

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 732**

51 Int. Cl.:

C08J 3/16 (2006.01)

C08G 75/23 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

C08L 71/12 (2006.01)

C08L 81/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.05.2009 PCT/JP2009/059254**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2009 WO09142231**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2009 E 09750593 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 2287236**

54 Título: **Método de producción de partícula fina de polímero**

30 Prioridad:

21.05.2008 JP 2008132940

21.05.2008 JP 2008132939

10.02.2009 JP 2009029175

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.11.2017

73 Titular/es:

TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)

1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome

Chuo-ku, Tokyo 103-8666, JP

72 Inventor/es:

ASANO, ITARU;

ECHIGO, YUJI y

TAKEZAKI, HIROSHI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 640 732 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de producción de partícula fina de polímero

5 **[Campo técnico]**

La invención se refiere a un método de producción de partículas de polímero finas, y más específicamente, se refiere a un método para producir fácilmente partículas de polímero finas con una distribución del diámetro de partícula estrecha, y partículas de polímero finas producidas con el mismo.

10

[Técnica anterior]

Las partículas de polímero finas anteriormente mencionadas son partículas de polímero finas, y estas partículas finas generalmente pueden tener un amplio intervalo de diámetros de varias decenas de nm a varios cientos de μm . A diferencia de los cuerpos moldeados de polímero tales como película, fibra, cuerpos moldeados por inyección y cuerpos moldeados por extrusión, las partículas de polímero finas se usan para la modificación y mejora de diversos materiales haciendo uso de la gran área superficial específica y la estructura de partículas finas. Sus usos principales incluyen agentes de modificación para cosméticos, aditivos para tóneres, agentes de modificación de la reología para pinturas, agentes para diagnóstico y examen médico, y aditivos para cuerpos moldeados tales como materiales para automóviles y materiales de construcción. En particular, han estado en un amplio uso en los últimos años debido a la ventajosa estructura de partículas finas de las partículas de polímero finas, como material para la formación rápida de prototipos y la rápida fabricación, es decir, técnicas para producir cuerpos de moldeo hechos a medida usando técnicas de procesamiento láser.

15

20

25

Como tales, las partículas de polímero finas, además, tienen una demanda cada vez mayor en los últimos años para partículas de polímero finas que tienen alta resistencia al calor, alta resistencia a los disolventes y distribución uniforme del diámetro de partícula.

30

Los métodos convencionales para producir partículas de polímero finas comunes pueden dividirse aproximadamente en dos tipos: procesos de refuerzo tales como polimerización en emulsión y procesos de arriba a abajo tales como trituración mecánica, amasado del fundido, deposición de solución y precipitación de emulsión.

35

Los principales procesos de refuerzo incluyen polimerización por radicales de polímeros de vinilo tales como polimerización en emulsión. Tales procesos de polimerización por radicales han estado convencionalmente en amplio uso para la producción de partículas coloidales, y pueden producir partículas de varios cientos de nm a varios μm . Las partículas finas producidas por polimerización por radicales han sido convencionalmente estudiadas como material; para modificar agentes para resina ABS, material separador para pantalla de cristal líquido y pinturas de emulsión, y así, el método ha sido un medio general de obtención de partículas de polímero finas.

40

Los polímeros que se han estudiado para estas técnicas, sin embargo, se han limitado a polímeros de vinilo producidos a partir de resina acrílica, o de estireno como material de entrada, y tienen algunos problemas tales como mala resistencia al calor, es decir, resistencia a temperaturas hasta solo aproximadamente $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Documentos de patente 1, 2 y 3). Es generalmente posible producir estas partículas de polímero de vinilo finas con una distribución del diámetro de partícula relativamente uniforme en el intervalo submicrométrico. Su distribución del diámetro de partícula tiende a ser más grande, sin embargo, cuando se prevé la producción de partículas de 500 nm o más, y por tanto, es necesario el control del diámetro de partícula con una técnica especial para obtener una distribución del diámetro de partícula estrecha. Tales técnicas de control del diámetro de partícula especiales incluyen el método polimerización en dispersión que se basa en la solubilidad y el método de macromonomero que usa un iniciador con características especiales (Documento no de patente 1, Documento de patente 4). Estas técnicas, sin embargo, también están limitadas a los polímeros de vinilo, y son difíciles de aplicar a varios polímeros.

45

50

Uno de los principales procesos de de arriba a abajo es el método de trituración mecánica, que puede realizarse fácilmente. Con esta técnica, pellas de polímero, etc., son trituradas mecánicamente después de ser congeladas en nitrógeno líquido, etc.

55

Sin embargo, esta técnica requiere la congelación del polímero. Esto conduce a un mayor coste de energía, y las partículas trituradas resultantes generalmente tienen formas aleatorias. Los procesos actualmente disponibles, además, pueden alcanzar un diámetro de partícula promedio solo hasta un límite inferior de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$, y es extremadamente difícil pulverizar el material de polímero a un tamaño más pequeño.

60

Se han desarrollado el método de amasado del fundido (Documento de patente 5), método de deposición en solución (Documento de patente 6), el método de emulsión, etc., para proporcionar técnicas para producir partículas de polímero finas esféricas.

65

El método de amasado del fundido descrito en el Documento de patente 5 usa una máquina de moldeo por extrusión. En este método de producción, un componente de medio incompatible con el polímero se amasa en

fundido a alta temperatura para formar una estructura de isla en el mar, y entonces el componente de mar se disuelve para sacar las partículas internas. El método de amasado en fundido tiene algunos problemas. Requiere una temperatura alta, y las partículas finas resultantes tienden a tener una distribución del diámetro de partícula ancha. Además, el amasado tiene que realizarse bajo condiciones de alta viscosidad, y esto dificulta disminuir en gran medida el diámetro de partícula promedio.

En la deposición en solución descrita en el Documento de patente 6, un polímero se calienta bajo la existencia de un disolvente hasta una temperatura alta para formar una solución de polímero, que entonces se enfría para producir partículas finas. En esta técnica, sin embargo, la salida está limitada a la solubilidad del polímero en el disolvente, y en muchos casos, es desventajosa en términos de productividad.

Generalmente se conoce desde hace tiempo el método de emulsión en el que un polímero o un precursor de un polímero termoendurecible se disuelve en un disolvente orgánico, o un polímero se funde, y la solución resultante o fundido se combina con agua para proporcionar una emulsión que es posteriormente procesada en partículas de polímero mientras que se mantiene la forma. Basándose en el método de emulsión, el Documento de patente 7, etc., ha propuesto un proceso que comprende la disolución de resina de poliuretano en un disolvente orgánico y la producción de una emulsión en agua, y el Documento de patente 8 propone un proceso que comprende la disolución de poli(metacrilato de metilo) en cloruro de metileno y la producción de una emulsión en agua. Para producir partículas de polímero finas a partir de un precursor de un polímero termoestable, se conoce el método de solidificación en emulsión, en el que un precursor de polímero se emulsiona en un medio de dispersión y luego se somete a una reacción de curado (Documentos de patente 9 y 10).

El método de emulsión, sin embargo, tiene la característica que las partículas resultantes tienen el mismo diámetro que el de las partículas de emulsión. Este diámetro de partícula de emulsión depende de la potencia de agitación, viscosidad y tensión interfacial, y la distribución del diámetro de partícula es grande en la mayoría de los casos (Documento no de patente 2).

La trituración mecánica y la producción química de partículas se conocen como métodos de producción de partículas de poliétersulfona aromática (en lo sucesivo abreviado como partículas de PES).

Con respecto a la trituración mecánica, se ha desvelado un proceso que usa un máquina de trituración para triturar poliétersulfona aromática (en lo sucesivo abreviado como PES) en partículas con un tamaño de varias decenas de μm (Documento de patente 1). A medida que las partículas se machacan a un diámetro más pequeño de hasta 50 μm o menos, sin embargo, el tiempo, coste, etc., requerido para la trituración aumenta extremadamente mientras que disminuye la productividad. Además, la distribución del diámetro de partícula llegará a ser ancha y difícil de controlar.

Con respecto a la producción química de partículas, se ha desvelado un proceso que disuelve PES en N-metil-2-pirrolidona (NMP), añade etanol para producir una solución, se añade a una solución preparada disolviendo octilfenoxipolietoxietanol en agua pura para proporcionar un líquido de dispersión acuosa que contiene partículas con un diámetro de 1 μm o menos (Documento de patente 2). El documento, sin embargo, no incluye descripción explícita sobre la distribución del diámetro de partícula, y existe el problema que el proceso tiene que usar muchos tipos de disolventes y necesita etapas difíciles. Existe un documento que desvela un proceso de producción de partículas secando en un líquido, pero no se muestra técnicas específicas en sus ejemplos, dificultando deducir su viabilidad (Documento de patente 3). En general, el proceso de secado en un líquido tiene el problema que necesita etapas difíciles y un gran coste para la eliminación de disolventes que conduce a una productividad reducida.

[Referencia del estado de la técnica]

Documento de patente 1: Publicación de patente japonesa sin examinar (Kokai) N.º 2007-254727
 Documento de patente 2: Publicación de patente japonesa examinada (Kokoku) N.º HEI-4-71081
 Documento de patente 3: Publicación de patente japonesa sin examinar (Kokai) N.º HEI-7-133328
 Documento de patente 4: Publicación de patente japonesa sin examinar (Kokai) N.º 2004-149569
 Documento de patente 5: Publicación de patente japonesa sin examinar (Kokai) N.º 2005-162840
 Documento de patente 6: Publicación de patente japonesa sin examinar (Kokai) N.º 2005-054153
 Documento de patente 7: Publicación de patente japonesa sin examinar (Kokai) N.º SHO-63-75038
 Documento de patente 8: Publicación de patente japonesa sin examinar (Kokai) N.º HEI-3-168217
 Documento de patente 9: Publicación de patente japonesa sin examinar (Kokai) N.º HEI-1-158042
 Documento de patente 10: Publicación de patente japonesa sin examinar (Kokai) N.º HEI-6-287271
 Documento de patente 11: Publicación de patente japonesa sin examinar (Kokai) N.º 2007-231234
 Documento de patente 12: Publicación de patente japonesa sin examinar (Kokai) N.º 2000-80329
 Documento de patente 13: Publicación de patente japonesa sin examinar (Kokai) N.º HEI-4-325590. El documento WO 2009/022591 muestra métodos de producción de partículas de PES.

Documento no de patente 1: Journal of Applied Polymer Science, vol. 71, 2271-2290 (1990)

Documento no de patente 2: Nyuka • Bunsann Purosesu No Kino To Oyogijutsu (publicado en 1995 por Science Forum Inc.)

5 **[Problemas a resolver por la invención]**

La invención tiene como objetivo proporcionar un método simple, en comparación con los métodos convencionales, para producir partículas de polímero finas con una distribución del diámetro de partícula uniforme, y también tiene como objetivo proporcionar un método que pueda producir fácilmente partículas finas de diversos polímeros, que incluye aquellas de polímeros altamente resistentes al calor que han sido difíciles de producir con los métodos convencionales, y partículas de polímero finas que se producen con él.

[Medios de resolución de los problemas]

15 La invención descrita a continuación fue lograda por los presentes inventores como resultado de sus intensos estudios para resolver el problema anteriormente mencionado.

Específicamente, la invención se refiere a:

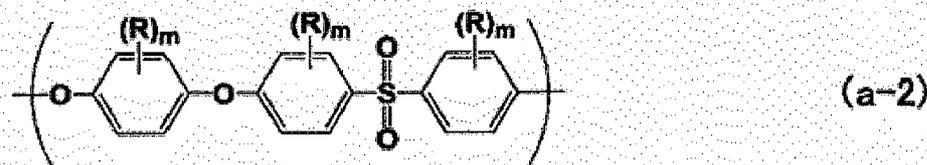
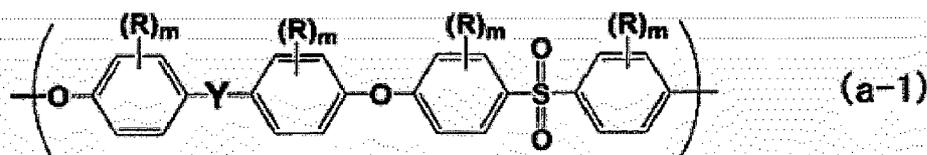
20 Un método de producción de partículas de polímero finas que comprende producir una emulsión en un líquido preparado disolviendo y mezclando un polímero A y un polímero B en un disolvente orgánico en el que una fase de solución compuesta principalmente del polímero A y una fase de solución compuesta principalmente del polímero B se forman como fases separadas, y ponerla en contacto con un mal disolvente para el polímero A para precipitar el polímero A.

25 Opcionalmente, un polímero A es al menos uno seleccionado del grupo de polímero de vinilo, policarbonato, poliamida, polifenilén éter, poliéterimida, poliariolato amorfo, poliamida-imida y resina epoxi.

30 Realizaciones de la invención se refieren a un método de producción de partículas de polímero finas en el que el polímero A es una poliétersulfona aromática tal como se representa por la fórmula general (a-1) y / o fórmula general (a-2) mientras que el polímero B es un agente tensioactivo con un peso molecular promedio en número de 1000 o más.

35 Así, realizaciones de la invención proporcionan un método de producción de partículas de poliétersulfona aromática que comprende precipitar partículas de poliétersulfona aromática poniendo un agente tensioactivo que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 o más en contacto con una poliétersulfona aromática que tiene una estructura tal como se representa por la fórmula general (a-1) y / o fórmula general (a-2).

[Compuesto químico 1]



40 En las fórmulas, R, que pueden ser idénticos o diferentes entre sí, representan cada uno o bien un grupo alquilo con un número de carbonos de 1 a 6 o bien un grupo arilo con un número de carbonos de 6 a 8, y m representa un número entero de 0 a 3. Y indica uno seleccionado del grupo de un enlace directo, átomo de oxígeno, átomo de azufre, SO₂, CO, C(CH₃)₂, CH(CH₃) y CH₂.

50 Un segundo aspecto de la invención se refiere a partículas de polímero finas de un polímero A, obtenibles por un método de producción como se reivindica en la reivindicación 1 adjunta, y que tienen un índice de distribución del diámetro de partícula de 2 o menos y un diámetro de partícula promedio de 0,5 μm o más, y que son amorfas. Las realizaciones de este aspecto se refieren a:

Partículas de polímero finas que tienen un índice de distribución del diámetro de partícula de 2 o menos y que están formadas de al menos una seleccionada del grupo de poliétersulfona, policarbonato, poliamida no

totalmente aromática amorfa, polifenilén éter, poliéterimida, poliarilato amorfo, poliamida-imida, poliéter cetona, y resina epoxi.

5 Partículas de polímero finas que tienen un índice de distribución del diámetro de partícula de 2 o menos y un diámetro de partícula promedio superior a 10 μm en las que partículas hijas están contenidas en dichas partículas de polímero finas. Partículas de polímero finas que tienen un índice de distribución del diámetro de partícula de 2 o menos y un diámetro de partícula promedio de 20 μm o más en las que dicho polímero es polímero de vinilo. Partículas de poliétersulfona aromática que tienen un diámetro de partícula promedio en número de 0,1 a 50 μm , y un índice de distribución del diámetro de partícula de 1,0 a 1,5.

10

Efecto de la invención

15 El método de producción de partículas de polímero finas de la invención puede aplicarse a diversos polímeros que incluyen polímeros altamente resistentes al calor a los que no pueden aplicarse los métodos convencionales, y proporciona un proceso simplificado que puede producir partículas finas con una distribución del diámetro de partícula estrecha en comparación con los métodos convencionales que generalmente requieren equipo especial. Además, el método de la invención sirve para producir partículas que tienen una distribución del diámetro de partícula estrecha y diámetros pequeños que no pueden lograrse con los métodos convencionales.

20 Breve descripción de los dibujos

[Figura 1] La Figura 1 muestra un diagrama de fases de tres componentes de poliamida amorfa, poli(alcohol vinílico) y N-metil-2-pirrolidona.
 25 [Figura 2] La Figura 2 muestra una fotografía de microscopio electrónico de barrido de las partículas de poliétersulfona finas producidas en el Ejemplo 1.
 [Figura 3] La Figura 3 muestra una fotografía de microscopio electrónico de barrido de las partículas de policarbonato finas producidas en el Ejemplo 6.
 [Figura 4] La Figura 4 muestra una fotografía de microscopio electrónico de barrido de las partículas de ABS finas producidas en el Ejemplo 7.
 30 [Figura 5] La Figura 5 muestra una fotografía de microscopio electrónico de transmisión de las partículas de ABS finas producidas en el Ejemplo 7.
 [Figura 6] La Figura 6 muestra una fotografía de microscopio electrónico de barrido de las partículas de poliamida amorfas finas producidas en el Ejemplo 8.
 35 [Figura 7] La Figura 7 muestra una fotografía de microscopio óptico de partículas de emulsión producidas vibrando un líquido que consiste en un polímero A, polímero B y disolvente orgánico en un sistema basado en poliamida amorfa producido en el Ejemplo 8.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

40 La invención se describe en detalle a continuación.

La invención se refiere a un método de producción de partículas de polímero finas que comprende producir una emulsión en un líquido preparado disolviendo y mezclando un polímero A y un polímero B en un disolvente orgánico en el que una fase de solución compuesta principalmente del polímero A (en lo sucesivo, algunas veces denominada fase de solución de polímero A) y una fase de solución compuesta principalmente del polímero B (en lo sucesivo, algunas veces denominada fase de solución de polímero B) se forman como fases separadas, y poniéndola en contacto con un mal disolvente para el polímero A para precipitar el polímero A.

50 En el párrafo precedente, "un líquido preparado disolviendo y mezclando un polímero A y un polímero B en un disolvente orgánico en el que una fase de solución compuesta principalmente del polímero A y una fase de solución compuesta principalmente del polímero B se forman como fases separadas" se refiere a un líquido que consiste en dos fases, concretamente, una fase de solución compuesta principalmente del polímero A y una fase de solución compuesta principalmente del polímero B, que se produce mezclando un polímero A, un polímero B y un disolvente orgánico.

55 El uso de un líquido tal que consiste en fases separadas sirve para producir una emulsión llevando a cabo la mezcla en condiciones para mantener la separación de fases, seguido de emulsión.

60 La posibilidad de disolución del polímero en el proceso anteriormente mencionado se comprueba determinando si el polímero se disuelve en el disolvente orgánico hasta más del 1 % en masa a la temperatura a la que la invención se lleva a cabo, es decir, a la temperatura a la que el polímero A y el polímero B se disuelven y se mezclan para formar dos fases separadas.

65 Para esta emulsión, la fase de solución de polímero A actúa de fase dispersa y la fase de solución de polímero B actúa de fase continua. Poniendo esta emulsión en contacto con un mal disolvente para el polímero A, el polímero A precipita de la fase de solución de polímero A en la emulsión para obtener partículas de polímero finas del polímero

A.

5 Para el método de producción de la invención, no hay limitaciones específicas sobre la combinación del polímero A, polímero B, disolvente orgánico para disolverlos y mal disolvente para el polímero A, en tanto que puedan obtenerse partículas de polímero finas según se requiera para la invención. Dicho polímero A para la invención se refiere a un polímero de peso molecular alto, que es preferentemente un polímero sintético que no existe naturalmente, más preferentemente un polímero no soluble en agua, y puede ser, por ejemplo, una resina termoplástica o termoendurecible.

10 Específicamente, las resinas termoplásticas útiles incluyen polímero de vinilo, poliéster, poliamida, poliarilén éter, poli(sulfuro de arileno), poliétersulfona, polisulfona, poliéter cetona, poliéter éter cetona, poliuretano, policarbonato, poliamida-imida, poliimida, poliéterimida, poliactal, silicona, y copolímeros de los mismos.

15 Un polímero de vinilo se produce llevando a cabo homopolimerización o copolimerización de monómeros de vinilo. Dicho polímero de vinilo puede ser un copolímero de injerto que contiene caucho producido por copolimerización de injerto de monómeros de vinilo (tales como estireno, otros monómeros de vinilo aromáticos, monómeros de cianuro de vinilo y otros monómeros de vinilo) o su mezcla bajo la existencia de un polímero gomoso, o un polímero de vinilo que contiene un polímero gomoso tal como una composición del primero y un polímero de vinilo.

20 Específicamente, tales polímeros de vinilo incluyen polietileno, polipropileno, poliestireno, resina de poli(acrilonitrilo-estireno-butadieno) (ABS), politetrafluoroetileno (PTFE), poli(acrilonitrilo), poli(amida acrílica), poli(acetato de vinilo), poli(acrilato de butilo), poli(metacrilato de metilo) y poliolefina cíclica.

25 Aplicando el método de la invención a un polímero de vinilo, será posible producir partículas con una distribución del diámetro de partícula estrecha en un intervalo de tamaño, tal como un diámetro de partícula promedio de 10 μm o más, preferentemente 20 μm o más, donde ha sido difícil producir partículas con una distribución del diámetro de partícula estrecha. El límite superior para éste es comúnmente 1.000 μm .

30 En particular, el aplicar el método de la invención a dicho polímero de vinilo es muy preferible debido a que partículas de polímero finas de una estructura dispersa de partículas hija que no pueden producirse por los métodos convencionales, es decir, una estructura en la que un copolímero de injerto (partículas hija) se dispersa en una matriz de polímero de vinilo, puede producirse con una distribución del diámetro de partícula estrecha. Específicamente, un ejemplo es una resina de poli(acrilonitrilo-estireno-butadieno) (resina ABS) que consiste en un caucho que contiene copolímero de injerto disperso en una matriz de resina de poli(acrilonitrilo-estireno).

35 Dicho poliéster puede ser un polímero compuesto, como unidades estructurales, de un ácido carboxílico multivalente o su derivado formador de éster y un alcohol polihidroxilado o su derivado formador de éster, un polímero compuesto, como unidad estructural, de un ácido hidroxicarboxílico o lactona, o un copolímero del mismo.

40 Específicamente, los poliésteres útiles incluyen poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno), poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de ciclohexanodimetileno), poli(tereftalato de hexileno), poli(naftalato de etileno), poli(naftalato de propileno), poli(naftalato de butileno), poli(isoftalato / tereftalato de etileno), poli(isoftalato / tereftalato de propileno), poli(isoftalato / tereftalato de butileno), poli(tereftalato / naftalato de etileno), poli(tereftalato / naftalato de propileno), poli(tereftalato / naftalato de butileno), poli(tereftalato de butileno) / decanodicarboxilato, poli(tereftalato / ciclohexanodimetilentereftalato de etileno), poli(tereftalato de etileno) / polietilenglicol, poli(tereftalato de propileno) / polietilenglicol, poli(tereftalato de butileno) / polietilenglicol, poli(tereftalato de etileno) / politetrametilenglicol, poli(tereftalato de propileno) / politetrametilenglicol, poli(tereftalato de butileno) / politetrametilenglicol, poli(tereftalato / isoftalato de etileno) / politetrametilenglicol, poli(tereftalato / isoftalato de propileno) / politetrametilenglicol, poli(tereftalato / isoftalato de butileno) / politetrametilenglicol, poli(tereftalato / succinato de etileno), poli(tereftalato / succinato de propileno), poli(tereftalato / succinato de butileno), poli(tereftalato / adipato de etileno), poli(tereftalato / adipato de propileno), poli(tereftalato / adipato de butileno), poli(tereftalato / sebacato de etileno), poli(tereftalato / sebacato de propileno), poli(tereftalato / sebacato de butileno), poli(tereftalato / isoftalato / adipato de etileno), poli(tereftalato / isoftalato / adipato de propileno), poli(tereftalato / isoftalato / succinato de butileno), poli(tereftalato / isoftalato / adipato de butileno), poli(tereftalato / isoftalato / sebacato de butileno), bisfenol A / ácido tereftálico, bisfenol A / ácido isoftálico, y bisfenol A / ácido tereftálico / ácido isoftálico.

60 Si se usa un poliarilato amorfo como dicho poliéster para la invención, en particular, su alta solubilidad en muchos disolventes orgánicos permite la fácil selección de un disolvente orgánico apropiado y pueden producirse partículas finas con una alta resistencia al calor. Los poliarilatos amorfos preferibles para esto incluyen bisfenol A / ácido tereftálico, bisfenol A / ácido isoftálico y bisfenol A / ácido tereftálico / ácido isoftálico.

Dicha poliamida puede ser una producida mediante polimerización por condensación de una lactama con un anillo de tres o más miembros, ácido aminocarboxílico polimerizable, ácido dibásico y diamina o una sal de la misma.

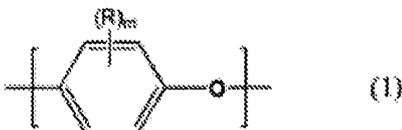
65 Las poliamidas útiles incluyen policaproamida (nailon 6), polihexametilenadipamida (nailon 66), polipentametilenadipamida (nailon 56), polihexametilensecabamida (nailon 610), poliundeca-amida (nailon 11),

polidodeca-amida (nailon 12) y polihexametilentereftalamida (nailon 6T), y las poliamidas amorfas incluyen un copolímero de 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodieciclohexilmetano, ácido isoftálico y ácido 12-aminododecanoico (tal como Grilamide (marca registrada) TR55, suministrada por EMS Werke, Inc.), un copolímero de 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodieciclohexilmetano y dodecadiácido (tal como Grilamide (marca registrada) TR90, suministrado por EMS Werke, Inc.), una mezcla de un copolímero de 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodieciclohexilmetano, ácido isoftálico y ácido 12-aminododecanoico y un copolímero de 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodieciclohexilmetano y ácido 1,10-decanodicarboxílico (tal como Grilamide (marca registrada) TR70LX, suministrado por EMS Werke, Inc.), y un copolímero de 4,4'-diaminodieciclohexilmetano y ácido 1,10-decanodicarboxílico (tal como Trogamid (marca registrada) CX7323, suministrado por Degussa AG).

De estos, las poliamidas amorfas son particularmente preferibles en vista de su fácil disolución en disolventes. En particular, se prefieren poliamidas no totalmente aromáticas, y específicamente, pueden usarse poliamidas alifáticas, poliamidas semiaromáticas y poliamida alicíclica. La aplicación del método de la invención a estas poliamidas es muy eficaz debido a que es posible producir partículas de polímero finas con una distribución del diámetro de partícula estrecha que son difíciles de producir por los métodos convencionales.

Un poliarién éter es un polímero que comprende grupos arilo conectados mediante enlaces éter, y puede tener una estructura tal como se representa por la fórmula general (1).

[Compuesto químico 2]

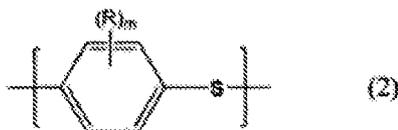


El anillo aromático en ellos puede o puede no contener un grupo sustituyente R, y el número de grupos sustituyentes, m, es 1 a 4. Los grupos sustituyentes preferibles incluyen grupos de hidrocarburo saturado con un número de carbonos de 1 a 6 tal como grupo metilo, grupo etilo y grupo propilo; grupos de hidrocarburo insaturado tales como grupo vinilo y grupo alilo; grupos de halógeno tales como átomo de flúor, átomo de cloro y átomo de bromo; y otros tales como grupo amino, grupo hidroxilo, grupo tiol, grupo carboxilo y grupo éster de hidrocarburo carboxialifático.

Específicamente, dicho poliarién éter puede ser poli(2,6-dimetil fenilén éter).

Un poli(sulfuro de arileno) es un polímero que comprende grupos arilo conectados mediante enlaces sulfuro y puede tener una estructura tal como se representa por la fórmula general (2).

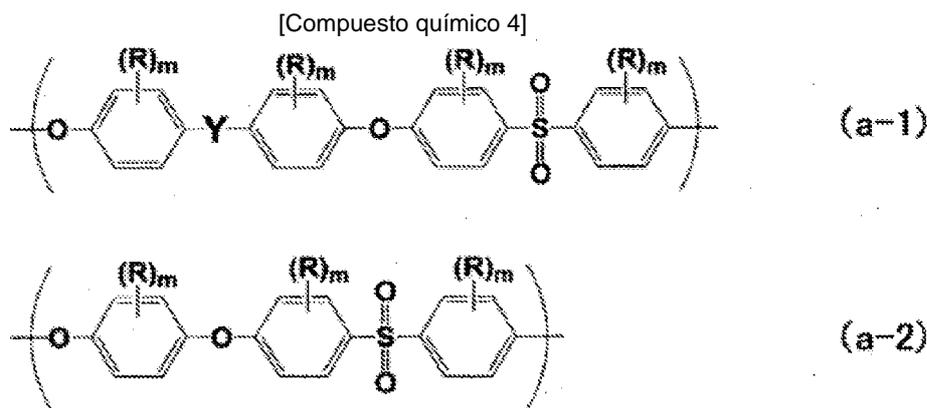
[Compuesto químico 3]



El anillo aromático en ellos puede o puede no contener un grupo sustituyente R, y el número de grupos sustituyentes, m, es 1 a 4. Los grupos sustituyentes útiles incluyen grupos de hidrocarburo saturado tales como grupo metilo, grupo etilo y grupo propilo; grupos de hidrocarburo insaturado tales como grupo vinilo y grupo alilo; grupos de halógeno tales como átomo de flúor, átomo de cloro y átomo de bromo; y otros tales como grupo amino, grupo hidroxilo, grupo tiol, grupo carboxilo y grupo éster de hidrocarburo carboxialifático. También es posible que una unidad de metafenileno, una unidad de orto-fenileno y un copolímero de los mismos puedan usarse en lugar de la unidad de sulfuro de parafenileno en la fórmula general (2).

Específicamente, dicho poli(sulfuro de arileno) puede ser un poli(sulfuro de fenileno).

Una poliétersulfona tiene una estructura representada por la fórmula general (a-1) y/o la fórmula general (a-2).



5 En las fórmulas, R pueden ser idénticos o diferentes entre sí y representan cada uno un grupo alquilo con un número de carbonos de 1 a 6 o un grupo arilo con un número de carbonos de 6 a 8, m representa un número entero de 0 a 3. Y muestra cualquiera de los siguientes: enlace directo, oxígeno, azufre, SO₂, CO, C(CH₃)₂, CH(CH₃) y CH₂.

10 Aquí, el extremo molecular de una poliétersulfona usada para la invención es preferentemente una PES con un contenido de grupos terminales hidroxifenilo (% en moles) inferior a 50. El contenido de grupos terminales hidroxifenilo como se denomina anteriormente se calcula por la ecuación dada a continuación a partir de la relación del área para el protón (¹H_{Cl}) adyacente a los carbonos aromáticos sustituidos con grupos cloro a 7,7 ppm y el área para el protón (¹H_{OH}) adyacente a los carbonos aromáticos sustituidos con grupos hidroxilo a 6,6 a 6,9 ppm, determinado tomando 100 barridos de RMN ¹H a 400 MHz en un disolvente de DMSO deuterado.

15
$$\text{[Contenido de grupos terminales hidroxifenilo (\% en moles)]} = \frac{\text{[Área de pico de } ^1\text{H}_{OH}]}{([\text{Área de pico de } ^1\text{H}_{OH}] + [\text{Área de pico de } ^1\text{H}_{Cl}])} \times 100$$

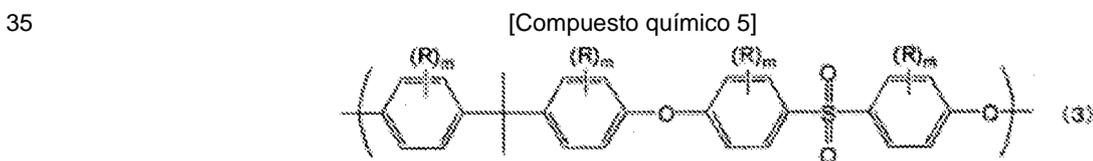
20
$$\text{[Contenido de grupos terminales clorofenilo (\% en moles)]} = \frac{\text{[Área de pico de } ^1\text{H}_{Cl}]}{([\text{Área de pico de } ^1\text{H}_{OH}] + [\text{Área de pico de } ^1\text{H}_{Cl}])} \times 100$$

25 El contenido de grupos terminales hidroxifenilo (% en moles) es más preferentemente inferior al 40 % en moles, todavía más preferentemente inferior al 30 % en moles.

30 El peso molecular de dicha poliétersulfona es preferentemente tal que la poliétersulfona tenga una viscosidad reducida en el intervalo de 0,10 a 1,00 como se mide en DMF (N,N-dimetilformamida) en las condiciones de 25 °C y 1 g/dl usando un viscosímetro capilar de Ostwald (según el procedimiento como se describe en JIS K 7367-1 (2002)).

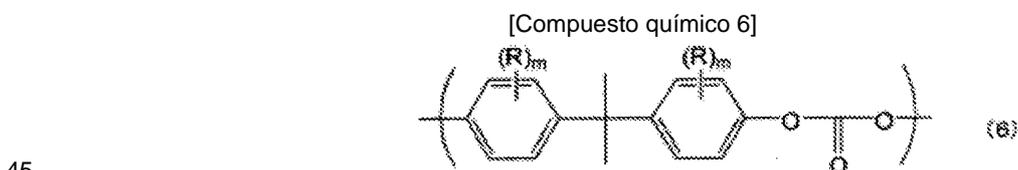
35 Una poliétersulfona tal puede ser comúnmente producida con un método generalmente conocido. Los productos de poliétersulfona producidos con un método generalmente conocido incluyen, por ejemplo, la serie de Ultrason E, suministrado por BASF, y la serie de Sumikaexcel suministrado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Dicha polisulfona es preferentemente una que tiene una estructura tal como se representa por la fórmula general (3).



40 R en la fórmula representan un grupo alquilo con un número de carbonos de 1 a 6 o un grupo arilo con un número de carbonos de 6 a 8, y m indica un número entero de 0 a 4.

Dicho policarbonato es un polímero que comprende un grupo carbonato y preferentemente tiene una estructura tal como se representa por la fórmula general (6).



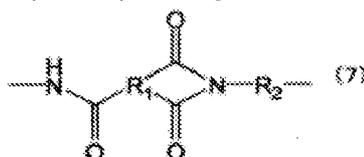
45

R en la fórmula representan un grupo alquilo con un número de carbonos de 1 a 6 o un grupo arilo con un número de carbonos de 6 a 8, y m indica un número entero de 0 a 4.

5 Específicamente, puede ser un polímero libre de grupos sustituyentes R_m que se produce a partir de bisfenol A mediante condensación de enlaces carbonato. Puede producirse mediante copolimerización de un policarbonato y dicho poliéster.

10 Dicha poliamida-imida es un polímero que comprende un enlace imida y un enlace amida y puede tener una estructura tal como se representa por la fórmula general (7).

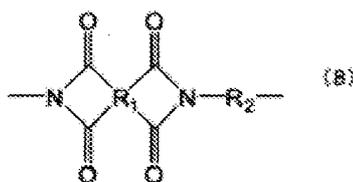
[Compuesto químico 7]



15 En la fórmula, R₁ y R₂ representan un hidrocarburo aromático o alifático. La molécula puede contener una estructura de grupo que comprende enlace de éter, enlace de tioéter, grupo carboxilo, enlace de halógeno y enlace de amida.

Dicha poliimida es un polímero que comprende un enlace imida y normalmente tiene una estructura tal como se representa por la fórmula general (8).

20 [Compuesto químico 8]



25 En la fórmula, R₁ y R₂ representan un hidrocarburo aromático o alifático. La molécula puede contener una estructura de grupo que comprende enlace de éter, enlace de tioéter, grupo carboxilo, enlace de halógeno y enlace de amida.

Para este caso, en particular, es preferentemente una poliimida de termoplaticidad, y específicamente, puede ser un polímero de condensación de anhídrido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico y 4,4'-bis(3-aminofenil)oxibifenilo o un polímero de condensación de anhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico y 1,3-bis(4-aminofenil)oxibenceno.

30 Dicha poliéterimida es un polímero que comprende un éter de enlace y enlace de imida en la molécula, y específicamente, puede ser un polímero producido por condensación de dianhídrido 4,4'-[isopropiliden-bis(p-fenilenoxi)]diftálico y metafenilendiamina.

35 Dicho polímero A para la invención puede ser una resina termoendurecible, y específicamente, las útiles incluyen resina epoxi, resina de benzoxazina, resina de éster vinílico, resina de poliéster insaturado, resina de uretano, resina de fenol, resina de melamina, resina de maleimida, resina de cianato y resina de urea.

40 De éstas, la resina epoxi se usa preferentemente debido a su alta resistencia al calor y adhesividad. Resinas epoxi útiles incluyen, por ejemplo, resinas epoxi de tipo glicidil éter producidas a partir de un compuesto que comprende un grupo hidroxilo en la molécula y epiclorhidrina, resinas epoxi de tipo glicidilamina producidas a partir de un compuesto que comprende un grupo amino en la molécula y epiclorhidrina, resinas epoxi de tipo éster glicidílico producidas a partir de un compuesto que comprende un grupo carboxilo en la molécula y epiclorhidrina, resinas epoxi alicíclicas producidas oxidando un compuesto que comprende un doble enlace en la molécula, y resinas epoxi que comprenden dos o más de estos grupos diferentes coexistentes en la molécula.

45 Puede usarse un agente de curado en combinación con estas resinas epoxi. Los agentes de curado que pueden usarse en combinación con una resina epoxi incluyen, por ejemplo, amina aromática, amina alifática, amina de poliamida, anhídrido carboxílico, complejo de ácido de Lewis, catalizador de curado ácido y catalizador de curado básico.

50 Resinas preferibles que van a usarse como polímero A para la invención incluyen poliestireno, resina de poli(acrilonitrilo-estireno-butadieno) (ABS), poli(acrilonitrilo), polimetilamida, otros polímeros de vinilo, poliétersulfona, policarbonato, poliamida, polifenilén éter, poliéterimida, poliarilato amorfo, poliamida-imida, poliéter-cetona, poliéter-éter-cetona y resina epoxi, de los cuales son altamente preferibles poliétersulfona, policarbonato, poliamida no

totalmente aromática amorfa, polifenilén éter, poliéterimida, poliariolato amorfo, poliamida-imida, poliéter-cetona y resina epoxi. De estos, son particularmente preferibles poliétersulfona, policarbonato, resina de poliamida totalmente no aromática amorfa, polifenilén éter, poliéterimida y resina epoxi.

5 Las resinas anteriormente mencionadas para el polímero A pueden usarse individualmente o en combinación.

Estas resinas preferibles tienen buenas propiedades térmicas y/o mecánicas, y pueden formar partículas finas con una distribución del diámetro de partícula estrecha y un índice de distribución del diámetro de partícula de, por ejemplo, 3 o menos, o incluso 2 o menos. Se prefieren porque sus partículas finas pueden usarse en campos donde las convencionales no pueden funcionar eficazmente.

Con respecto al peso molecular, dicho polímero A tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso de 1.000 a 100.000.000, más preferentemente 1.000 a 10.000.000, y todavía más preferentemente 5.000 a 1.000.000. Está particularmente preferentemente en el intervalo de 10.000 a 500.000, y lo más preferentemente en el intervalo de 10.000 a 100.000.

El peso molecular promedio en peso como se denomina aquí es el valor de peso molecular promedio en peso medido por cromatografía de exclusión molecular (GPC) en dimetilformamida usada como disolvente y se convierte en términos de poliestireno.

El tetrahidrofurano se usa si la dimetilformamida no sirve para la medición, y se usa hexafluoroisopropanol si la medición es todavía imposible. Si es todavía imposible hacer mediciones con hexafluoroisopropanol, se usa 2-cloronaftaleno para la medición.

25 El polímero A para la invención es preferentemente un polímero que no se disuelve en el mal disolvente usado debido a que la etapa más importante de la invención es la precipitación de partículas finas logradas poniéndolas en contacto con el mal disolvente. Es preferible que el polímero no se disuelva en los malos disolventes enumerados después, y es más preferible que el polímero no sea soluble en agua.

30 Aquí, el polímero no soluble en agua debe tener una solubilidad en agua del 1 % en masa o menos, preferentemente del 0,5 % en masa o menos, y más preferentemente del 0,1 % en masa o menos.

Además, el polímero A para la invención es preferentemente un polímero amorfo en vista de la solubilidad en disolventes orgánicos. De los polímeros de ejemplo anteriormente mencionados del polímero A, por consiguiente, los amorfos se usan preferentemente.

Dicho polímero amorfo es un polímero que está libre de porciones cristalinas o un polímero que consiste en una fase cristalina y una fase amorfa, representando la fase cristalina una proporción más pequeña. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es útil para la determinación. Específicamente, es preferible que el calor de fusión no sea observable en DSC del polímero o el calor de fusión deba ser 10 J/g o menos, preferentemente 5 J/g o menos, más preferentemente 2 J/g o menos, y todavía más preferentemente 1 J/g o menos. En esta medición de DSC, el polímero se calienta primero desde 30 °C hasta una temperatura 30 °C más alta que el punto de fusión del polímero a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, se mantiene allí durante 1 minuto, se enfría a 0 °C a 20 °C/min, se mantiene allí durante 1 minuto, y se calienta otra vez a 20 °C/min para determinar el calor de fusión. Si se observa un calor de cristalización durante la segunda etapa de calentamiento, el calor de cristalización medido se resta del calor de fusión medido para determinar el valor del calor de fusión que va a usarse aquí.

El polímero B puede ser una resina termoplástica o una resina termoendurecible, y es preferentemente soluble en el disolvente orgánico para disolver el polímero A usado para la invención y también soluble en el mal disolvente para el polímero A. Es más preferentemente soluble en dicho disolvente orgánico y también soluble en alcohol disolvente o agua en términos de capacidad de manipulación industrial, y todavía más preferentemente soluble en dicho disolvente orgánico y también soluble en metanol, etanol o agua.

Ejemplos específicos del polímero B incluyen resinas sintéticas tales como poli(alcohol vinílico) (que puede ser un poli(alcohol vinílico) completamente saponificado o parcialmente saponificado), copolímero de poli(alcohol vinílico)-etileno (que puede ser un copolímero de poli(alcohol vinílico)-etileno completamente saponificado o parcialmente saponificado), polivinilpirrolidona, polietilenglicol, éster de ácido graso de sacarosa, éster de ácido graso de polioxietileno, éster de ácido graso láurico de polioxietileno, éster de ácido monograso de polioxietilenglicol, alquil fenil éter de polioxietileno, polioxialquil éter, ácido poliacrílico, poliacrilato de sodio, ácido polimetacrílico, polimetacrilato de sodio, ácido poliestirenosulfónico, sulfonato sódico de poliestireno, poli(cloruro de vinilpirrolidinio), copolímero de poli(estireno-ácido maleico), aminopoliacrilamida, poli(para-vinilfenol), polialilamina, polivinil éter, polivinilformal, poli(acrilamida), polimetacrilamida, polioxietilenamina, polivinilpirrolidona, polivinilpiridina, poliaminosulfona y polietilenimina; disacáridos tales como maltosa, celobiosa, lactosa y sacarosa; y derivados de celulosa tales como celulosa, quitosano, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboximetilcelulosa sódica y éster de celulosa; y polisacáridos y derivados de los mismos tales como amilasa y derivados de la misma, almidón y derivados del

mismo, dextrina, ciclodextrina, y alginato de sodio y derivados; y otros tales como gelatina, caseína, colágeno, albúmina, fibroína, queratina, fibrina, carragenina, sulfato de condroitina, goma arábiga, agar y proteína. Los preferidos incluyen poli(alcohol vinílico) (que puede ser un poli(alcohol vinílico) completamente saponificado o parcialmente saponificado), copolímero de poli(alcohol vinílico)-etileno (que puede ser un copolímero de poli(alcohol vinílico)-etileno completamente saponificado o parcialmente saponificado), polietilenglicol, éster de ácido graso de sacarosa, alquil fenil éter de polioxietileno, polioxialquil éter, ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, etilhidroxilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboximetilcelulosa sódica, éster de celulosa, otros derivados de celulosa y polivinilpirrolidonas. Los más preferibles incluyen poli(alcohol vinílico) (que puede ser un poli(alcohol vinílico) completamente saponificado o parcialmente saponificado), copolímero de poli(alcohol vinílico)-etileno (que puede ser un copolímero de poli(alcohol vinílico)-etileno completamente saponificado o parcialmente saponificado), polietilenglicol, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, etilhidroxilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboximetilcelulosa sódica, éster de celulosa, otros derivados de celulosa, y polivinilpirrolidonas. Además, todavía más preferibles incluyen poli(alcohol vinílico) (que puede ser un poli(alcohol vinílico) completamente saponificado o parcialmente saponificado), polietilenglicol, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, etilhidroxilcelulosa, otros derivados de celulosa y polivinilpirrolidona.

Con respecto al peso molecular, dicho polímero B tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso de 1.000 a 100.000.000, más preferentemente 1.000 a 10.000.000, y todavía más preferentemente 5.000 a 1.000.000. Está particularmente preferentemente en el intervalo de 10.000 a 500.000, y lo más preferentemente en el intervalo de 10.000 a 100.000.

El peso molecular promedio en peso como se denomina aquí es el valor de peso molecular promedio en peso medido por cromatografía de exclusión molecular (GPC) en agua usado como disolvente y convertido en términos de polietilenglicol.

Se usa dimetilformamida si el agua no sirve para la medición, y se usa tetrahidrofurano si la medición es todavía imposible. Si es todavía imposible de hacer las mediciones, entonces se usa hexafluoroisopropanol.

Dichos disolventes orgánicos que disuelven el polímero A y el polímero B son aquellos disolventes orgánicos que pueden disolver el polímero A y el polímero B que van a usarse, y los apropiados están seleccionados para cumplir las propiedades de cada polímero.

Ejemplos específicos incluyen disolventes de hidrocarburo alifático tales como pentano, hexano, heptano, octano, nonano, n-decano, n-dodecano, n-tridecano, tetradecano, ciclohexano y ciclopentano; disolventes de hidrocarburo aromático tales como benceno, tolueno, xileno y 2-metilnaftaleno; disolventes de éster tales como acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de butilo, propionato de butilo y butirato de butilo; disolventes de hidrocarburo halogenado tales como cloroformo, bromoformo, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, clorobenceno, 2,6-diclorotolueno y hexafluoroisopropanol; disolventes de cetona tales como acetona, metilacetona, metilisobutilcetona y metilbutilcetona; disolventes de alcohol tales como metanol, etanol, 1-propanol y 2-propanol; disolventes polares apróticos tales como N-metil-2-pirrolidona (NMP), sulfóxido de dimetilo (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida (DMA), carbonato de propileno, fosfato de trimetilo, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona y sulfolano; disolventes de ácido carboxílico tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico y ácido láctico; disolventes de éter tales como anisol, dietil éter, tetrahidrofurano, diisopropil éter, dioxano, diglima y dimetoxietano; líquidos iónicos tales como acetato de 1-butil-3-metilimidazolio, hidrogenosulfato de 1-butil-3-metilimidazolio, acetato de 1-etil-3-imidazolio y tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio; y mezclas de los mismos. Los preferidos incluyen disolventes de hidrocarburo aromático, disolventes de hidrocarburo alifático, disolventes de hidrocarburo halogenado, disolventes de alcohol, disolventes de éter, disolventes polares apróticos y disolventes de ácido carboxílico, y los más preferibles incluyen disolventes de alcohol, disolventes polares apróticos y disolventes de ácido carboxílico que son solubles en agua. Los muy preferibles incluyen disolventes polares apróticos y disolventes de ácido carboxílico. Los más preferibles incluyen N-metil-2-pirrolidona, sulfóxido de dimetilo, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, carbonato de propileno, ácido fórmico y ácido acético, debido a que están ampliamente disponibles, capaces de disolver una amplia variedad de polímeros que pueden usarse como polímero A, y capaces de mezclarse uniformemente con los malos disolventes anteriormente mencionados tales como agua y disolventes de alcohol.

Dos o más de estos disolventes orgánicos pueden usarse por separado o como una mezcla, pero el uso de un único disolvente orgánico es preferible debido a que puede servir para producir partículas con un diámetro de partícula relativamente pequeño y con una distribución del diámetro de partícula estrecha, evitar las operaciones de separación para la recirculación de disolventes usados y disminuir la carga de proceso para la producción. Es más preferible usar un único disolvente orgánico que disuelva tanto el polímero A como el polímero B.

Para la invención, dicho mal disolvente para el polímero A es un disolvente que no disuelve el polímero A. La expresión "no disuelve un disolvente" significa aquí que la solubilidad del polímero A en el mal disolvente es el 1 % en masa o menos, preferentemente el 0,5 % en masa o menos, y más preferentemente el 0,1 % en masa o menos.

El método de producción de la invención usa un mal disolvente para el polímero A, y es preferible que dicho mal disolvente sea un mal disolvente para el polímero A que puede disolver el polímero B. Esto sirve para precipitar eficientemente partículas de polímero finas formadas del polímero A. Es preferible, además, que el disolvente usado para disolver tanto el polímero A como el polímero B pueda mezclarse uniformemente con dicho mal disolvente para el polímero A.

La selección de un mal disolvente para la invención depende en gran medida del tipo del polímero A usado y deseablemente del tipo de tanto los polímeros A como B. Para dar algunos ejemplos específicos, puede ser al menos un disolvente seleccionado del grupo de disolventes de hidrocarburo alifático tales como pentano, hexano, heptano, octano, nonano, n-decano, n-dodecano, n-tridecano, tetradecano, ciclohexano y ciclopentano; disolventes de hidrocarburo aromático tales como benceno, tolueno, xileno y 2-metilnaftaleno; disolventes de éster tales como acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de butilo, propionato de butilo y butirato de butilo; disolventes de hidrocarburo halogenado tales como cloroformo, bromoformo, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, clorobenceno, 2,6-diclorotolueno y hexafluoroisopropanol; disolventes de cetona tales como acetona, metiletilcetona; metilisobutilcetona y metilbutilcetona; disolventes de alcohol tales como metanol, etanol, 1-propanol y 2-propanol; disolventes polares apróticos tales como sulfóxido de dimetilo, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, fosfato de trimetilo, N-metil-2-pirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona y sulfolano; disolventes de ácido carboxílico tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico y ácido láctico; disolventes de éter tales como anisol, dietil éter, tetrahidrofurano, diisopropil éter, dioxano, diglima y dimetoxietano; y agua.

Para la eficiente producción de partículas del polímero A, los preferibles incluyen disolventes de hidrocarburo aromático, disolventes de hidrocarburo alifático, disolventes de alcohol, disolventes de éter y agua, de los que los más preferibles son disolventes de alcohol y agua, y particularmente preferible es agua.

Para la invención, sustancias para el polímero A y el polímero B, disolventes orgánicos para disolverlos, y un mal disolvente para el polímero A, deben ser apropiadamente seleccionados y combinados con el fin de precipitar el polímero A eficientemente para formar partículas de polímero finas.

Aquí, el líquido mixto que consiste en los polímeros A y B y un disolvente orgánico que los disuelve debe estar constituido de dos fases separadas, concretamente, una fase de solución compuesta principalmente del polímero A y una fase de solución compuesta principalmente del polímero B.

En esta etapa, el disolvente orgánico para la fase de solución compuesta principalmente del polímero A y el disolvente orgánico que contiene principalmente el polímero B pueden ser idénticos o diferentes entre sí, pero es preferible que estos disolventes sean prácticamente idénticos.

Las condiciones para la formación de dicho estado de dos fases separadas dependen del tipo de los polímeros A y B y el peso molecular de los polímeros A y B, el tipo del disolvente orgánico y la concentración de los polímeros A y B, y la temperatura y presión a la que la invención va a llevarse a cabo.

Para desarrollar condiciones donde la separación de fases tenga fácilmente lugar, es preferible que el parámetro de solubilidad (en lo sucesivo, algunas veces denominado valor SP) del polímero A y aquél del polímero B sean ampliamente diferentes entre sí.

Aquí, la diferencia en el valor SP es preferentemente $1 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ o más, más preferentemente $2 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ o más, y todavía más preferentemente $3 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ o más. Es particularmente preferentemente $5 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ o más, lo más preferentemente $8 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ o más. Dicha separación de fases puede tener lugar fácilmente si el valor SP está en este intervalo.

No hay limitaciones específicas sobre la máxima diferencia en el valor SP en tanto que tanto el polímero A como el polímero B puedan disolverse en el disolvente orgánico, pero es preferible que la máxima diferencia sea $20 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ o menos, más preferentemente $15 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ o menos, y todavía más preferentemente $10 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ o menos.

El valor SP denominado aquí debe calcularse según el método de estimación de Fedor basado en la densidad de energía de coagulación y el volumen molecular (en lo sucesivo, denominado algunas veces método basado en el cálculo) (SP-Chi Kiso•Oyo To Keisan Hoho, Hideki Yamamoto, pub. Johokiko Co., Ltd., 31 de marzo de 2005).

Si no puede realizarse el cálculo por este método, el valor SP se calcula a partir de mediciones basándose en si se disuelve en un disolvente con un parámetro de solubilidad conocido (en lo sucesivo, algunas veces denominado método basado en medición), y en su lugar se usa el valor calculado (Polymer Handbook, Cuarta Edición, J. Brand, pub. Wiley, 1998).

Para los polímeros de vinilo que incluyen polímeros gomosos, el valor SP de la resina de matriz se determina con dicha técnica y se usa para la invención.

Condiciones apropiadas para la separación de fases pueden determinarse basándose en un diagrama de fases de tres componentes desarrollado a partir de una única prueba preliminar para observar los cambios en el estado con la relación entre los tres componentes del polímero A, el polímero B y el disolvente orgánico para disolverlos.

5 Para preparar un diagrama de fases, los polímeros A y B y el disolvente se mezclan y se disuelven a una relación apropiada, y se dejan reposar para ver si se forma una interfase. Esta prueba se lleva a cabo al menos a tres o más relaciones, preferentemente a cinco o más relaciones, más preferentemente a 10 o más relaciones. Se determina el intervalo donde tiene lugar la separación de dos fases y el intervalo donde solo se forma una fase, que permitirá estimar las condiciones para la separación de fases deseada.

10 Para comprobar si puede formarse un estado de fases separadas en esta prueba, los polímeros A y B se mezclan de manera que los polímeros A y B y el disolvente estén a una relación apropiada a la temperatura y presión donde la invención va a llevarse a cabo, y entonces los polímeros A y B se disuelven completamente. Después de la solución, la solución se agita adecuadamente, se deja reposar durante tres días, y se observa para ver si la separación de fases se produce macroscópicamente.

15 En algunos casos donde se forma una emulsión suficientemente estable, sin embargo, no se producirá separación de fases macroscópica después de dejarse reposar durante tres días. En tales casos, la aparición de la separación de fases se determina basándose en la observación de la separación de fases microscópica con un microscopio óptico o microscopio de contraste de fases.

20 La Figura 1 muestra un diagrama de fases de tres componentes donde el polímero A es un copolímero de 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano, ácido isoftálico y ácido 12-aminododecanoico (Grilamide (marca registrada) TR55), que es una poliamida amorfa, siendo el polímero B poli(alcohol vinílico), y siendo el disolvente orgánico N-metil-2-pirrolidona. Los puntos negros indican puntos donde la separación de fases no tiene lugar, mientras que los puntos blancos indican puntos donde se produce separación de fases. A partir de estos puntos negros y blancos, puede estimarse fácilmente el intervalo donde solo se forma una fase y el intervalo donde se separa el líquido en dos fases. La invención se lleva a cabo a una relación de componentes en el intervalo donde es probable que tenga lugar la separación en dos fases basándose en este diagrama de tres componentes.

30 Esta separación de fases tiene lugar como resultado de la separación entre la fase de solución de polímero A, que está compuesta principalmente del polímero A, y la fase de solución de polímero B, que está compuesta principalmente del polímero B, en el disolvente orgánico. En esta etapa, el polímero A está distribuido principalmente en la fase de solución de polímero A, mientras que el polímero B está distribuido principalmente en la fase de solución de polímero B. Aquí, la fase de solución de polímero A y la fase de solución de polímero B parecen tener una relación de volumen que depende del tipo y la cantidad de los polímeros A y B.

35 La concentración de los polímeros A y B en el disolvente orgánico es preferentemente superior al 1 % en masa y 50 % en masa o menos, más preferentemente superior al 1 % en masa y 30 % en masa o menos, y más preferentemente superior al 2 % en masa y 20 % en masa o menos, suponiendo que la separación de fases puede tener lugar realmente y que los polímeros pueden realmente disolverse en el disolvente orgánico a concentraciones en un intervalo de concentración industrialmente factible.

40 Para la invención, la tensión interfacial entre las dos fases, es decir, la fase de solución de polímero A y la fase de solución de polímero B, es pequeña debido a que ambas fases se forman de un disolvente orgánico, y esta característica permite que la emulsión resultante se mantenga establemente, que parece ser un factor importante en la formación de partículas con una distribución del diámetro estrecha. En particular, este efecto es perceptible cuando el mismo disolvente orgánico se usa para la fase de polímero A y la fase de polímero B.

45 Para la invención, la tensión interfacial entre las dos fases es demasiado pequeña para medir directamente con el método de gota pendiente comúnmente usado en el que una solución es añadido a otra solución para tomar mediciones. La tensión interfacial, sin embargo, puede estimarse a partir de la tensión superficial de cada fase expuesta al aire. Así, suponiendo que r_1 y r_2 representan la tensión superficial de cada fase expuesta al aire, la tensión interfacial r_{12} se estima que es el valor absoluto de la diferencia entre ellos del siguiente modo: $r_{12} = r_1 - r_2$.

50 Aquí, el valor de r_{12} está preferentemente en el intervalo de más de 0 mN/m y 10 mN/m o menos, más preferentemente más de 0 mN/m y 5 mN/m o menos, todavía más preferentemente más de 0 mN/m y 3 mN/m o menos, y todavía más preferentemente más de 0 mN/m y 2 mN/m o menos.

55 Para la invención, la relación de viscosidad entre las dos fases influye en el diámetro de partícula promedio y la distribución del diámetro de partícula. La distribución del diámetro de partícula tiende a disminuir con una relación de viscosidad decreciente. La relación de la viscosidad de la fase de solución de polímero A con respecto a la de la solución de polímero B en condiciones térmicas para implementar la invención está preferentemente en el intervalo de 0,1 o más y 10 o menos, más preferentemente en el intervalo de 0,2 o más y 5 o menos, todavía más preferentemente en el intervalo de 0,3 o más y 3 o menos, particularmente preferentemente en el intervalo de 0,5 o más y 1,5 o menos, y extremadamente preferentemente en el intervalo de 0,8 o más y 1,2 o menos.

- Entonces se producen partículas de polímero finas por el uso del líquido resultante que produce la separación de fases. La producción de partículas finas se lleva a cabo en un recipiente de reacción común. En vista de la factibilidad industrial, el intervalo de temperatura para llevar a cabo la invención es -50 °C a 200 °C, preferentemente -20 °C a 150 °C, más preferentemente 0 °C a 120 °C, todavía más preferentemente 10 °C a 100 °C, particularmente preferentemente 20 °C a 80 °C, y lo más preferentemente 20 °C a 50 °C. En vista de la factibilidad industrial, el intervalo de presión para llevar a cabo la invención es la presión reducida a 100 atm, preferentemente 1 atm a 5 atm, más preferentemente 1 atm a 2 atm, y particularmente preferentemente presión atmosférica.
- Entonces se produce una emulsión por mezcla del líquido de fases separadas en estas condiciones.
- Específicamente, se aplica una fuerza de cizallamiento a la solución separada en fases resultante para producir una emulsión.
- En la etapa de producción de emulsión, se forma una emulsión a medida que las gotitas similares a partículas se producen a partir de la fase de solución de polímero A. Comúnmente, en un líquido separado en fases, una forma de emulsión tal tiende a ser fácilmente producida cuando el volumen de la fase de solución de polímero B es mayor que el de la fase de solución de polímero A. En particular, el volumen de la fase de solución de polímero A representa preferentemente 0,4 o menos, más preferentemente 0,4 a 0,1, del volumen total de las dos fases. Puede asumirse fácilmente un intervalo apropiado si la relación de volumen a diferentes concentraciones de cada componente se mide de antemano cuando se prepara el diagrama de fases.
- Las partículas finas producidas con el presente método de producción tienen una distribución del diámetro de partícula estrecha. Esto es el resultado de la formación de una emulsión muy uniforme en la etapa de producción de emulsión. Esta tendencia es perceptible en casos, en donde un único disolvente se usa para disolver tanto los polímeros A como B. Por tanto, un método generalmente conocido puede servir suficientemente para lograr una fuerza de cizallamiento suficiente para la formación de una emulsión. Tales métodos generalmente conocidos incluyen agitación en fase líquida usando palas de agitación, agitación en una mezcladora biaxial continua, mezclando en un homogeneizador e irradiación ultrasónica.
- Cuando se usan palas de agitación para realizar la etapa de agitación, en particular, la velocidad de agitación es preferentemente 50 rpm a 1.200 rpm, más preferentemente 100 rpm a 1.000 rpm, todavía más preferentemente 200 rpm a 800 rpm, y particularmente preferentemente 300 a 600 rpm, dependiendo de la forma de las palas de agitación.
- Específicamente, las palas de agitación pueden tener formas tales como hélice, paleta, paleta plana, turbina, cono doble, cono sencillo, cinta sencilla, cinta doble, husillo y cinta helicoidal. Las herramientas no se limitan a estas, y pueden usarse otras si puede aplicarse una fuerza de cizallamiento suficiente. Pueden proporcionarse tableros deflectores, etc., en el recipiente para realizar la agitación eficiente.
- Además de agitadores, pueden usarse herramientas ampliamente conocidas tales como máquina emulsionadora y máquina de dispersión para la producción de una emulsión. Ejemplos específicos incluyen máquinas emulsionadoras de tipo lotes tales como Homogenizer (suministrada por IKA), Polytron (suministrada por Kinematica, Inc.) y T. K. Autohomomixer (suministrada por Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.), y otras tales como Ebara Milder (suministrada por Ebara Corporation), T. K. Filmics, T. K. Pipeline Homomixer (suministrada por Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.), Colloid Mill (suministrada por Shinko-Pantec Co., Ltd.) y Slusher, Trigonal Wet Grinder (Mitsui Miike Kakoki Co., Ltd.), además de homogeneizadores ultrasónicos y mezcladoras estáticas.
- La emulsión así obtenida se somete posteriormente a una etapa diseñada para precipitar partículas finas.
- Para obtener partículas finas del polímero A, un mal disolvente para el polímero A se pone en contacto con la emulsión producida en dicha etapa con el fin de precipitar partículas finas que tienen un diámetro correspondiente al de la emulsión.
- El contacto entre el mal disolvente y la emulsión puede lograrse o bien vertiendo la emulsión en el mal disolvente, o bien vertiendo el mal disolvente en la emulsión, pero es preferible verter el mal disolvente en la emulsión.
- No hay limitaciones específicas al método usado para verter el mal disolvente en esta etapa si se obtienen las partículas de polímero finas que van a producirse por la invención. Métodos útiles incluyen goteo continuo, goteo fraccionado y adición discontinua. Se prefieren el goteo continuo y el goteo fraccionado debido a que pueden prevenir la coagulación, fusión o coalescencia de la emulsión que se causa cuando se añade el mal disolvente, que puede conducir a una gran distribución del diámetro de partícula o granos voluminosos mayores de 1.000 µm. El goteo continuo es el método más preferible para ser implementado eficientemente en campos industriales.
- La adición del mal disolvente debe ser finalizada en el plazo de 10 minutos a 50 horas, preferentemente en el plazo de 30 minutos a 10 horas, y más preferentemente en el plazo de 1 hora a 5 horas.

Si se termina en un tiempo más corto que estos intervalos, la emulsión probablemente experimentará coagulación, fusión o coalescencia, que puede conducir a una gran distribución del diámetro de partícula o granos voluminosos. La implementación más lenta que estos no es práctica en vista de los requisitos industriales.

- 5 La implementación dentro de estos intervalos de tiempo sirve para prevenir la coagulación entre partículas cuando la emulsión se convierte en partículas de polímero finas, y producir partículas de polímero finas con una distribución del diámetro de partícula estrecha.

- 10 Dependiendo del estado de la emulsión, el mal disolvente añadido preferentemente representa de 0,1 a 10 partes en masa, más preferentemente 0,1 a 5 partes en masa, más preferentemente 0,2 a 3 partes en masa, particularmente preferentemente 0,2 parte en masa a 1 parte en masa, y lo más preferentemente 0,2 a 0,5 parte en masa, con respecto a la cantidad total, es decir, 1 parte en masa, de la emulsión.

- 15 No hay limitaciones a la duración del contacto entre el mal disolvente y la emulsión si es suficientemente largo para que las partículas finas precipiten. Para lograr la precipitación adecuada y la alta productividad, la duración debe ser 5 minutos a 50 horas, preferentemente 5 minutos a 10 horas, más preferentemente 10 minutos a 5 horas, particularmente preferentemente 20 minutos a 4 horas, extremadamente preferentemente 30 minutos a 3 horas, tras la adición del mal disolvente.

- 20 El polvo de las partículas finas se recupera sometiendo el líquido de dispersión de partículas de polímero finas así obtenidas a separación sólido-líquido con un método generalmente conocido tal como filtración, decantación, filtración a presión reducida, filtración por compresión, separación centrífuga, filtración centrífuga, secado por pulverización, precipitación con ácido, precipitación de sales y congelación.

- 25 Para el refinado, las partículas de polímero finas obtenidas a partir de la etapa de separación sólido-líquido se purifican lavando en un disolvente, etc., según se necesite para eliminar impurezas que son llevadas sobre la superficie o contenidas. El mal disolvente es preferible como dicho disolvente para esta etapa, y son más preferibles agua, metanol y etanol, que pueden usarse individualmente o como una mezcla.

- 30 Las partículas resultantes pueden secarse para eliminar el disolvente residual. Este secado puede llevarse a cabo con un método apropiado tal como secado con aire, secado con calor, secado a presión reducida y liofilización. El calentamiento se realiza preferentemente a una temperatura más baja que la temperatura de transición vítrea, específicamente en el intervalo de 50-150 °C.

- 35 El método de la invención tiene la ventaja que es posible recircular el disolvente orgánico y el polímero B separado en la etapa de separación sólido-líquido llevada a cabo para producir polvo de partículas finas.

- 40 El disolvente resultante de la separación sólido-líquido es una mezcla del polímero B, disolvente orgánico y mal disolvente. Si el mal disolvente se elimina de esta mezcla, el líquido restante puede recircularse como el disolvente para la producción de emulsión. La eliminación del mal disolvente se lleva a cabo con un método generalmente conocido, específicamente, destilación simple, destilación a presión reducida, destilación de precisión, destilación de película fina, extracción o separación en membrana. Los métodos preferibles incluyen destilación simple, destilación a presión reducida y destilación de precisión.

- 45 Si se realizan operaciones de destilación tales como destilación simple y destilación a presión reducida, el calor se aplica al líquido, posiblemente promoviendo la descomposición por calor del polímero B o disolvente orgánico. Se realizan en un estado libre de oxígeno, más preferentemente en una atmósfera inactiva, si es posible. Específicamente, deben llevarse a cabo en nitrógeno, helio, argón o dióxido de carbono.

- 50 Para la recirculación, es preferible que el mal disolvente deba eliminarse en la medida de lo posible. Específicamente, el mal disolvente restante debe representar el 10 % en masa o menos, preferentemente el 5 % en masa o menos, más preferentemente el 3 % en masa o menos, y particularmente preferentemente el 1 % en masa o menos, de la cantidad total del disolvente orgánico y el polímero B a recircular. Un contenido mayor de este intervalo no es preferible debido a que las partículas finas pueden tener una distribución del diámetro de partícula más ancha, o las partículas pueden experimentar coagulación.

El contenido del mal disolvente en la mezcla de disolventes usada para la recirculación puede medirse con un método generalmente conocido tal como cromatografía de gases y el método de Karl Fischer.

- 60 La pérdida del disolvente orgánico o el polímero B puede tener lugar durante las operaciones para la eliminación del mal disolvente, y es preferible ajustar apropiadamente la relación de composición al valor inicial.

- 65 Con respecto al diámetro de partícula, es posible producir partículas con un diámetro de 1.000 µm o menos comúnmente, 500 µm o menos en una realización preferible, 300 µm o menos en una realización más preferible, 100 µm o menos en una realización todavía más preferible, y 50 µm o menos en una realización particularmente preferible. Con respecto al límite inferior, es posible producir partículas con un diámetro hasta 50 nm comúnmente,

100 nm en una realización preferible, 500 nm en una realización más preferible, 1 µm en una realización más preferible, y 10 µm en una realización particularmente preferible.

5 Con respecto a la distribución del diámetro de partícula, es posible producir partículas con un índice de distribución del diámetro de partícula de 3 o menos, 2 o menos en una realización preferible, 1,5 o menos en una realización más preferible, 1,2 o menos en una realización particularmente preferible, y 1,1 o menos en la realización más preferible. El límite preferible inferior es 1.

10 El diámetro de partícula promedio de las partículas finas puede determinarse seleccionando aleatoriamente 100 partículas en fotografías de microscopio electrónico de barrido y calculando el promedio aritmético de sus diámetros medidos. Si hay partículas de una forma que no es un círculo perfecto, sino una elipse, etc., en la fotografía, se toma su eje mayor como su diámetro. Para la determinación precisa del diámetro de partícula, deben hacerse mediciones al menos a un aumento de 1.000 o más, preferentemente 5.000 o más.

15 El índice de distribución del diámetro de partícula se calcula a partir del diámetro de partícula así determinado, usando la ecuación de conversión anteriormente mencionada.

[Ecuación 1]

$$D_n = \sum_{i=1}^n R_i / n \quad \dots(1)$$

$$D_v = \sum_{i=1}^n R_i^3 / \sum_{i=1}^n R_i \quad \dots(2)$$

$$PDI = D_v / D_n \quad \dots(3)$$

25 En la ecuación, R_i representa el diámetro de partícula de cada partícula, n el número de partículas observadas (100), D_n el diámetro de partícula promedio en número, D_v el diámetro de partícula promedio en volumen y PDI el índice de distribución del diámetro de partícula.

30 En este método de producción de partículas finas, las partículas finas se producen a partir de una emulsión que comprende la fase de solución de polímero A y la fase de solución de polímero B. El método es útil para producir partículas finas de un polímero amorfo con una distribución del diámetro de partícula estrecha y un diámetro de partícula promedio de 0,5 µm o más que han sido difíciles de producir con los métodos convencionales.

35 En particular, es útil para los polímeros amorfos con una temperatura de transición vítrea de 100 °C o más, preferentemente 150 °C o más, y más preferentemente 180 °C o más. Para el límite superior, es preferentemente 400 °C o menos en vista de la solubilidad.

40 En los últimos años, en particular, el material de partículas de polímero finas con una distribución del diámetro de partícula estrecha y alta resistencia al calor se requiere en muchos usos. Los polímeros de vinilo se reticular en muchos casos y se usan monómeros especiales para resolver el problema. Tales polímeros perderán la termoplasticidad y no pueden usarse para muchos fines, y por consiguiente, hay demandas de novedosas partículas de polímero finas. El método de la invención es útil para resolver estos problemas.

45 La temperatura de transición vítrea denominada aquí se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se calienta un espécimen desde 30 °C hasta una temperatura 30 °C más alta o más que la temperatura de transición vítrea predicha a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, se mantiene allí durante 1 minuto, luego se enfría a 0 °C a una tasa de 20 °C/min, se mantiene allí durante 1 minuto, y se calienta otra vez a una tasa de 20 °C/min mientras que se hacen mediciones para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g).

50 El método de la invención también es útil porque puede producir partículas de polímero finas con una distribución del diámetro de partícula estrecha de resinas termoplásticas que incluyen poliétersulfona, policarbonato, poliamida no totalmente aromática amorfa, polifenilén éter, poliéterimida, poliarilato amorfo, poliamida-imida y poliéter-cetona, que no pueden producirse por los métodos convencionales.

55 La invención también sirve para producir partículas de polímero finas que tienen una distribución del diámetro de partícula estrecha y un diámetro de partícula promedio superior a 10 µm y que consisten en partículas hija contenidas en las partículas de polímero finas

Para la fácil producción de partículas con el método de la invención, el intervalo de tamaño preferible de las

partículas de polímero finas que contienen partículas hija es superior a 10 µm, más preferentemente 15 µm o más, todavía más preferentemente 20 µm o más, y particularmente preferentemente 25 µm o más. El límite superior debe ser 1.000 µm o menos, preferentemente 500 µm o menos, más preferentemente 300 µm o menos, y particularmente preferentemente 100 µm o menos.

5 Con respecto a las partículas de polímero finas, el diámetro de partícula promedio de las partículas hija debe ser 1/3 o menos, preferentemente 1/4 o menos, más preferentemente 1/5 o menos, particularmente preferentemente 1/8 o menos, y extremadamente preferentemente 1/10.

10 Si están en este intervalo, las partículas de polímero finas son lo suficientemente grandes para contener las partículas hija.

15 El diámetro de partícula promedio de las partículas hija puede medirse con un medidor de la distribución del tamaño de partícula o microscopio electrónico de barrido antes de la adición. Si el diámetro de partícula de las partículas hija es demasiado pequeño para ser observado con este método, el aumento debe aumentarse hasta un grado donde la observación sea posible, o debe usarse un microscopio electrónico de transmisión para la observación, seguido de determinación con un método similar.

20 Para comprobar si las partículas de polímero finas contienen partículas hija, se incorporan en resina epoxi etc., y se preparan secciones ultrafinas para observación con un microscopio electrónico. Se observan por microscopía electrónica de barrido, o si es difícil, por microscopía electrónica de transmisión.

25 El diámetro de partícula de las partículas hija en las partículas de polímero finas se determina a partir de la observación de dichas secciones ultrafinas para la observación de microscopio electrónico. En esta observación, el diámetro de partícula observado en la fotografía no siempre representa la sección transversal ecuatorial de la partícula hija. Por tanto, el máximo diámetro de partícula observado en la fotografía se toma como el diámetro de partícula de las partículas hija.

30 Cuando el diámetro de partícula de las partículas hija se mide a partir de observaciones de sección ultrafina, deben observarse 100 o más partículas hija y la longitud máxima debe ser tomada como el diámetro de partícula de las partículas hija.

35 Con respecto al material de las partículas hija, pueden ser partículas inorgánicas o partículas orgánicas, pero se prefieren partículas orgánicas, y las partículas de polímero gomoso son particularmente útiles. Típicas incluyen partículas finas de polímero gomoso contenidas en resina ABS. Para incluir partículas inorgánicas o partículas orgánicas en partículas finas, dichas partículas se mezclan con el polímero A de antemano, seguido de disolverlas en un disolvente orgánico, o el polímero A se disuelve en un líquido que consiste en un disolvente orgánico y partículas inorgánicas o partículas orgánicas se dispersan en él.

40 Si se usa el método de la invención para producir partículas de polímero de vinilo con una distribución del diámetro de partícula estrecha, es posible sintetizar partículas de 10 µm o más, que han sido difíciles de producir con un método de producción de partículas de polímero finas de tipo refuerzo tal como polimerización en emulsión. Si esta técnica se aplica a tal resina, es posible producir fácilmente partículas con un diámetro de 10 µm a 1.000 µm en una realización preferible, 15 µm a 500 µm en una realización más preferible, 20 µm a 100 µm en una realización todavía más preferible, y 25 µm a 80 µm en una realización particularmente preferible.

50 Así, el método de la invención puede aplicarse en campos industriales y diversos otros campos, ya que puede producir partículas finas con una distribución del diámetro de partícula estrecha, y en particular, sirve para fabricar partículas de polímero finas que han sido convencionalmente difíciles de procesar en tales partículas, o partículas finas de polímeros altamente resistentes al calor.

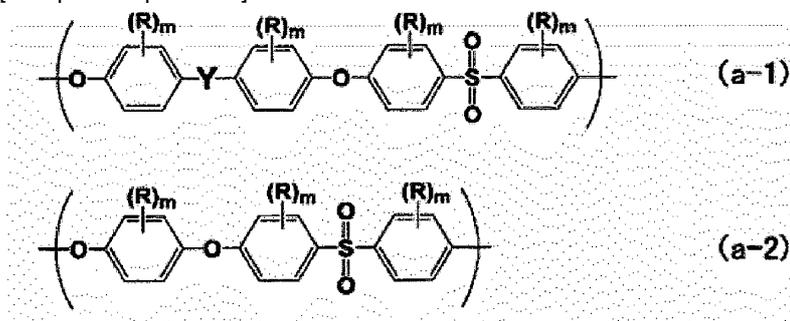
55 En algunos casos, pueden excluirse de la invención las realizaciones en las que "el polímero A es una poliétersulfona aromática con grupos terminales hidroxifenilo funcionales que representan el 60 % o más o una poliétersulfona aromática con terminales clorofenilo que representan el 100 %, siendo el polímero B poli(alcohol vinílico), y siendo el disolvente orgánico sulfóxido de dimetilo o N-metilpirrolidona" descrito en el Ejemplo comparativo 6, Ejemplo comparativo 7 y Ejemplo comparativo 9 en el documento WO2009/022591 y Ejemplos 55 a 59 en el documento WO2009/022591.

60 Realizaciones de la invención proporcionan un método de producción de partículas de polímero finas en las que el polímero A es una poliétersulfona aromática, mientras que el polímero B es un agente tensioactivo con un peso molecular promedio en número de 1000 o más.

65 Las partículas de poliétersulfona aromática (en lo sucesivo abreviado como partículas de PES) de la invención se producen precipitando una poliétersulfona aromática (en lo sucesivo abreviado como PES) bajo la coexistencia de un agente tensioactivo con un peso molecular promedio en número de 1.000 o más.

Las PES usadas para la invención tienen una estructura tal como se representa por la fórmula general (a-1) y/o fórmula general (a-2).

[Compuesto químico 9]



5

En las fórmulas, R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo alquilo con un número de carbonos de 1 a 6 o un grupo arilo con un número de carbonos de 6 a 8, y m indica un número entero de 0 a 3. E Y está seleccionado del grupo de enlace directo, oxígeno, azufre, SO₂, CO, C(CH₃)₂, CH(CH₃) y CH₂.

10

El peso molecular de dicha PES es preferentemente tal que la PES en una solución de DMF de 25 °C y 1 g/dl tenga una viscosidad reducida en el intervalo de 0,10 a 1,00 como se mide con un viscosímetro capilar de Ostwald (según el procedimiento como se describe en JIS K 7367-1 (2002)).

15

Una PES tal puede ser comúnmente producida con un método generalmente conocido. Los productos de PES producidos con un método generalmente conocido incluyen, por ejemplo, la serie Ultrason E, suministrada por BASF, y la serie Sumikaexcel, suministrada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.

20

El agente tensioactivo que va a usarse para la invención debe tener un peso molecular promedio en número de 1.000 o más. El peso molecular promedio en número del agente tensioactivo está más preferentemente en el intervalo de 2.000 o más. Un peso molecular promedio en número más pequeño que dicho intervalo no es preferible debido a que las partículas de PES resultantes tienden a tener un diámetro de partícula grande o una distribución del diámetro de partícula ancha. El peso molecular promedio en número denominado aquí se calcula a partir de una curva de cromatografía de exclusión molecular comparada con una curva de calibración basada en polietilenglicol.

25

No hay limitaciones específicas al agente tensioactivo si está en dicho intervalo. Los útiles incluyen, por ejemplo, compuestos sintéticos aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros tales como ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, ácido poliestirenosulfónico, copolímero de poli(estireno-ácido maleico), poli(acrilato de sodio), sulfonato sódico de poliestireno, polivinilpirrolidona, polietileno-imina, poli(amida acrílica), polimetacrilamida, polivinilpiridina, poli(cloruro de vinilpiridinio), polietilenglicol, poli(alcohol vinílico) completamente saponificado o parcialmente saponificado, copolímero de poli(alcohol vinílico)-etileno completamente saponificado o parcialmente saponificado, y copolímeros que contienen dichos segmentos; compuestos semisintéticos aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros tales como metilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboximetilcelulosa de sodio; y compuestos naturales aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros tales como celulosa, quitosano, alginato de sodio, dextrina y caseína. Éstos pueden estar individualmente o como una mezcla de dos o más de ellos. En particular, los preferibles incluyen poli(alcohol vinílico) completamente saponificado o parcialmente saponificado, copolímero de poli(alcohol vinílico)-etileno completamente saponificado o parcialmente saponificado, polietilenglicol y polivinilpirrolidonas, que pueden estar individualmente o como una mezcla de dos o más de los mismos.

30

35

40

Los métodos de precipitación de una PES en coexistencia de un agente tensioactivo incluyen, por ejemplo, los siguientes.

45

Disolver una PES en un disolvente, y añadir un disolvente que es incompatible con la PES para producir precipitación.

Disolver una PES en un disolvente, añadir un disolvente que es incompatible con la PES y el disolvente usado para disolver la PES para formar una emulsión, y eliminar el disolvente usado para disolver la PES para producir la precipitación.

50

No hay limitaciones al método y procedimiento de adición del agente tensioactivo si coexiste con la PES cuando se precipita. Para operaciones fáciles, el método de "Disolver una PES en un disolvente, y añadir un disolvente que es incompatible con la PES para producir la precipitación" se usa preferentemente.

55

Métodos preferibles para la producción de partículas de PES se describen a continuación.

Primero se describe una etapa en la que una PES de la invención y un agente tensioactivo se mezclan en un primer disolvente para preparar una solución uniforme o líquido en suspensión de PES.

El primer disolvente de la invención es preferentemente tal que la solubilidad de PES sea del 100 % en masa a 25 °C. Este disolvente es o bien un disolvente polar aprótico, o un disolvente mixto de un disolvente polar aprótico y otro disolvente que es compatible con el disolvente polar aprótico. Específicamente, tales disolventes polares apróticos incluyen N-metilpirrolidona (NMP), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, sulfóxido de dimetilo (DMSO) y sulfolano, que pueden usarse individualmente o como un disolvente mixto de dos o más de los mismos.

Dicho otro disolvente que es compatible con el disolvente polar aprótico tiene una solubilidad en el disolvente polar aprótico del 99 % en masa o más a 25 °C. No hay limitaciones específicas al disolvente si está en dicho intervalo. Ejemplos incluyen, por ejemplo, disolventes de hidrocarburo alifático tales como pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, ciclopentano, decano, dodecano, tridecano y tetradecano; disolventes de hidrocarburo aromático tales como benceno, tolueno, xileno, 2-metilnaftaleno y cresol; disolventes de éter tales como dietil éter, tetrahidrofurano, diisopropil éter y dioxano; disolventes de cetona tales como acetona y metiletilcetona; disolventes de alcohol tales como metanol, etanol, isopropanol y n-propanol; disolventes de éster tales como acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de butilo, propionato de butilo y butirato de butilo; disolventes de halógeno tales como cloroformo, bromoformo, 1,2-diclorometano, 1,2-dicloroetano, tetracloruro de carbono, clorobenceno y hexafluoroisopropanol; y agua; que pueden usarse individualmente o como un disolvente mixto de dos o más de los mismos.

No hay limitaciones específicas al agente tensioactivo si su peso molecular promedio en número es 1000 o más, y aquellos descritos anteriormente pueden ser útiles. Los particularmente preferibles incluyen poli(alcohol vinílico) completamente saponificado o parcialmente saponificado, copolímero de poli(alcohol vinílico)-etileno completamente saponificado o parcialmente saponificado, polietilenglicol y polivinilpirrolidonas, que pueden usarse individualmente o como un disolvente mixto de dos o más de los mismos.

Con respecto al contenido del agente tensioactivo, preferentemente representa de 1 a 200 partes en masa, más preferentemente 30 a 200 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la PES. Un contenido más pequeño que dicho intervalo no es preferible debido a que la PES resultante tiende a estar en forma de agregados voluminosos, en lugar de partículas, con una distribución del diámetro de partícula ancha. Un contenido mayor de dicho intervalo no es preferible debido a que el agente tensioactivo no se disolverá fácilmente en el primer disolvente.

En dicha solución uniforme o líquido en suspensión de una PES, la PES representa preferentemente 30 partes en masa o menos, más preferentemente 20 partes en masa o menos, con respecto a 100 partes en masa del primer disolvente. Un contenido de PES mayor de dicho intervalo no es preferible debido a que la PES resultante tiende a estar en forma de agregados voluminosos, en lugar de partículas.

A continuación se describe una etapa en la que un segundo disolvente diferente de dicho disolvente es añadido a dicha solución uniforme o líquido en suspensión de una PES de la invención para producir la precipitación de partículas de PES.

Cuando se añade el segundo disolvente, la temperatura de dicha solución uniforme o líquido en suspensión de una PES es preferentemente 0 a 100 °C, más preferentemente 10 a 80 °C. Si dicha solución uniforme o líquido en suspensión de una PES tiene una temperatura superior a dicho intervalo, no es preferible debido a que la PES resultante estará en forma de agregados voluminosos en lugar de partículas.

El segundo disolvente debe ser tal que la solubilidad de PES sea del 1 % en masa o menos a 25 °C. Tales disolventes incluyen, por ejemplo, disolventes de hidrocarburo alifático tales como pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, ciclopentano, decano, dodecano, tridecano y tetradecano; disolventes de hidrocarburo aromático tales como benceno, tolueno, xileno y 2-metilnaftaleno; disolventes de éter tales como dietil éter, tetrahidrofurano, diisopropil éter y dioxano; disolventes de cetona tales como acetona y metiletilcetona; disolventes de alcohol tales como metanol, etanol, isopropanol y n-propanol; disolventes de éster tales como acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de butilo, propionato de butilo y butirato de butilo; disolventes de halógeno tales como cloroformo, bromoformo, 1,2-diclorometano, 1,2-dicloroetano, tetracloruro de carbono y clorobenceno; y agua; que pueden usarse individualmente o como un disolvente mixto de dos o más de los mismos. De éstos, los preferibles incluyen agua, metanol y etanol, que pueden usarse individualmente o como un disolvente mixto de dos o más de los mismos. El segundo disolvente puede contener dicho primer disolvente si la solubilidad de la PES es del 1 % en masa o menos.

Con respecto al contenido del segundo disolvente, representa preferentemente 10 partes en masa o más, más preferentemente 15 partes en masa o más, con respecto a 100 partes en masa de dicha solución uniforme o líquido en suspensión de una PES. Las partículas de PES no precipitarán si el contenido es más pequeño que dicho intervalo.

La tasa de adición del segundo disolvente es preferentemente 10 partes en masa/min o menos, más preferentemente 5 partes en masa/min o menos, para 100 partes en masa de dicha solución uniforme o líquido en suspensión de una PES. Una tasa de adición superior a dicho intervalo no es preferible debido a que la PES resultante estará en forma de agregados voluminosos en lugar de partículas.

5 Así, puede producirse un líquido en dispersión de partículas de PES mezclando una PES, agente tensioactivo y el primer disolvente para proporcionar una solución uniforme o líquido en suspensión de la PES, y añadir un segundo disolvente para producir la precipitación de partículas de PES.

10 A continuación se describe una etapa para separar partículas de PES del líquido en dispersión de partículas de PES. Puede usarse una técnica generalmente conocida para la separación sólido-líquido, lavado o secado para la etapa de separación. Se describe en detalle a continuación.

15 Los métodos usados para separar partículas de PES del primer disolvente, segundo disolvente y agente tensioactivo incluyen, por ejemplo, filtración, decantación, separación centrífuga, precipitación con ácido, precipitación de sales, liofilización y congelación.

20 Debe llevarse a cabo lavado adecuado para prevenir que las partículas de PES queden en el primer disolvente y agente tensioactivo.

El lavado se lleva a cabo preferentemente con el segundo disolvente, más preferentemente con uno o una mezcla de dos o más seleccionados del grupo de agua, metanol y etanol.

25 Después de la separación sólido-líquido, los disolventes pueden recuperarse y recircularse para la etapa de producción de partículas de PES o la etapa de lavado de partículas de PES. Esto puede servir para mejorar la productividad.

30 Métodos de secado de partículas de PES útiles incluyen, por ejemplo, secado al aire, secado con calor, secado a presión reducida y liofilización. El calentamiento se realiza preferentemente a una temperatura más baja que la temperatura de transición vítrea, específicamente 50 a 150 °C.

Así, pueden obtenerse partículas de PES con el método descrito anteriormente.

35 El método de producción de la invención sirve para producir partículas de PES que tienen un diámetro de partícula promedio en número de 0,1 a 50 µm, índice de distribución del diámetro de partícula de 1,0 a 1,5, y distribución del diámetro de partícula uniforme.

40 Las partículas de PES más preferentemente tienen un diámetro de partícula promedio en número en el intervalo de 0,1 a 30 µm. La capacidad de manipulación puede deteriorarse si el diámetro de partícula promedio en número es más pequeño que dicho intervalo. Un diámetro de partícula promedio en número mayor que dicho intervalo no es preferible debido a que la distribución del diámetro de partícula llega a ser más ancha. El diámetro de partícula promedio en número de las partículas de PES puede determinarse seleccionando aleatoriamente 100 partículas en una fotografía de microscopio electrónico de barrido, midiendo su diámetro y haciendo cálculos según la Ecuación (1). El eje principal de las partículas se mide si su forma no es un círculo perfecto. En particular, el método de la invención sirve para producir partículas con un diámetro de partícula promedio en número de 10 a 50 µm.

50 Las partículas de PES más preferentemente tienen un índice de distribución del diámetro de partícula en el intervalo de 1,0 a 1,3. Las partículas tienen diámetros de partícula más uniformes a medida que el índice de distribución del diámetro de partícula se acerca a 1. Un índice de distribución del diámetro de partícula mayor de dicho intervalo no es preferible debido a que las partículas tendrán una distribución del diámetro más ancha y dejarán de tener diámetros de partícula uniformes. El tener diámetros de partícula uniformes es preferible debido a que es probable que las partículas muestren mejor rendimiento del esperado cuando se usan en un aditivo para aleaciones de polímero, agente de difusión de la luz, separador para pantalla de cristal líquido, tóner, o soporte de catalizador. El índice de distribución del diámetro de partícula se calcula como la relación del diámetro de partícula promedio en volumen con respecto al diámetro de partícula promedio en número según la Ecuación (3). El diámetro de partícula promedio en volumen se determina midiendo el diámetro de 100 partículas aleatoriamente seleccionadas en las fotografías de microscopio electrónico de barrido y haciendo cálculos según la Ecuación (2). El eje principal de las partículas se mide si su forma no es un círculo perfecto.

60 [Ecuación 2]

$$D_n = \sum_{i=1}^n R_i / n \quad \dots(1)$$

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

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

En la ecuación,

- Ri: diámetro de cada partícula,
- n: número de mediciones (100),
- Dn: diámetro de partícula promedio en número,
- Dv: diámetro de partícula promedio en volumen, y
- PDI: distribución del diámetro de partícula.

Las partículas de PES de la invención pueden usarse como material para un adhesivo, pintura, líquido de dispersión en tintas de imprenta, agente de difusión de la luz, separador para pantalla de cristal líquido, agente de deslustrado, aditivo para aleaciones de polímero, soporte para diversos catalizadores, tóner para electrofotografía, soporte para cromatografía, componente para automóviles, componente para aviones, componente electrónico, base para cosméticos y soporte para aplicaciones médicas. Con su distribución del diámetro de partícula uniforme, en particular, pueden tener mejores efectos que los esperados, cuando se usa como material para un aditivo para aleaciones de polímero, agente de difusión de la luz, separador para pantalla de cristal líquido, o tóner.

[Ejemplos]

La presente invención se ilustrará ahora en mayor detalle con referencia a los ejemplos, pero debe entenderse que la invención no debe interpretarse como que está limitada a éstos.

(1) Métodos de medición del diámetro de partícula promedio y distribución del diámetro de partícula

Se determinó el diámetro de partícula de cada partícula fina a partir de observaciones hechas por microscopía electrónica de barrido (con microscopio electrónico de barrido JSM-6301NF, suministrado por JEOL Ltd.) a un aumento de 1.000. Se midió el eje principal de la partícula si su forma no era un círculo perfecto.

El diámetro de partícula promedio se determinó midiendo los diámetros de 100 partículas aleatoriamente seleccionadas en fotografías de microscopio electrónico de barrido y calculando su promedio aritmético.

El índice de distribución del diámetro de partícula, que representa la distribución del diámetro de partícula, se calculó a partir del diámetro de cada partícula medido anteriormente según la siguiente ecuación de conversión.

[Ecuación 3]

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

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

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

En la ecuación, Ri representa el diámetro de cada partícula, n el número de mediciones (100), Dn el diámetro de partícula promedio en número, Dv el diámetro de partícula promedio en volumen y PDI el índice de distribución del diámetro de partícula.

(2) Observación de la sección transversal de partículas

Se observó la sección transversal de partículas por microscopio electrónico de transmisión (H-7100 suministrado por Hitachi, Ltd.).

(3) Confirmación de la existencia de partículas hija

Se incorporaron partículas de polímero finas en resina epoxi para microscopía electrónica, y se cortaron en rebanadas especímenes para microscopía electrónica de transmisión. Se observó su estructura de dispersión por microscopio electrónico de transmisión para confirmar la existencia de partículas. En el espécimen, se seleccionaron

aleatoriamente 100 partículas hija, y se midió el tamaño de cada partícula. La máxima longitud a través de cada partícula hija se tomó como su diámetro.

(4) Determinación de la tensión interfacial

Se usó un medidor del ángulo de contacto automático DM-501, suministrado por Kyowa Interface Science Co., Ltd. para medir la tensión superficial de la fase de solución de polímero A y la fase de solución de polímero B expuesta al aire según el método de gota pendiente. La tensión interfacial se calculó como el valor absoluto de la diferencia ($r_1 - r_2$) entre su tensión superficial medida, r_1 y r_2 .

(5) Contenido de agua en disolvente

El contenido de agua en el disolvente recirculado se midió según el método de Karl Fischer (usando el medidor de humedad CA-06, suministrado por Mitsubishi Chemical Corporation).

(6) Análisis cualitativo de partículas

Se llevó a cabo el análisis cualitativo de partículas mixtas de resina epoxi y poliamida por espectrofotometría de infrarrojos (sistema 2000, suministrado por PerkinElmer Japan Co., Ltd.).

(7) Viscosidad reducida (η_{sp}/c)

Se midió la viscosidad reducida en dimetilformamida (DMF) en las condiciones de 25 °C y 1 g/dl según el procedimiento descrito en JIS K 7367-1(2002) usando un viscosímetro capilar de Ostwald.

La viscosidad reducida (η_{sp}/c) se determinó según la siguiente ecuación, y se usó el promedio de cinco mediciones.

$$\eta_{sp}/c = (t - t_0) / t_0 / c$$

t: tiempo requerido para que la solución de polímero se mueva entre las marcas de medición en el viscosímetro (segundos)

t_0 : tiempo requerido para que el disolvente puro se mueva entre las marcas de medición en el viscosímetro (segundos)

c: concentración de la solución de polímero (g/dl)

(8) Medición de peso molecular promedio en número del agente tensioactivo

El peso molecular promedio en número del agente tensioactivo se determinó por cromatografía de exclusión molecular según una curva de calibración basada en polietilenglicol.

Equipo: serie LC-10A, suministrado por Shimadzu Corporation

Columna: GF-7MHQ, suministrada por Showa Denko K.K.

Fase móvil: agua

Caudal: 1,0 ml/min

Detector: refractómetro diferencial.

Ejemplo 1 < Método de producción para partículas de poliétersulfona finas >

Se dispuso una cantidad de 2,5 g de poliétersulfona (peso molecular promedio en peso 67.000, Sumikaexcel (marca registrada) 5003P, suministrada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) como el polímero A, 45 g de N-metil-2-pirrolidona como disolvente orgánico y 2,5 g de poli(alcohol vinílico) (suministrado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Gohsenol (marca registrada) GL-05, peso molecular promedio en peso 10.600, valor SP 32,8 (J/cm³)^{1/2}) como el polímero B en un matraz de cuatro bocas de 100 ml, se calentó a 80 °C y se agitó hasta que se disolvió el polímero. Después de enfriarse el líquido hasta temperatura ambiente, se añadieron gota a gota 50 g de agua de intercambio iónico, usada como el mal disolvente, mediante una bomba de alimentación de líquido a una tasa de 0,41 g/min mientras se agitaba a 450 rpm. El líquido viró a blanco cuando se habían añadido aproximadamente 12 g de agua de intercambio iónico. Después de añadir todo el volumen de agua, la agitación continuó durante 30 minutos, y el líquido en suspensión resultante se filtró y se lavó con 100 g de agua de intercambio iónico. El material separado se secó a vacío a 80 °C durante 10 horas, proporcionándose así 2,0 g de un sólido blanco. El polvo así preparado fueron partículas finas en una forma esférica perfecta cuando se observaron por microscopía electrónica de barrido (Figura 2). Fueron partículas finas de poliétersulfona con un diámetro de partícula promedio de 18,7 µm y un índice de distribución del diámetro de partícula de 1,07. Fue imposible medir el calor de fusión de la poliétersulfona producida en este ejemplo, y se determinó que el valor SP de este polímero por el método basado en medición era 25,8 (J/cm³)^{1/2}. En cualquier parte, el polímero A y el polímero B se disolvieron en este disolvente orgánico y se dejaron reposar. La observación mostró que el líquido se separó en dos fases a una relación en volumen de 3/7 (fase de solución de polímero A/ fase de solución de polímero B (relación en volumen)), y la tensión

interfacial en el líquido se estimó a 2 mN/m o menos. La solubilidad (a temperatura ambiente) de la poliétersulfona en agua, es decir, un mal disolvente, fue del 0,1 % en masa o menos.

Ejemplo 2 < Método de producción 2 para partículas de poliétersulfona finas >

5 Se dispuso una cantidad de 2,5 g de poliétersulfona (peso molecular promedio en peso 67.000, Sumikaexcel (marca registrada) 5003P, suministrada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) como el polímero A, 46,5 g de N-metil-2-pirrolidona como disolvente orgánico y 1,0 g de poli(alcohol vinílico) (suministrado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Gohsenol (marca registrada) GL-05) como el polímero B en un matraz de cuatro bocas de 100 ml, se calentó a 80 °C y se agitó hasta que se disolvió el polímero. Después de enfriarse el líquido hasta temperatura ambiente, se añadieron gota a gota 50 g de agua de intercambio iónico, usada como el mal disolvente, mediante una bomba de alimentación de líquido a una tasa de 0,41 g/min mientras se agitaba a 450 rpm. El líquido viró a blanco cuando se habían añadido aproximadamente 12 g de agua de intercambio iónico. Después de añadir todo el volumen de agua, la agitación continuó durante 30 minutos, y el líquido en suspensión resultante se filtró y se lavó con 100 g de agua de intercambio iónico. El material separado se secó a vacío a 80 °C durante 10 horas, proporcionándose así 2,1 g de un sólido blanco. El polvo así preparado fueron partículas finas en una forma esférica perfecta cuando se observaron por microscopía electrónica de barrido. Fueron partículas finas de poliétersulfona con un diámetro de partícula promedio de 36,0 µm y un índice de distribución del diámetro de partícula de 1,25. En cualquier parte, el polímero A y el polímero B se disolvieron en este disolvente orgánico y se dejaron reposar. La observación mostró que el líquido se separó en dos fases, y la tensión interfacial en el líquido se estimó a 2 mN/m o menos.

Ejemplo 3 < Método de producción 3 para partículas de poliétersulfona finas >

25 Se dispuso una cantidad de 2,5 g de poliétersulfona (peso molecular promedio en peso 67.000, Sumikaexcel (marca registrada) 5003P, suministrada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) como el polímero A, 45 g de sulfóxido de dimetilo como disolvente orgánico y 2,5 g de poli(alcohol vinílico) (suministrado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Gohsenol (marca registrada) GL-05) como el polímero B en un matraz de cuatro bocas de 100 ml, se calentó a 80 °C y se agitó hasta que se disolvió el polímero. Después de enfriarse el líquido hasta temperatura ambiente, se añadieron gota a gota 50 g de agua de intercambio iónico, usada como el mal disolvente, mediante una bomba de alimentación de líquido a una tasa de 0,41 g/min mientras se agitaba a 450 rpm. El líquido viró a blanco cuando se habían añadido aproximadamente 12 g de agua de intercambio iónico. Después de añadir todo el volumen de agua, la agitación continuó durante 30 minutos, y el líquido en suspensión resultante se filtró y se lavó con 100 g de agua de intercambio iónico. El material separado se secó a vacío a 80 °C durante 10 horas, proporcionándose así 2,2 g de un sólido blanco. El polvo así preparado fueron partículas finas en una forma esférica perfecta cuando se observaron por microscopía electrónica de barrido. Fueron partículas finas de poliétersulfona con un diámetro de partícula promedio de 18,4 µm y un índice de distribución del diámetro de partícula de 1,08. En cualquier parte, el polímero A y el polímero B se disolvieron en este disolvente orgánico y se dejaron reposar. La observación mostró que el líquido se separó en dos fases, y la tensión interfacial en el líquido se estimó a 2 mN/m o menos.

Ejemplo 4 < Método de producción 4 para partículas de poliétersulfona finas >

45 Se dispuso una cantidad de 2,5 g de poliétersulfona (peso molecular promedio en peso 67.000, Sumikaexcel (marca registrada) 5003P, suministrada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) como el polímero A, 45 g de N-metil-2-pirrolidona como disolvente orgánico y 2,5 g de poli(alcohol vinílico) (suministrado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Gohsenol (marca registrada) GL-05) como el polímero B en un matraz de cuatro bocas de 100 ml, se calentó a 80 °C y se agitó hasta que se disolvió el polímero. Después de enfriarse el líquido hasta temperatura ambiente, se añadieron gota a gota 50 g de metanol, usado como el mal disolvente, mediante una bomba de alimentación de líquido a una tasa de 0,41 g/min mientras se agitaba a 450 rpm. El líquido viró a blanco cuando se habían añadido aproximadamente 10 g de metanol. Después de añadir todo el volumen de metanol, la agitación continuó durante 30 minutos, y el líquido en suspensión resultante se filtró y se lavó con 100 g de agua de intercambio iónico. El material separado se secó a vacío a 80 °C durante 10 horas, proporcionándose así 2,2 g de un sólido blanco. El polvo así preparado fueron partículas finas en una forma esférica perfecta cuando se observaron por microscopía electrónica de barrido. Fueron partículas finas de poliétersulfona con un diámetro de partícula promedio de 22,9 µm y un índice de distribución del diámetro de partícula de 1,09.

Ejemplo 5 < Método de producción 5 para partículas de poliétersulfona finas >

60 Se dispuso una cantidad de 2,5 g de poliétersulfona (peso molecular promedio en peso 67.000, Sumikaexcel (marca registrada) 5003P, suministrada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) como el polímero A, 450 g de N-metil-2-pirrolidona como disolvente orgánico y 25 g de poli(alcohol vinílico) (suministrado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Gohsenol (marca registrada) GL-05) como el polímero B en un matraz de cuatro bocas de 1.000 ml, se calentó a 80 °C y se agitó hasta que se disolvió el polímero. Después de enfriarse el líquido hasta temperatura ambiente, se añadieron gota a gota 500 g de agua de intercambio iónico, usado como el mal disolvente, mediante una bomba de alimentación de líquido a una tasa de 4,1 g/min mientras se agitaba a 450 rpm. El líquido viró a blanco cuando se habían añadido aproximadamente 130 g de agua de intercambio iónico. Después de añadir todo el

volumen de agua, la agitación continuó durante 30 minutos, y el líquido en suspensión resultante se filtró y se lavó con 900 g de agua de intercambio iónico. El material separado se secó a vacío a 80 °C durante 10 horas, proporcionándose así 22,1 g de un sólido blanco. El filtrado se almacenó para su uso en el Ejemplo 15. El polvo así preparado fueron partículas finas en una forma esférica perfecta cuando se observaron por microscopía electrónica de barrido. Fueron partículas finas de poliétersulfona con un diámetro de partícula promedio de 19,7 µm y un índice de distribución del diámetro de partícula de 1,06. En cualquier parte, el polímero A y el polímero B se disolvieron en este disolvente orgánico y se dejaron reposar. La observación mostró que el líquido se separó en dos fases.

Ejemplo 6 < Método de producción para partículas finas de policarbonato >

Se dispuso una cantidad de 2,5 g de policarbonato (peso molecular promedio en peso 45.000, lupilon (marca registrada) E2000, suministrado por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation) como el polímero A, 45 g de N-metil-2-pirrolidona como disolvente orgánico y 2,5 g de poli(alcohol vinílico) (suministrado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Gohsenol (marca registrada) GL-05) como el polímero B en un matraz de cuatro bocas de 100 ml, se calentó a 80 °C y se agitó hasta que se disolvió el polímero. Después de enfriarse el líquido hasta temperatura ambiente, se añadieron gota a gota 50 g de agua de intercambio iónico, usada como el mal disolvente, mediante una bomba de alimentación de líquido a una tasa de 0,41 g/min mientras se agitaba a 450 rpm. El líquido viró a blanco cuando se habían añadido aproximadamente 12 g de agua de intercambio iónico. Después de añadir todo el volumen de agua, la agitación continuó durante 30 minutos, y el líquido en suspensión resultante se filtró y se lavó con 100 g de agua de intercambio iónico. El material separado se secó a vacío a 80 °C durante 10 horas, proporcionándose así 2,15 g de un sólido blanco. El polvo así preparado fueron partículas finas con una superficie áspera (Figura 3) cuando se observaron por microscopía electrónica de barrido. Fueron partículas finas de policarbonato con un diámetro de partícula promedio de 9,6 µm y un índice de distribución del diámetro de partícula de 1,12. Fue imposible observar el calor de fusión del policarbonato usado en este ejemplo, y este polímero tuvo un valor SP de 23,0 (J/cm³)^{1/2}. En cualquier parte, el polímero A y el polímero B se disolvieron en este disolvente orgánico y se dejaron reposar. La observación mostró que el líquido se separó en dos fases, es decir, la fase de polímero A y la fase de polímero B. La solubilidad (a temperatura ambiente) del policarbonato en agua, es decir, un mal disolvente, fue del 0,1 % en masa o menos.

Ejemplo 7 < Método de producción para partículas finas de resina de ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) >

Se dispuso una cantidad de 2,5 g de resina de ABS (compuesta de un copolímero de injerto que contiene caucho con un diámetro de partícula promedio de 300 nm dispersa en la matriz de un copolímero de poli(acrilonitrilo-estireno) con un peso molecular promedio en peso de 110.000, Toyolac (marca registrada) T100 suministrado por Toray Industries, Inc.) como el polímero A, 45 g de N-metil-2-pirrolidona como disolvente orgánico y 2,5 g de poli(alcohol vinílico) (suministrado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Gohsenol (marca registrada) GL-05) como el polímero B en un matraz de cuatro bocas de 100 ml, se calentó a 80 °C y se agitó hasta que se disolvió el polímero. Después de enfriarse el líquido hasta temperatura ambiente, se añadieron gota a gota 50 g de agua de intercambio iónico, usada como el mal disolvente, mediante una bomba de alimentación de líquido a una tasa de 0,41 g/min mientras se agitaba a 450 rpm. El líquido viró a blanco cuando se habían añadido aproximadamente 12 g de agua de intercambio iónico. Después de añadir todo el volumen de agua, la agitación continuó durante 30 minutos, y el líquido en suspensión resultante se filtró y se lavó con 100 g de agua de intercambio iónico. El material separado se secó a vacío a 80 °C durante 10 horas, proporcionándose así 1,85 g de un sólido blanco. El polvo así preparado fueron partículas finas de una forma esférica perfecta (Figura 4) cuando se observaron por microscopía electrónica de barrido. Fueron partículas finas de resina de ABS con un diámetro de partícula promedio de 28,6 µm y un índice de distribución del diámetro de partícula de 1,19. Se prepararon secciones ultrafinas para microscopía electrónica y la sección transversal de las partículas se observó por microscopía electrónica de transmisión. Como se muestra en la Figura 5, contuvieron partículas hija, y la fotografía indicó que el diámetro de partícula de las partículas hija era 0,92 µm mientras que la relación del diámetro de partícula entre las partículas hija y las partículas de polímero finas era 0,033. Fue imposible observar el calor de fusión de la resina de ABS usada en este ejemplo, y se estimó que el valor SP de este polímero como poli(acrilonitrilo-estireno) por el método basado en cálculo era 24,3 (J/cm³)^{1/2}. En cualquier parte, el polímero A y el polímero B se disolvieron en este disolvente orgánico y se dejaron reposar. La observación mostró que el líquido se separó en dos fases. La solubilidad (a temperatura ambiente) del policarbonato en agua, es decir, un mal disolvente, fue del 0,1 % en masa o menos.

Ejemplo 8 < Método de producción 1 para partículas de poliamida >

Se dispuso una cantidad de 2,5 g de poliamida amorfa (peso molecular promedio en peso 18.000, Grilamide (marca registrada) TR55, suministrado por EMS Werke, Inc.) como el polímero A, 45 g de N-metil-2-pirrolidona como disolvente orgánico y 25 g de poli(alcohol vinílico) (suministrado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Gohsenol (marca registrada) GL-05) como el polímero B en un matraz de cuatro bocas de 100 ml, se calentó a 80 °C y se agitó hasta que se disolvió el polímero. Después de enfriarse el líquido hasta temperatura ambiente, se añadieron gota a gota 50 g de agua de intercambio iónico, usada como el mal disolvente, mediante una bomba de alimentación de líquido a una tasa de 0,41 g/min mientras se agitaba a 450 rpm. El líquido viró a blanco cuando se habían añadido 12 g de agua de intercambio iónico. Después de añadir todo el volumen de agua, la agitación

continuó durante 30 minutos, y el líquido en suspensión resultante se filtró, se lavó con 100 g de agua de intercambio iónico y se secó a vacío a 80 °C durante 10 horas, proporcionándose así 2,25 g de un sólido blanco. El polvo así preparado fueron partículas finas en una forma esférica perfecta cuando se observaron por microscopía electrónica de barrido, como se muestra en la Figura 6. Fueron partículas finas de poliamida amorfa con un diámetro de partícula promedio de 24,3 μm y un índice de distribución del diámetro de partícula de 1,13. Fue imposible observar el calor de fusión de la poliamida amorfa producida en este ejemplo, y se determinó que el valor SP de este polímero por el método basado en cálculo era 23,3 $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$. En cualquier parte, el polímero A y el polímero B se disolvieron en este disolvente orgánico y se dejaron reposar. La observación mostró que el líquido se separó en dos fases a una relación en volumen de 3/7 (fase de solución de polímero A/ fase de solución de polímero B (relación en volumen)), y la tensión interfacial en el líquido se estimó a 2 mN/m o menos. Este líquido de dos fases se vibró por operación simple. La Figura 7 muestra una de fotografía microscopio óptico de la emulsión resultante. La solubilidad (a temperatura ambiente) de la poliamida amorfa en agua, es decir, un mal disolvente, fue del 0,1 % en masa o menos.

15 **Ejemplo 9 < Método de producción para partículas finas de polifenilén éter >**

Se dispuso una cantidad de 2,5 g de poli(2,6-dimetilfenilén éter) (peso molecular promedio en peso 55.000) como el polímero A, 45 g de N-metil-2-pirrolidona como disolvente orgánico y 2,5 g de poli(alcohol vinílico) (suministrado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Gohsenol (marca registrada) GL-05) como el polímero B en un matraz de cuatro bocas de 100 ml, se calentó a 80 °C y se agitó hasta que se disolvió el polímero completamente. Después de enfriarse el líquido hasta temperatura ambiente, se añadieron gota a gota 50 g de agua de intercambio iónico, usada como el mal disolvente, mediante una bomba de alimentación de líquido a una tasa de 0,41 g/min mientras se agitaba a 450 rpm. El líquido viró a blanco cuando se habían añadido 12 g de agua de intercambio iónico. Después de añadir todo el volumen de agua, la agitación continuó durante 30 minutos, y el líquido en suspensión resultante se filtró, se lavó con 100 g de agua de intercambio iónico y se secó a vacío a 80 °C durante 10 horas, proporcionándose así 2,25 g de un sólido blanco. La observación por microscopía electrónica de barrido mostró que el polvo fueron partículas finas de poli(2,6-dimetilfenilén éter) con un diámetro de partícula promedio de 8,6 μm y un índice de distribución del diámetro de partícula de 1,11. Fue imposible observar el calor de fusión del polifenilén éter usado en este ejemplo, y este polímero tuvo un valor SP de 20,7 $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ como se estimó por el método basado en cálculo. En cualquier parte, el polímero A y el polímero B se disolvieron en este disolvente orgánico y se dejaron reposar. La observación mostró que el líquido se separó en dos fases, es decir, la fase de polímero A y la fase de polímero B. La solubilidad (a temperatura ambiente) del polifenilén éter en agua, es decir, un mal disolvente, fue del 0,1 % en masa o menos.

35 **Ejemplo 10 < Método de producción para partículas de poliéterimida >**

Se dispuso una cantidad de 2,5 g de poliéterimida (peso molecular promedio en peso 55.000, Ultem 1010, suministrado por GE Plastics) como el polímero A, 45 g de N-metil-2-pirrolidona como disolvente orgánico y 2,5 g de poli(alcohol vinílico) (suministrado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Gohsenol (marca registrada) GL-05) como el polímero B en un matraz de cuatro bocas de 100 ml, se calentó a 80 °C y se agitó hasta que se disolvió el polímero completamente. Después de enfriarse el líquido hasta temperatura ambiente, se añadieron gota a gota 50 g de agua de intercambio iónico, usada como el mal disolvente, mediante una bomba de alimentación de líquido a una tasa de 0,41 g/min mientras se agitaba a 450 rpm. El líquido viró a blanco cuando se habían añadido 12 g de agua de intercambio iónico. Después de añadir todo el volumen de agua, la agitación continuó durante 30 minutos. Se añadió de una vez una cantidad de 50 g de agua, y el líquido en suspensión resultante se puso en un separador centrífugo y se sometió a separación centrífuga durante 20 minutos a una fuerza 20.000 veces la fuerza de la gravedad, y se eliminó el sobrenadante. El sólido resultante se filtró, se lavó con 100 g de agua de intercambio iónico y se secó a vacío a 80 °C durante 10 horas, proporcionándose así 2,1 g de un sólido blanco. El polvo así preparado fueron partículas finas en una forma esférica perfecta cuando se observaron por microscopía electrónica de barrido. Fueron partículas finas de poliéterimida con un diámetro de partícula promedio de 0,7 μm y un índice de distribución del diámetro de partícula de 1,13. Fue imposible observar el calor de fusión de la poliéterimida usada en este ejemplo, y este polímero tuvo un valor SP de 24,0 $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ como se estimó por el método basado en medición. En cualquier parte, el polímero A y el polímero B se disolvieron en este disolvente orgánico y se dejaron reposar. La observación mostró que el líquido se separó en dos fases, es decir, la fase de polímero A y la fase de polímero B. La solubilidad (a temperatura ambiente) de la poliéterimida en agua, es decir, un mal disolvente, fue del 0,1 % en masa o menos.

Ejemplo 11 < Método de producción para partículas finas de poliacrilonitrilo >

Se dispuso una cantidad de 2,5 g de poliacrilonitrilo (peso molecular promedio en peso 610.000, suministrado por Aldrich) como el polímero A, 45 g de sulfóxido de dimetilo como disolvente orgánico y 2,5 g de poli(alcohol vinílico) (suministrado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Gohsenol (marca registrada) GL-05) como el polímero B en un matraz de cuatro bocas de 100 ml, se calentó a 80 °C y se agitó hasta que se disolvió el polímero completamente. Después de enfriarse el líquido hasta temperatura ambiente, se añadieron gota a gota 50 g de agua de intercambio iónico, usada como el mal disolvente, mediante una bomba de alimentación de líquido a una tasa de 0,41 g/min mientras se agitaba a 450 rpm. El líquido viró a blanco cuando se habían añadido 12 g de agua de

intercambio iónico. Después de añadir todo el volumen de agua de intercambio iónico, la agitación continuó durante 30 minutos, y el líquido en suspensión resultante se filtró, se lavó con 100 g de agua de intercambio iónico y se secó a vacío a 80 °C durante 10 horas, proporcionándose así 2,0 g de un sólido blanco. El polvo así preparado fueron partículas finas en una forma esférica perfecta cuando se observaron por microscopía electrónica de barrido. Fueron

5 partículas finas de poliacrilonitrilo con un diámetro de partícula promedio de 16,8 µm y un índice de distribución del diámetro de partícula de 1,15. Fue imposible observar el calor de fusión del poliacrilonitrilo usado en este ejemplo, y este polímero tuvo un valor SP de 29,5 (J/cm³)^{1/2} como se estimó por el método basado en cálculo. En cualquier parte, el polímero A y el polímero B se disolvieron en este disolvente orgánico y se dejaron reposar. La observación

10 mostró que el líquido se separó en dos fases, es decir, la fase de polímero A y la fase de polímero B. La solubilidad (a temperatura ambiente) de the poliacrilonitrilo en agua, es decir, un mal disolvente, fue del 0,1 % en masa o menos.

Ejemplo 12 < Método de producción 2 para partículas de poliamida finas >

15 Se dispuso una cantidad de 2,1 g de poliamida amorfa (peso molecular promedio en peso 12,300, Grilamide (marca registrada) TR90, suministrado por EMS Werke, Inc.) como el polímero A, 25,8 g de ácido fórmico (suministrado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) como disolvente orgánico y 2,1 g de poli(alcohol vinílico) (suministrado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Gohsenol (marca registrada) GM-14, peso molecular promedio en

20 peso 22.000, valor SP 32,8 (J/cm³)^{1/2}) como el polímero B en un matraz de cuatro bocas de 100 ml, se calentó a 80 °C y se agitó hasta que se disolvió el polímero. Después de enfriarse el líquido hasta temperatura ambiente, empezaron a añadirse gota a gota 60 g de agua de intercambio iónico, usado como el mal disolvente, mediante una bomba de alimentación de líquido a una tasa de 0,05 g/min mientras se agitaba a 900 rpm. El goteo continuó a una tasa de goteo creciente, y el volumen de agua entero se usó en 90 minutos. El líquido viró a blanco cuando se

25 habían añadido 10 g de agua de intercambio iónico. Cuando se había añadido gota a gota la mitad del volumen de agua de intercambio iónico, el líquido se calentó hasta 60 °C, y continuó añadiéndose gota a gota el resto del agua de intercambio iónico. Después de añadir todo el volumen de agua, la agitación continuó durante 30 minutos. Después de enfriarse el líquido hasta temperatura ambiente, el líquido en suspensión resultante se filtró, se lavó con 50 g de agua de intercambio iónico y se secó a vacío a 80 °C durante 10 horas, proporcionándose así 2,0 g de un sólido blanco. La observación por microscopía electrónica de barrido mostró que el polvo así preparado fueron

30 partículas finas de poliamida amorfa con un diámetro de partícula promedio de 9,2 µm y un índice de distribución del diámetro de partícula de 1,46. Fue imposible observar el calor de fusión de la poliamida amorfa producida en este ejemplo, y se determinó que el valor SP de este polímero por el método basado en cálculo era 21,2 (J/cm³)^{1/2}. En cualquier parte, el polímero A y el polímero B se disolvieron en este disolvente orgánico y se dejaron reposar. La observación mostró que el líquido se separó en dos fases a una relación en volumen inferior a 1/9 (fase de solución

35 de polímero A/ fase de solución de polímero B (relación en volumen)). La solubilidad (a temperatura ambiente) de este poliamida amorfa en agua, es decir, un mal disolvente, fue del 0,1 % en masa o menos.

Ejemplo 13 < Método de producción 3 para las partículas de poliamida finas >

40 Se dispuso una cantidad de 1,2 g de poliamida (peso molecular promedio en peso 17.000, Trogamid (marca registrada) CX7323, suministrado por Degussa AG) como el polímero A, 27,6 g de ácido fórmico como disolvente orgánico y 1,2 g de poli(alcohol vinílico) (suministrado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Gohsenol (marca registrada) GM-14, valor SP 32,8 (J/cm³)^{1/2}) como el polímero B en un matraz de cuatro bocas de 100 ml, se calentó a 80 °C y se agitó hasta que se disolvió el polímero. Después de enfriarse el líquido hasta temperatura

45 ambiente, empezaron a añadirse gota a gota 60 g de agua de intercambio iónico, usado como el mal disolvente, mediante una bomba de alimentación de líquido a una tasa de 0,05 g/min mientras se agitaba adecuadamente a 900 rpm. El goteo continuó a una tasa de goteo creciente, y el volumen de agua entero se usó en 90 minutos. El líquido viró a blanco cuando se habían añadido 10 g de agua de intercambio iónico. Cuando se había añadido gota a gota la mitad del volumen de agua de intercambio iónico, el líquido se calentó hasta 60 °C, y continuó añadiéndose gota a

50 gota el resto del agua de intercambio iónico. Después de añadir todo el volumen de agua, la agitación continuó durante 30 minutos. Después de enfriarse el líquido hasta temperatura ambiente, el líquido en suspensión resultante se filtró, se lavó con 50 g de agua de intercambio iónico y se secó a vacío a 80 °C durante 10 horas, proporcionándose así 1,1 g de un sólido blanco. La observación por microscopía electrónica de barrido mostró que el polvo así preparado fueron partículas finas de poliamida con un diámetro de partícula promedio de 13,4 µm y un

55 índice de distribución del diámetro de partícula de 1,1. El calor de fusión de la poliamida producida en este ejemplo fue 9,4 J/g, y se determinó que el valor SP de este polímero por el método basado en cálculo era 23,3 (J/cm³)^{1/2}. En cualquier parte, el polímero A y el polímero B se disolvieron en este disolvente orgánico y se dejaron reposar. La observación mostró que el líquido se separó en dos fases a una relación en volumen inferior a 1/9 (fase de solución de polímero A/ fase de solución de polímero B (relación en volumen)). La solubilidad (a temperatura ambiente) de

60 este poliamida en agua, es decir, un mal disolvente, fue del 0,1 % en masa o menos.

Ejemplo 14 < Método de producción 4 para partículas finas mixtas de poliamida y resina epoxi >

65 Se dispuso una cantidad de 1,2 g de poliamida (peso molecular promedio en peso 17.000, Trogamid (marca registrada) CX7323, suministrado por Degussa AG) y 0,078 g de resina epoxi de tipo bisfenol A (JER (marca registrada) 828, suministrado por Japan Epoxy Resins Co., Ltd.) como el polímero A, 0,026 g de poliamida amina

(Tormide (marca registrada) #296, suministrado por Fuji Kasei Kogyo Co., Ltd.) como agente de curado, 27,6 g de ácido fórmico como disolvente orgánico y 1,2 g de poli(alcohol vinílico) (suministrado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Gohsenol (marca registrada) GM-14, valor SP 32,8 (J/cm³)^{1/2}) como el polímero B en un matraz de cuatro bocas de 100 ml, se calentó a 80 °C y se agitó hasta que se disolvió el polímero. Después de enfriarse el líquido hasta temperatura ambiente, empezaron a añadirse gota a gota 60 g de agua de intercambio iónico, usado como el mal disolvente, mediante una bomba de alimentación de líquido a una tasa de 0,05 g/min mientras se agitaba adecuadamente a 900 rpm. El goteo continuó a una tasa de goteo creciente, y el volumen de agua entero se usó en 90 minutos. El líquido viró a blanco cuando se habían añadido 10 g de agua de intercambio iónico. Cuando se había añadido gota a gota la mitad del volumen de agua de intercambio iónico, el líquido se calentó hasta 60 °C, y continuó añadiéndose gota a gota el agua restante. Después de añadir todo el volumen de agua, la agitación continuó durante 30 minutos. Después de enfriarse el líquido hasta temperatura ambiente, el líquido en suspensión resultante se filtró, se lavó con 50 g de agua de intercambio iónico y se secó a vacío a 80 °C durante 10 horas, proporcionándose así 1,1 g de un sólido blanco. La observación por microscopía electrónica de barrido mostró que el polvo así preparado fueron partículas finas de poliamida con un diámetro de partícula promedio de 26,0 µm y un índice de distribución del diámetro de partícula de 1,1. Las partículas se sometieron a análisis cualitativo por espectrofotometría de infrarrojos, y se encontró un pico de absorción característico de resina epoxi a 828 cm⁻¹. El calor de fusión de la poliamida producida en este ejemplo fue 9,4 J/g, y se determinó que el valor SP de este polímero por el método basado en cálculo era 23,3 (J/cm³)^{1/2}. En cualquier parte, el polímero A y el polímero B se disolvieron en este disolvente orgánico y se dejaron reposar. La observación mostró que el líquido se separó en dos fases a una relación en volumen inferior a 1/9 (fase de solución de polímero A/ fase de solución de polímero B (relación en volumen)). Para tanto esta poliamida como resina epoxi de tipo bisfenol A, la solubilidad (a temperatura ambiente) en agua, es decir, un mal disolvente, fue del 0,1 % en masa o menos.

Ejemplo 15 (Método de producción de partículas de polímero finas usando disolvente recirculado)

A partir del filtrado obtenido en el Ejemplo 5, se destiló agua en una atmósfera de nitrógeno a 80 °C a presión reducida de 20 kPa. La destilación del agua, que se realizó con un medidor de humedad (medidor de humedad modelo CA-06 suministrado por Mitsubishi Chemical Corporation), continuó hasta que el contenido de agua en el líquido disminuyó a menos del 1 % en masa o menos. El contenido de agua medido fue del 0,85 % en masa. El análisis cuantitativo para poli(alcohol vinílico), es decir, el polímero B, en el líquido residual se llevó a cabo por cromatografía de exclusión molecular, que muestra que la concentración de poli(alcohol vinílico) fue del 5,6 % en masa. Se puso una cantidad de 47,1 g del líquido residual (que consiste en 44,6 g de N-metil-2-pirrolidona y 2,5 g de poli(alcohol vinílico)) en un matraz de 100 ml, y se añadieron 2,5 g de poliétersulfona (peso molecular promedio en peso 67.000, Sumikaexcel (marca registrada) 5003P, suministrada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.), usada como el polímero A, junto con 0,4 g de N-metil-2-pirrolidona, se calentó a 80 °C y se agitó hasta que se disolvió el polímero. Después de enfriarse el líquido hasta temperatura ambiente, se añadieron gota a gota 50 g de agua de intercambio iónico, usada como el mal disolvente, mediante una bomba de alimentación de líquido a una tasa de 0,41 g/min mientras se agitaba a 450 rpm. El líquido viró a blanco cuando se habían añadido aproximadamente 12 g de agua de intercambio iónico. El líquido en suspensión resultante se filtró y se lavó con 100 g de agua de intercambio iónico. El material separado se secó a vacío a 80 °C durante 10 horas, proporcionándose así 2,2 g de un sólido blanco. La observación por microscopía electrónica de barrido mostró que el polvo resultante fueron partículas finas en una forma esférica perfecta. Se encontró que eran partículas finas de poliétersulfona con un diámetro de partícula promedio de 17,7 µm y un índice de distribución del diámetro de partícula de 1,08. Estas partículas fueron casi equivalentes a aquellas producidas en el Ejemplo 1 en términos de diámetro de partícula promedio, distribución del diámetro de partícula y rendimiento.

Ejemplo 16 < Método de producción para partículas de poliamida-imida finas >

Se dispuso una cantidad de 2,5 g de poliamida-imida (peso molecular promedio en peso 66.000, TI 5013E-P, suministrada por Toray Industries, Inc.) como el polímero A, 45 g de N-metil-2-pirrolidona como disolvente orgánico y 2,5 g de poli(alcohol vinílico) (suministrado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Gohsenol (marca registrada) GL-05) como el polímero B en un matraz de cuatro bocas de 100 ml, se calentó a 80 °C y se agitó hasta que se disolvió el polímero completamente. Después de enfriarse el líquido hasta temperatura ambiente, se añadieron gota a gota 50 g de agua de intercambio iónico, usada como el mal disolvente, mediante una bomba de alimentación de líquido a una tasa de 0,41 g/min mientras se agitaba a 450 rpm. El líquido viró a blanco cuando se habían añadido 12 g de agua de intercambio iónico. Después de añadir todo el volumen de agua, la agitación continuó durante 30 minutos. Se añadió de una vez una cantidad de 50 g de agua de intercambio iónico, y el líquido en suspensión resultante se puso en un separador centrífugo y se sometió a separación centrífuga durante 20 minutos a una fuerza 20.000 veces la fuerza de la gravedad, y se eliminó el sobrenadante. El sólido resultante se filtró, se lavó con 100 g de agua de intercambio iónico y se secó a vacío a 80 °C durante 10 horas, proporcionándose así 2,2 g de un sólido blanco. El polvo así preparado fueron partículas finas en una forma esférica perfecta cuando se observaron por microscopía electrónica de barrido. Fueron partículas finas de poliamida-imida con un diámetro de partícula promedio de 0,5 µm y un índice de distribución del diámetro de partícula de 1,16. Fue imposible observar el calor de fusión de la poliamida-imida usada en este ejemplo, y este polímero tuvo un valor SP de 31,0 (J/cm³)^{1/2} como se estimó por el método basado en cálculo. En cualquier parte, el polímero A y el polímero B se disolvieron en este disolvente orgánico y se dejaron reposar. La observación mostró que el líquido se separó en dos fases, es

decir, la fase de polímero A y la fase de polímero B. La solubilidad (a temperatura ambiente) de la poliamida-imida en agua, es decir, un mal disolvente, fue del 0,1 % en masa o menos.

Ejemplo 17 < Método de producción para partículas de polialilato finas >

5 Se dispuso una cantidad de 2,5 g de poliariilato (peso molecular promedio en peso 24.000, U-polymer U-100, suministrado por Unitika Ltd.) como el polímero A, 45 g de N-metil-2-pirrolidona como disolvente orgánico y 2,5 g de poli(alcohol vinílico) (suministrado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Gohsenol (marca registrada) GL-05) como el polímero B en un matraz de cuatro bocas de 100 ml, se calentó a 80 °C y se agitó hasta que se
10 disolvió el polímero completamente. Después de enfriarse el líquido hasta temperatura ambiente, se añadieron gota a gota 50 g de agua de intercambio iónico, usada como el mal disolvente, mediante una bomba de alimentación de líquido a una tasa de 0,41 g/min mientras se agitaba a 450 rpm. El líquido viró a blanco cuando se habían añadido 12 g de agua de intercambio iónico. Después de añadir todo el volumen de agua, la agitación continuó durante 30 minutos. Se añadió de una vez una cantidad de 50 g de agua de intercambio iónico, y el líquido en suspensión
15 resultante se puso en un separador centrífugo y se sometió a separación centrífuga durante 20 minutos a una fuerza 20.000 veces la fuerza de la gravedad, y se eliminó el sobrenadante. El sólido resultante se filtró, se lavó con 100 g de agua de intercambio iónico y se secó a vacío a 80 °C durante 10 horas, proporcionándose así 2,1 g de un sólido blanco. El polvo así preparado fueron partículas finas en una forma esférica perfecta cuando se observaron por microscopía electrónica de barrido. Fueron partículas finas de poliariilato con un diámetro de partícula promedio de
20 0,6 µm y un índice de distribución del diámetro de partícula de 1,13. Fue imposible observar el calor de fusión del poliariilato usado en este ejemplo, y este polímero tuvo un valor SP de 30,5 (J/cm³)^{1/2} como se estimó por el método basado en cálculo. En cualquier parte, el polímero A y el polímero B se disolvieron en este disolvente orgánico y se dejaron reposar. La observación mostró que el líquido se separó en dos fases, es decir, la fase de polímero A y la fase de polímero B. La solubilidad (a temperatura ambiente) del polialilato en agua, es decir, un mal disolvente, fue
25 del 0,1 % en masa o menos.

Ejemplo comparativo 1 (Síntesis de partículas en líquido no separado en fases 1)

30 Se dispuso una cantidad de 2,5 g de poliétersulfona (peso molecular promedio en peso 67.000, Sumikaexcel (marca registrada) 5003P, suministrada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) como el polímero A y 47,5 g de N-metil-2-pirrolidona como disolvente orgánico en un matraz de cuatro bocas de 100 ml y se agitaron juntos durante 4 horas. No se añadió el polímero B. El líquido resultante estaba en un estado uniforme. A este líquido se añadieron gota a gota 50 g de agua de intercambio iónico, usada como el mal disolvente, mediante una bomba de alimentación de líquido a una tasa de 1 g/min. Entonces, se formaron agregados voluminosos, y la agitación se detuvo
35 inmediatamente. No se obtuvo material de tipo partículas.

Ejemplo comparativo 2 (Síntesis de partículas en líquido no separado en fases 2)

40 Se dispuso una cantidad de 2,5 g de poliétersulfona (peso molecular promedio en peso 67.000, Sumikaexcel (marca registrada) 5003P, suministrada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) como el polímero A, 47 g de N-metil-2-pirrolidona como disolvente orgánico y 0,5 g de poli(alcohol vinílico) (suministrado por Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Gohsenol (marca registrada) GL-05) como el polímero B en un matraz de cuatro bocas de 100 ml, se calentó a 80 °C y se agitó hasta que se disolvió el polímero completamente. El líquido resultante estuvo en un estado uniforme. A este líquido se añadieron gota a gota 50 g de agua de intercambio iónico, usada como el mal disolvente,
45 mediante una bomba de alimentación de líquido a una tasa de 0,41 g/min. El líquido viró a blanco y se formó material de polímero a granel cuando se habían añadido aproximadamente 2 g de agua de intercambio iónico. El sólido resultante se lavó y se secó a vacío a 80 °C durante 10 horas, proporcionándose así un sólido blanco. La observación del sólido resultante por microscopía electrónica de barrido mostró que el material de tipo partícula de 100 µm o menos estaba en realidad en una forma voluminosa.

50 Estos polímero A y polímero B se disolvieron en el disolvente orgánico y se dejaron reposar durante 3 días, pero no tuvo lugar la separación de dos fases.

Ejemplo comparativo 3 (Síntesis de partículas en líquido no separado en fases 3)

55 Se dispuso una cantidad de 2,5 g de poliétersulfona (peso molecular promedio en peso 67.000, Sumikaexcel (marca registrada) 5003P, suministrada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) como el polímero A, 47 g de N-metil-2-pirrolidona como disolvente orgánico y 2,5 g de octilfenoxipolietoxietanol (peso molecular promedio en peso 11.200, peso molecular promedio en número 8.000) como el polímero B en un matraz de cuatro bocas de 100 ml, se calentó a
60 80 °C y se agitó hasta que se disolvió el polímero completamente. El líquido resultante estuvo en un estado uniforme. A este líquido se añadieron gota a gota 50 g de agua de intercambio iónico, usada como el mal disolvente, mediante una bomba de alimentación de líquido a una tasa de 0,41 g/min. El líquido viró a blanco y se formó material de polímero a granel cuando se habían añadido aproximadamente 2 g de agua de intercambio iónico. El sólido resultante se lavó y se secó a vacío a 80 °C durante 10 horas, proporcionándose así un sólido blanco. La observación del polvo resultante por microscopía electrónica de barrido mostró que prácticamente no hubo
65 partículas de 100 µm o menos.

Estos polímero A y polímero B se disolvieron en el disolvente orgánico y se dejaron reposar durante 3 días, pero no tuvo lugar la separación de dos fases.

Ejemplo comparativo 4

5 Se produjeron partículas de poliétersulfona según el método descrito en la publicación de patente japonesa sin examinar (Kokai) N.º 2000-80329. Se añadió una cantidad de 2,0 g de poliétersulfona aromática (PES) y 38,0 g de N-metil-2-pirrolidona y se disolvió. Entonces se añadieron 10,0 g de etanol y se agitó para proporcionar una solución uniforme (solución A). A un matraz equipado con un agitador, se vertieron 2,5 g de 10 % en masa de octilfenoxipolietoxietanol (peso molecular promedio en peso de 1.200, y peso molecular promedio en número de 800) y 37,5 g de agua pura y se agitó para proporcionar una solución uniforme (solución B). La solución A se añadió a la solución B y se agitó para proporcionar una solución en suspensión de partículas de PES. Se filtró la solución en suspensión resultante, y el material separado se lavó tres veces con 100 g de agua. Entonces, se secó a vacío a una temperatura de 80 °C para producir 1,0 g de partículas de PES. Tuvieron un diámetro de partícula promedio en número de 0,3 µm, un diámetro de partícula promedio en volumen de 38,0 µm y un índice de distribución del diámetro de partícula de 128.

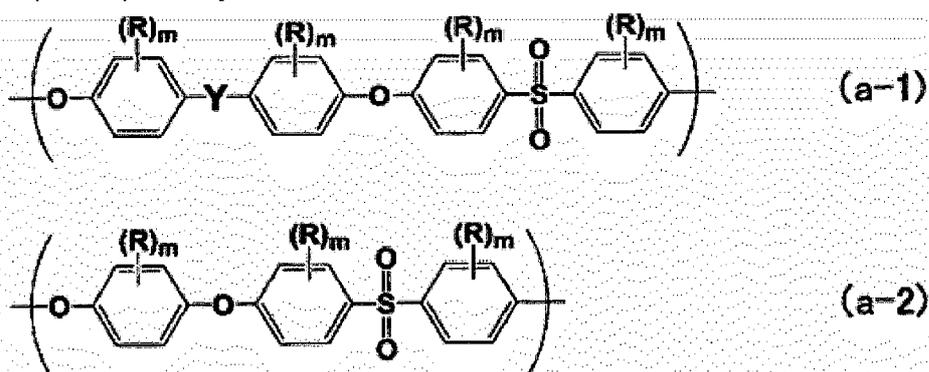
[Aplicabilidad industrial]

20 Así, el método de la invención puede producir partículas finas con una distribución del diámetro de partícula estrecha, y en particular, sirve para fabricar partículas de polímero finas que han sido convencionalmente difíciles de procesar en tales partículas, o partículas finas de polímeros altamente resistentes al calor. Específicamente, aplicaciones probables incluyen material de moldeo rápido, material de formación rápida de prototipos / fabricación rápida, resina de pasta para sol plástico, agente de adhesión de polvo, agente de mejora de la fluidez del polvo, adhesivo, pintura, líquido en dispersión para diversas tintas de imprenta, lubricante, componente de mezclado de caucho, agente de pulido, mejorador de la viscosidad, material de filtro / adyuvante de filtración, gelatinizador, agente de coagulación, aditivo para pinturas, material absorbente de aceite, agente de desmoldeo, agente de mejora del deslizamiento para películas de plástico / hojas, coadyuvante de fluidez, agente de ajuste del brillo, agente de acabado esmerilado, agente de difusión de la luz, agente de mejora de la dureza superficial, material que mejora la ductilidad, aditivo para aleaciones de polímero, diversos otros agentes modificadores, separador para equipo de pantallas de cristal líquido, carga / soporte para cromatografía, material de base / aditivo para base cosmética, auxiliar para micro-cápsulas, materiales médicos para sistema de administración de fármacos / reactivos de diagnóstico, agente de soporte para perfume / pesticida, catalizador / soporte para reacciones químicas, agente de adsorción de gases, material sinterizado para procesamiento cerámico, material en partículas convencional para medición / análisis, material en partículas para la industria de fabricación de alimentos, material para recubrimiento de polvo, y tóner para revelado electrofotográfico. Pueden añadirse diversos colorantes que incluyen colorante ácido, colorante básico, colorante fluorescente y agente de avivado fluorescente o después de cada etapa de procesamiento de la invención para producir partículas de resina finas coloreadas y partículas de resina curadas esféricas finas. Tales partículas finas coloreadas pueden usarse como pigmento para pinturas, tintas y agentes colorantes plásticos. El método de producción de partículas de poliétersulfona aromática de la segunda parte de la invención proporciona simples procesos de producción para partículas de poliétersulfona aromática y sirve para producir partículas de poliétersulfona aromática con una distribución del diámetro de partícula uniforme. Partículas de poliétersulfona aromática producidas por el método de la invención pueden usarse en la producción de un adhesivo, pintura, líquido de dispersión en tintas de imprenta, agente de difusión de la luz, separador para pantalla de cristal líquido, agente de deslustrado, aditivo para aleaciones de polímero, soporte para diversos catalizadores, tóner para electrofotografía, soporte para cromatografía, componente para automóviles, componente para aviones, componente electrónico, material de base para cosméticos y soporte para productos médicos. Teniendo una distribución del diámetro de partícula uniforme, en particular, estas partículas pueden tener mejores efectos de los esperados, cuando se usan como material para un aditivo para aleaciones de polímero, agente de difusión de la luz, separador para pantalla de cristal líquido o tóner.

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de partículas de polímero finas que comprende producir una emulsión en un líquido preparado disolviendo y mezclando un polímero A y un polímero B en disolventes orgánicos, en el que una fase de solución compuesta principalmente del polímero A y una fase de solución compuesta principalmente del polímero B se forman como fases separadas, y ponerla en contacto con un mal disolvente para el polímero A con el fin de precipitar el polímero A.
2. Un método de producción de partículas de polímero finas según la reivindicación 1, en el que el polímero A es al menos uno seleccionado del grupo de polímero de vinilo, policarbonato, poliamida, polifenilén éter, poliéterimida, poliarilato amorfo, poliamida-imida y resina epoxi.
3. Un método de producción de partículas de polímero finas según las reivindicaciones 1 o 2, en donde los disolventes en las dos fases resultantes de la separación de fases son idénticos entre sí.
4. Un método de producción de partículas de polímero finas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el índice de distribución del diámetro de partícula de las partículas de polímero finas es 2 o menos.
5. Un método de producción de partículas de polímero finas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la diferencia en el parámetro de solubilidad entre el polímero A y el polímero B es $1 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ o más.
6. Un método de producción de partículas de polímero finas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el polímero B es uno o más seleccionados del grupo de poli(alcohol vinílico), copolímero de poli(alcohol vinílico)-etileno, polietilenglicol, derivados de celulosa y polivinilpirrolidonas.
7. Un método de producción de partículas de polímero finas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde después de precipitar el polímero A, realizar la separación sólido-líquido y eliminar las partículas finas del polímero A, el mal disolvente se elimina de la solución que contiene el componente de polímero B, y el polímero A es añadido otra vez a la solución resultante para producir un líquido que consiste en dos fases separadas, concretamente, una fase de solución compuesta principalmente del polímero A y una fase de solución compuesta principalmente del polímero B, reciclando así el disolvente orgánico y el polímero B.
8. Un método de producción de partículas de polímero finas según la reivindicación 1, en donde el polímero A es poliétersulfona.
9. Un método de producción de partículas de polímero finas según la reivindicación 8, en donde dicha poliétersulfona es una poliétersulfona aromática con una estructura tal como se representa por la fórmula general (a-1) y/o la fórmula general (a-2),

[Compuesto químico 2]



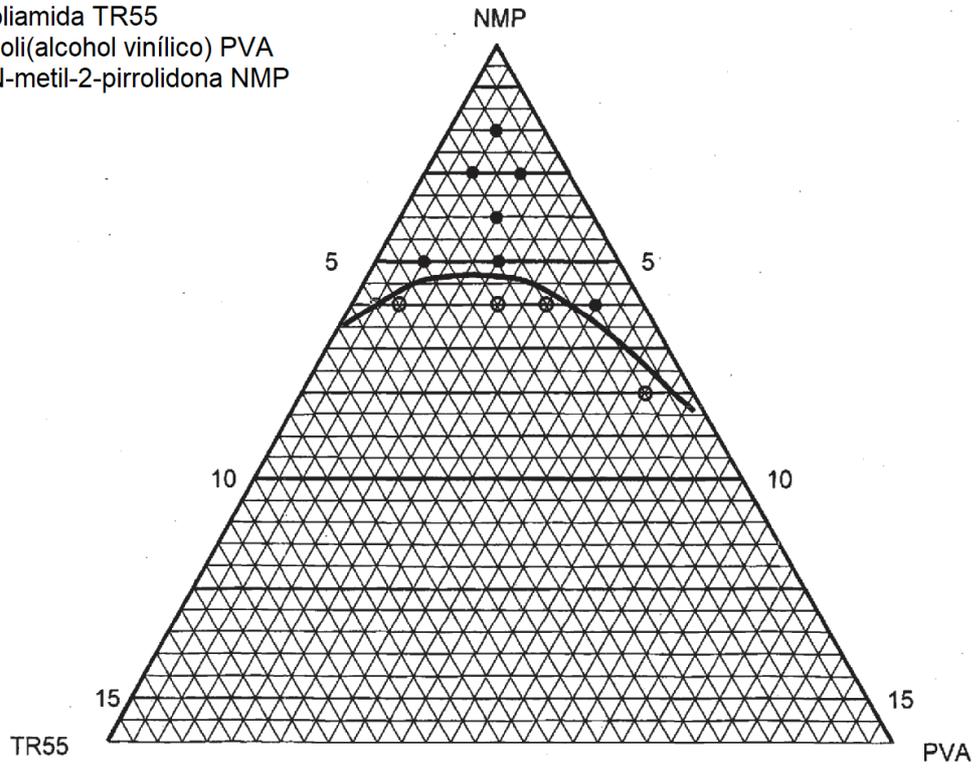
donde los R, que pueden ser idénticos o diferentes entre sí, representan cada uno o bien un grupo alquilo con un número de carbonos de 1 a 6 o bien un grupo arilo con un número de carbonos de 6 a 8, m un número entero de 0 a 3, e Y uno seleccionado del grupo de un enlace directo, átomo de oxígeno, átomo de azufre, SO₂, CO, C(CH₃)₂, CH(CH₃) y CH₂.

10. Partículas de polímero finas de un polímero A, obtenibles por un método de producción según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, y que tienen un índice de distribución del diámetro de partícula de 2 o menos y un diámetro de partícula promedio de 0,5 μm o más, en las que el polímero es amorfo, y, opcionalmente, un polímero no de vinilo.
11. Partículas de polímero finas según la reivindicación 10, en las que la temperatura de transición vítrea es 150 °C o más y 400 °C o menos.

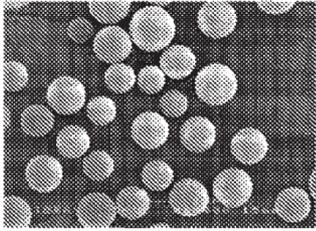
12. Partículas de polímero finas según las reivindicaciones 10 u 11, en donde las partículas de polímero finas están formadas por al menos una seleccionada del grupo de poliétersulfona, policarbonato, poliamida no totalmente aromática amorfa, polifenilén éter, poliéterimida, poliarilato amorfo, poliamida-imida y resina epoxi.
- 5 13. Partículas de polímero finas según las reivindicaciones 10 u 11, en donde las partículas de polímero finas tienen un diámetro de partícula promedio superior a 10 μm , estando contenidas partículas hijas en dichas partículas de polímero finas y siendo preferentemente dicho polímero ABS.
- 10 14. Partículas de polímero finas según las reivindicaciones 10 u 11, en donde las partículas de polímero finas son partículas de poliétersulfona aromática con un diámetro de partícula promedio en número de 0,1 a 50 μm y con un índice de distribución del diámetro de partícula de 1,0 a 1,5.
- 15 15. Un método de producción de partículas de polímero finas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde son excluidos los métodos del Ejemplo comparativo 6, del Ejemplo comparativo 7, del Ejemplo comparativo 9 y de los Ejemplos 55 a 59 en el documento WO2009/022591.
- 20 16. Partículas de polímero finas según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en donde son excluidas las partículas del Ejemplo comparativo 6, del Ejemplo comparativo 7, del Ejemplo comparativo 9 y de los Ejemplos 55 a 59 en el documento WO2009/022591.

Figura 1

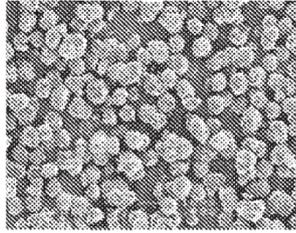
Poliamida TR55
/ poli(alcohol vinílico) PVA
/ N-metil-2-pirrolidona NMP



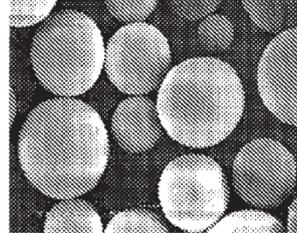
[Figura 2]



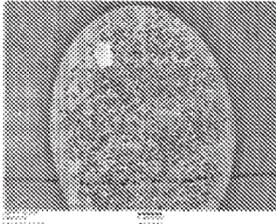
[Figura 3]



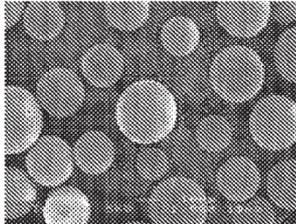
[Figura 4]



[Figura 5]



[Figura 6]



[Figura 7]

