

(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2013-209617

(P2013-209617A)

(43) 公開日 平成25年10月10日(2013. 10. 10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 J 3/14 (2006.01)	C O 8 J 3/14 C E R	4 F 0 7 0
C O 8 L 101/00 (2006.01)	C O 8 J 3/14 C E Z	4 J 0 0 2
	C O 8 L 101/00	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2013-22202 (P2013-22202) (22) 出願日 平成25年2月7日 (2013. 2. 7) (31) 優先権主張番号 特願2012-43343 (P2012-43343) (32) 優先日 平成24年2月29日 (2012. 2. 29) (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 井ノ原 雅博 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 胸組 豪 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 北村 哲 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 AA26 AA38 AA46 AA47 AA50 AA52 AA54 AA55 AA58 DA22 DA25 最終頁に続く
---	--

(54) 【発明の名称】 ポリマー微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】

製造スケールを大きくしても、簡便でかつ、粒子径分布の狭いポリマー微粒子の製造法を提供し、およびそれから得られるポリマー微粒子を提供する。

【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、エマルションを形成させ、ポリマーAの貧溶媒を接触させてポリマーAを析出させるポリマー微粒子の製造方法であって、ポリマーAを析出させる際に、攪拌翼先端速度が105m/min以下となるように制御す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、製造スケールを大きくしても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も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、エマルションを形成させ、ポリマー A の貧溶媒を接触させてポリマー A を析出させるポリマー微粒子の製造方法であって、ポリマー A を析出させる際の攪拌翼先端速度が 105 m/min 以下であ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】

2 相に相分離したときの各相の溶媒が実質的に同一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の製造方法。

【請求項 3】

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 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、非水溶性ポリマーであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 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 5】

貧溶媒を接触させる方法が、貧溶媒をエマルションの中に添加する方法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】

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 ～ 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 A とポリマー B の溶解度パラメーターの差が、 $1 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ 以上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】

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、およびポリビニルピロリドン類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 ～ 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】

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、および酢酸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 ～ 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 A の貧溶媒が、アルコール系溶媒および／または水であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 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 11】

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、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、およびポリエステル系熱可塑性エラストマー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 ～ 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】

エマルションを形成する際の温度が、 100°C 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】

得られるポリマー微粒子の、レーザー回折・散乱法による粒度分布計を用いて測定した体

10

20

30

40

50

積換算の累積粒度分布のD10、D50の比率(D50/D10)およびD50、D90の比率(D90/D50)のいずれもが1.6以下である請求項1～12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】

得られるポリマー微粒子の体積平均粒子径が0.5 μm以上100 μm以下である請求項1～13のいずれか1項記載のポリマー微粒子の製造方法。、

【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。

【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】

これまでに、2種のポリマーを溶媒に溶解し、それぞれの相からなるエマルジョンに貧溶媒を接触させることで、ポリマー微粒子を生成させる、ポリマー微粒子の製造方法が知られている(特許文献1)。

【0005】

本方法は、エマルジョン径の調節が容易であり、またその粒子径分布が狭いという特徴を有すると同時に、幅広いポリマー種に対して微粒子化が可能である有効な手法であり、特にガラス転移温度、融解温度が高いエンジニアリングプラスチック、高耐熱ポリマーの微粒子を得るのに対して有効な手法である。

【0006】

本方法を用いたスケールアップ検討を進めた結果、製造スケールを大きくしても粒子径分布を狭く制御するためには、粒子を析出させる際の攪拌条件を制御する必要があることが分かった。

【0007】

通常のエマルジョン径は攪拌速度を上げるほど剪断力が強くなって小さくなる傾向があることが知られているが、本方法においては攪拌速度を上げすぎると粒子径が大きくなる場合があることを見だし、本発明に至った。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】国際公開2009/142231号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、製造スケールを大きくしても、簡便でかつ、均一な粒子径分布を有するポリ

10

20

30

40

50

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、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】

【0010】

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。即ち、本発明は、

(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、ポリマーAの貧溶媒を接触させてポリマーAを析出させるポリマー微粒子の製造方法であって、ポリマーAを析出させる際の攪拌翼先端速度が 105 m/min 以下であることを特徴とするポリマー微粒子の製造方法。

(2) 2相に相分離したときの各相の溶媒が実質的に同一であることを特徴とする(1)記載のポリマー微粒子の製造方法。

(3) ポリマーAが、合成ポリマーであることを特徴とする(1)または(2)記載のポリマー微粒子の製造方法。

(4) 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(1)～(3)のいずれか1項記載のポリマー微粒子の製造方法。

(5) 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方法であることを特徴とする(1)～(4)のいずれか1項記載のポリマー微粒子の製造方法。

(6) 有機溶媒が、水溶性溶媒であることを特徴とする、(1)～(5)のいずれか1項記載のポリマー微粒子の製造方法。

(7) ポリマーAとポリマーBの溶解度パラメーターの差が、 $1(\text{J/cm}^3)^{1/2}$ 以上であることを特徴とする(1)～(6)のいずれか1項記載のポリマー微粒子の製造方法。

(8) 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、およびポリビニルピロリドン類から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、(1)～(7)のいずれか1項記載のポリマー微粒子の製造方法。

(9) 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、および酢酸から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、(1)～(8)のいずれか1項記載のポリマー微粒子の製造方法。

(10) ポリマーAの貧溶媒が、アルコール系溶媒および/または水であることを特徴とする(1)～(9)のいずれか1項記載のポリマー微粒子の製造方法。

(11) 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、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、およびポリエステル系熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする(1)から(10)のいずれか1項記載のポリマー微粒子の製造方法。

(12) エマルジョンを形成する際の温度が、 100°C 以上であることを特徴とする(1)～(11)のいずれか1項記載のポリマー微粒子の製造方法。

(13) 得られるポリマー微粒子の、レーザー回折・散乱法による粒度分布計を用いて測定した体積換算の累積粒度分布のD10、D50の比率(D50/D10)およびD50、D90の比率(D90/D50)のいずれもが1.6以下である(1)～(12)のいずれか1項記載のポリマー微粒子の製造方法。

(14) 得られるポリマー微粒子の体積平均粒子径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である(1)～(13)のいずれか1項記載のポリマー微粒子の製造方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明のポリマー微粒子の製造方法により、製造スケールを大きくしても簡便な手法で粒子径分布の狭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、粒子径分布の狭い高品質な微粒子が大量に安定的に生産できるようになった。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、非晶ポリアミド（CX7323）とポリビニルアルコール（PVA）とN-メチル-2-ピロリドン（NMP）の3成分相図である。

【図2】図2は、実施例1で製造されたポリアミド微粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

10

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明につき、詳細に説明する。

【0014】

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、エマルションを形成させ、ポリマーAの貧溶媒を接触させてポリマーAを析出させるポリマー微粒子の製造方法であって、ポリマーAを析出させる際に、攪拌翼先端速度が105m/min以下となるように制御することを特徴とするポリマー微粒子の製造方法である。

20

【0015】

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。

【0016】

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、エマルションを形成させることができる。

【0017】

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。

30

【0018】

このエマルションは、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、そしてこのエマルションに対し、ポリマーAの貧溶媒を接触させることにより、エマルション中のポリマー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。

【0019】

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。

40

【0020】

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。

50

【0021】

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。

【0022】

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。

【0023】

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。

【0024】

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。

【0025】

なかでもポリエステル系熱可塑性エラストマー（例示するなら、（ハイトレル（登録商標）8238、デュポン社製）、（ハイトレル（登録商標）3046、東レ・デュポン社製）、（ハイトレル（登録商標）4047、東レ・デュポン社製）、（ハイトレル（登録商標）4767、東レ・デュポン社製）、（ハイトレル（登録商標）5557、東レ・デュポン社製）、（ハイトレル（登録商標）6347、東レ・デュポン社製）、（ハイトレル（登録商標）7247、東レ・デュポン社製）、（ペルブレンEN5030、東洋紡績

10

20

30

40

50

社製)、(ペルブレンEN16000、東洋紡績社製)、(グリペットB24HNZ、EMS社製)などが挙げられる。)およびポリブチレンテレフタレート/ポリ(アルキレンエーテル)に類する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などが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。

【0026】

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/イソフタル酸などが好ましく用いられる。

【0027】

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。

【0028】

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)、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)などの結晶性ポリアミド、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)などが挙げられる。

【0029】

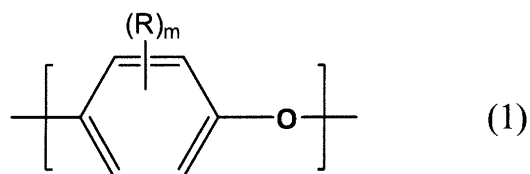
これらのポリアミドに対して本発明の方法を用いると、従来法では得ることが困難であった、粒子径分布の小さいポリマー微粒子が得られるので、極めて有効である。

【0030】

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。

【0031】

【化1】



【0032】

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

10

20

30

40

50

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。

【0033】

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。

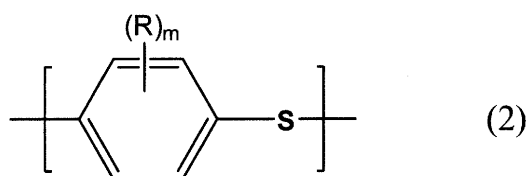
【0034】

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。

10

【0035】

【化 2】



【0036】

20

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。

【0037】

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。

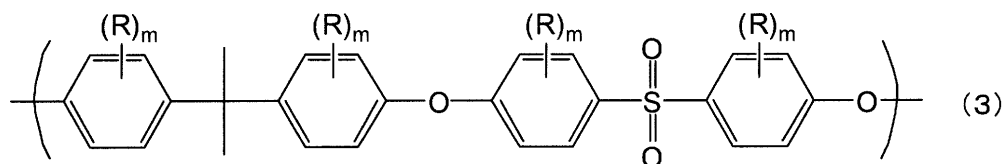
30

【0038】

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。

【0039】

【化 3】



40

【0040】

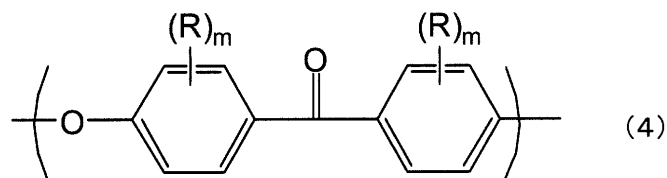
（式中の R は、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基または炭素数 6 ～ 8 のアリール基を表し、m は 0 ～ 4 の整数を表すものである。）

【0041】

ポリエーテルケトンとは、エーテル結合とカルボニル基を有するポリマーである。具体的には、一般式（4）で代表される構造を有するものが好ましく挙げられる。

【0042】

【化 4】



【0043】

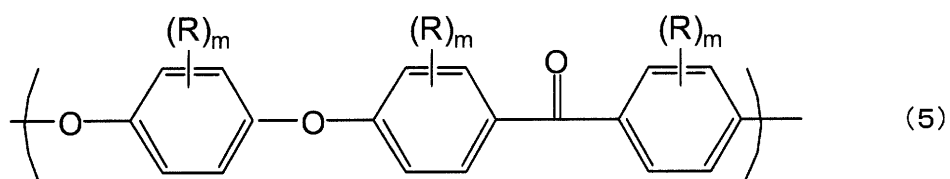
(式中の R は、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基または炭素数 6 ～ 8 のアリール基を表し、m は 0 ～ 4 の整数を表すものである。) 10

【0044】

ポリエーテルケトンの中でも、一般式 (5) で表わされる構造を有するものは、特にポリエーテルエーテルケトンと称する。

【0045】

【化 5】



20

【0046】

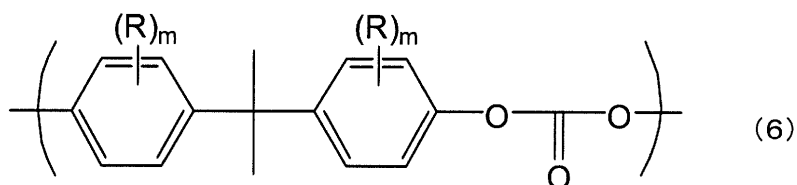
(式中の R は、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基または炭素数 6 ～ 8 のアリール基を表し、m は 0 ～ 4 の整数を表すものである。)

【0047】

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。

【0048】

【化 6】



30

【0049】

(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。) 40

【0050】

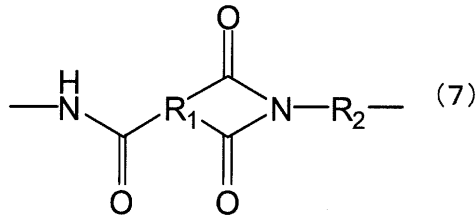
具体的な例としては、Rm の置換基を有しない、ビスフェノール A が炭酸エステル結合で重縮合されたポリマーが挙げられる。また、ポリカーボネートと前記ポリエステルとを共重合したものでもよい。

【0051】

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。

【0052】

【化 7】



【0053】

10

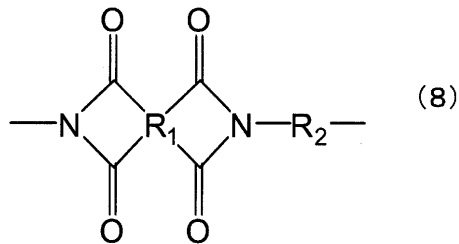
(式中、 R_1 および R_2 は、芳香族、脂肪族の炭化水素を表わし、内部にエーテル結合、チオエーテル結合、カルボキニル基、ハロゲン結合、アミド結合を有する構造団を有していてもよい。)

【0054】

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。

【0055】

【化 8】



20

【0056】

(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。)

30

【0057】

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。

【0058】

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。

40

【0059】

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。

【0060】

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

50

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。

【００６１】

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。

【００６２】

本発明におけるポリマーＡにおける好ましい樹脂としては、耐熱性の高いポリマーであり、ガラス転移温度または融解温度が１００℃を超える樹脂である。具体的に例示するならば、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、ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィン、ポリスルホン、ポリエステル、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、ポリエステル系熱可塑性エラストマーなどが挙げられ、より好ましくは結晶性熱可塑性樹脂が挙げられる。

【００６３】

上述したポリマーＡは１種以上で用いることができる。

【００６４】

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。

【００６５】

ポリマーＡの好ましい重量平均分子量の上限は、好ましくは１００，０００，０００、より好ましくは１０，０００，０００、さらに好ましくは１，０００，０００であり、特に好ましくは５００，０００であり、最も好ましくは１００，０００である。また、ポリマーＡの好ましい重量平均分子量の下限は、好ましくは１，０００、より好ましくは、２，０００、さらに好ましくは、５，０００、特に好ましくは１０，０００である。

【００６６】

ここでの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。

【００６７】

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。

【００６８】

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。

【００６９】

ここで、非水溶性ポリマーとしては、室温での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。

【００７０】

結晶性熱可塑性樹脂とは、ポリマー内部の結晶相と非晶相のうち、結晶部分を有するものをいい、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、融解熱量が測定されるものを指す。融解熱量の値としては、１Ｊ／ｇ以上、好ましくは、２Ｊ／ｇ以上、より好ましくは５Ｊ／ｇ以上、さらには、１０Ｊ／ｇ以上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

10

20

30

40

50

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。

【0071】

本発明におけるポリマー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。

【0072】

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

10

20

30

40

50

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。

【0073】

ポリマーBの好ましい重量平均分子量の上限は、好ましくは100,000,000、より好ましくは10,000,000、さらに好ましくは1,000,000であり、特に好ましくは500,000であり、最も好ましくは100,000である。また、ポリマーBの好ましい重量平均分子量の下限は、好ましくは1,000、より好ましくは2,000、さらに好ましくは5,000、特に好ましくは10,000である。

【0074】

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。

【0075】

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。

【0076】

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。

【0077】

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、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、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル系溶媒、クロロホルム、ブromo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、2,6-ジクロロトルエン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、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、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、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、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ギ酸、酢酸である。

【0078】

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。

【0079】

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。

【0080】

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。

【0081】

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、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、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸メ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、2,6-ジクロロトルエン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、水の中から選ばれる、少なくとも1種類以上を含む溶媒などが挙げられる。

【0082】

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。

【0083】

なお、本発明を実施する際、使用する溶媒の沸点以上で実施することも可能であり、その際は、耐圧容器内にて加圧条件下で実施することが好ましい。

【0084】

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。

【0085】

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。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。

【0086】

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。

【0087】

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。

【0088】

この際、SP値の差としては $1 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 以上、より好ましくは $2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 以上、さらに好ましくは $3 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 以上、特に好ましくは $5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 以上、極めて好ましくは $8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 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。

【0089】

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 $20 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 以下、より好ましくは、 $15 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 以下であり、さらに好ましくは $10 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 以下である。

10

【0090】

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）。

【0091】

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

【0092】

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。

【0093】

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。

【0094】

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

【0095】

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。しかし、十分に安定なエマルシ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確認して、相分離を判別する。

40

【0096】

図1は、ポリマーAとして、ポリアミド (CX7323)、ポリマーBとしてポリビニルアルコール (PVA、日本合成化学工業株式会社製 ‘ゴーセノール (登録商標)’ GM-14)、有機溶媒として、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) による180℃における、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、相分離しない領域と相分離する（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。

【0097】

50

具体的には、図 1 に示した 3 成分相図から、相分離しない領域と相分離する領域の境界線が実線のように推定され、境界線の下方の成分比率で本発明を実施する。

【0098】

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。

【0099】

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。

【0100】

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、生成するエマルシ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。

【0101】

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_1 / r_2 は、 $r_1 / r_2 = r_1 - r_2$ の絶対値で推算することができる。この際、この r_1 / r_2 の好ましい範囲は、0 超～10 mN/m であり、より好ましくは 0 超～5 mN/m であり、さらに好ましくは、0 超～3 mN/m であり、特に好ましくは、0 超～2 mN/m である。

【0102】

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 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。

【0103】

このようにして得られた相分離する系を用い、相分離した液相を混合させ、エマルション化させたのち、ポリマー微粒子を製造する。

【0104】

微粒子化を行うには、通常の反応槽でエマルション形成および微粒子化工程が実施される。本発明を実施するにふさわしい温度は、使用するポリマー A およびポリマー B が溶解する温度であれば特に限定されないが、工業的な実現性の観点から $-50^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、好ましくは、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは、 $0^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは、 $10^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ であり、特に好ましくは、 $20^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ であり、最も好ましくは、 $20^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 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～50 気圧の範囲であり、さらに好ましくは、1 気圧～30 気圧であり、特に好ましくは、1 気圧～20 気圧である。

【0105】

80°C 以上の条件下で微粒子化を行う場合、場合によっては高圧下もあり得るため、ポリマー A、ポリマー B や有機溶媒の熱分解を促進しやすい状態にあることから、極力酸素濃度が低い状態で行うことが好ましい。この際、反応槽の雰囲気酸素濃度は、5 体積%

以下が好ましく、より好ましくは、1体積%以下、より好ましくは、0.1体積%以下、さらに好ましくは、0.01体積%以下、特に好ましくは、0.001体積%以下である。

【0106】

なお、微量酸素濃度の測定は、実質的には難しいため、酸素濃度は、反応容器内の容積、不活性ガスの酸素体積濃度、容器内の置換圧力及びその回数から理論的に算出するものとする。

【0107】

また、反応槽は不活性ガスを使用することが好ましい。具体的には、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素であり、好ましくは、窒素、アルゴンである。

10

【0108】

また、微粒子化に使用する原料の酸化劣化を防止する観点から、酸化防止剤を添加剤として使用しても良い。

【0109】

酸化防止剤としては、ラジカルを補足する目的で添加することから、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、芳香族アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などが挙げられる。

【0110】

これら酸化防止剤の具体例としては、フェノール、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ベンゾキノン、1,2-ナフトキノン、クレゾール、カテコール、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、ヒドロキシベンゼンスルホン酸、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、6-tert-ブチル-m-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、4-tert-ブチルカテコール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチルヒドロキノン、2-tert-ブチル-4-メトキシフェノール等が挙げられる。

20

【0111】

酸化防止剤の濃度については、特に限定されないが、ポリマーBの質量に対して0.001~10質量%が好ましく、0.01~5質量%がさらに好ましく、0.05~3質量%が最も好ましい。

【0112】

また、微粒子化に使用する原料の着色抑制および変性防止の観点から、酸化合物を添加して使用しても良い。

30

【0113】

酸化合物としては、L-アスコルビン酸、エリソルビン酸、乳酸、リンゴ酸、フマル酸、フタル酸、酒石酸、ギ酸、クエン酸、グリコール酸、サリチル酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、シュウ酸、アジピン酸、コハク酸、ヒドロコハク酸、ポリアクリル酸、L-グルタミン酸、アスパラギン酸、アデノシン、アルギニン、オルニチン、グアニン、サルコシン、システイン、セリン、チロシン等のアミノ酸、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、ピロリン酸、トリポリリン酸等の無機酸が使用可能である。中でもクエン酸、酒石酸、マロン酸、シュウ酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸、フタル酸、コハク酸、ポリアクリル酸を好ましく用いることができる。

40

【0114】

酸化合物の濃度については、特に限定されないが、ポリマーBの質量に対して0.001~10質量%が好ましく、0.01~5質量%がさらに好ましく、0.05~3質量%が最も好ましい。

【0115】

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、エマルションを形成させる。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、エマルションを生成させる。

【0116】

50

エマルシ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シ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シ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。

【0117】

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、エマルション形成の段階において、非常に均一なエマルシ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、エマルシ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るが、大きな剪断力を持つ攪拌を用いるほど、より速く小粒径のエマルションに到達することができる。その攪拌方法としては、攪拌翼による液相攪拌法、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が挙げられ、大きな剪断力を得るために、攪拌翼による液相攪拌法、連続 2 軸混合機による攪拌法が好ましい方法として挙げる事が出来る。

【0118】

特に、攪拌翼による攪拌の場合、容器サイズ、攪拌翼の形状にもよるが、エマルションを形成させる工程での攪拌速度は、大きな剪断力を得るほど、より速く小粒径のエマルションに到達することができるために大きい程良いが、あまり大きいと高出力の攪拌機が必要になるなど経済的に不利となる。具体的な範囲を例示するならば 1 L 容器の場合、好ましくは 50 rpm～1500 rpm、より好ましくは、100～1500 rpm、さらに好ましくは、150～1200 rpm、特に好ましくは、200～1200 rpm であり、10 L 容器の場合、好ましくは 20 rpm～1000 rpm、より好ましくは、50～1000 rpm、さらに好ましくは、100～800 rpm、特に好ましくは、150～800 rpm であり、500 L 容器の場合、好ましくは 10 rpm～600 rpm、より好ましくは、20～500 rpm、さらに好ましくは、40～400 rpm、特に好ましくは、60～300 rpm であり、1200 L 容器の場合、好ましくは 10 rpm～400 rpm、より好ましくは、20～300 rpm、さらに好ましくは、30～250 rpm、特に好ましくは、40～200 rpm である。

【0119】

また、攪拌翼としては、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、スクリュウ型、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が、特に好ましい形態としては剪断力および入手し易さの観点から、プロペラ型、パドル型、フラットパドル型、タービン型、スクリュウ型、ヘリカルリボン型などが好ましい。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。

【0120】

また、エマルシ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、キネマティカ社製「ポリトロン（登録商標）」、プライミクス社製「ホモミクサー」等のバッチ式乳化機、荏原製作所社製「エバラマイルダー」、プライミクス社製「ホモミククラインフロー」、プライミクス社製「フィルミックス（登録商標）」、プライミクス社製「パイプラインホモミキサー」、コロイドミル、日本コークス社製「スラッシャー」、日本コークス社製「トリゴナル湿式微粉碎機」、ユーロテック社製「キャビトロン」、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。

【0121】

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

【0122】

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。

【0123】

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。

【0124】

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、粒子径が大きくなったり、1000 μ m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。

10

【0125】

本発明における微粒子製造方法において、微粒子を析出させる工程での攪拌翼先端速度が特に重要であり、攪拌翼先端速度を105m/min以下となるよう制御することが必須である。攪拌翼先端速度(v)は、攪拌翼径d(m)と回転数n(rpm)から下記式により求められる。

$$v = n \times \pi \times d \quad (1)$$

20

【0126】

好ましい攪拌翼先端速度の範囲としては、20m/min~105m/minが挙げられ、さらに好ましくは30~105m/minの範囲、特に好ましくは40~102m/minの範囲が好ましい。微粒子析出工程での攪拌翼先端速度が大きすぎると、エマルジョンの凝集・融着・合一および剪断により、粒径分布が広がってしまう傾向にあり、小さすぎるとエマルジョンの凝集・融着・合一によって粒子径が大きくなったり、1000 μ mを超える塊状物が生成するおそれがある。

【0127】

微粒子を析出させる工程での攪拌方法は特に限定されるものではないが、エマルジョンを形成させる工程での攪拌方法と同一手法を用いることが操作上簡便であり好ましい。ただし攪拌方法を変更する場合には、エマルジョンを形成させる工程で形成したエマルジョン形状を保つことができることが好ましいため、短時間で切り替えることができる手法が好ましい。その攪拌方法としては、攪拌翼による液相攪拌法、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が挙げられ、攪拌速度の変更が容易であるという観点および攪拌翼先端速度を求めやすいという観点から、攪拌翼による液相攪拌法、連続2軸混合機による攪拌法が好ましい方法として挙げる事が出来る。

30

【0128】

粒子を析出させる工程での攪拌速度の好ましい範囲は、上記記載の攪拌翼先端速度が好ましい範囲となるよう制御することが必須であるが、攪拌翼による攪拌の場合、容器サイズ、攪拌翼の形状にもよるが、例示するならば1L容器の場合、好ましくは50rpm~500rpm、より好ましくは、100~400rpm、さらに好ましくは、150~350rpmであり、10L容器の場合、好ましくは50rpm~300rpm、より好ましくは、100~300rpm、さらに好ましくは、150~290rpmであり、500L容器の場合、好ましくは10rpm~120rpm、より好ましくは、20~100rpm、さらに好ましくは、40~90rpmであり、1200L容器の場合、好ましくは10rpm~100rpm、より好ましくは、20~80rpm、さらに好ましくは、30~60rpmである。

40

【0129】

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

50

、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。

【0130】

この範囲よりも短い時間で実施すると、エマルションの凝集・融着・合一に伴い、粒子径分布が広がったり、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。

【0131】

この時間の範囲内で行うことにより、エマルシ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。

【0132】

加える貧溶媒の量は、エマルションの状態にもよるが、好ましくは、エマルション総重量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2質量部であり、最も好ましくは、0.2から1.0質量部である。

【0133】

貧溶媒とエマルシ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、最も好ましくは、30分以上3時間以内である。

【0134】

また本発明における微粒子製造方法において、微粒子を析出させる工程での攪拌翼先端速度が特に影響を及ぼすのは、エマルションの凝集・融着・合一の起こりやすい、エマルションの粘度が高い系でより顕著な効果が見られるようである。具体的なエマルションの粘度としては、0.2 Pa・s以上の時に有効であり、特に有効なのは0.3 Pa・s以上の時である。また、20 Pa・sを超える粘度となると均一な攪拌が困難となるため、20 Pa・s以下の粘度が好ましい。

【0135】

このようにして作られたポリマー微粒子分散液は、ろ過、減圧濾過、加圧ろ過、遠心分離、遠心ろ過、スプレードライ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。

【0136】

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。

【0137】

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を再度活用するリサイクル化を行うことが可能であることが有利な点である。

【0138】

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、エマルシ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。

【0139】

単蒸留、減圧蒸留等の蒸留操作を行う際は、ポリマー微粒子製造時と同様、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。また、酸化防止剤としてフェノール系化合物を再添加しても良い。

10

20

30

40

50

【0140】

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。

【0141】

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。

【0142】

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。

【0143】

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1 μm 超、著しく好ましい態様によれば2 μm 以上、最も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。

【0144】

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。

【0145】

また微粒子の平均粒子径は、数十nm～数mmの粒子径の場合、市販のレーザー回折・散乱法による粒度分布計などを用いて測定することができる。具体的には、島津製作所社製「SALD（登録商標）」シリーズ、日機装社製「マイクロトラック」シリーズ、ベックマン・コールター社製「LS 13 320」、堀場製作所社製「LA-920」「LA-950」「LA-300」、マルバーン社製「Mastersizer（登録商標）」、マイクロメリティックス社製「Saturn Digisizer II（登録商標）」、シーラス社製「CILAS」などが挙げられる。ただし、レーザー回折・散乱法による粒度分布測定の場合、使用する装置の光学系（屈折率・検出器の形状など）、粒度分布計算法（アルゴリズム）、サンプリング方法、分散方法によっても変化するため、同一のサンプルを測定しても粒度分布計が異なれば同一の結果を得られないことが散見される。そこで本発明では、分散媒としてイオン交換水を用い、島津製作所社製「SALD（登録商標）-2100」を用いて測定し、屈折率1.60-0.10iの条件で解析した体積換算の結果を粒度分布測定結果として採用する。

【0146】

また、粒度分布の指標として、小粒径側をゼロとして累積分布を取った際、累積値が10%となる点の粒径をD10、50%となる点の粒径をD50もしくはメディアン径、90%となる点の粒径をD90とする。

【0147】

本方法で得られる微粒子は、分散媒としてイオン交換水を用い、島津製作所社製「SALD（登録商標）-2100」を用いて測定し、屈折率1.60-0.10iの条件で解析し、粒子量を体積基準で換算し、小粒径側をゼロとして累積分布を取った際、D50/D10が1.6以下となる特徴を持つ。このD50/D10の比率は、微粒成分が増えて幅広い粒度分布となったときには大きくなるため、狭い粒度分布の指標として採用できる

。また逆に、粗大粒子が多く幅広い粒度分布となったときはD90/D50の比率が大きくなるが、本発明の方法によって得られる微粒子はD90/D50の比率も1.6以下となる特徴を有する。

【0148】

本方法は、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以上の耐熱性の高いポリマー、即ちガラス転移温度あるいは融点が100℃以上を有するポリマー微粒子を製造するのに好適である。

【0149】

しかし、本発明の製造法は、高耐熱のポリマーAの微粒子を製造するのに好適であるが、必ずしも高耐熱のポリマーAの微粒子に限定されるものではない。すなわち耐熱性の指標となる、ガラス転移温度や融点が比較的低くても溶解性が十分でなく、高温下での溶解が必要な樹脂などにおいても、本方法は好適に用いられる。よってポリマーの中でも、ガラス転移温度または融点が50℃以上のものについても適用可能であり、好ましくは、100℃以上のもの、さらに好ましくは、150℃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。

【0150】

特に、近年ポリマー微粒子には、粒子径分布を小さくすると同時に、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、本発明によりかかる特別なポリマー設計を要せずとも、高耐熱性のポリマーをそのままのポリマー設計で微粒子化することができるので、好適である。

【0151】

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。また、融点は、二度目の昇温時に融解熱量を示した際のピークトップの温度のことを指す。

【0152】

また本発明は、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ビニル系ポリマー、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィン、ポリスルホン、ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリエーテル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、特に耐熱性の高いポリマー微粒子を得るのに好適である。

【0153】

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、ポリマーでの微粒子化、特に耐熱性に優れるポリマーの微粒子を品質よく、安定的に製造できることから、産業上、各種用途で、極めて実用的に利用することが可能である。

【実施例】

【0154】

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。

【0155】

(1) 平均粒子径の測定方法

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。

【0156】

平均粒子径は、写真から任意の100個の粒子直径を測長し、下記式に従い、体積平均粒子径を算出した。

【0157】

【数1】

$$D_v = \frac{\sum_{i=1}^n R_i^4}{\sum_{i=1}^n R_i^3}$$

10

【0158】

尚、 R_i ：粒子個々の粒子直径、 n ：測定数100、 D_v ：体積平均粒子径とする。

【0159】

(2) 粒子径分布の測定方法

株式会社島津製作所 粒度分布測定装置 SALD（登録商標）-2100を装置として用い、分散媒としてイオン交換水を用い、屈折率1.60-0.10iの条件で解析し、粒子量を体積基準で換算し、小粒径側をゼロとして累積分布を取った際、累積値が10%となる点の粒径をD10、50%となる点の粒径をD50もしくはメディアン径、90%となる点の粒径をD90とする。

20

【0160】

(3) 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。

【0161】

実施例1<ポリアミド微粒子の製造方法1>

10LのSUS316製オートクレーブ（耐圧硝子工業（株）製）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）を280g、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン2870g、ポリマーBとしてポリビニルアルコール（日本合成化学工業株式会社製‘ゴーセノール（登録商標）’GM-14、重量平均分子量29,000、SP値32.8（ J/cm^3 ）^{1/2}）350gを加え、99体積%以上の窒素にて、置換を行った（酸素濃度は、計算上1%以下である。）後、180℃に加熱し、パドル翼を用いて280rpmの速度でポリマーが溶解するまで4時間攪拌を行った。この時、攪拌翼先端速度は97m/minである（この際の液粘度を別容器で測定したところ、0.8Pa・sであった）。その後、貧溶媒として2100gのイオン交換水を、送液ポンプを経由して、29.2g/分のスピードで滴下した。全量の水を入れ終わった後、攪拌したまま降温させ、得られた懸濁液にイオン交換水5600gを加えて希釈後にろ過し、さらにイオン交換水7000gを加えてリスラー洗浄し、濾別したものを、80℃ 10時間真空乾燥を行い、白色粉体を340g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13.3μmのポリアミド微粒子であった。また、得られた微粒子1gをイオン交換水100g中に分散させ、超音波をあてて十分に分散させた後、株式会社島津製作所 粒度分布測定装置 SALD（登録商標）-2100を用いて粒径分布を測定し、屈折率1.60-0.10iの条件で解析し、粒子量を体積基準で換算して求めたD10は8.8μm、D50は13.4μm、D90は19.2μmとなり、D50/D10は1.52、D90/D50は1.43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、23.7J/gであり、SP値は、実験法により求め、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

30

40

50

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アミドの溶解度（室温）は、0.1 質量 % 以下であった。

【0162】

実施例 2 <ポリアミド微粒子の製造方法 2>

10 L の SUS 316 製オートクレーブ（耐圧硝子工業（株）製）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）を 280 g、有機溶媒として N-メチル-2-ピロリドン 2870 g、ポリマー B としてポリビニルアルコール（日本合成化学工業株式会社製‘ゴーセノール（登録商標）’GM-14、重量平均分子量 29,000）350 g を加え、99 体積 % 以上の窒素にて、置換を行った（酸素濃度は、計算上 1 % 以下である。）後、180 °C に加熱し、パドル翼を用いて 580 rpm の速度でポリマーが溶解するまで 4 時間攪拌を行った。この時、攪拌翼先端速度は 200 m / min である。その後、攪拌翼先端速度が 97 m / min となるよう攪拌速度を 280 rpm まで落とした後、貧溶媒として 2100 g のイオン交換水を、送液ポンプを経由して、29.2 g / 分のスピードで滴下した。全量の水を入れ終わった後、攪拌したまま降温させ、得られた懸濁液にイオン交換水 5600 g を加えて希釈後にろ過し、イオン交換水 7000 g を加えてリスラリー洗浄し、濾別したものを、80 °C 10 時間真空乾燥を行い、白色粉体を 340 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り、平均粒子径 12.6 μm のポリアミド微粒子であった。また、実施例 1 と同様に粒度分布測定装置 S A L D（登録商標）-2100 を用いて粒径分布を測定したところ、D10 は 8.5 μm、D50 は 12.7 μm、D90 は 18.4 μm となり、D50 / D10 は 1.50、D90 / D50 は 1.45 であった。

【0163】

実施例 3 <ポリアミド微粒子の製造方法 3>

攪拌速度を 252 rpm（攪拌翼先端速度は 87 m / min）とした以外は実施例 1 と同様の条件で微粒子製造を行い、白色粉体 340 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 14.6 μm のポリアミド微粒子であった。また、実施例 1 と同様に粒度分布測定装置 S A L D（登録商標）-2100 を用いて粒径分布を測定したところ、D10 は 9.8 μm、D50 は 14.7 μm、D90 は 21.3 μm となり、D50 / D10 は 1.49、D90 / D50 は 1.45 であった。

【0164】

比較例 1 <ポリアミド微粒子の製造方法 4>

攪拌速度を 580 rpm（攪拌翼先端速度は 200 m / min）とした以外は実施例 1 と同様の条件で微粒子製造を行い、白色粉体 340 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 16.4 μm のポリアミド微粒子であった。また、実施例 1 と同様に粒度分布測定装置 S A L D（登録商標）-2100 を用いて粒径分布を測定したところ、D10 は 6.4 μm、D50 は 21.1 μm、D90 は 34.7 μm となり、D50 / D10 は 3.30、D90 / D50 は 1.64 であった。

【0165】

比較例 2 <ポリアミド微粒子の製造方法 5>

攪拌速度を 319 rpm（攪拌翼先端速度は 110 m / min）とした以外は実施例 1 と同様の条件で微粒子製造を行い、白色粉体 340 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 17.7 μm のポリアミド微粒子であった。また、実施例 1 と同様に粒度分布測定装置 S A L D（登録商標）-2100 を用いて粒径分布を測定したところ、D10 は 10.9 μm、D50 は 18.3 μm、D90 は 26.8 μm となり、D50 / D10 は 1.69、D90 / D50 は

1. 46であった。

【0166】

実施例4<大型容器でのポリアミド微粒子の製造方法1>

攪拌機付きの500L反応容器に、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）を15kg、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン210kg、ポリマーBとしてポリビニルアルコール（日本合成化学工業株式会社製‘ゴーセノール（登録商標）’GM-14、重量平均分子量29,000）25kgを加え、99体積%以上の窒素にて、置換を行った（酸素濃度は、計算上1%以下である。）後、180℃に加熱し、パドル翼を用いて160rpmの速度でポリマーが溶解するまで6時間攪拌を行った。この時、攪拌翼先端速度は201m/minである（この際の液粘度を別容器で測定したところ、0.5Pa・sであった）。その後、攪拌翼先端速度が101m/minとなるよう攪拌速度を80rpmまで落とした後、貧溶媒として150kgのイオン交換水を、送液ポンプを経由して、125kg/Hrのスピードで滴下した。全量の水を入れ終わった後、攪拌したまま降温させ、得られた懸濁液にイオン交換水400kgを加えて希釈後にろ過し、イオン交換水500kgを加えてリスラリー洗浄し、濾別したものを、80℃、10時間真空乾燥を行い、白色粉体を14kg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 10.8μmのポリアミド微粒子であった。また、得られた微粒子1gをイオン交換水100g中に分散させ、超音波をあてて十分に分散させた後、株式会社島津製作所 粒度分布測定装置 SALD（登録商標）-2100を用いて粒径分布を測定し、屈折率1.60-0.10iの条件で解析し、粒子量を体積基準で換算して求めたD10は7.0μm、D50は10.9μm、D90は17.0μmとなり、D50/D10は1.56、D90/D50は1.56であった。

【0167】

比較例3<大型容器でのポリアミド微粒子の製造方法2>

攪拌速度を160rpm（攪拌翼先端速度は201m/min）のままとした他は実施例4と同様の条件で微粒子製造を行い、白色粉体14kg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5.6μmのポリアミド微粒子であった。また、実施例4と同様に粒度分布測定装置 SALD（登録商標）-2100を用いて粒径分布を測定したところ、D10は1.4μm、D50は6.4μm、D90は13.9μmとなり、D50/D10は4.67、D90/D50は2.19であった。

【0168】

実施例5<大型容器でのポリアミド微粒子の製造方法3>

攪拌機付きの1200L反応容器に、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）を36kg、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン516kg、ポリマーBとしてポリビニルアルコール（日本合成化学工業株式会社製‘ゴーセノール（登録商標）’GM-14、重量平均分子量29,000）48kgを加え、99体積%以上の窒素にて、置換を行った（酸素濃度は、計算上1%以下である。）後、180℃に加熱し、パドル翼を用いて128rpmの速度でポリマーが溶解するまで6時間攪拌を行った。この時、攪拌翼先端速度は241m/minである（この際の液粘度を別容器で測定したところ、0.3Pa・sであった）。その後、攪拌翼先端速度が94m/minとなるよう攪拌速度を50rpmまで落とした後、貧溶媒として360kgのイオン交換水を、送液ポンプを経由して、300kg/Hrのスピードで滴下した。全量の水を入れ終わった後、攪拌したまま降温させ、得られた懸濁液にイオン交換水960kgを加えて希釈後にろ過し、イオン交換水1200kgを加えてリスラリー洗浄し、濾別したものを、80℃、10時間真空乾燥を行い、白色粉体33kg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 13.5μmのポリアミド微粒子であった。また、得られた微粒子1gをイオン交換水100g中に分散させ、超音波をあてて十分に分散

させた後、株式会社島津製作所 粒度分布測定装置 S A L D（登録商標）－2100を用いて粒径分布を測定し、屈折率1.60－0.10iの条件で解析し、粒子量を体積基準で換算して求めたD10は8.8 μ m、D50は13.7 μ m、D90は19.5 μ mとなり、D50/D10は1.55、D90/D50は1.42であった。

【0169】

比較例4<大型容器でのポリアミド微粒子の製造方法4>

攪拌速度を128rpm（攪拌翼先端速度は241m/min）のままとした他は実施例5と同様の条件で微粒子製造を行い、白色粉体33kg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4.4 μ mのポリアミド微粒子であった。また、実施例5と同様に粒度分布測定装置 S A L D（登録商標）－2100を用いて粒径分布を測定したところ、D10は1.1 μ m、D50は5.6 μ m、D90は8.5 μ mとなり、D50/D10は5.05、D90/D50は1.50であった。

【0170】

実施例6<ポリエステル系熱可塑性エラストマー微粒子の製造方法1>

1Lのチタン製オートクレーブ（日東高圧（株）製）の中に、ポリマーAとしてポリエステル系熱可塑性エラストマー（デュボン社製、‘HYTREL（登録商標）’ハイトレル（登録商標）8238）を28g、有機溶媒としてN－メチル－2－ピロリドン304.5g、ポリマーBとしてポリビニルアルコール（日本合成化学工業株式会社製 ‘ゴーセノール（登録商標）’GM－14、重量平均分子量29,000）17.5g、L（＋）－酒石酸（関東化学（株）、特級）0.12gを加え、99体積%以上の窒素にて、置換を行った（酸素濃度は、計算上1%以下である。）後、180℃に加熱し、パドル翼を用いて833rpmの速度でポリマーが溶解するまで4時間攪拌を行った。この時、攪拌翼先端速度は118m/minである（この際の液粘度を別容器で測定したところ、0.2Pa・sであった）。その後、攪拌翼先端速度が49m/minとなるよう攪拌速度を350rpmまで落とした後、貧溶媒として350gのイオン交換水を、送液ポンプを経由して、2.92g/分のスピードで滴下した。全量の水を入れ終わった後、攪拌したまま降温させ、得られた懸濁液をろ過し、さらにイオン交換水600gを加えてリスラリー洗浄し、濾別したものを、80℃、10時間真空乾燥を行い、白色粉体を27g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22.4 μ mのポリエステル系熱可塑性エラストマー微粒子であった。また、得られた微粒子1gをイオン交換水100g中に分散させ、超音波をあてて十分に分散させた後、株式会社島津製作所 粒度分布測定装置 S A L D（登録商標）－2100を用いて粒径分布を測定し、屈折率1.60－0.10iの条件で解析し、粒子量を体積基準で換算して求めたD10は14.2 μ m、D50は22.2 μ m、D90は32.4 μ mとなり、D50/D10は1.56、D90/D50は1.46であった。なお、本実施例で用いたポリエステル系熱可塑性エラストマーの融解熱量は、25.8J/gであり、SP値は、実験法により求め、19.8（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、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ステル系熱可塑性エラストマーの溶解度（室温）は、0.1質量%以下であった。

【0171】

比較例5<ポリエステル系熱可塑性エラストマー微粒子の製造方法2>

攪拌速度を833rpm（攪拌翼先端速度は118m/min）のままとした他は実施例6と同様の条件で微粒子製造を行い、白色粉体27g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15.9 μ mのポリエステル系熱可塑性エラストマー微粒子であった。また、実施例6と同様に粒度分布測定装置 S A L D（登録商標）－2100を用いて粒径分布を測定したところ、D10は10.2 μ m、D50は16.5 μ m、D90は22.7 μ mとなり、D50/D10は1.62、D90/D50は1.38であった。

【 0 1 7 2 】

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	実施例4	比較例3	実施例5	比較例4	実施例6	比較例5
原料(ポリマーA)	CX7323	CX7323	CX7323	CX7323	CX7323	CX7323	CX7323	CX7323	CX7323	ハイトレル 8238	ハイトレル 8238
翼径(m)	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.4	0.4	0.6	0.6	0.045	0.045
回転数(rpm)	280	580	252	580	319	160	160	128	128	833	833
先端速度(m/min)	97	200	87	200	110	201	201	241	241	118	118
回転数(rpm)	280	280	252	580	319	80	160	50	128	350	833
先端速度(m/min)	97	97	87	200	110	101	201	94	241	49	118
D50/D10	1.52	1.50	1.49	3.30	1.69	1.56	4.67	1.55	5.05	1.56	1.62
D90/D50	1.43	1.45	1.45	1.64	1.46	1.56	2.19	1.42	1.50	1.46	1.38
体積平均粒子径(μm)	13.3	12.6	14.6	16.4	17.7	10.8	5.6	13.5	4.4	22.4	15.9
累積分布D10の粒径(μm)	8.8	8.5	9.8	6.4	10.9	7.0	1.4	8.8	1.1	14.2	10.2
累積分布D50の粒径(μm)	13.4	12.7	14.7	21.1	18.3	10.9	6.4	13.7	5.6	22.2	16.5
累積分布D90の粒径(μm)	19.2	18.4	21.3	34.7	26.8	17.0	13.9	19.5	8.5	32.4	22.7

10

20

30

40

50

【産業上の利用可能性】

【0173】

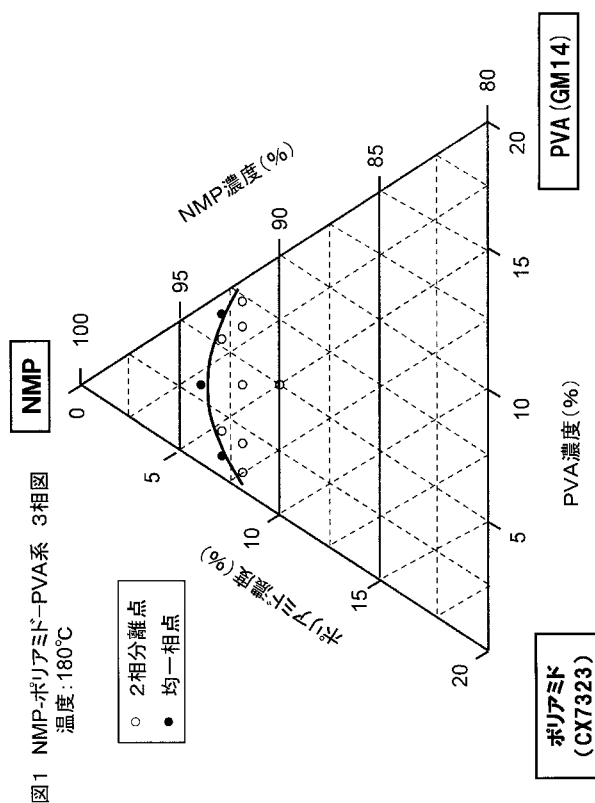
このように本発明の方法を用いると、粒子径分布の小さいポリマー微粒子を生産することができることから、ポリマー微粒子の回収、精製工程の簡略化が図れ、工業生産の実現が容易となる。具体的用途としては、フラッシュ成形用材料、ラピッドプロトタイピング・ラピッドマニファクチャリング用材料、プラスチックゾル用ペーストレジン、粉ブロッキング材、粉体の流動性改良材、潤滑剤、ゴム配合剤、研磨剤、増粘剤、濾剤および濾過助剤、ゲル化剤、凝集剤、塗料用添加剤、吸油剤、離型剤、プラスチックフィルム・シートの滑り性向上剤、ブロッキング防止剤、光沢調節剤、つや消し仕上げ剤、光拡散剤、表面高硬度向上剤、韌性向上材等の各種改質剤、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、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。

10

【0174】

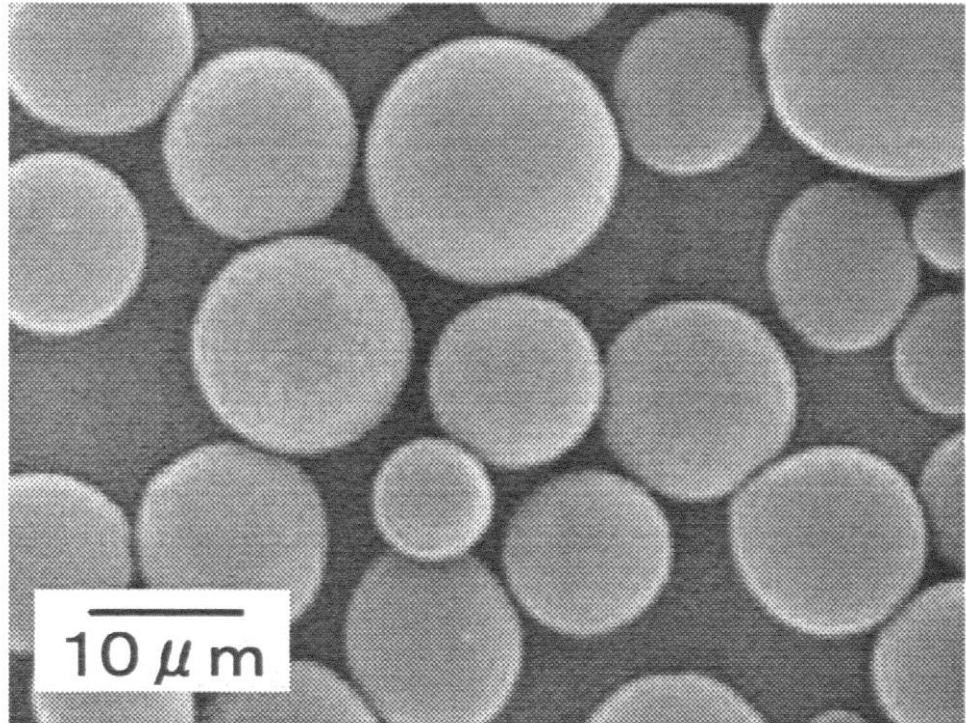
本方法は、これら有望材料を製造する技術として、高い利用可能性を有する。

【図1】



【図 2】

図2



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AB01X BE02X BE03X BF01W BJ00X CD00W CF00W CG00W CH02X CH07W
CH09W CL00W CM04W CN03W GB00 GH00 GL00 GN00