ましくは５（Ｊ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以上、極めて好ましくは８（Ｊ／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（Ｊ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以下、より好ましくは、１５（Ｊ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以下であり、さらに好ましくは１０（Ｊ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以下である。
【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）。
【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。
【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。
【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。

【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。
【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。
【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／ポリマー溶液相Ｂ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１０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。
【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。
【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

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。

【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５０ｒｐｍ～１２００ｒｐｍ、より好ましくは、１００ｒｐｍ～１０００ｒｐｍ、さらに好ましくは、２００ｒｐｍ～８００ｒｐｍ、特に好ましくは、３００～６００ｒｐｍ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、スクリュー型、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。

【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、エバラマイルダー（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砕機（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。

【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、１０００μｍを超える塊状物が生成しやすくならないようにするために、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。

【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

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。

【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。

【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。

【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。

【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

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１０００μｍ以下、好ましい態様によれば、５００μｍ以下であり、より好ましい態様によれば、３００μｍ以下、さらに好ましい態様によれば、１００μｍ以下、特に好ましい態様によれば、５０μｍ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５０ｎｍ以上、好ましい態様によれば、１００ｎｍ以上であり、より好ましい態様によれば、５００ｎｍ以上、さらに好ましい態様によれば、１μｍ以上、特に好ましい態様によれば、１０μｍ以上のものを製造することが可能である。

【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。

【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】

【数１】

$$Dn = \sum_{i=1}^{n} Ri \Big/ n \qquad \cdots(1)$$

$$Dv = \sum_{i=1}^{n} Ri^{4} \Big/ \sum_{i=1}^{n} Ri^{3} \qquad \cdots(2)$$

$$PDI = Dv / Dn \qquad \cdots(3)$$

【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ンを経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０．５μｍ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。

【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氏、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。

【０１５６】

さらに本発明では、粒子径分布が小さく、平均粒子径１０μｍ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、１０μｍ超であり、より好ましくは１５μｍ以上であり、さらに好ましくは２０μｍ以上であり、特に好ましくは、２５μｍ以上である。上限は、１０００μｍ以下であり、好ましくは、５００μｍ以下であり、より好ましくは３００μｍ以下であり、特に好ましくは１００μｍ以下である。

【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。

【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。

【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、１０μｍ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、１０μｍ以上１０００μｍ以下であり、より好ましい態様では、１５μｍ以上５００μｍ以下であり、さらに好ましい態様では、２０μｍ以上１００μｍ以下であり、特に好ましい態様では、２５μｍ以上８０μｍ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。

【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。

【０１６８】

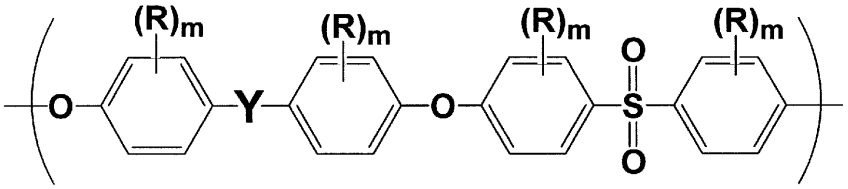
本発明の芳香族ポリエーテルスルホン粒子（以下ＰＥＳ粒子と略す）は、芳香族ポリエーテルスルホン（以下ＰＥＳと略す）を数平均分子量が１０００以上の界面活性剤の共存下で、ＰＥＳ粒子を析出させることにより製造する。

【０１６９】

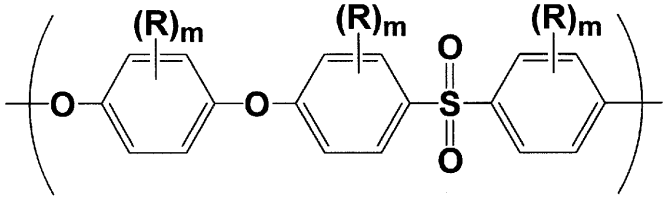
本発明で用いられるＰＥＳは、一般式（ａ－１）および／または一般式（ａ－２）で表される構造を有する。

【０１７０】

【化９】



(a-1)



(a-2)

【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、SO_2、ＣＯ、$C(CH_3)_2$、$CH(CH_3)$、およびCH_2から選ばれるいずれか表す）

【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・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、粒子径分布が広くな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

ールーエチレン）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を溶媒に溶解さえ、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。

【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。

【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、ブロモホルム、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。

【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（ビニルアルコールーエチレン）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、粒子径分布が広くなる傾向であり好ま

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、ブロモホルム、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０．１～５０μｍ、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、０．１～３０μｍ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、粒子径分布が広くな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１０～５０μｍ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、液晶用スペーサー、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】

【数２】

$$Dn = \sum_{i=1}^{n} Ri \Big/ n \qquad \cdots(1)$$

$$Dv = \sum_{i=1}^{n} Ri^{4} \Big/ \sum_{i=1}^{n} Ri^{3} \qquad \cdots(2)$$

$$PDI = Dv / Dn \qquad \cdots(3)$$

【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。
【０２０２】
本発明のＰＥＳ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】
【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ＪＳＭ－６３０１ＮＦ）にて、微粒子を１０００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１００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。
【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】

$$Dn = \sum_{i=1}^{n} Ri \Big/ n \qquad \cdots(1)$$

$$Dv = \sum_{i=1}^{n} Ri^{4} \Big/ \sum_{i=1}^{n} Ri^{3} \qquad \cdots(2)$$

$$PDI = Dv / Dn \qquad \cdots(3)$$

【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。

【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。

【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　Ｓｙｓｔｅｍ２０００）を用い定性を行った。

【０２１４】
（７）還元粘度（η_{sp}/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（η_{sp}/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。
$\eta sp/c = (t - t_0)/t_0/c$

ｔ；重合体溶液の粘度計における標線間の通過時間（秒）
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）。
【０２１６】
（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－１０Ａシリーズ
カラム：昭和電工株式会社製ＧＦ－７ＭＨＱ
移動相：水
流速　：１．０ｍｌ／ｍｉｎ
検出　：示差屈折率計。
【０２１７】
実施例１＜ポリエーテルスルホン微粒子の製造方法＞
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、重量平均分子量１０，６００、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撹拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、４５０ｒｐｍで撹拌しながら、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分間撹拌し、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、白色固体を２．０ｇ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１８．７μｍ、粒子径分布指数１．０７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、２５．８（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、２ｍＮ／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。
【０２１８】
実施例２＜ポリエーテルスルホン微粒子の製造方法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４６．５ｇ、ポリマーＢとしてポリビニルアルコール１．０ｇ（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撹拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、４５０ｒｐｍで撹拌しながら、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分間撹拌し、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、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、真球状の微粒子形状であり、平均粒子径３６．０μｍ、粒子径分布指数１．２５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、２ｍＮ／ｍ以下であった。
【０２１９】

実施例３＜ポリエーテルスルホン微粒子の製造方法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）、有機溶媒としてジメチルスルホキシド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撹拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、４５０ｒｐｍで撹拌しながら、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分間撹拌し、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、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、真球状の微粒子形状であり、平均粒子径１８．４μｍ、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、２ｍＮ／ｍ以下であった。

【０２２０】

実施例４＜ポリエーテルスルホン微粒子の製造方法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撹拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、４５０ｒｐｍで撹拌しながら、貧溶媒として５０ｇのメタノールを、送液ポンプを経由して、０．４１ｇ／分のスピードで滴下した。約１０ｇ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分間撹拌し、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、２．２ｇ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２２．９μｍ、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。

【０２２１】

実施例５＜ポリエーテルスルホン微粒子の製造方法５＞

１０００ｍｌ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２５ｇ（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４５０ｇ、ポリマーＢとしてポリビニルアルコール２５ｇ（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撹拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、４５０ｒｐｍで撹拌しながら、貧溶媒として５００ｇのイオン交換水を、送液ポンプを経由して、４．１ｇ／分のスピードで滴下した。約１３０ｇ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分間撹拌し、得られた懸濁液を、ろ過し、イオン交換水９００ｇで洗浄し、濾別したものを、８０℃、１０時間真空乾燥を行い、２２．１ｇ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１９．７μｍ、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。

【０２２２】

実施例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撹拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、４５０ｒｐｍで撹拌しながら、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分間撹拌し、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／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。

【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＞

１００ｍｌ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３００ｎｍのゴム含有グラフト共重合体が分散したもの）２．５ｇ、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、ポリマーが溶解するまで撹拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、４５０ｒｐｍで撹拌しながら、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分間撹拌し、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、１．８５ｇ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２８．６μｍ、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、０．９２μｍ、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。

【０２２４】

実施例８＜ポリアミド粒子の製造方法１＞

１００ｍｌ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）２．５ｇ、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２５ｇ（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撹拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、４５０ｒｐｍで撹拌しながら、貧溶媒として５０ｇのイオン交換水を、送液ポンプを経由し、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分間撹拌し、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図６に示す

ように真球状の微粒子であり、平均粒子径２４．３μｍ、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（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２ｍＮ／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、送液ポンプを経由し、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（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、送液ポンプを経由し、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０．７μｍ、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。

【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撹拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、４５０ｒｐｍで撹拌をしながら、貧溶媒として５０ｇのイオン交換水を、送液ポンプを経由し、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。全量のイオン交換水を入れ終わった後に、３０分間撹拌し、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２．０ｇ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１６．８μｍ、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。

【０２２８】

実施例１２＜ポリアミド微粒子の製造方法２＞

１００ｍｌ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）２．１ｇ、有機溶媒としてギ酸（和光純薬工業株式会社製）２５．８ｇ、ポリマーＢとしてポリビニルアルコール２．１ｇ（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撹拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、９００ｒｐｍで撹拌をしながら、貧溶媒として６０ｇのイオン交換水を、送液ポンプを経由し、０．０５ｇ／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分間撹拌した。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、白色固体を２．０ｇ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９．２μｍ、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（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、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＞

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（Ｊ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$）を加え、８０℃に加熱し、ポリマーが溶解するまで撹拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、十分に撹拌した状態を継続しながら、９００ｒｐｍで撹拌をしながら、貧溶媒として６０ｇのイオン交換水を、送液ポンプを経由し、０．０５ｇ／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分間撹拌した。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１３．４μｍ、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、９．４Ｊ／ｇであり、このポリマーのＳＰ値は、計算法より２３．３（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＞

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（Ｊ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$）を加え、８０℃に加熱し、ポリマーが溶解するまで撹拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、十分に撹拌した状態を継続しながら、９００ｒｐｍで撹拌をしながら、貧溶媒として６０ｇのイオン交換水を、送液ポンプを経由し、０．０５ｇ／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分間撹拌した。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／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　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℃、２０ｋＰａ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ンデ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、４７．１ｇ（内Ｎ－メチル－２－ピロリドン４４．６ｇ、ポリビニルアルコール２．５ｇを含む。）を１００ｍｌ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２．５ｇ（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）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン０．４ｇを加え、８０℃に加熱し、ポリマーが溶解するまで撹拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、４５０ｒｐｍで撹拌しながら、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。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、白色固体を２．２ｇ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１７．７μｍ、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）

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撹拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、４５０ｒｐｍで撹拌をしながら、貧溶媒として５０ｇのイオン交換水を、送液ポンプを経由し、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分間撹拌した。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／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ミドイミドの溶解度（室温）は、０．１質量％以下であった。

【０２３３】

実施例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、ユニチカ製ユーポリマー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撹拌を行った。系の温度を室温に戻した後に、４５０ｒｐｍで撹拌をしながら、貧溶媒として５０ｇのイオン交換水を、送液ポンプを経由し、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分間撹拌した。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２．１ｇ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０．６μｍ、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（Ｊ／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。

【０２３４】

比較例１（相分離をしていない状態での粒子合成１）

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４７．５ｇ、ポリマーＢをいれずに４時間撹拌を行った。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、１ｇ／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、直ちに撹拌を止めた。粒子状のものは得られなかった

。
【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撹拌を行った。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。
【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撹拌を行った。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。
【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。
【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撹拌した（溶液Ａ）。撹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、均一になるまで撹拌した（溶液Ｂ）。溶液Ａを溶液Ｂに各々撹拌しながら添加し、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。
【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ピング・ラピッドマニュファクチャリング用材料、プラスティックゾル用ペーストレジン、粉ブロッキング材、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、吸油剤、離型剤、プラスティックフィルム・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、靭性向上材、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、化学反応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。

【図１】

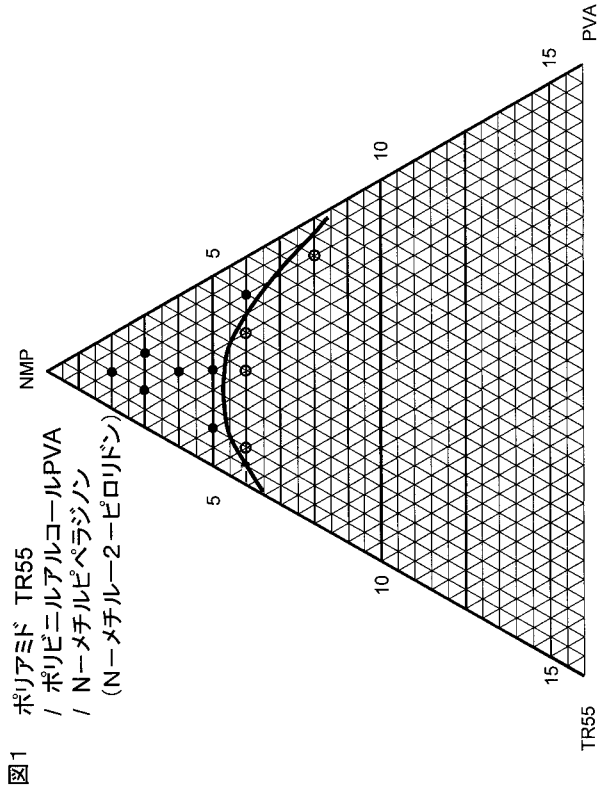
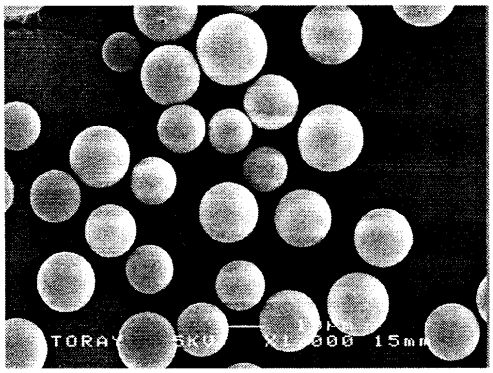


図1

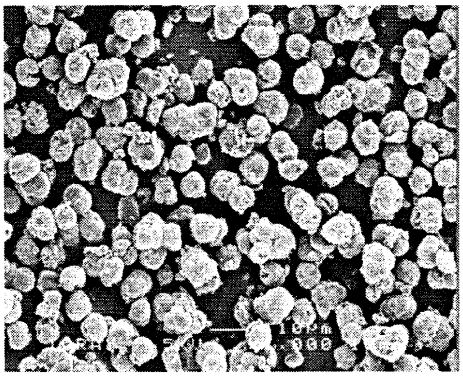
【図２】

図2



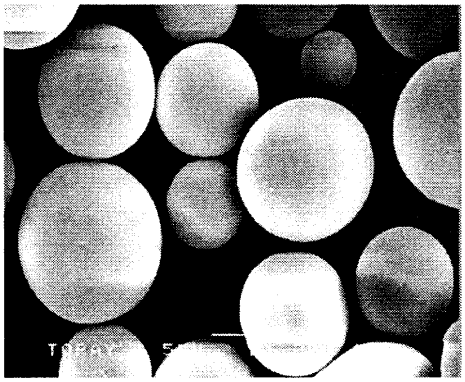
【図３】

図3



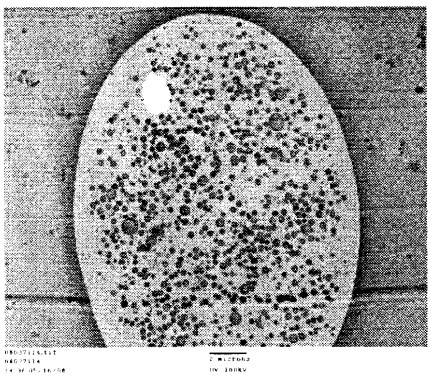
【図４】

図4



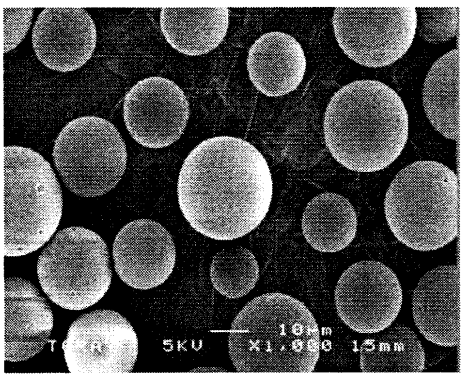
【図５】

図5



【図６】

図6



【図７】

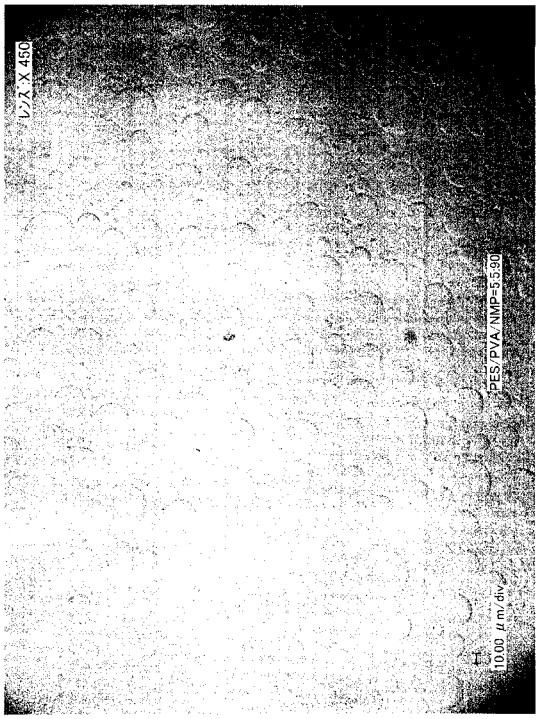


図7

【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種からなるポリマー微粒子であって、粒子径分布指数が２以下であり、かつ平均粒子径が０．５μｍ以上１０００μｍ以下であることを特徴とするポリマー微粒子。
【請求項２】
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１記載のポリマー微粒子。
【請求項３】
ビニル系重合体からなるポリマー微粒子であって、粒子径分布指数が２以下であり、かつ平均粒子径が２０μｍ以上１０００μｍ以下であることを特徴とするポリマー微粒子。
【請求項４】
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請求項３記載のポリマー微粒子。
【請求項５】
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４記載のポリマー微粒子

【請求項６】
ビニル系重合体が、ポリ（アクリロニトリル－スチレン－ブタジエン）樹脂である請求項３～５のいずれか記載のポリマー微粒子。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０２１７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０２１７】
参考例１＜ポリエーテルスルホン微粒子の製造方法＞
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　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、重量平均分子量　１０，６００、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、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、白色固体を２．０ｇ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　１８．７μｍ、粒子径分布指数　１．０７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、２５．８（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、２ｍＮ／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。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０２１８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０２１８】
参考例２＜ポリエーテルスルホン微粒子の製造方法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　４６．５ｇ、ポリマーＢとしてポリビニルアルコール　１．０ｇ（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、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、真球状の微粒子形状であり、平均粒子径　３６．０μｍ、粒子径分布指数　１．２５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、２ｍＮ／ｍ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】０２１９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０２１９】
参考例３＜ポリエーテルスルホン微粒子の製造方法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）、有機溶媒としてジメチルスルホキシド　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、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、真球状の微粒子形状であり、平均粒子径　１８．４μｍ、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、２ｍＮ／ｍ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】０２２０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０２２０】
参考例４＜ポリエーテルスルホン微粒子の製造方法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　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のメタノールを、送液ポンプを経由して、０．４１ｇ／分のスピードで滴下した。約１０ｇ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　１００ｇで洗浄し、濾別したものを、８０℃　１０時間真空乾燥を行い、２．２ｇ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　２２．９μｍ、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。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０２２１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０２２１】
参考例５＜ポリエーテルスルホン微粒子の製造方法５＞
１０００ｍｌ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　２５ｇ（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　４５０ｇ、ポリマーＢと

してポリビニルアルコール　２５ｇ（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５００ｇのイオン交換水を、送液ポンプを経由して、４．１ｇ／分のスピードで滴下した。約１３０ｇ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　９００ｇで洗浄し、濾別したものを、８０℃　１０時間真空乾燥を行い、２２．１ｇ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　１９．７μｍ、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。

【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０２３１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０２３１】
参考例１５（リサイクル溶媒によるポリマー微粒子の製造方法）
参考例５で得た濾液を窒素雰囲気下、８０℃、２０ｋＰａ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ンデ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、４７．１ｇ（内Ｎ－メチル－２－ピロリドン　４４．６ｇ、ポリビニルアルコール２．５ｇを含む。）を１００ｍｌ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２．５ｇ（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）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン０．４ｇ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。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、白色固体を２．２ｇ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　１７．７μｍ、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、ほぼ参考例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。