

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年6月18日(18.06.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/087987 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 19/00 (2006.01) C09B 67/02 (2006.01)
B01J 3/00 (2006.01) C09B 67/46 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01) C09D 17/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/082902

(22) 国際出願日: 2014年12月11日(11.12.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

- (30) 優先権データ:
特願 2013-256025 2013年12月11日(11.12.2013) JP
特願 2013-256065 2013年12月11日(11.12.2013) JP
特願 2013-256096 2013年12月11日(11.12.2013) JP
特願 2013-270981 2013年12月27日(27.12.2013) JP
特願 2013-271023 2013年12月27日(27.12.2013) JP
特願 2013-271072 2013年12月27日(27.12.2013) JP
特願 2013-271117 2013年12月27日(27.12.2013) JP
特願 2013-271160 2013年12月27日(27.12.2013) JP
特願 2014-110679 2014年5月28日(28.05.2014) JP
特願 2014-159061 2014年8月4日(04.08.2014) JP
特願 2014-192770 2014年9月22日(22.09.2014) JP

(71) 出願人: 三洋化成工業株式会社(SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 金子 尚史(KANEKO Naofumi); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 芥川 貴司(AKUTAGAWA Takashi); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 篠原 修一(SHINOHARA Shuichi); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 太田 浩二(OTA Koji); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 根布谷 理(NEBUYA Satoru); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内

Kyoto (JP). 榎 健一郎(ENOKI Kenichiro); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 松田 大輝(MATSUDA Daiki); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 山下 泰治(YAMASHITA Taiji); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 吉井 要(YOSHII Kaname); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PARTICLE PRODUCTION METHOD, PARTICLES, AND DISPERSION

(54) 発明の名称: 粒子の製造方法、粒子及び分散体

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a micronized-particle production method whereby a solid is quickly crushed and disintegrated using a small amount of power. The particle (P) production method of the present invention is a production method for particles (P) that contain a substance (A), the method including a step for the volumetric expansion of a mixture (X) that has as constituent parts a compressible fluid (F) and a solid source material (B) that contains the substance (A). The production method is characterized in that, immediately prior to volumetric expansion, the substance (A) is not melted and/or dissolved into the mixture (X).

(57) 要約: 本発明の目的は、迅速にかつ少ない動力で固体を粉碎、解砕し、微細化された粒子の製造方法を提供することであり、本発明の粒子(P)の製造方法は、物質(A)を含む固体原料(B)と圧縮性流体(F)とを構成成分とする混合物(X)を体積膨張させる工程を含む、物質(A)を含む粒子(P)の製造方法であって、物質(A)が体積膨張直前の混合物(X)中で溶融していない及び/又は溶解していないことを特徴とする。



WO 2015/087987 A1

明 細 書

発明の名称： 粒子の製造方法、粒子及び分散体

技術分野

[0001] 本発明は粒子の製造方法、粒子及び分散体に関する。詳しくは圧縮性流体の体積膨張を固体内部で発生させ、固体を粉砕、解砕する粒子の製造方法、該方法により得られた粒子及び該粒子を含む分散体に関するものである。

背景技術

[0002] 塗料、インキ、電子回路、研磨材、化粧品、食品、医薬品及びその他の各種の製造工程において、固体粒子等の材料を微細化する工程が含まれているが、従来の方法、装置では固体を微粒子化するために長い時間と多くの動力を必要とした。

また、上述のような方法を改良するものとして、超臨界二酸化炭素等の圧縮性流体を用いて微粒子化する方法が提案されている（特許文献１）、しかし、特許文献１に記載の方法では、微粒子化しようとしている物質が超臨界状態の二酸化炭素に溶解することが必須となっている。また、超臨界二酸化炭素に不溶な物質は、特許文献１の方法では微粒子化することができない。また、特許文献１を改良したものとして、分散質を溶剤に溶解したのちに超臨界二酸化炭素を混合し、分散質の融点以上の温度から体積膨張させ粒子を得る方法が提案されているが（特許文献２）、経時での粒子の安定性が不十分であるという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特許第３７５４３７２号

特許文献２：特開２０１１－１１５７８０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の解決課題は、迅速にかつ少ない動力で固体を粉砕、解砕し、微細

化された粒子の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明によって、物質（A）を含む固体原料（B）と圧縮性流体（F）を構成成分とする混合物（X）を体積膨張させる工程を含む、物質（A）を含む粒子（P）の製造方法であって、物質（A）が体積膨張直前の混合物（X）中で溶融していない及び／又は溶解していないことを特徴とする粒子（P）の製造方法が提供され、上記課題が解決される。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、固体原料と圧縮性流体を混合し、圧縮性流体を固体内部に浸透させ、これを体積膨張する事で、固体を粉碎、解砕し、迅速かつ少ない動力で、微細化された粒子を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明における、ラインブレンドによる混合方法での分散液の作製に用いる実験装置のフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0008] 以下に本発明を詳述する。

本発明は、物質（A）を含む固体原料（B）と圧縮性流体（F）とを構成成分とする混合物（X）を体積膨張させる工程を含む、物質（A）を含む粒子（P）を製造する方法であり、物質（A）が体積膨張直前の混合物（X）中で溶融していない及び／又は溶解していないことを特徴とする粒子（P）の製造方法である。

物質（A）が体積膨張直前の混合物（X）中で溶融していない及び／又は溶解していないことにより、固体原料（B）の粉碎、解砕が好適に行われる。

[0009] 本発明に用いられる物質（A）としては、無機物、有機物、無機顔料、有機顔料、染料、金属、金属酸化物、金属塩、セラミックス、医薬、重合開始剤、触媒、紫外線吸収剤、半導体、及び固体炭素材料等が挙げられる。圧縮

性流体との混合物（X）を形成した際に、圧縮性流体を含む媒体に溶解せず、また減圧後も固体状態であるものであれば、これらに限定されない。

[0010] 固体原料（B）とは、物質（A）を含んだあらゆる形状の固体状のものを意味する。形状としては、特に制限はないが、例えば粒状、多孔質状、板状、又は繊維状が挙げられる。

[0011] 無機物としては、金属元素及び／又は非金属元素を含む無機物であれば特に限定されない。金属元素としては、Mg, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au等が挙げられ、それら金属元素を少なくとも1種含有した無機物があげられる。

[0012] 非金属元素とは、H、B、C、N、O、F、Si、P、S、Cl、Ge、As、Se、Br、Sb、Te、I等が挙げられ、それら非金属元素を少なくとも1種含有したそれら無機物が挙げられる。

[0013] それら金属元素及び／又は非金属元素を含む無機物として、セラミックスや半導体、無機顔料、固体炭素材料、酸化物、硫化物、リン化物、炭化物、窒化物、ヒ化物、ハロゲン化物、水酸化物、オキソ酸、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、ケイ酸塩、シアン酸塩、青酸塩、チオシアン酸塩、リン酸塩、チタン酸塩、金属錯体、鉱物等が挙げられる。

[0014] セラミックスとしては、炭化ケイ素、窒化ケイ素、アルミナ、ジルコニア、チタン酸バリウム等、半導体としては、シリコン、ゲルマニウム、ヒ化ガリウム、ヒ化アルミニウムガリウム、ヒ化インジウムガリウム、セレン化亜鉛、インジウムガリウムリン、マンガン亜鉛フェライト、バリウムフェライト、イットリウム鉄ガーネット等、無機顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、酸化亜鉛、トリポン、酸化鉄、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、カオリナイト、モンモリロナイト、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、カドミウムレッド、べんがら、モリブデンレッド、クロムバーミリオン、モリブデートオレンジ、黄鉛、クロムイエ

ロー、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、チタンイエロー、酸化クロム、ピリジアン、コバルトグリーン、チタンコバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、群青、ウルトラマリンブルー、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット、マイカ等、固体炭素材料としては、黒鉛、活性炭、ハードカーボン、ソフトカーボン、カーボンファイバー、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェン、グラファイト、ダイヤモンド、カーボンブラック、アセチレンブラック、メソポーラスカーボン等、酸化物としては、酸化アルミ、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化インジウムスズ等、硫化物としては、硫化鉄、硫化銅等、リン化物としてリン化コバルト、リン化タングステン等、炭化物としては、炭化タングステン、炭化カルシウム等、窒化物として窒化珪素、窒化ホウ素等、ヒ化物としては、ヒ化ガリウム、ヒ化ニッケル等、ハロゲン化物としては、塩化アルミニウム、塩化ジルコニア等、水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等、硫酸塩としては、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウムカリウム12水和物等、硝酸塩としては、硝酸カリウム、硝酸カルシウム等、炭酸塩としては、炭酸バリウム、炭酸リチウム等、酢酸塩としては、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、ケイ酸塩としては、アルミノケイ酸塩等、シアン酸塩としては、シアン酸ナトリウム、シアン酸カリウム等、青酸塩としては、青酸カリウム等、チオシアン酸塩としては、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム等、リン酸塩としては、リン酸カルシウム、リン酸カリウム等、チタン酸塩としては、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等、金属錯体としては、アンミン錯体、シアノ錯体、ヒドロキシ錯体、ハロゲノ錯体等、鉱物としては、ウォラストナイト、ハイドロキシアパタイト、モンモリロナイト、マイカ、ゼオライト、カオリナイト、ハイドロタルサイト等が挙げられる。

その他、シリカバルーン、ポーラスシリカ、ネオジウム微粒子等も挙げられる。

[0015] 有機物としては、着色剤（有機顔料、染料）、天然物、蛍光物質、リン光

物質、ワックス、結晶性樹脂、非晶質樹脂、充填剤、帯電防止剤、荷電制御剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ブロッキング防止剤、耐熱安定剤、難燃剤、再汚染防止剤、合成木材等が挙げられるが、これらに限らない。非晶質樹脂としては、ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂等が挙げられ、また上記樹脂の2種以上を併用しても差し支えない。天然物としては、セルロース等が好ましい。このうちより好ましいのは、粒子を微細化しやすいという観点から有機顔料、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂及びエポキシ樹脂及びそれらの併用である。

[0016] 以下、有機物として好ましいものである、有機顔料、染料、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂及びエポキシ樹脂につき、詳細に説明する。

[0017] 有機顔料、染料としては、モノアゾ、ジスアゾ、金属錯塩アゾ、アントラキノン、インジゴ系、フタロシアニン、ピラゾロン、スチルベン、チアゾール、キノリン、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、アクリジン、キサンテン、アジン、チアジン、オキサジン、ポリメチン、インドフェノール、ペリレン等、有機顔料としては、アンスラキノ系、アゾレーキ系、不溶アゾ系、縮合アゾ系、アゾメチン系、キノフタロン系、ベンツイミダゾロン系、フタロシアニン系、ペリレン系、ジオキサジン系、インジゴ系、キナクリドン系、イソインドリノン系、ベンズイミダゾロン系、ジケトピロロピロール系、金属錯体等、及びこれらの混合物が挙げられる。

具体例としては、カーボンブラック、スーダンブラックSM、ファーストイエローG、ベンジジンイエロー、ピグメントイエロー、インドファーストオレンジ、ピグメントレッド、イルガシンレッド、パラニトロアニリンレッド、トルイジンレッド、カーミンFB、ピグメントオレンジR、レーキレッド2G、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチルバイオレットBレーキ、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、ブリリアントグリーン、フ

タロシアニングリーン、オイルイエロー G G、カヤセット Y G、オラゾール
ブラウン B、及びオイルピンク O P 等が挙げられる。

ビニル樹脂は、ビニルモノマーを単独重合又は共重合したポリマーである。
。ビニルモノマーとしては、下記 (1) ~ (10) が挙げられる。

(1) ビニル炭化水素：

(1-1) 脂肪族ビニル炭化水素：

アルケン類、例えばエチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペン
テン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン、前
記以外の α -オレフィン等；アルカジエン類、例えばブタジエン、イソプレ
ン、1, 4-ペンタジエン、1, 6-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン
。

(1-2) 脂環式ビニル炭化水素：

モノーもしくはジ-シクロアルケン及びアルカジエン類、例えばシクロヘ
キセン、(ジ)シクロペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、エチリデンビ
シクロヘプテン等；テルペン類、例えばピネン、リモネン、インデン等。

(1-3) 芳香族ビニル炭化水素：

スチレン及びそのハイドロカルビル（アルキル、シクロアルキル、アラル
キル及び／又はアルケニル）置換体、例えば α -メチルスチレン、ビニルト
ルエン、2, 4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレ
ン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジ
ルスチレン、クロチルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジ
ビニルキシレン、トリビニルベンゼン等；及びビニルナフタレン。

[0018] (2) カルボキシル基含有ビニルモノマー及びその金属塩：

炭素数 3 ~ 30 の不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸並びにその
無水物及びそのモノアルキル（炭素数 1 ~ 24）エステル、例えば（メタ）
アクリル酸、（無水）マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマ
ル酸、フマル酸モノアルキルエステル、クロトン酸、イタコン酸、イタコン
酸モノアルキルエステル、イタコン酸グリコールモノエーテル、シトラコン

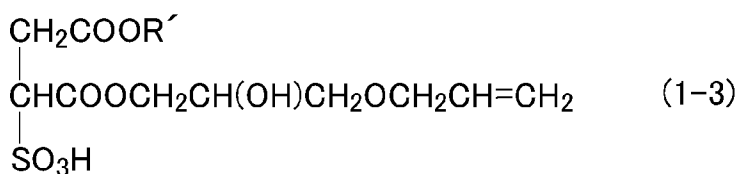
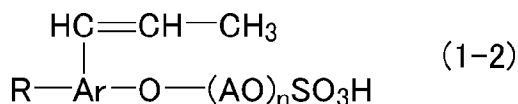
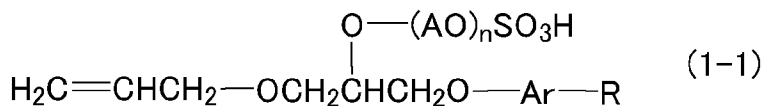
酸、シトラコン酸モノアルキルエステル、桂皮酸等のカルボキシル基含有ビニルモノマー；及びこれらの金属塩。

[0019] (3) スルホン基含有ビニルモノマー、ビニル硫酸モノエステル化物及びこれらの塩：

炭素数2～14のアルケンスルホン酸、例えばビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸；及びその炭素数2～24のアルキル誘導体、例えば α -メチルスチレンスルホン酸等；スルホ(ヒドロキシ)アルキル-(メタ)アクリレートもしくは(メタ)アクリルアミド、例えば、スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロピルスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2-ジメチルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエタンスルホン酸、3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-(メタ)アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、アルキル(炭素数3～18)アリルスルホコハク酸、ポリ($n=2\sim30$)オキシアルキレン(エチレン、プロピレン、ブチレン：単独、ランダム、ブロックでもよい)モノ(メタ)アクリレートの硫酸エステル[ポリ($n=5\sim15$)オキシプロピレンモノメタクリレート硫酸エステル等]、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル、及び下記一般式(1-1)～(1-3)で示される硫酸エステルもしくはスルホン酸基含有モノマー；並びにそれらの塩等。

[0020]

[化1]



(式中、Rは炭素数1～15のアルキル基、Aは炭素数2～4のアルキレン基を示し、nが複数の場合同一でも異なってもよく、異なる場合はランダムでもブロックでもよい。Arはベンゼン環を示し、nは1～50の整数を示し、R'はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～15のアルキル基を示す。)

[0021] (4) 磷酸基含有ビニルモノマー及びその塩：

(メタ) アクリロイルオキシアルキル (C1～C24) 磷酸モノエステル、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、(メタ) アクリロイルオキシアルキル (炭素数1～24) ホスホン酸類、例えば2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸；及びこれらの塩。なお、C1～C24とは、炭素数1～24を意味する。

[0022] なお、上記(2)～(4)の塩(有機酸の塩)としては、金属塩、アンモニウム塩、及びアミン塩(4級アンモニウム塩を含む)が挙げられる。金属塩を形成する金属としては、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Zn、Ba、Zr、Ca、Mg、Na、及びK等が挙げられる。

好ましくはアルカリ金属塩、及びアミン塩であり、更に好ましくは、ナトリウム塩及び炭素数3～20の3級モノアミンの塩である。

[0023] (5) ヒドロキシル基含有ビニルモノマー：

ヒドロキシスチレン、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1, 4-ジオール、プロパルギルアルコール、2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテル、蔗糖アリルエーテル等。

[0024] (6) 含窒素ビニルモノマー：

(6-1) アミノ基含有ビニルモノマー：アミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、N-アミノエチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アリルアミン、モルホリノエチル（メタ）アクリレート、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、クロチルアミン、N, N-ジメチルアミノスチレン、メチル α -アセトアミノアクリレート、ビニルイミダゾール、N-ビニルピロール、N-ビニルチオピロリドン、N-アリールフェニレンジアミン、アミノカルバゾール、アミノチアゾール、アミノインドール、アミノピロール、アミノイミダゾール、アミノメルカプトチアゾール、これらの塩等。

(6-2) アミド基含有ビニルモノマー：（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N, N'-メチレン-ビス（メタ）アクリルアミド、桂皮酸アミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジベンジルアクリルアミド、メタクリルホルムアミド、N-メチルN-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン等

(6-3) ニトリル基含有ビニルモノマー：（メタ）アクリロニトリル、シアノスチレン、シアノアクリレート等。

(6-4) 4級アンモニウムカチオン基含有ビニルモノマー：ジメチルアミ

ノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジアリルアミン等の3級アミン基含有ビニルモノマーの4級化物（メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネート等の4級化剤を用いて4級化したもの）。

（6-5）ニトロ基含有ビニルモノマー：ニトロスチレン等。

[0025] （7）エポキシ基含有ビニルモノマー：

グリシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、p-ビニルフェニルフェニルオキサイド等。

[0026] （8）ハロゲン元素含有ビニルモノマー：

塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライド、クロルスチレン、ブロムスチレン、ジクロルスチレン、クロロメチルスチレン、テトラフルオロスチレン、クロロプレン等。

[0027] （9）ビニルエステル、ビニル（チオ）エーテル、ビニルケトン、ビニルスルホン類：

（9-1）ビニルエステル、例えば、酢酸ビニル、ビニルブチレート、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ジアリルフタレート、ジアリルアジペート、イソプロペニルアセテート、ビニルメタクリレート、メチル4-ビニルベンゾエート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ビニルメトキシアセテート、ビニルベンゾエート、エチル α -エトキシアクリレート、炭素数1～50のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート〔メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ヘプタデシル（メタ）アクリレート、エイコシル（メタ）アクリレート等〕、ジアルキルフマレート（2個のアルキル基は、炭素数2～8の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基である）、ジアルキルマレエート（2個のアルキル基は、炭素数2～8の、

直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基である）、ポリ（メタ）アリロキシアルカン類〔ジアリロキシエタン、トリアリロキシエタン、テトラアリロキシエタン、テトラアリロキシプロパン、テトラアリロキシブタン、テトラメタアリロキシエタン等〕等、ポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系モノマー〔ポリエチレングリコール（分子量300）モノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（分子量500）モノアクリレート、メチルアルコールエチレンオキサイド（エチレンオキサイドを以下EOと略記する）10モル付加物（メタ）アクリレート、ラウリルアルコールEO30モル付加物（メタ）アクリレート等〕、ポリ（メタ）アクリレート類〔多価アルコール類のポリ（メタ）アクリレート：エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等〕等。

（9-2）ビニル（チオ）エーテル、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニル2-エチルヘキシルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニル2-メトキシエチルエーテル、メトキシブタジエン、ビニル2-ブトキシエチルエーテル、3,4-ジヒドロ1,2-ピラン、2-ブトキシ-2'-ビニロキシジエチルエーテル、ビニル2-エチルメルカプトエチルエーテル、アセトキシスチレン、フェノキシスチレン等。

（9-3）ビニルケトン、例えばビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルフェニルケトン

（9-4）ビニルスルホン、例えばジビニルサルファイド、p-ビニルジフェニルサルファイド、ビニルエチルサルファイド、ビニルエチルスルフォン、ジビニルスルフォン、ジビニルスルフォキサイド等。

[0028]（10）その他のビニルモノマー：

（10-1）イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、m-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート等。

[0029] (10-2) ジメチルシロキサン基を有するモノマー：メタクリル変性シリコンが好ましく、次式に示す構造を持つものが挙げられる。

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_a\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}$ (但し a は、平均値で 15 ~ 45 であり、 R はメタクリル基を含む有機変性基である。)

R の例としては、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ が挙げられる。

[0030] (10-3) フッ素を含有するモノマー：テトラフルオロエチレン (TFE)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE) 等のパーフルオロオレフィン；パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (PFAVE)、パーフルオロ (1, 3-ジオキソール)、パーフルオロ (2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール) (PFDD)、パーフルオロ (2-メチレン-4-メチル-1, 3-ジオキソラン) (MMD)、パーフルオロブテニルビニルエーテル (PFBVE) 等のパーフルオロビニルエーテル；ビニリデンフルオライド (VdF)、トリフルオロエチレン、1, 2-ジフルオロエチレン、フッ化ビニル、トリフルオロプロピレン、3, 3, 3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチルプロペン、3, 3, 3-トリフルオロプロペン、パーフルオロ (ブチル) エチレン (PFBE) 等の水素原子含有フルオロオレフィン；1, 1-ジヒドロパーフルオロオクチルアクリレート (DPFOA)、1, 1-ジヒドロパーフルオロオクチルメタクリレート (DPFOMA)、2- (パーフルオロオクチル) エチルアクリレート (PFOEA)、2- (パーフルオロオクチル) エチルメタクリレート (PFOEMA)、2- (パーフルオロヘキシル) エチルメタクリレート (PFHEMA)、2- (パーフルオロブチル) エチルメタクリレート (PFBEMA) 等のポリフルオロアルキル (メタ) アクリレート； α -フルオロスチレン、 β -フルオロスチレン、 α , β -ジフルオロスチレン、 β , β -ジフルオロスチレン、 α , β , β -トリフルオロスチレン、 α -トリフルオロメチルスチレン、2, 4, 6-トリ (トリフルオロメチル) スチレン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロスチレン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロ- α -メチルスチレン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロ

ーβーメチルスチレン等のフルオロスチレン等が挙げられる。

[0031] ビニルモノマーとして有機酸の塩を含有するビニル樹脂を用いる場合、この樹脂は、例えば、ビニルモノマーの少なくとも一部として、上記モノマー(2)～(4)の塩のうち、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Zn、Ba、及びZrから選ばれる金属の塩を、1種以上用いることにより得られる。これらの有機酸の塩の、重合に用いる全モノマー中の使用量は、好ましくは5～60重量%である。下限は更に好ましくは10重量%であり、上限は更に好ましくは50重量%である。

[0032] ビニルモノマーの共重合体としては、上記(1)～(10)の任意のモノマー同士を、2元又はそれ以上の個数で、任意の割合で共重合したポリマーが挙げられるが、例えば、スチレンー(メタ)アクリル酸エステルー(メタ)アクリル酸共重合体、スチレンーブタジエンー(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸ー(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレンーアクリロニトリルー(メタ)アクリル酸共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸ージビニルベンゼン共重合体、スチレンースチレンスルホン酸ー(メタ)アクリル酸エステル共重合体、及びこれらの共重合体の塩等が挙げられる。

[0033] ポリエステル樹脂としては、ポリオールと、ポリカルボン酸又はその酸無水物又はその低級アルキルエステルとの重縮合物、及びこれらの重縮合物の金属塩等が挙げられる。ポリオールとしてはジオール(11)及び3～8価又はそれ以上の価数のポリオール(12)が、ポリカルボン酸又はその酸無水物又はその低級アルキルエステルとしては、ジカルボン酸(13)及び3～6価又はそれ以上の価数のポリカルボン酸(14)及びこれらの酸無水物又は低級アルキルエステルが挙げられる。

ポリオールとポリカルボン酸の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、好ましくは2/1～1/5、更に好ましくは1.5/1～1/4、特に好ましくは1/1.3～1/3である。

カルボキシル基の含有量を前記の好ましい範囲内とするために、水酸基が過剰なポリエステルをポリカルボン酸で処理してもよい。

[0034] ジオール（１１）としては、炭素数２～３６のアルキレングリコール（エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサジオール、オクタンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカンジオール、ネオペンチルグリコール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール等）；炭素数４～３６のアルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等）；炭素数４～３６の脂環式ジオール（１，４－シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールＡ等）；上記アルキレングリコール又は脂環式ジオールのアルキレンオキサイド（以下ＡＯと略記する）〔ＥＯ、プロピレンオキサイド（以下ＰＯと略記する）、ブチレンオキサイド（以下ＢＯと略記する）等〕付加物（付加モル数１～１２０）；ビスフェノール類（ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ等）のＡＯ（ＥＯ、ＰＯ、ＢＯ等）付加物（付加モル数２～３０）；ポリラクトンジオール（ポリε－カプロラクトンジオール等）；及びポリブタジエンジオール等が挙げられる。

[0035] ジオール（１１）としては、上記のヒドロキシル基以外の官能基を有しないジオール以外に、他の官能基を有するジオール（１１ａ）を用いてもよい。ジオール（１１ａ）としては、カルボキシル基を有するジオール、スルホン酸基もしくはスルファミン酸基を有するジオール、及びこれらの塩等が挙げられる。

カルボキシル基を有するジオールとしては、ジアルキロールアルカン酸〔Ｃ６～２４のもの、例えば２，２－ジメチロールプロピオン酸（ＤＭＰＡ）、２，２－ジメチロールブタン酸、２，２－ジメチロールヘプタン酸、２，２－ジメチロールオクタン酸等〕が挙げられる。

スルホン酸基もしくはスルファミン酸基を有するジオールとしては、スルファミン酸ジオール〔N, N-ビス(2-ヒドロキシアルキル)スルファミン酸(アルキル基がC 1~6)又はそのAO付加物(AOとしてはEO又はPO等、AOの付加モル数1~6) : 例えばN, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)スルファミン酸及びN, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)スルファミン酸PO₂モル付加物等〕; ビス(2-ヒドロキシエチル)ホスフェート等が挙げられる。

これらのヒドロキシル基以外の官能基を有するジオールの塩としては、該官能基と、例えば前記炭素数3~30の3級アミン(トリエチルアミン等)及び/又はアルカリ金属(ナトリウム等)との塩が挙げられる。

これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコール、カルボキシル基を有するジオール、ビスフェノール類のAO付加物、及びこれらの併用である。

[0036] 3~8価又はそれ以上の価数のポリオール(12)としては、炭素数3~36の3~8価又はそれ以上の価数の多価脂肪族アルコール(アルカンポリオール及びその分子内もしくは分子間脱水物、例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン、及びポリグリセリン; 糖類及びその誘導体、例えばショ糖、及びメチルグルコシド); 多価脂肪族アルコールのAO付加物(付加モル数2~120); トリスフェノール類(トリスフェノールPA等)のAO付加物(付加モル数2~30); ノボラック樹脂(フェノールノボラック、クレゾールノボラック等)のAO付加物(付加モル数2~30); アクリルポリオール〔ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと他のビニルモノマーの共重合物等〕; 等が挙げられる。

これらのうち好ましいものは、3~8価又はそれ以上の価数の多価脂肪族アルコール及びノボラック樹脂のAO付加物であり、更に好ましいものはノボラック樹脂のAO付加物である。

[0037] ジカルボン酸(13)としては、炭素数4~36のアルカンジカルボン酸

(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、デシルコハク酸等) 及びアルケンコハク酸 (ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸等) ; 炭素数 6 ~ 40 の脂環式ジカルボン酸 [ダイマー酸 (2 量化リノール酸) 等]、炭素数 4 ~ 36 のアルケンジカルボン酸 (マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等) ; 炭素数 8 ~ 36 の芳香族ジカルボン酸 (フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等) 等が挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数 4 ~ 20 のアルケンジカルボン酸、及び炭素数 8 ~ 20 の芳香族ジカルボン酸である。

3 ~ 6 価又はそれ以上の価数のポリカルボン酸 (14) としては、炭素数 9 ~ 20 の芳香族ポリカルボン酸 (トリメリット酸、ピロメリット酸等) 等が挙げられる。

なお、ジカルボン酸 (13) 又は 3 ~ 6 価又はそれ以上の価数のポリカルボン酸 (14) としては、上述のものの酸無水物又は炭素数 1 ~ 4 の低級アルキルエステル (メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル等) を用いてもよい。

[0038] 有機酸の塩の構成単位を含有するポリエステル樹脂を用いる場合、この樹脂は、例えば、COOH の残基を有するポリエステル (酸価が好ましくは 1 ~ 100、更に好ましくは 5 ~ 50) を合成し、その少なくとも 1 部の COOH 基を、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Zn、Ba、及び Zr から選ばれる少なくとも 1 種の金属の塩とすることにより得られる。

金属塩とする方法としては、例えば、COOH 基を有するポリエステルと該当する金属の水酸化物とを反応することにより得られる。

[0039] ポリウレタン樹脂としては、ポリイソシアネート (15) と活性水素含有化合物 {水、ポリオール [前記ジオール (11) [ヒドロキシル基以外の官能基を有するジオール (11a) を含む]、及び 3 ~ 8 価又はそれ以上の価数のポリオール (12)]、ポリカルボン酸 [ジカルボン酸 (13)、及び 3 ~ 6 価又はそれ以上の価数のポリカルボン酸 (14)]、ポリオールとポ

リカルボン酸の重縮合により得られるポリエステルポリオール、炭素数6～12のラクトンの開環重合体、ポリアミン(16)、ポリチオール(17)、及びこれらの併用等}の重付加物、並びにポリイソシアネート(15)と活性水素含有化合物を反応させてなる末端イソシアネート基プレポリマーと、該プレポリマーのイソシアネート基に対して等量の1級及び／又は2級モノアミン(18)とを反応させて得られる、アミノ基含有ポリウレタン樹脂が挙げられる。

ポリウレタン樹脂中のカルボキシル基の含有量は、ポリウレタン樹脂の重量に基づいて0.1～10重量%が好ましい。

[0040] ポリイソシアネート(15)としては、炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)6～20の芳香族ポリイソシアネート、炭素数2～18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数8～15の芳香脂肪族ポリイソシアネート及びこれらのポリイソシアネートの変性物(ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビユーレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物等)及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

[0041] 上記炭素数6～20の芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、1,3-又は1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、2,4'-又は4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、粗製MDI〔粗製ジアミノフェニルメタン〔ホルムアルデヒドと芳香族アミン(アニリン)又はその混合物との縮合生成物；ジアミノジフェニルメタンと少量(例えば5～20重量%)の3官能以上のポリアミンとの混合物〕のホスゲン化物：ポリアリルポリイソシアネート(PAPI)〕、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、m-又はp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート等が挙げられる。

上記炭素数2～18の脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、エチ

レンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HD I）、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス（2-イソシアナトエチル）フマレート、ビス（2-イソシアナトエチル）カーボネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート等の脂肪族ポリイソシアネート等が挙げられる。

上記炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート（水添MDI）、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート（水添TDI）、ビス（2-イソシアナトエチル）-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレート、2, 5-及び／又は2, 6-ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。

上記炭素数8～15の芳香脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、m-又はp-キシリレンジイソシアネート（XDI）、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）等が挙げられる。

また、上記ポリイソシアネートの変性物には、ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビューレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物等が挙げられる。

具体的には、変性MDI（ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、トリヒドロカルビルホスフェート変性MDI等）、ウレタン変性TDI等のポリイソシアネートの変性物及びこれらの2種以上の混合物〔例えば変性MDIとウレタン変性TDI（イソシアネート含有プレポリマー）との併用〕が含まれる。

これらのうちで好ましいものは炭素数6～15の芳香族ポリイソシアネー

ト、炭素数4～12の脂肪族ポリイソシアネート、及び炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネートであり、特に好ましいものはTDI、MDI、HDI、水添MDI、及びIPDIである。

[0042] ポリアミン(16)の例としては、

脂肪族ポリアミン類(C2～C18)：〔1〕脂肪族ポリアミン{C2～C6アルキレンジアミン(エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等)、ポリアルキレン(C2～C6)ポリアミン[ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等]}；〔2〕これらのアルキル(C1～C4)又はヒドロキシアルキル(C2～C4)置換体[ジアルキル(C1～C3)アミノプロピルアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサメチレンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミン等]；〔3〕脂環又は複素環含有脂肪族ポリアミン[3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン等]；〔4〕芳香環含有脂肪族アミン類(C8～C15)(キシリレンジアミン、テトラクロル-p-キシリレンジアミン等)、

脂環式ポリアミン(C4～C15)：1,3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、4,4'-メチレンジシクロヘキサンジアミン(水添メチレンジアニリン)等、

複素環式ポリアミン(C4～C15)：ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、1,4-ジアミノエチルピペラジン、1,4-ビス(2-アミノ-2-メチルプロピル)ピペラジン等、

芳香族ポリアミン類(C6～C20)：〔1〕非置換芳香族ポリアミン1,2-, 1,3-又は1,4-フェニレンジアミン、2,4'-又は4,4'-ジフェニルメタンジアミン、クルードジフェニルメタンジアミン(ポリフェニルポリメチレンポリアミン)、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジ

ン、チオジアニリン、ビス（3，4－ジアミノフェニル）スルホン、2，6－ジアミノピリジン、m－アミノベンジルアミン、トリフェニルメタン－4，4′，4″－トリアミン、ナフチレンジアミン等〕；〔2〕核置換アルキル基（メチル、エチル、n－又はi－プロピル、ブチル等のC1～C4アルキル基）を有する芳香族ポリアミン、例えば2，4－又は2，6－トリレンジアミン、クルードトリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、4，4′－ジアミノ－3，3′－ジメチルジフェニルメタン、4，4′－ビス（o－トルイジン）、ジアニシジン、ジアミノジトリルスルホン、1，3－ジメチル－2，4－ジアミノベンゼン、1，3－ジメチル－2，6－ジアミノベンゼン、1，4－ジイソプロピル－2，5－ジアミノベンゼン、2，4－ジアミノメシチレン、1－メチル－3，5－ジエチル－2，4－ジアミノベンゼン、2，3－ジメチル－1，4－ジアミノナフタレン、2，6－ジメチル－1，5－ジアミノナフタレン、3，3′，5，5′－テトラメチルベンジン、3，3′，5，5′－テトラメチル－4，4′－ジアミノジフェニルメタン、3，5－ジエチル－3′－メチル－2′，4′－ジアミノジフェニルメタン、3，3′－ジエチル－2，2′－ジアミノジフェニルメタン、4，4′－ジアミノ－3，3′－ジメチルジフェニルメタン、3，3′，5，5′－テトラエチル－4，4′－ジアミノベンゾフェノン、3，3′，5，5′－テトラエチル－4，4′－ジアミノジフェニルエーテル、3，3′，5，5′－テトライソプロピル－4，4′－ジアミノジフェニルスルホン等、及びこれらの異性体の種々の割合の混合物；〔3〕核置換電子吸引基（Cl，Br，I，F等のハロゲン；メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基；ニトロ基等）を有する芳香族ポリアミン〔メチレンビス－o－クロロアニリン、4－クロロ－o－フェニレンジアミン、2－クロル－1，4－フェニレンジアミン、3－アミノ－4－クロロアニリン、4－ブロモ－1，3－フェニレンジアミン、2，5－ジクロル－1，4－フェニレンジアミン、5－ニトロ－1，3－フェニレンジアミン、3－ジメトキシ－4－アミノアニリン；4，4′－ジアミノ－3，3′－ジメチル－5，5′－ジブロモ－ジフェニル

メタン、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)オキシド、ビス(4-アミノ-2-クロロフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-2-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-メトキシフェニル)デカン、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノフェニル)テルリド、ビス(4-アミノフェニル)セレニド、ビス(4-アミノ-3-メトキシフェニル)ジスルフィド、4, 4'-メチレンビス(2-ヨードアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-ブロモアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-フルオロアニリン)、4-アミノフェニル-2-クロロアニリン等]；[4] 2級アミノ基を有する芳香族ポリアミン〔上記〔1〕～〔3〕の芳香族ポリアミンの-NH₂の一部又は全部が-NH-R' (R'はアルキル基、例えばメチル、エチル等の低級アルキル基)で置き換ったもの〕[4, 4'-ジ(メチルアミノ)ジフェニルメタン、1-メチル-2-メチルアミノ-4-アミノベンゼン等]、ポリアミドポリアミン：ジカルボン酸（ダイマー酸等）と過剰の（酸1モル当り2モル以上の）ポリアミン類（上記アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミン等）との縮合により得られる低分子量ポリアミドポリアミン等、ポリエーテルポリアミン：ポリエーテルポリオール（ポリアルキレングリコール等）のシアノエチル化物の水素化物等が挙げられる。

[0043] ポリチオール（17）としては、炭素数2～36のアルカンジチオール（エチレンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール等）等が挙げられる。

[0044] 1級及び／又は2級モノアミン（18）としては、炭素数2～24のアルキルアミン（エチルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン等）等が挙げられる。

[0045] エポキシ樹脂としては、ポリエポキシド（19）の開環重合物、ポリエポキシド（19）と活性水素基含有化合物（T）〔水、ポリオール〔前記ジオール（11）及び3価以上の価数のポリオール（12）〕、ジカルボン酸（

13)、3価以上の価数のポリカルボン酸(14)、ポリアミン(16)、ポリチオール(17)等}との重付加物、又はポリエポキシド(19)とジカルボン酸(13)又は3価以上の価数のポリカルボン酸(14)の酸無水物との硬化物等が挙げられる。

[0046] 本発明に用いるポリエポキシド(19)は、分子中に2個以上のエポキシ基を有していれば、特に限定されない。ポリエポキシド(19)として好ましいものは、硬化物の機械的性質の観点から分子中にエポキシ基を2～6個有するものである。ポリエポキシド(19)のエポキシ当量(エポキシ基1個当たりの分子量)は、通常65～1000であり、好ましいのは90～500である。エポキシ当量が1000を超えると、架橋構造がルーズになり硬化物の耐水性、耐薬品性、機械的強度等の物性が悪くなり、一方、エポキシ当量が65未満のものを合成するのは困難である。

[0047] ポリエポキシド(19)の例としては、芳香族系ポリエポキシ化合物、複素環系ポリエポキシ化合物、脂環族系ポリエポキシ化合物あるいは脂肪族系ポリエポキシ化合物が挙げられる。芳香族系ポリエポキシ化合物としては、多価フェノール類のグリシジルエーテル体及びグリシジルエステル体、グリシジル芳香族ポリアミン、並びに、アミノフェノールのグリシジル化物等が挙げられる。多価フェノールのグリシジルエーテル体としては、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールBジグリシジルエーテル、ビスフェノールADジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノールAジグリシジル、テトラクロロビスフェノールAジグリシジルエーテル、カテキンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ピロガロールトリグリシジルエーテル、1,5-ジヒドロキシナフタリンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、オクタクロロ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、テトラメチルビフェニルジグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフチルクレゾールトリグリシジルエーテル、トリス(

ヒドロキシフェニル) メタントリグリシジルエーテル、ジナフチルトリオールトリグリシジルエーテル、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル) エタンテトラグリシジルエーテル、p-グリシジルフェニルジメチルトリアルビスフェノールAグリシジルエーテル、トリスメチル-*tert*-ブチル-ブチルヒドロキシメタントリグリシジルエーテル、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル) フロオレンジグリシジルエーテル、4, 4'-オキシビス(1, 4-フェニルエチル) テトラクレゾールグリシジルエーテル、4, 4'-オキシビス(1, 4-フェニルエチル) フェニルグリシジルエーテル、ビス(ジヒドロキシナフタレン) テトラグリシジルエーテル、フェノール又はクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル体、リモネンフェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル体、ビスフェノールA 2モルとエピクロロヒドリン 3モルの反応から得られるジグリシジルエーテル体、フェノールとグリオキサール、グルタルアルデヒド、又はホルムアルデヒドの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体、及びレゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体等が挙げられる。多価フェノールのグリシジルエステル体としては、フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。グリシジル芳香族ポリアミンとしては、N, N-ジグリシジルアニリン、N, N, N', N'-テトラグリシジルキシリレンジアミン、N, N, N', N'-テトラグリシジルジフェニルメタンジアミン等が挙げられる。更に、本発明において前記芳香族系として、p-アミノフェノールのトリグリシジルエーテル、トリレンジイソシアネート又はジフェニルメタンジイソシアネートとグリシドールの付加反応によって得られるジグリシジルウレタン化合物、前記2反応物にポリオールも反応させて得られるグリシジル基含有ポリウレタン(プレ)ポリマー及びビスフェノールAのアルキレンオキシド(エチレンオキシド又はプロピレンオキシド)付加物のジグリシジルエーテル体も含む。複素環系ポリエポキシ化合物としては、トリスグリシジルメラミンが挙げられる；脂環

族系ポリエポキシ化合物としては、ビニルシクロヘキセンジオキシド、リモンジジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス（２，３－エポキシシクロペンチル）エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル－３’，４’－エポキシ－６’－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、及びビス（３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル）ブチルアミン、ダイマー酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。また、脂環族系ポリエポキシ化合物としては、前記芳香族系ポリエポキシド化合物の核水添化物も含む。脂肪族系ポリエポキシ化合物としては、多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体、多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体、及びグリシジル脂肪族アミンが挙げられる。多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル及びポリグリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体としては、ジグリシジルオキサレート、ジグリシジлмаレート、ジグリシジルスクシネート、ジグリシジルグルタレート、ジグリシジルアジペート、ジグリシジルピメレート等が挙げられる。グリシジル脂肪族アミンとしては、N，N，N’，N’－テトラグリシジルヘキサメチレンジアミンが挙げられる。また、本発明において脂肪族系ポリエポキシ化合物としては、ジグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレートの（共）重合体も含む。これらのうち、好ましいのは、脂肪族系ポリエポキシ化

合物及び芳香族系ポリエポキシ化合物である。本発明のポリエポキシドは、2種以上併用しても差し支えない。

[0048] 本発明において、有機物は融点を有することが好ましい。また、有機物はガラス転移点を有することが好ましい。

[0049] 本発明において、溶融していないとは、物質（A）を含む固体原料（B）が持つ融点未満又はガラス転移温度未満であり、混合物（X）中で固体原料（B）が固体状を維持していることを意味する。融点およびガラス転移温度以上で混合物（X）を体積膨張させて粒子を得ても、得られた粒子は安定性が不充分である。

[0050] 本発明において、溶解していないとは、物質（A）を含む固体原料（B）が圧縮性流体（F）に溶解せず固体状を維持していること、又は、混合物（X）中に媒体（M）を含む場合に媒体（M）に対しても固体原料（B）が溶解せず固体状を維持していることを意味する。

[0051] 物質（A）を含む固体原料（B）が体積膨張直前の混合物（X）中で溶解していない及び／又は溶融しないことにより、固体原料内部に圧縮性流体を浸透させることが可能、更に、固体原料内部で体積膨張を発生させることで、固体原料（B）を粉碎、解砕して物質（A）を含む固体原料（B）からなる粒子（P）が製造される。

[0052] 本発明において混合物（X）は、固体原料（B）と圧縮性流体（F）とから構成され、固体原料（B）が混合物（X）中で固体として存在していれば媒体（M）、粒子化助剤（D）の添加が可能である。

[0053] 媒体（M）及び粒子化助剤（D）は混合物（X）中で液状であることが好ましい。液状であるとは、溶解しているか又は溶融していることを意味する。

固体原料が混合物中で固体状を維持しているか、および、粒子化助剤が液状であるかは、耐圧容器に設けられた観察窓から目視で確認される。

[0054] また、本発明の性能を阻害しない範囲で添加剤〔分散剤、レベリング剤、可塑剤、帯電防止剤、荷電制御剤、紫外線吸収剤、ブロッキング防止剤、耐

熱安定剤、難燃剤、充填剤、洗浄剤、起泡剤、湿潤剤、保湿剤、乳化剤、可溶化剤、分散剤、パール化剤、スタイリング剤、殺菌剤、抗菌剤、防腐剤、スクラブ剤、粘性調整剤、ゲル化剤、消泡剤、帯電防止剤、可塑剤、離型剤、紫外線吸収剤、光安定剤及び赤外線吸収剤、重合禁止剤、開始剤（熱重合開始剤、光重合開始剤等）、酸発生剤（熱酸発生剤、光酸発生剤等）、塩基発生剤（熱塩基発生剤、光塩基発生剤）等〕を用いても差し支えない。

また、これら添加材は、混合物（X）中で液体状、固体状のどちらであっても構わないが、液体状であるほうがより好ましい。

[0055] 本発明において、圧縮性流体（F）は、二酸化炭素、メタン、エチレン、代替フロン等でもよいが、安全性や取り扱いの容易さ等の点から、好ましくは二酸化炭素であり、更に好ましくは超臨界二酸化炭素、亜臨界二酸化炭素、又は液体二酸化炭素である。

[0056] 本発明において、液体二酸化炭素とは、二酸化炭素の温度軸と圧力軸とで表す相図上において、二酸化炭素の三重点（温度＝ -57°C 、圧力 0.5 MPa ）と二酸化炭素の臨界点（温度＝ 31°C 、圧力＝ 7.4 MPa ）を通る気液境界線、臨界温度の等温線、及び固液境界線に囲まれた部分の温度・圧力条件である二酸化炭素を表し、超臨界二酸化炭素とは、臨界温度以上の温度・圧力条件である二酸化炭素を表す（ただし、圧力は、2成分以上の混合ガスの場合、全圧を表す）。

[0057] 本発明において固体原料（B）は、圧縮性流体が内部に浸透できるサイズの気孔が存在することが好ましい。その気孔のサイズは圧縮性流体（F）が浸透できればいかなる大きさであっても構わないが、減圧時に膨張による粉砕、解砕力を効率よく受けるには、固体原料（B）表面に存在する気孔径は $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは 100 nm 以下、特に好ましくは 10 nm 以下である。

[0058] 気孔径は走査型電子顕微鏡で測定される。

[0059] 圧縮性流体（F）の体積膨張による粉砕、解砕力を大きく受けるには、固体原料（B）が内部に空隙を有する材料であることが好ましく、多孔質な材

料であることがより好ましい。好ましい空隙率は１％以上であり、更に好ましくは、３％以上、特に好ましくは１０％以上である。なお空隙率はQuantachrome製PorMaster 60-GTを使用して測定できる。

[0060] 圧縮性流体（F）の混合時の圧力は好ましくは２MPa以上であり、より好ましくは３MPa以上、更に好ましくは４MPa以上である。圧力が高いほど圧縮性流体（F）が固体原料（B）により浸透して、粉碎されやすくなる。

[0061] 本発明において混合物（X）は、物質（A）を含む固体原料（B）と圧縮性流体（F）からなり、必要に応じて媒体（M）、粒子化助剤（D）を含んでもよいが、このとき、圧縮性流体（F）の割合は混合物（X）の重量に基づいて１～９９重量％であり、好ましくは５～９０重量％、さらに好ましくは１０～８０重量％、特に好ましくは１５～７０重量％である。

固体原料が混合物中で固体として存在しているならば、他に例えば物性値（粘度、拡散係数、誘電率、溶解度、界面張力）を調製するために各種添加剤が併用されてもかまわない。また、二酸化炭素の純度は高いほうが望ましいが、一部気体が混入していてもかまわない。

[0062] 気体としては、窒素、ヘリウム、アルゴン、空気等の不活性気体等が挙げられる。二酸化炭素と気体の合計中の二酸化炭素の重量分率は、好ましくは７０重量％以上、更に好ましくは８０重量％以上、とくに好ましくは９０重量％以上である。

[0063] 混合物（X）における固体原料（B）と圧縮性流体（F）の体積比率は、混合物（X）が目的の温度、圧力であれば、いかなる比率であっても構わない。

圧縮性流体（F）と混合物（X）との体積割合は、圧縮性流体（F）／混合物（X）が好ましくは０．２以上０．９以下、より好ましくは０．３以上０．８以下、特に好ましくは０．４以上０．７以下である。

[0064] ただし、取扱いの観点から混合物（X）は流動性を持つことが好ましく、

そのため固体原料（B）、圧縮性流体（F）、媒体（M）は流動する比率に調製されることが好ましい。なお流動性は窓付き耐圧釜を用いて観測できる。

[0065] 媒体（M）の量は、固体原料（B）1重量部に対して1～100重量部使用するのが好ましく、更に好ましくは2～90重量部、より好ましくは3～80重量部である、特に好ましくは4～70重量部である。この範囲内において、粒子が分散した液を取り扱いしやすい粘度で得ることができる。

[0066] 固体原料（B）、圧縮性流体（F）、及び必要により媒体（M）、粒子化助剤（D）の混合物は、大気圧中に瞬時に減圧膨張させる必要があるため、適度な粘度であることが好ましい。更に粒度分布の観点から、25℃において、好ましくは1000Pa・s以下、更に好ましくは100Pa・s以下、特に好ましくは10Pa・s以下である。

[0067] 混合物（X）における固体原料（B）と圧縮性流体（F）と媒体（M）の混合に要する時間は、固体原料（B）の気孔に圧縮性流体（F）が十分に浸透し経時での圧力低下が生じない時間以上であるならば問題ない。またそれより短い時間であっても、浸透度合いの再現性が落ち、それに伴い、一部粗大粉が発生し粒子（P）の粒子分布が悪化するものの、粉碎、解砕はできる。粗大粉の存在が問題ないのであれば、経時での圧力低下が生じない時間以下であっても問題ない。

[0068] また、圧縮性流体（F）〔特に超臨界二酸化炭素、亜臨界二酸化炭素、又は液体二酸化炭素〕と混合物を混合する際の圧力は、固体原料（B）を圧縮性流体中に良好に分散させるために、好ましくは2MPa以上、より好ましくは4MPa以上であり、更に好ましくは6MPa以上であり、特に好ましくは8MPa以上である。設備コスト、運転コストの観点から、好ましくは40MPa以下である。より好ましくは4～35MPa、更に好ましくは8～30MPa、特に好ましくは8.5～25MPaである。

[0069] 圧縮性流体を所定の圧力もしくは大気圧に減圧し、流体の急激な膨張を発生させることで、流体が浸透していた固体原料（B）を微細化させる。減圧

膨張後の圧力としては、固体原料（B）の気化、圧縮性流体等の凝固が発生しない条件であれば特に制限はないが、圧縮性流体の減圧膨張時の圧力差が2～100MPaとなる条件とすることが好ましく、上記圧力差は更に好ましくは5～30MPa、特に好ましくは7～25MPaである。

[0070] 混合物（X）の作製は、バッチ式混合方式と連続式混合方式等で製造することが可能である。バッチ式混合方式としては耐圧容器内で行う方法等が、連続式混合方式等ではラインブレンダー（インライン混合）方法が挙げられ、連続式混合方式であるラインブレンダーにより連続的に行うことが、生産性の向上、品質の一定化、製造スペースの縮小化等の面から好ましい。

[0071] バッチ式混合方式に用いる装置の具体例として、耐圧釜のような混合機が挙げられ、バッチ式混合方式の場合、混合物の作製手順としては、固体原料を耐圧釜に仕込み、必要により加熱し、耐圧釜に備え付けたポンプ等の加圧手段により、所望の圧力に達するまで圧縮性流体を釜に導入する。その後、所定の時間、攪拌等により混合を行い、混合物取り出し用のノズルから混合物を高圧状態から所定の圧力又は大気中に一気に噴出させることで粒子を製造する。装置のミキサー部分の長さ及び配管径、ミキシング装置（エレメント）数に何ら限定はないが使用圧力に耐え得るものでなければならない。バッチ式混合方式に用いる装置の出口には、前述の通り、混合物取り出し用のノズルを備えているのが好ましい。使用圧力に耐えうるものであれば特に制限はなく、混合物を高圧状態から所定圧力又は大気中に一気に噴出させることができるものが好ましい。

[0072] ラインブレンダー方式の場合、固体原料及び必要に応じて媒体（M）を混合した混合物（X）と圧縮性流体（F）を、それぞれポンプを用いてライン中を輸送し、混合物取り出し用のノズルから混合物を高圧状態から所定の圧力又は大気中に一気に噴出させることで粒子を製造する。装置のミキサー部分の長さ及び配管径、ミキシング装置（エレメント）数に何ら限定はないが使用圧力に耐え得るものでなければならない。

装置内の滞留時間は、混合が充分に行われるのであれば特に限定されないが

、0.1～1800秒が好ましい。

[0073] ラインブレンダー方式に用いる装置の具体例として、スタティックミキサー、インラインミキサー、ラモンドスーパーミキサー、スルザーミキサーのような静止型インライン混合機や、バイブミキサー、ターボミキサーのような攪拌型インライン混合機等が挙げられる。装置のミキサー部分の長さ及び配管径、ミキシング装置（エレメント）数に何ら限定はないが、目的圧力に耐え得るものでなければならない。

[0074] ラインブレンダー方式に用いる装置の出口には、耐圧容器と同様の、スラリー取り出し用のノズルを備えているのが好ましい。

[0075] このようなラインブレンダー方式に用いる装置について図面を用いて説明する。

図1は、本発明における、ラインブレンダーによる混合方法での分散液の作製に用いる実験装置のフローチャートである。

[0076] 混合物（X）と圧縮性流体としての液状又は超臨界状態の二酸化炭素の混合方法としては、まず、圧縮性流体を、二酸化炭素ポンプB1から二酸化炭素ポンプP2を通じてラインブレンダーを行う装置内（スタティックミキサーM1）に導入し、二酸化炭素が液状又は超臨界状態となる圧力及び温度となるよう調整し、次いで混合物（X）を溶解槽T1から溶液ポンプP1を通じて液状又は超臨界状態の二酸化炭素に導入する方法が好ましい。

ラインブレンダーを行う温度は、前記の耐圧容器を用いて混合する場合と同様である。また、装置内の滞留時間は、混合が充分行われるのであれば特に限定されないが、0.1～1800秒が好ましい。

次に、耐圧受け槽T2に通じるバルブV1を開くことによりラインブレンダー後の混合物（X）を大気圧まで減圧膨張させ、圧縮性流体を気化させて除くことで、粒子が分散媒中に分散された分散液が得られる。

[0077] 前述の2方式において、混合物（X）を体積膨張する際、効率よく粉碎、解砕力を得るためには、目的の圧力まで一気に減圧されることが好ましい。そのため、混合物（X）が調製される後、圧縮性流体（F）を除去し分散液

(L)を得る場合は、一気に混合物を目的圧力まで減圧できる排圧弁を要する。また、混合物(X)が耐圧釜、又はライン中で調製されてから混合物(X)を目的の圧力に調製された別の受け容器へ移送する場合は、混合物(X)を移送できる口径のノズルと受け容器を同じ圧力に保つレギュレーターが必要である。ただし、後者の場合、受け容器の圧力を大気圧とするのであれば、レギュレーターは不要である

[0078] 粒子化助剤(D)、添加剤、媒体(M)を用いる場合、これらは固体原料(B)と圧縮性流体(F)を混合する際に同時に混合されても良く、またあらかじめ固体原料(B)又は圧縮性流体(F)と混合されていても構わない。更には固体原料と圧縮性流体の混合後、体積膨張までの工程で、加圧導入し、混合しても構わない。

[0079] 製造された粒子(P)は、メジアン径は $0.01\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 未満、より好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満、さらに好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $6\mu\text{m}$ 未満であり、特に好ましくは、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満である。メジアン径は、動的光散乱式粒度分布測定装置(例えば LB-550:堀場製作所製)、レーザー式粒度分布測定装置(例えば LA-920:堀場製作所製)、及びマルチサイザーIII(ベックマン・コールター社製)等で測定できる。またこれらの測定機で測定困難である場合はSEM、TEM等で測定される。

[0080] 本発明により得られる分散液(L)中の粒子(P)は保管中における安定性が良好である。安定性が良好とは、保管中の粒子のメジアン径の変化が無く、粗大粒子量の増加が無いことを意味する。

[0081] 本発明により得られる分散液(L)中の粒子(P)の保管中におけるメジアン径の変化率としては、好ましくは100%以下であり、より好ましくは50%、更に好ましくは25%、特に好ましくは10%である。変化率が100%を超える場合、各種用途において生産が安定しないなどの問題が発生しやすくなる。例えば、顔料粒子のメジアン径の変化率が100%以上の場合、塗料中において安定性が不良となり、凝集した顔料粒子によって塗膜の

平坦性が失われるなどの問題が発生しやすくなる。

[0082] また、本発明の分散液の粗大粒子量の増加量としては、粗大粒子量の絶対値が好ましくは1体積%を超えない範囲で0.5体積%以下、より好ましくは0.1体積%以下、更に好ましくは0.01体積%以下である。増加量が少ないほど、保管中における分散液が安定であり、増加量が0.5体積%を超える場合、塗料中において安定性が不良となり、凝集した顔料粒子によって塗膜の平坦性が失われるなどの問題が発生しやすくなる。

粗大粒子は、メジアン径×3倍以上の粒径を有する粒子を指す。

[0083] 保管中の粒子の安定性としては、分散液を10℃下で24時間静置し、静置前後でのメジアン径及び粗大粒子量を上記の方法で測定し、メジアン径の変化率及び粗大粒子の増加量を算出する。

[0084] メジアン径の変化率は以下の通りの計算で求める。

計算式1 $B/A \times 100 - 100 = \text{メジアン径の変化率}(\%)$

測定値A：10℃、24時間静置した分散液のメジアン径

測定値B：製造後一時間以内の分散液中のメジアン径

[0085] 粗大粒子量の増加量は以下の通りの計算で求める。

計算式2 $C - D = \text{粗大粒子量の増加量}(\%)$

測定値C：10℃、24時間静置した分散液中の粗大粒子量(%)

測定値D：製造後一時間以内の分散液中の粗大粒子量(%)

[0086] 媒体(M)としては、水、溶剤(S)、イオン液体、モノマー、及びポリマー等が挙げられ、媒体(M)が水、溶剤(S)、モノマー、及びポリマーからなる群から選ばれる1種以上を含むことが好ましい。

[0087] 溶剤(S)としては、鉱物油(ミネラルスピリット等)ケトン溶剤(アセトン、メチルエチルケトン等)、エーテル溶剤(テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、環状エーテル等)、エステル溶剤(酢酸エステル、ピルビン酸エステル、2-ヒドロキシイソ酪酸エステル、乳酸エステル等)、アミド溶剤(ジメチルホルムアミド等)、アルコール溶剤(メタノ

ール、エタノール、イソプロパノール、フッ素含有アルコール等)、芳香族炭化水素溶剤(トルエン、キシレン等)、及び脂肪族炭化水素溶剤(オクタン、デカン等)等が挙げられる。

[0088] イオン液体としては、陽イオンの種類としてはイミダゾリウム系(エチルメチルイミダゾリウム等)、ピリジン系、脂環族アミン系、脂肪族アミン系が挙げられる。陰イオンとしては、臭化物イオン、トリフレート、ハロゲン系、テトラフェニルボレーなどのホウ素系、脂肪酸などのカルボン酸系、ドデシルベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸などのスルホン酸系、ヘキサフルオロホスフェートなどリン系が挙げられる。それら陽イオンと陰イオンを選択し、使用可能である。

[0089] モノマーとしては、前述した、ラジカル重合が可能なビニルモノマー並びにイオン重合、縮合重合、開環重合、及び付加重合な可能な単量体等が用いられる。単量体としては、単官能性重合性単量体又は多官能性重合性単量体を使用することができ、二種類以上併用しても良い。

モノマーとしては、スチレン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、ブタジエン、ウレタンアクリレート、多官能(メタ)アクリレート、シリコーン(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等が挙げられる。

[0090] モノマーは、25℃、10MPaにおいて圧縮性流体(F)、特に二酸化炭素をモノマーの重量に基づいて好ましくは20重量%以上溶解するものであり、より好ましくは50~200重量%、更に好ましくは80~150重量%である。

[0091] モノマーの溶解性パラメーター(SP値)は、好ましくは7~18、より好ましくは8~16、特に好ましくは9~14である。SP値とは、下記に示したように、凝集エネルギー密度と分子容の比の平方根で表されるものである。

$$SP = (\Delta E / V)^{1/2}$$

ここでΔEは凝集エネルギー密度を表す。Vは分子容を表し、その値は、

ロバート、エフ．フェードルス（Robert F. Fedors）らの計算によるもので、例えばポリマー エンジニアリング アンド サイエンス（Polymer engineering and science）第14巻、147～154頁に記載されている。

[0092] 本製造法で、媒体がモノマーにおいて粒子化を行った場合、実質的に重合禁止剤を含まずとも、分散液中の重合性単量体反応物含有量が少なく、粒子が重合性単量体中に微細に分散された分散液を製造することが可能である。

[0093] 実質的に含まないとは、市販されたモノマーを購入し、本製造法において粒子を製造する工程において、混合物（X）の重量に基づいて重合禁止剤の含有量が1000ppm以下であることを意味し、好ましくは500ppm、より好ましくは、300ppm、特に好ましくは0ppmである。

[0094] 重合性単量体を媒体として用いて粒子を製造する工程においての前記重合性単量体の反応物含有量（モノマー転化率）とは単量体の重合量（重合率）を意味する。最終的に単量体を重合して得られる樹脂の物性の観点から、分散液中のモノマー転化率が5重量%未満であることが好ましく、より好ましくは2重量%未満、更に好ましくは1重量%未満である。5重量%以上の場合、樹脂強度、及び耐熱保存性等の物性が低下する。そのため、従来の物理的な剪断を利用したサンドグラインダー等では上記重合禁止剤量では実現できず、圧縮性流体の体積膨張を利用して分散する方法が最適である。

[0095] モノマー転化率は、¹H-NMR法を用いて下記の計算方法によって求めた値である。

[0096] ¹H-NMR法の詳細を以下に具体的に説明する。

[0097] <測定条件>

測定機器：A V A N C E 3 0 0（日本ブルカー株式会社製）

周波数：300MHz

重水素化溶媒：重水素化ジメチルスルホキシド

ここでの重水素化溶媒は、重水素化ジメチルスルホキシド、重水素化クロロホルム、重水素化トルエン、重水素化ジメチルホルムアミド等であり、試

料を溶解させる溶媒を適宜選択できる。

<モノマー転化率の計算方法>

ここでは、重合性単量体としてスチレンを例に説明する。

分散前のスチレンを ^1H -NMR測定すると、ビニル基由来の信号（ r_1 ）は6.7 ppm付近に観測され、芳香族由来の信号（ s_1 ）は7.3～7.4 ppm付近に観測される。同様に分散処理後の試料を ^1H -NMR測定し、ビニル基由来の信号（ r_2 ）及び芳香族由来の信号（ s_2 ）を観測すると、モノマー転化率は下式〔1〕により算出される。

$$\text{モノマー転化率 (\%)} = \{1 - (r_2 / s_2) / (r_1 / s_1)\} \times 100 \quad [1]$$

ただし、

r_1 : 分散処理前の6.7 ppm付近のビニル基由来の信号の積分値

s_1 : 分散処理前の7.3～7.4 ppm付近の芳香族由来の信号の積分値

r_2 : 分散処理後の6.7 ppm付近のビニル基由来の信号の積分値

s_2 : 分散処理後の7.3～7.4 ppm付近の芳香族由来の信号の積分値である。

[0098] ポリマーとしては、ポリマーのみでは、流動性がないため、溶剤で溶解し、流動性を有した状態で使用することが好ましい。ポリマーとしては、ポリエーテル、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリビニル樹脂等が挙げられる。ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、スチレン・アクリロニトリル系共重合体、ABS樹脂、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、ポリアセタール、ポリメチルメタクリレート、メタクリル・スチレン共重合体、ポリウレタン樹脂、酢酸セルロース、ポリカーボネート、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂及びエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0099] 粒子化助剤（D）としては、混合物中において、固体原料に吸着することが望ましい。そのため、粒子化助剤（D）は吸着基を有すること望ましい。

[0100] 吸着基の例として、カルボン酸基、スルホン酸基などの酸性基、アミノ基、イミダゾール基などの塩基性基、ヒドロキシル基、エーテル基などの親水性基、アルキル基、フェニル基などの疎水性基、ハロゲン基等が挙げられる。特に好ましくは、酸性基、塩基性基である。

[0101] 粒子化助剤中に吸着基を有する場合、粒子化助剤分子中の側鎖及び／又は末端のいずれに吸着基を有してもよい。

[0102] また、粒子化助剤は吸着基以外に以下のような基を有してもよい。例えば、蛍光性部位、酵素アフィニティー部位、糖鎖部位、重合性官能基、連鎖移動性基等が挙げられる。

吸着基及び吸着基以外の基の数は1つでも2つ以上でもよく、異なる種類の吸着基を併用しても良い。

[0103] 粒子化助剤（D）の組成は、吸着基として酸性や塩基性の官能基を持った重合高分子や、高分子化合物の塩が好ましい。例えば、酸性基及び／又は塩基性基を有するビニル共重合体、ポリエステル、及びポリオレフィン、並びに酸性基を有する高分子化合物のアルキルアンモニウム塩等が挙げられる。官能基を有することで、固体原料（B）の表面により吸着しやすくなり、媒体（M）中での固体原料（B）の粒子化を促進することができる。

[0104] また、粒子化助剤（D）は、分子量分布において、好ましくは1,000以上1,000,000以下の範囲にピーク分子量を有するものであり、より好ましくは1,050以上100,000以下、更に好ましくは1,100以上30,000以下、特に好ましくは1,200以上10,000以下である。この範囲にピーク分子量を有することで、粒子化助剤（D）がより媒体（M）中に溶解しやすくなり、固体原料（B）表面に効率的に吸着することができる。また粒子化助剤（D）は、上記ピーク分子量に加えて1,000未満（好ましくは200～990）の範囲にピーク分子量を有してもよい。

本発明において、粒子化助剤（D）のピーク分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて、以下の条件で測定することができる。

装置（一例）：「HLC-8120」[東ソー（株）製]

カラム（一例）：「TSK GEL GMH6」2本 [東ソー（株）製]

測定温度：40℃

試料溶液：0.25重量%のTHF溶液（不溶解分をグラスフィルターでろ別したもの）

溶液注入量：100μl

検出装置：屈折率検出器

基準物質：標準ポリスチレン（TSK standard POLYSTYRENE）12点（分子量：500、1,050、2,800、5,970、9,100、18,100、37,900、96,400、190,000、355,000、1,090,000、2,890,000）[東ソー（株）製]

[0105] 粒子化助剤（D）の骨格は、ポリエーテル、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニルポリマー及びケイ素樹脂等が挙げられる。また、それらのブロック樹脂でも構わない。

[0106] 粒子化助剤（D）として、以下のものが挙げられる。

SNスパース70 [サンノブコ（株）製]、Lubrizol社製のソルスパス32500、ソルスパス37500、ソルスパス38500、ソルスパス55000、ソルスパス76500、ポリビニルアルコール、スチレン-マレイン酸共重合体、ビックケミー・ジャパン社製のDISPERBYK-106、108、145、BYK-9076、9077、及びANTI-TERRA-U100、味の素ファインテクノ社製のアジスパーPB822、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、東亜合成株式会社製のサイマックUS-120並びに日本ルーブリゾール社製のSOLSPERSE21000、24000、28000、32000、33000、36

000, 41000, 54000, 56000, 及び71000等が挙げられる。

[0107] 本発明の製造方法により粒子（P）を製造することができる。このような粒子は本発明の粒子（P）である。

[0108] 本発明の製造方法により粒子（P）及び粒子を含む分散体を製造することができる。このような分散体は本発明の分散体であり、分散媒が液体の場合、本発明の分散体は粒子（P）が分散媒に分散した分散液となる。

[0109] 本発明の粒子（P）が、固体原料（B）が固体炭素材料からなる粒子（P）である場合、本発明の粒子（P）及び本発明の分散体としての分散液は導電性組成物、樹脂組成物等として使用することができる。

[0110] 本発明の粒子（P）が、固体原料（B）が鉱物や粘土からなる粒子（P）である場合、本発明の粒子（P）及び本発明の分散体としての分散液は樹脂組成物等として使用することができる。樹脂組成物の用途として、塗膜形成用組成物、ゴム用組成物等があげられる。ゴム用組成物の用途としては、建築材料、自動車部品等が挙げられる。塗膜形成用組成物の用途としては、塗料、表面コート剤等が挙げられる。

[0111] 導電性組成物の用途として電気電子部品、OA機器部品、半導体関連部品、搬送用容器、自動車外装部品等が挙げられる。電気電子部品の用途としては、導電性コート剤、電池用電極への使用等が挙げられる。搬送用容器の用途としては、ICチップ等の搬送用トレイ等が挙げられる。

[0112] 本発明の粒子（P）が、固体原料（B）が固体炭素材料を含む導電性組成物である場合、固体炭素材料の長径は好ましくは300nm以下であり、工業上及び導電性の観点から更に好ましくは1～300nm、特に好ましくは2～250nm、最も好ましくは3～200nmである。固体炭素材料のアスペクト比（長さ／長径比）は、好ましくは10以上であり、導電性、成形性、塗工性、及び発塵性の観点から更に好ましくは、10～10000、特に好ましくは30～8000である。

[0113] 本発明の粒子（P）が、固体原料（B）が導電性組成物である場合、導電

性組成物を含む本発明の分散体としての分散液より得られた、成形品、塗膜等の体積固有抵抗値は $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、もしくは表面抵抗値は $10^{12} \Omega / \text{sq}$ 以下である導電性組成物である。

[0114] 前記導電性組成物からなる成型品が搬送用容器の場合、体積固有抵抗値は好ましくは $10^2 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、更に好ましくは $10^4 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ である。かかる体積固有抵抗値がこの範囲であると電荷が帯電しにくく、搬送用容器に塵やほこりが付着しにくく、成形品周辺の精密機器に損傷を与えることがない。

[0115] 前記導電性組成物からなる導電性被膜の場合、表面抵抗値は好ましくは $10^2 \sim 10^{12} \Omega / \text{sq}$ 、更に好ましくは $10^4 \sim 10^{10} \Omega / \text{sq}$ である。かかる表面抵抗値がこの範囲であると電荷が帯電しにくく、上記体積固有抵抗値と同様の効果がある。

[0116] 本発明の粒子（P）が、金属酸化物からなる非金属無機物を含む固体原料（B）からなる粒子（P）である場合、本発明の分散体としての分散液は研磨剤、紫外線吸収材料、太陽電池、透明電極、化粧品、及び磁気記録媒体等への使用が可能である。

[0117] 金属酸化物としては、上記金属元素の酸化物が挙げられ、或いはこれら2種以上からなる酸化物でもよい。

[0118] 本発明の粒子（P）が、酸化チタンからなる非金属無機物を含んでなる場合、本発明の分散体としての分散液は紫外線吸収材、化粧品等への使用が可能である。

[0119] 本発明の粒子（P）がバリウムフェライトを含んでなる場合、本発明の分散体としての分散液は磁気記録媒体等への使用が可能である。

実施例

[0120] 以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において「部」は重量部を示す。

[0121] 以下の製造例、比較製造例、実施例及び比較例における各種測定は以下の条件で行った。

[0122] 重量平均分子量 (M_w) はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にて測定した。

GPCの測定条件を、以下に示す。

装置 : 東ソー (株) 製 HLC-8120

カラム : TSK GEL GMH6 2本 [東ソー (株) 製]

測定温度 : 40℃

試料溶液 : 0.25重量%のTHF溶液

溶液注入量 : 100 μ L

検出装置 : 屈折率検出器

基準物質 : 東ソー (株) 製 標準ポリスチレン (TSK standard POLYSTYRENE) 12点 (分子量 : 500、1,050、2,800、9,100、18,100、37,900、96,400、190,000、355,000、1,090,000、2,890,000)

[0123] ガラス転移温度、融点はDSCにより測定した。

DSC測定条件

示差走査熱量計 {たとえば、セイコー電子工業社製、DSC210} を用いて、測定試料を200℃まで昇温してから、降温速度10℃/分で0℃まで冷却した後、昇温速度20℃/分で昇温して吸発熱変化を測定した。

[0124] メジアン径の測定及び粒度分布の測定は、LA-920 (レーザー式粒度分布測定装置 : 堀場製作所製) 又はLB-550 (動的光散乱式粒度分布測定装置 : 堀場製作所製) により行った。

メジアン径の変化率は以下の通りの計算で求めた。

計算式1 $B/A \times 100 - 100 = \text{メジアン径の変化率} (\%)$

測定値A : 10℃、24時間静置した分散液のメジアン径

測定値B : 製造後一時間以内の分散液中のメジアン径

[0125] 粗大粒子量の増加量は以下の通りの計算で求めた。

計算式2 $C - D = \text{粗大粒子量の増加量} (\%)$

測定値C：10℃、24時間静置した分散液中の粗大粒子量（%）

測定値D：製造後一時間以内の分散液中の粗大粒子量（%）

なお、（メジアン径×3） μm 以上の粒子を粗大粒子とした。

[0126] <実施例1>

攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、グラフェン（融点 3000℃）15部を、反応容器の容積の40%まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度40℃まで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し5MPaにして10分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して大気中（0.1MPa）に開放することで、二酸化炭素を気化させ除去して、グラフェンの粒子（P-1）を得た。粒子（P-1）のLA-920によるメジアン径は0.12 μm であった。粗大粒子量は0%であった。解砕前のグラフェンの気孔径は2nm、空隙率は10%であった。

[0127] <実施例2>

攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、シリカ（RY200、日本アエロジル社製、融点1650℃）8部、鉱物油（ミネラルスピリット、出光興産製）40部を、反応容器の容積の40%まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度40℃まで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し5MPaにして10分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して大気中（0.1MPa）に開放することで、二酸化炭素を気化させ除去して、粒子（P-2）が分散した分散液（L-1）を得た。粒子（P-2）のLB-550によるメジアン径は0.06 μm であった。粗大粒子量は0%であった。解砕前のシリカの空隙率は35%であった。

[0128] <実施例3>

攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、アゾレーキ系顔料〔ピグメントレッド（C. I. ピグメントレッド57：1）〕4.0部、粒子化助剤（SOLSPERSE71000：酸価0、アミン価78である櫛型重合体。分子量3,800にピークを有する、日本ルーブリゾール製）1.0部のアセトン溶液45部を反応容器の容積の40%まで仕込み、密閉して攪拌し

ながら加熱し、系内温度 85℃まで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し 10 MPa にして 10 分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して大気中 (0.1 MPa) に開放することで、二酸化炭素を気化させ除去して、粒子 (P-3) の分散液 (L-2) を得た。粒子 (P-3) の LA-920 によるメジアン径は 0.23 μm で、粗大粒子量は 0% であった。

[0129] <実施例 4>

攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、フタロシアニン系顔料〔シアニンプール (C. I. ピグメントブルー 15 : 3)〕 8.85 部、粒子化助剤 (DISPERBYK-106 : 酸価 132、アミン価 74 である高分子化合物の塩。分子量 1,200 および 460 にピークを有する、ビッケミー・ジャパン製) 1.2 部のアセトン溶液 40 部を反応容器の容積の 40% まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度 85℃まで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し 10 MPa にして 10 分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して大気中 (0.1 MPa) に開放することで、二酸化炭素を気化させ除去して、粒子 (P-4) の分散液 (L-3) を得た。粒子 (P-4) の LA-920 によるメジアン径は 0.36 μm で、粗大粒子量は 0% であった。

[0130] <実施例 5>

攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、カーボンブラック顔料 4.0 部、粒子化助剤 (BYK-9076 : 酸価 38、アミン価 44 である高分子共重合体の塩、分子量 3,000 にピークを有する、ビッケミー・ジャパン製) 2.0 部のメチルエチルケトン溶液 55 部を、反応容器の容積の 30% まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度 90℃まで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し 10 MPa にして 10 分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して大気中 (0.1 MPa) に開放することで、二酸化炭素を気化させ除去して、粒子 (P-5) の分散液 (L-4) を得た。粒子 (P-5) の LA-920 によるメジアン径は 0.43 μm で、粗大粒子量は 0% であった。

[0131] <実施例 6>

攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、ベンズイミダゾロン系顔料〔ピグメントイエロー（C. I. ピグメントイエロー 180）〕 7.0 部、粒子化助剤（SOLSPERSE 54000：酸価 35、アミン価 0 である鎖状重合体、分子量 2,900 にピークを有する、日本ルーブリゾール製） 1.0 部のテトラヒドロフラン溶液 45 部を、反応容器の容積の 60% まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度 50℃ まで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し 10 MPa にして 15 分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して大気中（0.1 MPa）に開放することで、二酸化炭素を気化させ除去して、粒子（P-6）の分散液（L-5）を得た。粒子（P-6）の LA-920 によるメジアン径は 0.31 μm で、粗大粒子量は 0% であった。

[0132] <実施例 7>

攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器にキナクリドン系顔料〔ピグメントレッド（C. I. ピグメントレッド 122）〕 4.0 部、粒子化助剤（DISPERBYK-145：酸価 76、アミン価 71 である高分子化合物の塩。分子量 1,700 にピークを有する、ビッケミー・ジャパン製） 1.0 部の酢酸エチル溶液 45 部を、反応容器の容積の 40% まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度 80℃ まで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し 10 MPa にして 20 分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して大気中（0.1 MPa）に開放することで、二酸化炭素を気化させ除去して、粒子（P-7）の分散液（L-6）を得た。粒子（P-7）の LA-920 によるメジアン径は 0.46 μm で、粗大粒子量は 0% であった。

[0133] <実施例 8>

図 1 に示すラインブレンダー方法を用いる実験装置〔ラインブレンダー装置（M1）としては、スタティックミキサー（ノリタケカンパニーリミテド製；内径 3.4 mm、エレメント数 27）を使用した〕において、まず T1 に粒

子化助剤（DISPERBYK-106）11.5部のアセトン溶液411.5部、フタロシアニン系顔料〔フタロシアニンブルー（C.I.ピグメントブルー15：3）〕88.5部を仕込み密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度85℃まで昇温し、スラリーを作製した。ポンプB1、ポンプP2より二酸化炭素を0.2L/hの流量で導入し、バルブV1を調整し、10MPaとした。次いで、タンクT1、ポンプP1よりスラリーを0.5L/hの流量で導入し、10MPaを維持しながら、M1でラインブレンドされた混合液をノズルからT2内（0.1MPa）に開放することで、二酸化炭素を気化させ除去して、粒子（P-8）の分散液（L-7）を得た。粒子（P-8）のLA-920によるメジアン径は0.21μmで、粗大粒子量は0体積%であった。

[0134] <実施例9>

粒子化助剤（DISPERBYK-106）のアセトン溶液の代わりに、粒子化助剤（SOLSPERSE71000）20部のアセトン溶液411.5部を、フタロシアニン系顔料〔フタロシアニンブルー（C.I.ピグメントブルー15：3）〕の代わりに、アゾレーキ系顔料〔ピグメントレッド（C.I.ピグメントレッド57：1）〕80部を仕込んだ以外は実施例8と同様にして、粒子（P-9）の分散液（L-8）を得た。粒子（P-9）のLA-920によるメジアン径は0.20μmで、粗大粒子量は0体積%であった。

[0135] 実施例1～9の評価結果を表1に示す。

[0136]

[表1]

混合物(X)の組成	粒子(P)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	
		分散液(L)	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9
	混合方式	—	L-1	L-2	L-3	L-4	L-5	L-6	L-7	L-8	L-8
		物質(A)	炭素	ケイ素酸化物	バッチ式	バッチ式	バッチ式	バッチ式	バッチ式	バッチ式	バッチ式
	圧縮性流体(F)	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
		二酸化炭素	二酸化炭素	二酸化炭素	二酸化炭素	二酸化炭素	二酸化炭素	二酸化炭素	二酸化炭素	二酸化炭素	二酸化炭素
	媒体(M)	—	鉱油油	アセトン	アセトン	アセトン	メチルエチルケトン	テトラヒドロフラン	酢酸エチル	アセトン	アセトン
		—	—	SOLSPERSE71000	DISPERBYK-106	BYK-9076	SOLSPERSE54000	DISPERBYK-145	DISPERBYK-106	SOLSPERSE71000	—
	重合禁止剤の含有量	粒子化助剤(D)の混合物中での状態	—	—	液体状	液体状	液体状	液体状	液体状	液体状	液体状
		ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0
粒子の性状	固体原料の空隙率	%	10	35	12	12	13	14	15	15	
	体積膨張時の温度	℃	40	40	85	85	50	80	85	85	
	体積膨張前の圧力	MPa	5	5	10	10	10	10	10	10	
	体積膨張後の圧力	MPa	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	製造一時間後	メジアン径 μm	0.12	0.06	0.23	0.36	0.43	0.31	0.46	0.2	
	10℃、24h精製後	粗大粒子量 %	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		メジアン径 μm <td>0.12</td> <td>0.06</td> <td>0.23</td> <td>0.36</td> <td>0.43</td> <td>0.31</td> <td>0.46</td> <td>0.21</td> <td>0.2</td>	0.12	0.06	0.23	0.36	0.43	0.31	0.46	0.21	0.2
	粗大粒子量 %	粗大粒子量 %	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		メジアン径の変化率 %	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	粒子の安定性	粗大粒子増加量	粗大粒子増加量 %	0	0	0	0	0	0	0	0
粗大粒子増加量			0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0137] <製造例1> [顔料の混合液 (C-1) の調製]

ビーカー内に、ピグメントレッド57:1 [SYMULER Brilliant Carmine 6B、DIC株式会社製] 110部、スチレンモノマー [昭和化学株式会社製、安定剤としてtert-Butylcatechol 30ppm含有] 385部、及び粒子化助剤としてアジスパーPB822 [味の素ファインテクノ株式会社製] 11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液 (C-1) を作製した。

[0138] <製造例2> [顔料の混合液 (C-2) の調製]

ビーカー内に、ピグメントレッド57:1 [SYMULER Brilliant Carmine 6B、DIC株式会社製] 110部、アクリル酸ブチル [昭和化学株式会社製、安定剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル 100ppm含有] 385部、及び粒子化助剤としてアジスパーPB822 [味の素ファインテクノ株式会社製] 11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液 (C-2) を作製した。

[0139] <製造例3> [顔料の混合液 (C-3) の調製]

ビーカー内に、ピグメントイエロー180 [FAST Yellow HG、Clariant社製] 110部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル [株式会社日本触媒社製、安定剤としてヒドロキノン 50ppm含有] 385部、及び粒子化助剤としてアジスパーPB822 [味の素ファインテクノ株式会社製] 11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液 (C-3) を作製した。

[0140] <製造例4> [顔料の混合液 (C-4) の調製]

ビーカー内に、ピグメントブルー15:3 [シアニンブルー4920、大日精化工業株式会社製] 110部、スチレンモノマー [昭和化学株式会社製、安定剤としてtert-Butylcatechol 30ppm含有] 385部、及び粒子化助剤としてアジスパーPB822 [味の素ファインテクノ株式会社製] 11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000

r p mで攪拌し、混合液（C-4）を作製した。

[0141] <製造例5> [アンチブロッキングフィラーの混合液（C-5）の調製]

ビーカー内に、シリカ [Nipsil-NA、東ソー・シリカ株式会社製] 110部、スチレンモノマー [昭和化学株式会社製、安定剤としてtert-Butylcatechol 30ppm含有] 440部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液（C-5）を作製した。

[0142] <製造例6> [顔料の混合液（C-6）の調製]

ビーカー内に、酸化チタン [CR-EL、石原産業株式会社製] 110部、スチレンモノマー [昭和化学株式会社製、安定剤としてtert-Butylcatechol 30ppm含有] 440部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液（C-6）を作製した。

[0143] <製造例7> [アンチブロッキングフィラーの混合液（C-7）の調製]

ビーカー内に、シリカ [Nipsil-NA、東ソー・シリカ株式会社製] 110部、スチレンモノマー [昭和化学株式会社製、安定剤としてtert-Butylcatechol 30ppm含有] 352部、及びアクリル酸ブチル [昭和化学株式会社製、安定剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル 100ppm含有] 88部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液（C-7）を作製した。

[0144] <製造例8> [固体炭素の混合液（C-8）の調製]

ビーカー内に、SAF カーボンブラック [Vulcan 10H、キャボット ジャパン株式会社製] 200部、ブタジエン [三井化学株式会社製] 80部、スチレンモノマー [昭和化学株式会社製、安定剤としてtert-Butylcatechol 30ppm含有] 120部、及び粒子化助剤としてアジスパーPB822 [味の素ファインテクノ株式会社製] 11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液（C-8）を作製した。

[0145] <製造例9> [補強用フィラーの混合液（C-9）の調製]

ビーカー内に、ウォラストナイト〔巴工業株式会社製〕110部、スチレンモノマー〔昭和化学株式会社製、安定剤としてtert-Butyl catechol 30ppm含有〕385部、及び分散剤としてアジスパーPB822〔味の素ファインテクノ株式会社製〕11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液（C-9）を作製した。

[0146] <製造例10>〔ガスバリアフィラーの混合液（C-10）の調製〕

ビーカー内に、モンモリロナイト〔クニピアHY、クニミネ工業（株）製〕110部、DA600〔多官能アクリレート 三洋化成工業株式会社製〕385部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液（C-10）を作製した。

[0147] <製造例11>〔軽量化フィラーの混合液（C-11）の調製〕

ビーカー内に、シリカバルーン〔日鉄鉱株式会社製〕110部、スチレンモノマー〔昭和化学株式会社製、安定剤としてtert-Butyl catechol 30ppm含有〕385部、及び粒子化助剤としてサイマックUS-120〔東亜合成株式会社製〕11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液（C-11）を作製した。

[0148] <製造例12>〔導電性フィラーの混合液（C-12）の調製〕

ビーカー内に、アセチレンブラック〔デンカ株式会社製〕110部、スチレンモノマー〔昭和化学株式会社製、安定剤としてtert-Butyl catechol 30ppm含有〕385部、及び粒子化助剤としてアジスパーPB822〔味の素ファインテクノ株式会社製〕11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液（C-12）を作製した。

[0149] <製造例13>〔磁性付与フィラーの混合液（C-13）の調製〕

ビーカー内に、ネオジウム微粒子〔ダイドー電子株式会社製〕110部、スチレンモノマー〔昭和化学株式会社製、安定剤としてtert-Butyl catechol 30ppm含有〕385部、及び粒子化助剤としてド

デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム〔花王株式会社製〕 11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液（C-13）を作製した。

[0150] <製造例14>〔熱伝導性フィラーの混合液（C-14）の調製〕

ビーカー内に、窒化ホウ素〔HP-P1、水島合金鉄株式会社製〕 110部、スチレンモノマー〔昭和化学株式会社製、安定剤としてtert-Butylcatechol 30ppm含有〕 385部、及び粒子化助剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム〔花王株式会社製〕 11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液（C-14）を作製した。

[0151] <製造例15>〔圧電性フィラーの混合液（C-15）の調製〕

ビーカー内に、チタン酸バリウム〔BT-HP9DX、共立マテリアル株式会社製〕 110部、スチレンモノマー〔昭和化学株式会社製、安定剤としてtert-Butylcatechol 30ppm含有〕 385部、及び粒子化助剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム〔花王株式会社製〕 11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液（C-15）を作製した。

[0152] <製造例16>〔制振性フィラーの混合液（C-16）の調製〕

ビーカー内に、超微粒子マイカ〔A-11、ヤマグチマイカ株式会社製〕 110部、多官能アクリレート〔DA-600、三洋化成工業株式会社製〕 385部、及び粒子化助剤としてアジスパーPB822〔味の素ファインテクノ株式会社製〕 11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液（C-16）を作製した。

[0153] <製造例17>〔遮音性フィラーの混合液（C-17）の調製〕

ビーカー内に、鉄微粒子〔JFE株式会社製〕 110部、多官能アクリレート〔DA-600、三洋化成工業株式会社製〕 385部、及び粒子化助剤としてアジスパーPB822〔味の素ファインテクノ株式会社製〕 11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液

(C-17) を作製した。

[0154] <製造例18> [摺動性フィラーの混合液 (C-18) の調製]

ビーカー内に、黒鉛 [SCL、SECカーボン株式会社製] 110部、多官能アクリレート [DA-600、三洋化成工業株式会社製] 385部、及び粒子化助剤としてアジスパーPB822 [味の素ファインテクノ株式会社製] 11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液 (C-18) を作製した。

[0155] <製造例19> [断熱性フィラーの混合液 (C-19) の調製]

ビーカー内に、シリカバルーン [日鉄鉱株式会社製] 110部、ウレタンアクリレート [UA-1100H、新中村化学工業株式会社製、安定剤として4-メトキシフェノール200ppm含有] 385部、及び粒子化助剤としてサイマックUS-120 [東亜合成株式会社製] 11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液 (C-19) を作製した。

[0156] <製造例20> [電磁場吸収性フィラーの混合液 (C-20) の調製]

ビーカー内に、Mn-Zn系ソフトフェライト [BSF-547、戸田工業株式会社製] 100部、多官能アクリレート [DA-600、三洋化成工業株式会社製] 20部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液 (C-20) を作製した。

[0157] <製造例21> [光散乱性フィラーの混合液 (C-21) の調製]

ビーカー内に、酸化チタン [R-62N、堺化学工業株式会社製] 110部、ウレタンアクリレート [UA-1100H、新中村化学工業株式会社製、安定剤として4-メトキシフェノール 200ppm含有] 385部、及び粒子化助剤としてサイマックUS-120 [東亜合成株式会社製] 11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液 (C-21) を作製した。

[0158] <製造例22> [難燃性フィラーの混合液 (C-22) の調製]

ビーカー内に、ハイドロタルサイト [DHT-4A、協和化学工業株式会

社製] 110部、ウレタンアクリレート [UA-1100H、新中村化学工業株式会社製、安定剤として4-メトキシフェノール 200ppm含有] 385部、及び分散剤としてサイマックUS-120 [東亜合成株式会社製] 11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液(C-22)を作製した。

[0159] <製造例23> [高屈折性フィラーの混合液(C-23)の調製]

ビーカー内に、微粒子 酸化チタン [MT-100HD、テイカ株式会社製] 110部、シリコンメタクリレート [X-22-2475、信越シリコン株式会社製] 55部、多官能アクリレート [DA-600、三洋化成工業株式会社製] 55部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液(C-23)を作製した。

[0160] <製造例24> [熱線輻射性フィラーの混合液(C-24)の調製]

ビーカー内に、酸化マグネシウム [MT-100HD、テイカ株式会社製] 110部、シリコンメタクリレート [X-22-2475、信越シリコン株式会社製] 55部、多官能アクリレート [DA-600、三洋化成工業株式会社製] 55部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液(C-24)を作製した。

[0161] <製造例25> [放射線吸収フィラーの混合液(C-25)の調製]

ビーカー内に、酸化亜鉛 [LPZINC、堺化学工業株式会社製] 110部、多官能アクリレート [DA-600、三洋化成工業株式会社製] 380部、及び粒子化助剤としてアジスパーPB822 [味の素ファインテクノ株式会社製] 11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液(C-25)を作製した。

[0162] <製造例26> [紫外線吸収性フィラーの混合液(C-26)の調製]

ビーカー内に、微粒子 酸化チタン [MT-100HD、テイカ株式会社製] 110部、シリコンメタクリレート [X-22-2475、信越シリコン株式会社製] 190部、多官能アクリレート [DA-600、三洋化成工業株式会社製] 190部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,0

00rpmで攪拌し、混合液（C-26）を作製した。

[0163] <製造例27> [吸湿性フィラーの混合液（C-27）の調製]

ビーカー内に、微粉 酸化カルシウム [吉沢石灰工業株式会社製] 110部、多官能アクリレート [DA-600、三洋化成工業株式会社製] 380部、及び粒子化助剤としてアジスパーPB822 [味の素ファインテクノ株式会社製] 11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液（C-27）を作製した。

[0164] <製造例28> [脱臭性フィラーの混合液（C-28）の調製]

ビーカー内に、ゼオライト [ATR株式会社製] 110部、多官能アクリレート [DA-600、三洋化成工業株式会社製] 380部、及び粒子化助剤としてアジスパーPB822 [味の素ファインテクノ株式会社製] 11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液（C-28）を作製した。

[0165] <製造例29> [吸油性フィラーの混合液（C-29）の調製]

ビーカー内に、毬藻状炭酸カルシウム [吉沢石灰工業株式会社製] 110部、多官能アクリレート [DA-600、三洋化成工業株式会社製] 380部、及び粒子化助剤としてアジスパーPB822 [味の素ファインテクノ株式会社製] 11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液（C-29）を作製した。

[0166] <製造例30> [吸水性フィラーの混合液（C-30）の調製]

ビーカー内に、シリカ [SF-P-d100、電気化学工業株式会社製] 110部、多官能アクリレート [DA-600、三洋化成工業株式会社製] 380部、及び粒子化助剤としてアジスパーPB822 [味の素ファインテクノ株式会社製] 11部を入れ、5℃にてTK式ホモミキサーで2,000rpmで攪拌し、混合液（C-30）を作製した。

[0167] <実施例10>

攪拌棒及び温度計を備えた耐圧反応容器に、製造例1で得られた混合液（C-1）30.0部を仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度60

℃まで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し10MPaにして10分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して大気中(0.1MPa)に開放することで、分散質を微細化させ、二酸化炭素を気化させ除去して、粒子(P-10)が分散した分散液(L-9)を得た。(L-9)中の粒子(P-10)の濃度は20重量%であった。

[0168] <実施例11>

図1に示すラインブレンダー方法を用いる実験装置〔ラインブレンダー装置(M1)としては、スタティックミキサー(ノリタケカンパニーリミテド社製; 内径3.4mm、エレメント数27)を使用した〕において、まずT1に製造例1で得られた混合液(C-1)124部の混合物を仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度60℃まで昇温し、均一溶液を作製した。ポンプB1、ポンプP2より二酸化炭素を0.2L/hの流量で導入し、バルブV1を調整し、10MPaとした。次いで、タンクT1、ポンプP1より混合液(C-1)を0.5L/hの流量で導入し、10MPaを維持しながら、M1でラインブレンダーされた混合液をノズルからT2内(0.1MPa)に開放することで、分散質を微細化させ、二酸化炭素を気化させ除去して、粒子(P-11)が分散した分散液(L-10)を得た。

[0169] <実施例12～40>

実施例10における混合液(C-1)を、混合液(C-2)～(C-30)に変更した以外は実施例10と同様に粒子(P-12)～(P-40)が分散した分散液(L-11)～(L-39)を得た。

[0170] 実施例10～40の評価結果を表2～4に示す。

[0171]

[表2]

[illegible]

[0174] <製造例 3 1>

攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、アセトン 200 部、およびジ-tert-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート 2.5 部を投入し、窒素置換後 170℃に昇温して充分溶解し、2-(パーフルオロヘキシル)アクリレート(ケミノックス F A A C-6、ユニマテックス社製) 5.0 部、メタクリル酸 45 部、メタクリル酸メチル 50 部、およびアセトン 100 部の混合溶液を、170℃で 3 時間滴下して重合し、さらにこの温度で 30 分間保持した。次いで脱溶剤を行い、[非晶質樹脂 1]を得た。[非晶質樹脂 1]の重量平均分子量は 27000 であり、ガラス転移温度が 92℃であった。

[0175] <製造例 3 2>

攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、メチルエチルケトン 200 部、およびジ-tert-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート 0.5 部を投入し、窒素置換後 170℃に昇温して充分溶解し、2-(パーフルオロヘキシル)アクリレート(ケミノックス F A A C-6、ユニマテックス社製) 4.5 部、メタクリル酸メチル 20 部、スチレン 75 部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(ATBS、東亜合成社製)およびメチルエチルケトン 100 部の混合溶液を、170℃で 3 時間滴下して重合し、さらにこの温度で 30 分間保持した。次いで脱溶剤を行い、[非晶質樹脂 2]を得た。[非晶質樹脂 2]の重量平均分子量は 85000 であり、ガラス転移温度が 98℃であった。

[0176] <実施例 4 1>

攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、製造例 3 1 で得られた[非晶質樹脂 1] 24.0 部、n-デカン 226 部を、耐圧反応容器の容積の 40%まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度 80℃まで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し 8 MPa にして 10 分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して開放することで、[非晶質樹脂 1]からなる粒子(P-41)が n-デカンに分散した分散液(L-40)を得た。粒

子（P-41）のメジアン径は0.24 μm であった。なお、メジアン径の測定にはLB-550を使用した。

[0177] <実施例42>

攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、製造例32で得られた〔非晶質樹脂2〕24.0部、n-デカン226部を、耐圧反応容器の容積の40%まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度80℃まで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し8MPaにして10分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して開放することで、〔非晶質樹脂2〕からなる粒子（P-42）がn-デカンに分散した分散液（L-41）を得た。粒子（P-42）のメジアン径は0.09 μm であった。なお、メジアン径の測定にはLB-550を使用した。

[0178] 実施例41～42の評価結果を表5に示す。

[0179]

[表5]

			実施例41	実施例42	
粒子(P)			P-41	P-42	
分散液(L)			L-40	L-41	
混合方式			バッチ式	バッチ式	
混合物(X)の組成	物質(A)		非晶質樹脂1	非晶質樹脂2	
	固体原料の混合物への溶解性		不溶	不溶	
	圧縮性流体(F)		二酸化炭素	二酸化炭素	
	媒体(M)		n-デカン	n-デカン	
	粒子化助剤(D)		—	—	
	粒子化助剤(D)の混合物での状態		—	—	
固体原料の気孔径		nm	6.0	8	
固体原料の空隙率		%	35	26	
固体原料の融点		℃	—	—	
固体原料のガラス転移温度		℃	92	98	
体積膨張時の温度		℃	80	80	
体積膨張前の圧力		MPa	8	8	
体積膨張後の圧力		MPa	0.1	0.1	
粒子の形状	製造一時 間後	メジアン径	μ m	0.24	0.09
		粗大粒子量	%	0.0	0.0
	10℃、24h 静置後	メジアン径	μ m	0.24	0.09
		粗大粒子量	%	0.0	0.0
粒子の安定性	メジアン径の変化率		%	0	0
	粗大粒子増加量		%	0	0

[0180] <実施例43>電池用電極

攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、グラファイト5.0部、メチルエチルケトン95部を、耐圧反応容器の容積の40%まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度80°Cまで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し8MPaにして10分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して開放し、グラファイトを含む粒子(P-43)がメチルエチルケトンに分散した分散液(L-42)を得た。粒子(P-43)のメジアン径は0.02 μm であった。なお、メジアン径の測定にはLB-550を使用

した。また分散液をポリエチレンテレフタレート（PET）シートに塗布し、室温下でメチルエチルケトンを除去してTEM観察したところ、粒子（P-43）の平均長径が $0.02\mu\text{m}$ であった。なおこの分散液から得られる負極電極の下記評価における電流容量は 310mAh/g であった。

[0181] <実施例44>電池用電極

実施例43においてグラファイト5.0部をカーボンナノチューブ5.0部に変更した以外は実施例43と同様に行い、カーボンナノチューブを含む粒子（P-44）がメチルエチルケトンに分散した分散液（L-43）を得た。粒子（P-44）のメジアン径は $0.15\mu\text{m}$ であった。なお、メジアン径の測定にはLB-550を使用した。なお、分散液（L-44）をPETシートに塗布し、室温下でメチルエチルケトンを除去してTEM観察したところ、粒子（P-43）の平均長径が $0.15\mu\text{m}$ であった。なおこの分散液から得られる正極電極の下記評価における電流容量は 350mAh/g であった。

[0182] 実施例43～44の評価結果を表6に示す。

[0183]

[表6]

			実施例43	実施例44	
粒子(P)			P-43	P-44	
分散液(L)			L-42	L-43	
混合方式			バッチ式	バッチ式	
混合物(X)の組成	物質(A)		グラファイト	カーボンナノチューブ	
	固体原料の混合物への溶解性		不溶	不溶	
	圧縮性流体(F)		二酸化炭素	二酸化炭素	
	媒体(M)		メチルエチルケトン	メチルエチルケトン	
	粒子化助剤(D)		—	—	
	粒子化助剤(D)の混合物での状態		—	—	
固体原料の気孔径		nm	14	9	
固体原料の空隙率		%	13	80	
固体原料の融点		℃	3550	3000	
体積膨張時の温度		℃	80	80	
体積膨張前の圧力		MPa	8	8	
体積膨張後の圧力		MPa	0.1	0.1	
粒子の形状	製造一時 間後	メジアン径	μ m	0.02	0.15
		粗大粒子量	%	0.0	0.0
	10℃、24h 静置後	メジアン径	μ m	0.02	0.15
		粗大粒子量	%	0.0	0.0
粒子の安定性	メジアン径の変化率		%	0	0
	粗大粒子増加量		%	0	0
平均長径		μ m	0.02	0.15	
電流容量		mAh/g	310	350	

[0184] <実施例45>導電性組成物

攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、カーボンナノチューブ5.0部、ポリプロピレン9.5部を、耐圧反応容器の容積の40%まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度180°Cまで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し1.5MPaにして10分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して開放し、カーボンナノチューブを含む粒子(P-45)がポリプロピレンに分散した分散液(L-44)を得た。粒子(P-45)

のメジアン径は $0.15\mu\text{m}$ であった。なお、メジアン径の測定にはLB-550を使用した。

得られた導電性組成物をTEM観察したところ、塗膜中の粒子(P-45)の平均長径は $0.15\mu\text{m}$ であり平均アスペクト比は40であった。導電性組成物を射出成形機[PS40E5ASE、日精樹脂工業(株)製]により、金型温度 50°C にて成形し、試験片を各々作製し下記評価において成形品の導電性は $1\times 10^7\Omega\cdot\text{cm}$ 、成形性は○、成形品の発塵性は○であった。

[0185] <実施例46>導電性組成物

攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、カーボンナノチューブ5.0部、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート95部を、耐圧反応容器の容積の40%まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度 70°C まで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し 15MPa にして10分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して開放し、プレ分散液を得た。得られたプレ分散液に光重合開始剤((ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド)3部を添加しカーボンナノチューブを含む粒子(P-46)がジペンタエリスリトールペンタアクリレートに分散した分散液(L-45)を得た。粒子(P-46)のメジアン径は $0.15\mu\text{m}$ であった。なお、メジアン径の測定にはLB-550を使用した。

得られた分散液(L-45)をPETシートに塗布し、UV光に曝露させた。得られた樹脂被膜をTEM観察したところ、塗膜中の粒子(P-46)の平均長径は $0.15\mu\text{m}$ であり平均アスペクト比は40であった。バーコーターを用いて、試験片を各々作製、下記評価において塗膜の導電性は $3\times 10^6\Omega/\text{sq}$ 、塗工性は○、塗膜の発塵性は○であった。

[0186] 実施例45～46の評価結果を表7に示す。

[0187]

[表7]

			実施例45	実施例46
粒子(P)			P-45	P-46
分散液(L)			L-44	L-45
混合方式			バッチ式	バッチ式
混合物(X)の組成	物質(A)		カーボンナノチューブ	カーボンナノチューブ
	固体原料の混合物への溶解性		不溶	不溶
	圧縮性流体(F)		二酸化炭素	二酸化炭素
	媒体(M)		ポリプロピレン	ジベンタエリスリトールペンタアクリレート
	粒子化助剤(D)		—	—
	粒子化助剤(D)の混合物での状態		—	—
固体原料の気孔径		nm	9	9
固体原料の空隙率		%	80	80
固体原料の融点		°C	3000	3000
体積膨張時の温度		°C	180	70
体積膨張前の圧力		MPa	15	15
体積膨張後の圧力		MPa	0.1	0.1
粒子の形状	製造一時間後	メジアン径	μm	0.15
		粗大粒子量	%	0.0
	10°C、24h 静置後	メジアン径	μm	0.15
		粗大粒子量	%	0.0
粒子の安定性	メジアン径の変化率		%	0
	粗大粒子増加量		%	0
平均長径		μm	0.15	0.15
平均アスペクト比			40	40
成形性			○	—
塗工性			—	○
成形品の導電性		$\Omega \cdot \text{cm}$	1×10^7	—
塗膜の導電性		Ω / sq	—	3×10^6
成形品の発塵性			○	—
塗膜の発塵性			—	○

[0188] <実施例47>紫外線遮蔽剤

攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、酸化チタン5.0部、メチルエチルケトン95部を、耐圧反応容器の容積の40%まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度80°Cまで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し8MPaにして10分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して開放することで、酸化チタンを含む粒子(P-47)がメチルエチルケトンに分散した分散液(L-46)を得た。製造1時間後の粒子(P-

４７）のメジアン径は０．０８μmであった。なお、メジアン径の測定にはＬＢ－５５０を使用した。

[0189] 実施例４７の評価結果を表８に示す。

[0190] [表８]

				実施例47	
粒子(P)				P-47	
分散液(L)				L-46	
混合方式				バッチ式	
混合物(X)の組成	物質(A)			酸化チタン	
	固体原料の混合物への溶解性			不溶	
	圧縮性流体(F)			二酸化炭素	
	媒体(M)			メチルエチルケトン	
	粒子化助剤(D)			—	
	粒子化助剤(D)の混合物での状態			—	
固体原料の気孔径				nm	3.3
固体原料の空隙率				%	50
固体原料の融点				℃	1843
体積膨張時の温度				℃	80
体積膨張前の圧力				MPa	8
体積膨張後の圧力				MPa	0.1
粒子の形状	製造一時 間後	メジアン径	μm	0.08	
		粗大粒子量	%	0.0	
	10℃、24h 静置後	メジアン径	μm	0.08	
		粗大粒子量	%	0.0	
粒子の安定性	メジアン径の変化率		%	0	
	粗大粒子増加量		%	0	
遮蔽率390nm				%	90
遮蔽率380nm				%	90

[0191] <実施例４８～５１>ゴム組成物

表９に示す、組成、並びに混練の第一段階における混練時間及び混練の途中で加硫促進剤を加える時のゴム組成物の温度（℃）になるように調整してバンバリーミキサーで混練し、実施例４８～５１のゴム組成物を調製した。

実施例 48、50 のゴム成分及びカーボンブラックを混合する段階においては、攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、スチレンモノマー 23.5 部、カーボンブラック 50 部及びアセトン 23.5 部を密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度 120℃まで昇温し、二酸化炭素を混合し系内の圧力を 12 MPa とした後、容器下部に取り付けたノズルを全開して開放することで、カーボンブラックを含む粒子 (P-48) 又は粒子 (P-50) が分散した液をそれぞれ得た。得られた液にブタジエン 76.5 部を混合し分散液 (L-47) および分散液 (L-49) を得た。メジアン径は粒子 (P-48) が 1.0 μm 、粒子 (P-50) が 0.9 μm であった。分散液 (L-47) および分散液 (L-49) に有機リチウム化合物を重合開始剤とするリビングアニオン重合反応をそれぞれ行い粒子 (P-48) 又は粒子 (P-50) が分散したプレゴム組成物を得た。なお、メジアン径の測定には LB-550 を使用した。

実施例 49、51 のゴム成分及びカーボンブラックを混合する段階においては、攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、スチレンモノマー 23.5 部及びカーボンブラック 50 部を密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度 80℃まで昇温し、二酸化炭素を混合し系内の圧力を 8 MPa とした後、容器下部に取り付けたノズルを全開して開放することで、カーボンブラックを含む粒子 (P-49) 又は粒子 (P-51) が分散した液をそれぞれ得た。得られた液にブタジエン 76.5 部を混合し分散液 (L-48) および分散液 (L-50) を得た。メジアン径は粒子 (P-49) が 1.1 μm 、粒子 (P-51) が 0.9 μm であった。分散液 (L-48) および分散液 (L-50) に有機リチウム化合物を重合開始剤とするリビングアニオン重合反応をそれぞれ行い、粒子 (P-49) 又は粒子 (P-51) が分散したプレゴム組成物を得た。

実施例 48～51 で得られたプレゴム組成物と表の記載に従いその他配合剤との混練を行いゴム組成物を得た。

[0192] 実施例 48～51 の評価結果を表 9 に示す。

[0193] [表9]

				実施例48	実施例49	実施例50	実施例51
粒子(P)				P-48	P-49	P-50	P-51
分散液(L)				L-47	L-48	L-49	L-50
混合物(X)の組成	物質(A)	カーボンブラックSAF＊1		50	50	—	—
		カーボンブラックISAF＊2		—	—	50	50
	媒体(M)	アセトン		23.5	—	23.5	—
		スチレンモノマー		23.5	23.5	23.5	23.5
		ブタジエンモノマー		76.5	76.5	76.5	76.5
	粒子化助剤(D)			—	—	—	—
	粒子化助剤(D)の混合物での状態			—	—	—	—
	混練開始時	ステアリン酸		2	2	2	2
		老化防止剤6PPD＊3		1	1	1	1
	混練途中	2-メルカプトベンゾチアゾール＊4		1	1	1	1
		老化防止剤TMDQ＊5		1	1	1	1
		亜鉛華		2.5	2.5	2.5	2.5
		加硫促進剤MBTS＊6		1	1	1	1
		加硫促進剤TBBS＊7		0.6	0.6	0.6	0.6
	硫黄		1.5	1.5	1.5	1.5	
加硫促進剤等添加温度(℃)				140	140	140	140
混練時間(分)				4	4	4	4
固体原料の混合物への溶解性				不溶	不溶	不溶	不溶
圧縮性流体(F)				二酸化炭素	二酸化炭素	二酸化炭素	二酸化炭素
固体原料の気孔径		nm		32.1	32.1	22.4	22.4
固体原料の空隙率		%		25	25	28	28
体積膨張時の温度		℃		120	80	120	80
体積膨張前の圧力		MPa		12	8	12	8
体積膨張後の圧力		MPa		0.1	0.1	0.1	0.1
粒子の形状	製造一時間後	メジアン径	μm	1.0	1.1	0.9	0.9
		粗大粒子量	%	0.0	0.0	0.0	0.0
	10℃、24h静置後	メジアン径	μm	1.0	1.1	0.9	0.9
		粗大粒子量	%	0.0	0.0	0.0	0.0
粒子の安定性		メジアン径の変化率		0.0	0.0	0.0	0.0
		粗大粒子増加量		0.0	0.0	0.0	0.0
加硫物性			低発熱性(tan δ 指数)	117	120	123	125

表9における*1～7の成分は下記のとおりである。

*1：キャボットジャパン株式会社、商品名「N134」

*2：キャボットジャパン株式会社、商品名「N234」

*3：大内新興化学工業株式会社、商品名「ノクラック 6C」

*4：大内新興化学工業株式会社、商品名「ノクセラー M-P」

*5：大内新興化学工業株式会社、商品名「ノクラック 224」

*6：三新化学工業株式会社、商品名「サンセラー DM」

*7：三新化学工業株式会社、商品名「サンセラー NS」

[0194] <実施例 5 2～5 5>免震ゴム

表 1 0 に示す、組成、並びに混練の第一段階における混練時間及び混練の途中で加硫促進剤を加える時のゴム組成物の温度（℃）になるように調整してバンバリーミキサーで混練し、実施例 5 2～5 5 のゴム組成物を調製した。

実施例 5 2 及び 5 4 のゴム成分及びカーボンブラックを混合する段階においては、攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、スチレンモノマー 23.5 部、カーボンブラック 50 部及びアセトン 23.5 部を密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度 120℃まで昇温し、二酸化炭素を導入し系内の圧力を 12 MPa とした後、容器下部に取り付けたノズルを全開して開放することで、カーボンブラックを含む粒子（P-52）又は粒子（P-54）が分散した液をそれぞれ得た。得られた液にブタジエン 76.5 部を混合し分散液（L-51）および分散液（L-53）を得た。メジアン径は粒子（P-52）が 1.1 μm、粒子（P-54）が 0.9 μm であった。分散液（L-51）および分散液（L-53）に有機リチウム化合物を重合開始剤とするリビングアニオン重合反応をそれぞれ行い、粒子（P-52）又は粒子（P-54）が分散したプレゴム組成物を得た。なお、メジアン径の測定には LB-550 を使用した。

実施例 5 3 及び 5 5 のゴム成分及びカーボンブラックを混合する段階においては、攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、スチレンモノマー 23.5 部及びカーボンブラック 50 部を密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度 80℃まで昇温し、二酸化炭素を混合し系内の圧力を 8 MPa とした後、容器下部に取り付けたノズルを全開して開放することで、カーボンブラックを含む粒子（P-53）又は粒子（P-55）が分散した液をそれぞれ得た。得られた液にブタジエン 76.5 部を混合し、分散液（L-52）および分散液（L-54）を得た。メジアン径は粒子（P-53）が 1.0 μm、粒子（P-55）が 1.0 μm であった。得られた分散液（L-52）および分散液（L-54）に有機リチウム化合物を重合開始剤とするリビング

アニオン重合反応をそれぞれ行い、粒子（P-53）又は粒子（P-55）が分散したプレゴム組成物を得た。

実施例52～55において、ゴム成分、カーボンブラック、及びその他の配合剤を加え、加硫促進剤等はゴム組成物が表10に示す温度になった時に加え、混練した。ニーダーを用いて、ゴム組成物と粉体としての鉄粉（粒径＝ $40\mu\text{m}$ ，不定形な還元鉄粉）を混練して、プラグ用組成物を調製した。

最後に、得られたプラグ用組成物を温度 100°C 、圧力 $1.3\text{ton}/\text{cm}^2$ で加圧成形して、直径が 45mm の円柱状の免震構造体用プラグを作製した。

そして、得られた円柱状の免震構造体用プラグについて、下記の方法で減衰性能を評価した。

[0195] 実施例52～55の評価結果を表10に示す。

[0196]

[表10]

			実施例52	実施例53	実施例54	実施例55	
粒子(P)			P-52	P-53	P-54	P-55	
分散液(L)			L-51	L-52	L-53	L-54	
混合物（X）の組成	物質(A)	カーボンブラックSAF＊1	50	50	—	—	
		カーボンブラックISAF＊2	—	—	50	50	
	媒体(M)	アセトン	23.5	—	23.5	—	
		スチレンモノマー	23.5	23.5	23.5	23.5	
		ブタジエンモノマー	76.5	76.5	76.5	76.5	
		水	—	—	—	—	
	粒子化助剤(D)		—	—	—	—	
	粒子化助剤(D)の混合物での状態		—	—	—	—	
	混練開始時	媒体	ポリエステルポリオール	20	20	20	20
			ステアリン酸	2	2	2	2
			老化防止剤6PPD＊3	1	1	1	1
	混練途中	その他の成分	2-メルカプトベンゾチアゾール＊4	1	1	1	1
			老化防止剤TMDQ＊5	1	1	1	1
			亜鉛華	2.5	2.5	2.5	2.5
			加硫促進剤MBTS＊6	1	1	1	1
			加硫促進剤TBBS＊7	0.6	0.6	0.6	0.6
			硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5
			鉄粉＊8	150	150	150	150
加硫促進剤等添加温度(℃)		140	140	140	140		
混練時間(分)		4	4	4	4		
固体原料の混合物への溶解性		不溶	不溶	不溶	不溶		
圧縮性流体(F)		二酸化炭素	二酸化炭素	二酸化炭素	二酸化炭素		
固体原料の気孔径		nm	32.1	32.1	22.4	22.4	
固体原料の空隙率		%	25	25	28	28	
固体原料の融点		℃	3550	3550	3550	3550	
体積膨張時の温度		℃	120	80	120	80	
体積膨張前の圧力		MPa	12	8	12	8	
体積膨張後の圧力		MPa	0	0	0	0	
粒子の形状	製造一時間後	メジアン径	μm	1.1	1.0	0.9	1.0
		粗大粒子量	%	0	0	0	0
	10℃、24h静置後	メジアン径	μm	1.1	1.0	0.9	1.0
		粗大粒子量	%	0	0	0	0
粒子の安定性		メジアン径の変化率		0	0	0	0
		粗大粒子増加量		0	0	0	0
減衰性能 (切片応力τd)		50%歪時(MPa)		2.7	2.9	2.5	2.7
		100%歪時(MPa)		3.5	3.8	3.5	3.6
		250%歪時(MPa)		10	10.3	10	10.1

表10における*1～8の成分は下記のとおりである。

*1：キャボットジャパン株式会社、商品名「N134」

*2：キャボットジャパン株式会社、商品名「N234」

*3：大内新興化学工業株式会社、商品名「ノクラック 6C」

*4：大内新興化学工業株式会社、商品名「ノクセラー M-P」

*5：大内新興化学工業株式会社、商品名「ノクラック 224」

*6：三新化学工業株式会社、商品名「サンセラー DM」

*7：三新化学工業株式会社、商品名「サンセラー NS」

*8：パウダテック株式会社、粒径=40 μm、不定形還元鉄

[0197] <実施例 5 6>

攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、モンモリロナイト 10 部、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート 90 部を、耐圧反応容器の容積の 40% まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度 80℃ まで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し 15 MPa にして 10 分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して開放し、モンモリロナイトを含む粒子 (P-56) がジペンタエリスリトールテトラアクリレート中に分散した分散液 (L-55) を得た。粒子 (P-56) のメジアン径は 0.11 μm であった。

得られた分散液 (L-55) に α -ヒドロキシアルキルフェノン系光重合開始剤 (BASF 社製、「イルガキュア 184」) を 1.6 部添加し、PC 板 (ポリカーボネート板: サイズ 7×15 (cm)、厚み 2 mm) または易接着 PET フィルム (東洋紡績 (株) 製、「A4300」、サイズ 10×10 (cm)、厚み 125 μm) 基板上にバーコーター No. 24 を用いて、乾燥後の膜厚が 10 μm となるように塗工し、60℃ で 3 分間乾燥した後、高圧水銀灯ランプ 80 W、1 灯を用いて、18 cm の高さから 5.1 m/min のコンベア速度で 2 パスの紫外線照射 (積算照射量 500 mJ/cm²) を行い、硬化塗膜を形成し、以下の評価を行った。

[0198] 実施例 5 6 の評価結果を表 11 に示す。

[0199]

[表11]

			実施例56	
粒子(P)			P-56	
分散液(L)			L-55	
混合方式			バッチ式	
混合物(X)の組成	物質(A)		モンモリロナイト	
	固体原料の混合物への溶解性		不溶	
	圧縮性流体(F)		二酸化炭素	
	媒体(M)		ジペンタエリスリトール ペンタアクリレート	
	粒子化助剤(D)		—	
	粒子化助剤(D)の混合物での状態		—	
固体原料の気孔径		nm	4.0	
固体原料の空隙率		%	25.0	
固体原料の融点		°C	1000.0	
体積膨張時の温度		°C	80	
体積膨張前の圧力		MPa	15	
体積膨張後の圧力		MPa	0.1	
粒子の形状	製造一時 間後	メジアン径	μm	0.11
		粗大粒子量	%	0.0
	10°C、24h 静置後	メジアン径	μm	0.11
		粗大粒子量	%	0.0
粒子の安定性	メジアン径の変化率		%	0
	粗大粒子増加量		%	0
耐カール性(四隅の跳ね上がり高さ)(mm)		%	5	
基材密着性	ポリカーボネート		○	
	ポリエチレンテレフタレート		○	

[0200] <実施例57>磁性テープ

攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、バリウムフェライト100部、 SO_3Na 基含有ポリウレタン樹脂14部、シクロヘキサノン150部、メチルエチルケトン150部を耐圧反応容器の容積の40%まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度60°Cまで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し15MPaにして10分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノ

ズルを全開して開放し、バリウムフェライトを含む粒子（P-57）が SO_3Na 基含有ポリウレタン樹脂のシクロヘキサノン、メチルエチルケトン溶液中に分散した分散液としての磁性層塗布液（L-56）を得た。分散したバリウムフェライトのメジアン径は $0.03\mu\text{m}$ であった。なお、メジアン径の測定にはLB-550を使用した。

非磁性層塗布液については、攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、 α -酸化鉄100部、カーボンブラック25部、 SO_3Na 基含有ポリウレタン樹脂18部、シクロヘキサノン300部、メチルエチルケトン300部を耐圧反応容器の40%まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度 60°C まで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し15MPaにして10分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して開放して作製した。

バックコート層塗布液は、攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、 α -酸化鉄80部、カーボンブラック20部、 SO_3Na 基含有ポリウレタン樹脂6部、塩化ビニル重合体13部、シクロヘキサノン150部、メチルエチルケトン150部を耐圧反応容器の40%まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度 60°C まで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し15MPaにして10分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して開放して作製した。

その後、厚み $5\mu\text{m}$ のポリエチレンナフタレート製支持体（光学式3次元粗さ計で、20倍対物レンズを使用して測定した際の中心線表面粗さ（Ra値）： 1.5nm 、幅方向ヤング率： 8GPa 、縦方向ヤング率： 6GPa ）に、乾燥後の厚みが 100nm になるように非磁性層塗布液を塗布、乾燥した後、その上に乾燥後の厚みが 70nm になるように磁性層塗布液（L-56）を塗布した。この磁性層塗布液（L-56）が未乾状態にあるうちに磁場強度 0.6T の磁場を、塗布面に対し垂直方向に印加し垂直配向処理を行った後乾燥させた。その後支持体の反対面に乾燥後の厚みが $0.4\mu\text{m}$ になるようにバックコート層塗布液を塗布、乾燥させた。

その後金属ロールのみから構成されるカレンダーで、速度 $100\text{m}/\text{分}$ 、線

圧 3 0 0 k g / c m、温度 1 0 0 °C で表面平滑化処理を行った後、7 0 °C の D r y 環境で 3 6 時間熱処理を行った。熱処理後 1 / 2 インチ幅にスリットし、磁気テープを得た。

[0201] 実施例 5 7 の評価結果を表 1 2 に示す。

[0202]

[表12]

				実施例57
粒子(P)				P-57
分散液(磁性層塗布液)(L)				L-56
磁性層塗布液	物質(A)	バリウムフェライト		100
	媒体(M)	SO ₃ Na基含有ポリウレタン樹脂		14
		シクロヘキサノン		150
		メチルエチルケトン		150
		水		0
非磁性層塗布液	α -酸化鉄			100
	カーボンブラック			25
	SO ₃ Na基含有ポリウレタン樹脂			18
	シクロヘキサノン			300
	メチルエチルケトン			300
バックコート層塗布液	α -酸化鉄			80
	カーボンブラック			20
	SO ₃ Na基含有ポリウレタン樹脂			6
	塩化ビニル重合体			13
	シクロヘキサノン			150
	メチルエチルケトン			150
固体原料の混合物への溶解性				不溶
圧縮性流体(F)				二酸化炭素
粒子化助剤(D)				—
固体原料の空隙率		%		15.0
体積膨張時の温度		℃		60
体積膨張前の圧力		MPa		15
体積膨張後の圧力		MPa		0.1
粒子の形状	製造一時間後	メジアン径	μ m	0.03
		粗大粒子量	%	0.0
	10℃、24h静置後	メジアン径	μ m	0.03
		粗大粒子量	%	0.0
粒子の安定性	メジアン径の変化率		%	0.0
	粗大粒子増加量		%	0.0
磁氣的相互作用 $\angle$ IM				-0.18
SNR				4.5
熱的安定性				0%

[0203] <実施例58>CNT×イオン液体

攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、カーボンナノチューブ5.

0部、エチルメチルイミダゾリウムドデシルベンゼンスルホン酸塩（EMS-DBS）95部を、耐圧反応容器の容積の40%まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度80℃まで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し8MPaにして10分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して開放し、カーボンナノチューブを含む粒子（P-58）がEMS-DBSに分散した分散液（L-57）を得た。粒子（P-58）のメジアン径は0.15μmであった。なお、メジアン径の測定にはLB-550を使用した。また分散液をポリエチレンテレフタレート（PET）シートに塗布し、室温下でEMS-DBSを除去してTEM観察したところ、粒子（P-58）の平均長径が0.15μmであった。

[0204] 実施例58の評価結果を表13に示す。

[0205]

[表13]

				実施例58	
粒子(P)				P-58	
分散液(L)				L-57	
混合方式				バッチ式	
混合物(X)の組成	物質(A)			カーボンナノチューブ	
	固体原料の混合物への溶解性			不溶	
	圧縮性流体(F)			二酸化炭素	
	媒体(M)			EMS-DBS	
	粒子化助剤(D)			—	
	粒子化助剤(D)の混合物での状態			—	
固体原料の気孔径			nm	9	
固体原料の空隙率			%	80	
固体原料の融点			℃	3000	
体積膨張時の温度			℃	80	
体積膨張前の圧力			MPa	8	
体積膨張後の圧力			MPa	0.1	
粒子の形状	製造一時 間後	メジアン径	μ m	0.15	
		粗大粒子量	%	0.0	
	10℃、24h 静置後	メジアン径	μ m	0.15	
		粗大粒子量	%	0.0	
粒子の安定性	メジアン径の変化率		%	0	
	粗大粒子増加量		%	0	
平均長径			μ m	0.15	
電流容量			mAh／g	350	

[0206] <実施例59>

攪拌棒および温度計を備えた耐圧反応容器に、ポラスシリカ5.0部を、耐圧反応容器に仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度80°Cまで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し8MPaにして10分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して開放しポラスシリカを含む粒子(P-59)を得た。粒子(P-59)のメジアン径は0.82 μm であった。また、10°C、24h静置後の粒子(P-59)のメジアン径は0.8

2 μm であり、粗大粒子増加量は 0.0 体積%であった。なお、メジアン径の測定には LB-550 を使用した。

[0207] <実施例 60>

攪拌棒および温度計をセットした耐圧反応容器に、ハイドロタルサイト 5.0 部、粒子化助剤（ポリビニルアルコール）4.5 部、水 9.0 部を耐圧反応容器の容積の 40% まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度 80℃ まで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し 1.5 MPa にして 10 分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して開放しポーラスシリカを含む粒子（P-60）が分散した分散液（L-58）を得た。粒子（P-60）のメジアン径は 0.11 μm 、粗大粒子量は 0.0 体積%であった。また、また 10℃、24 h 静置後の粒子（P-60）のメジアン径は 0.11 μm であり、粗大粒子増加量は 0.0 体積%であった。なお、メジアン径の測定には LB-550 を使用した。

[0208] 実施例 59、60 の評価結果を表 14 に示す。

[0209]

[表14]

				実施例59	実施例60
粒子(P)				P-59	P-60
分散液(L)				—	L-58
混合方式				バッチ式	バッチ式
混合物(X)の組成	物質(A)			ポークスシリカ	ハイドロタルサイト
	固体原料の混合物への溶解性			不溶	不溶
	圧縮性流体(F)			二酸化炭素	二酸化炭素
	媒体(M)			—	水
	粒子化助剤(D)			—	ポリビニルアルコール
	粒子化助剤(D)の混合物での状態			—	液状
固体原料の気孔径			nm	2	12
固体原料の空隙率			%	74	58
固体原料の融点			℃	1650	—
体積膨張時の温度			℃	80	80
体積膨張前の圧力			MPa	8	15
体積膨張後の圧力			MPa	0.1	0.1
粒子の形状	製造一時間後	メジアン径	μm	0.82	0.11
		粗大粒子量	%	0.0	0.0
	10℃、24h静置後	メジアン径	μm	0.82	0.11
		粗大粒子量	%	0.0	0.0
粒子の安定性	メジアン径の変化率		%	0	0
	粗大粒子増加量		%	0	0

[0210] <比較製造例1>

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、1, 6-ヘキサンジオール16部、セバシン酸16部、及び縮合触媒としてチタニウムジヒドロキシビス（トリエタノールアミネート）0.05部を入れ、180°Cで窒素気流下に、生成する水を留去しながら8時間反応させた。次いで225°Cまで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水及び1, 6-ヘキサンジオールを留去しながら4時間反応させ、更に5～20mmHgの減圧下に反応させ、GPCによる測定でMwが6000になった時点で取り出し〔結晶性樹脂1〕を得た。DSCによる測定で〔結晶性樹脂1〕の融点は65°Cで

あった。

[0211] <比較製造例 2> 粒子化助剤の製造

攪拌棒及び温度計を備えた耐圧反応容器に、キシレン 454 部、低分子量ポリエチレン〔三洋化成工業製 サンワックス LEL-400 : 軟化点 128℃〕 150 部を投入し、窒素置換後 170℃に昇温して充分溶解し、スチレン 716 部、アクリル酸ブチル 46 部、アクリロニトリル 88 部、ジブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート 34 部、及びキシレン 119 部の混合溶液を、170℃で 3 時間で滴下して重合し、更にこの温度で 30 分間保持した。次いで脱溶剤を行い、〔粒子化助剤 1〕を得た。〔粒子化助剤 1〕の Mw は 5200 であった。

[0212] <比較例 1>

攪拌棒及び温度計を備えた耐圧反応容器に、{〔結晶性樹脂 1〕（融点）：65℃} 43.2 部を、耐圧反応容器に仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度 70℃まで昇温した。昇温後、二酸化炭素を供給し 6 MPa にして〔結晶性樹脂 1〕を溶解させ 10 分間攪拌した後容器下部に取り付けたノズルを全開して大気中（0.1 MPa）に開放することで、二酸化炭素を気化させ除去して、〔結晶性樹脂 1〕を含む粒子（RP-1）を得た。LA-920 による粒子（RP-1）のメジアン径は 10.34 μm で、粗大粒子量は 4.1 体積％であった。また 10℃、24 h 静置後の粒子（RP-1）のメジアン径は 10.34 μm で、メジアン系の変化率は 0％であり、粗大粒子増加量は 0.0 体積％であった。

[0213] <比較例 2>

攪拌棒及び温度計を備えた耐圧反応容器に、アセトン 196.8 部、{結晶性樹脂 1}（融点）：65℃} 43.2 部を、耐圧反応容器の容積の 40％まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度 70℃まで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し 6 MPa にして 10 分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して大気中（0.1 MPa）に開放することで、二酸化炭素を気化させ除去して、〔結晶性樹脂 1〕を含む粒子（RP-2）

が分散された分散液（RL-1）を得た。LA-920による粒子（RP-2）のメジアン径は $8.90\mu\text{m}$ で、粗大粒子量は3.2体積%であった。また10℃、24h静置後の粒子（RP-2）のメジアン径は $10.20\mu\text{m}$ で、メジアン径の変化率は14.6%であり、粗大粒子増加量は0.2体積%であった。

[0214] <比較例3>

攪拌棒及び温度計を備えた耐圧反応容器に、アセトン196.8部、{[結晶性樹脂1]（融点）：65℃}43.2部を、耐圧反応容器の容積の40%まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度70℃まで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し10MPaにして10分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して大気中（0.1MPa）に開放することで、二酸化炭素を気化させ除去して、[結晶性樹脂1]を含む粒子（RP-3）が分散された分散液（RL-2）を得た。LA-920による粒子（RP-3）のメジアン径は $0.51\mu\text{m}$ で、粗大粒子量は0体積%であった。また10℃、24h静置後の粒子（RP-3）のメジアン径は $3.62\mu\text{m}$ で、メジアン径の変化率は609.8%であり、粗大粒子増加量は1.5体積%であった。

[0215] <比較例4>

攪拌棒及び温度計をセットした耐圧反応容器に、比較製造例2で得られた[粒子化助剤1]24.0部、パラフィンワックス（HNP-9、融点：76℃、日本精蠟製）48.0部、アセトン168部を、耐圧反応容器の容積の40%まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度80℃まで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し8MPaとした、10分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して大気中（0.1MPa）に開放することで、二酸化炭素を気化させ除去して、パラフィンワックスを含む粒子（RP-4）が分散された分散液（RL-3）を得た。LA-920による粒子（RP-4）のメジアン径は $7.6\mu\text{m}$ で、粗大粒子量は3.2体積%であった。また10℃、24h静置後の粒子（RP-4）のメジアン径は11

、 $3\mu\text{m}$ であり、メジアン径の変化率は48.7%であり、粗大粒子増加量は0.3体積%であった。

[0216] <比較例5>

攪拌棒及び温度計をセットした耐圧反応容器に、比較製造例2で得られた[粒子化助剤1]24.0部、パラフィンワックス(HNP-9、融点:76℃、日本精蠟製)48.0部、アセトン168部を、耐圧反応容器の容積の40%まで仕込み、密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度80℃まで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し10MPaとした、10分間攪拌した後、容器下部に取り付けたノズルを全開して大気中(0.1MPa)に開放することで、二酸化炭素を気化させ除去して、パラフィンワックスを含む粒子(RP-5)が分散された分散液(RL-4)を得た。LA-920による粒子(RP-5)のメジアン径は $0.45\mu\text{m}$ で、粗大粒子量は0.2体積%であった。また10℃、24h静置後の粒子(RP-5)のメジアン径は $1.62\mu\text{m}$ であり、メジアン径の変化率は260.0%であり、粗大粒子増加量は4.1体積%であった。

[0217] <比較例6>

図1に示すラインブレンダー方法を用いる実験装置[ラインブレンダー装置(M1)としては、スタティックミキサー(ノリタケカンパニーリミテド製;内径3.4mm、エレメント数27)を使用した]において、まずT1にアセトン196.8部、{[結晶性樹脂1](融点):65℃}43.2部を仕込み密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度70℃まで昇温し、結晶性樹脂1の溶液を作製した。ポンベB1、ポンプP2より二酸化炭素を0.4L/hの流量で導入し、バルブV1を調整し、6MPaとした。次いで、タンクT1、ポンプP1より結晶性樹脂1の溶液を0.5L/hの流量で導入し、6MPa、70℃を維持しながら、M1でラインブレンダーされた混合液をノズルからT2内(0.1MPa)に開放することで、二酸化炭素を気化させ除去して、結晶性樹脂1を含む粒子(RP-6)が分散された分散液(RL-5)を得た。LA-920による粒子(RP-6)のメジアン径は9.5

0 μm で、粗大粒子量は2.9体積%であった。また10℃、24h静置後の粒子(RP-6)のメジアン径は11.50 μm であり、メジアン径の変化率は21.1%であり、粗大粒子増加量は1.4体積%であった。

[0218] <比較例7>

図1に示すラインブレンダー方法を用いる実験装置〔ラインブレンダー装置(M1)としては、スタティックミキサー(ノリタケカンパニーリミテド製;内径3.4mm、エレメント数27)を使用した〕において、まずT1にアセトン196.8部、{〔結晶性樹脂1〕(融点):65℃}43.2部を仕込み密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度70℃まで昇温し、結晶性樹脂1の溶液を作製した。ポンベB1、ポンプP2より二酸化炭素を0.7L/hの流量で導入し、バルブV1を調整し、10MPaとした。次いで、タンクT1、ポンプP1より結晶性樹脂1の溶液を0.83L/hの流量で導入し、10MPa、70℃を維持しながら、M1でラインブレンダーされた混合液をノズルからT2内(0.1MPa)に開放することで、二酸化炭素を気化させ除去して、結晶性樹脂1を含む粒子(RP-7)が分散された分散液(RL-6)を得た。LA-920による粒子(RP-7)のメジアン径は0.41 μm で、粗大粒子量は0体積%であった。また10℃、24h静置後の粒子(RP-7)のメジアン径は3.21 μm であり、メジアン径の変化率は682.9%であり、粗大粒子増加量は1.5体積%であった。

[0219] <比較例8>

図1に示すラインブレンダー方法を用いる実験装置〔ラインブレンダー装置(M1)としては、スタティックミキサー(ノリタケカンパニーリミテド製;内径3.4mm、エレメント数27)を使用した〕において、まずT1にアセトン168.0部、比較製造例2で得られた〔粒子化助剤1〕24.0部、パラフィンワックス(HNP-9、融点:76℃、日本精蠟製)48.0部を仕込み密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度80℃まで昇温し、パラフィンワックスの溶液を作製した。ポンベB1、ポンプP2より二酸化炭素を0.55L/hの流量で導入し、バルブV1を調整し、8MPaとした。次

いで、タンクT1、ポンプP1よりパラフィンワックスの溶液を0.65 L/hの流量で導入し、8 MPa、80℃を維持しながら、M1でラインブレンドされた混合液をノズルからT2内（0.1 MPa）に開放することで、二酸化炭素を気化させ除去して、パラフィンワックスを含む粒子（RP-8）が分散された分散液（RL-7）を得た。LA-920による粒子（RP-8）のメジアン径は5.6 μmで、粗大粒子量は3.5体積%であった。また10℃、24 h静置後の粒子（RP-8）のメジアン径は10.54 μmであり、メジアン径の変化率は88.2%であり、粗大粒子増加量は0.6体積%であった。

[0220] <比較例9>

図1に示すラインブレンド方法を用いる実験装置〔ラインブレンド装置（M1）としては、スタティックミキサー（ノリタケカンパニーリミテド製；内径3.4 mm、エレメント数27）を使用した〕において、まずT1にアセトン168.0部、比較製造例2で得られた〔粒子化助剤1〕24.0部、パラフィンワックス（HN P-9、融点：76℃、日本精蠟製）48.0部を仕込み密閉して攪拌しながら加熱し、系内温度80℃まで昇温し、パラフィンワックスの溶液を作製した。ポンベB1、ポンプP2より二酸化炭素を0.70 L/hの流量で導入し、バルブV1を調整し、10 MPaとした。次いで、タンクT1、ポンプP1よりパラフィンワックスの溶液を0.83 L/hの流量で導入し、10 MPa、80℃を維持しながら、M1でラインブレンドされた混合液をノズルからT2内（0.1 MPa）に開放することで、二酸化炭素を気化させ除去して、パラフィンワックスを含む粒子（RP-9）が分散された分散液（RL-8）を得た。LA-920による粒子（RP-9）のメジアン径は0.41 μmで、粗大粒子量は0.1体積%であった。また10℃、24 h静置後の粒子（RP-9）のメジアン径は3.24 μmであり、メジアン径の変化率は690.2%であり、粗大粒子増加量は3.4体積%であった。

[0221] 比較例1～9の評価結果を表15に示す。

[0222] [表15]

粒子(P) 分散液(L) 混合方式	比較例1 RP-1 —	比較例2 RP-2 RL-1	比較例3 RP-3 RL-2	比較例4 RP-4 RL-3	比較例5 RP-5 RL-4	比較例6 RP-6 RL-5	比較例7 RP-7 RL-6	比較例8 RP-8 RL-7	比較例9 RP-9 RL-8
混合物(X)の組成	物質(A)	結晶性樹脂1	結晶性樹脂1	結晶性樹脂1	結晶性樹脂1	結晶性樹脂1	結晶性樹脂1	結晶性樹脂1	結晶性樹脂1
	固体原料の混合物への溶解性	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
	固体原料の混合物への圧縮性流体(F)	二酸化炭素	二酸化炭素	二酸化炭素	二酸化炭素	二酸化炭素	二酸化炭素	二酸化炭素	二酸化炭素
	媒体(M)	—	—	—	—	—	—	—	—
	粒子化助剤(D)	—	—	—	—	—	—	—	—
	粒子化助剤(D)の混合物中での状態	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合禁止剤の含有量	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
	モノマーの転化率	%	%	%	%	%	%	%	%
	固体原料の気孔径	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
	固体原料の空隙率	%	%	%	%	%	%	%	%
粒子の性状	固体原料の融点	°C	65	65	65	65	65	65	65
	固体原料のガラス転移温度	°C	—	—	—	—	—	—	—
	体積膨張時の温度	°C	70	70	70	70	70	70	70
	体積膨張時の圧力	MPa	6	6	6	6	6	6	6
	体積膨張後の圧力	MPa	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
粒子の安定性	製造時	メジアン径	10.34	8.90	0.51	7.6	0.45	9.50	0.41
	10°C、24h静置後	粗大粒子量	4.1	3.2	0	3.2	0.2	2.9	0
	メジアン径変化率	メジアン径	10.34	10.20	3.62	11.3	1.62	11.50	3.21
	粗大粒子増加量	粗大粒子量	4.1	3.4	1.5	3.5	4.3	4.1	3.5

[0223] なお、各実施例、比較例においては以下の方法で各特性の評価を行なった。

[0224] [電流容量]

得られた分散液に、分散液に含まれるグラファイト、またはカーボンナノチューブに対し、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデンを10重量%添加し、乾燥し、その後集電体であるニッケルとともにペレットに成形し、電極を作成した。

[0225] 対極としてリチウム金属、セパレーターとしてポリプロピレン多孔質膜、電解液としてプロピレンカーボネートとジメトキシエタンとの混合溶媒（容量比で1：1）に LiClO_4 を 1mol/l の割合で溶解したものをを用い、集電体として銅箔を用いた。

[0226] 1mA の定電流で充放電を行い、放電容量をもって電流容量とした。なお充電終了は平衡電位が対リチウム 2mV になった時とし、放電終了は通電状態で電池電圧が 1.5V を上回った時点とした。

[0227] [成形品の導電性]

体積固有抵抗値

試験片（ $100 \times 100 \times 2\text{mm}$ ）について、超絶縁計 [DSM-8103（平板資料用電極SME-8310）、東亜電波工業（株）] により 23°C 、湿度 $50\%\text{RH}$ の雰囲気下で測定した。（ASTM D257に準拠）

[0228] [塗膜の導電性]

表面固有抵抗値

試験片（ $100 \times 100 \times 2\text{mm}$ ）について、超絶縁計 [DSM-8103（平板資料用電極SME-8310）、東亜電波工業（株）] により 23°C 、湿度 $50\%\text{RH}$ の雰囲気下で測定した。（ASTM D257に準拠）

[0229] [成形性]

熱可塑性樹脂単体での成形と同条件にて成形し、下記の基準で成形品の表面状態を熱可塑性樹脂単体の成形品と比較した。

○：成形品表面が熱可塑性樹脂単体の成形品と同等

×：成形品表面が熱可塑性樹脂単体の成形品位比べ凸凹している。

[0230] [塗工性]

モノマー（ジペンタエリスリトールペンタアクリレート）単体での塗工と同条件にて塗工し、下記の基準で塗膜の表面状態をモノマー単体での塗膜と比較した。

○：塗膜表面がモノマー単体での塗膜と同等

×：塗膜表面がモノマー単体での塗膜と比べ凸凹している。

[0231] [成形品の発塵性]

試験片（直径10×高さ20mm）を成形し、往復動摩擦磨耗試験機〔AFT-15、オリンテック（株）〕を使用し、23℃、50%RHの条件下において0.5Kgの一定荷重の下で台紙の上で往復摩擦させ台紙に付着した導電性組成物の脱落跡を評価した。

○：台紙に導電性組成物の脱落跡がほとんど見られない場合

△：若干の導電性組成物の脱落跡が見られる場合

×：導電性組成物の脱落跡がはっきりと確認できる場合

[0232] [塗膜の発塵性]

試験片（直径10×高さ0.1mm）を成形し、往復動摩擦磨耗試験機〔AFT-15、オリンテック（株）〕を使用し、23℃、50%RHの条件化において0.5Kgの一定荷重の下で台紙の上で往復摩擦させ台紙に付着した導電性組成物の脱落跡を評価した。

○：台紙に導電性組成物の脱落跡がほとんど見られない場合

△：若干の導電性組成物の脱落跡が見られる場合

×：導電性組成物の脱落跡がはっきりと確認できる場合

[0233] [紫外線遮蔽率評価]

酸化チタン1部に対し、ポリメチルメタクリレートが9部の重量比となるように、得られた分散液にポリメチルメタクリレートを添加し、固形分濃度が15重量%となるようにメチルエチルケトンを加えて調製液を作製した。上記調製液の390nm又は380nmの波長における分光透過率を測定し、下記の式に従い遮蔽率（%）を算出した。

遮蔽率 (%) = 100 - 分光透過率 (390 nm 又は 380 nm)

[0234] [低発熱性 (tan δ 指数)]

粘弾性測定装置 (レオメトリックス社製) を使用し、温度 60℃、動歪み 5%、周波数 15 Hz で tan δ を測定した。本発明の分散液を使用しないプレゴム組成物を用いた比較ゴム組成物の tan δ の逆数を 100 として下記式にて指数表示した。指数値が大きい程、低発熱性であり、ヒステリシスロスが小さいことを示す。

低発熱性指数 = { (比較ゴム組成物の tan δ) / (供試加硫ゴム組成物の tan δ) } × 100

[0235] [減衰性能]

中央に円筒状の中空部を有し、外径が 225 mm で、剛性を有する剛性板 [鉄板] と弾性を有する弾性板 [加硫ゴム板 ($G' = 0.4 \text{ MPa}$)] とが交互に積層されてなる積層体の中空部に、免震構造体用プラグを圧入して免震構造体を作製した。なお、圧入前の免震構造体用プラグの体積は、積層体の中空部の体積の 1.01 倍とした。

そして、作製した免震構造体に対し、温度 20℃ の条件下、動的試験機を用いて、鉛直方向に基準面圧をかけた状態で水平方向に加振して規定変位のせん断変形を生じさせた。なお、加振変位は、積層体の総厚さを 100% として、歪み 50 ~ 250% とし、加振周波数は 0.33 Hz とし、垂直面圧は 10 MPa とした。

本試験においては、まず、歪み 50%、100% および 250% における切片荷重 Q_d (変位 0 における水平方向荷重値) を求めた。なお、切片荷重 Q_d は、ヒステリシス曲線が縦軸と交差する点での荷重 Q_{d1} 、 Q_{d2} を用いて、下記式：

$$Q_d = (Q_{d1} + Q_{d2}) / 2$$

から計算した。更に、切片荷重 Q_d とプラグの断面積 S を用いて、下記式：

$$\tau_d = Q_d / S$$

から、切片応力 τ_d (変位 0 における水平応力値) を計算した。 τ_d が大きい

くなる程、免震構造体用プラグの減衰性能が優れることを示す。

[0236] [四隅の跳ね上がり高さ（耐カール性）]

易接着PETフィルム上に塗工した上記硬化塗膜について、四角の跳ね上がり高さの平均値（mm）を測定した。

[0237] [磁氣的相互作用 ΔM]

作製した各磁気テープについて、VSM（振動試料型磁束計）を用いて、以下の方法で ΔM を測定した。

直流消磁して測定される残留磁化 I_d （H）を以下の方法で測定する。直流消磁を行い外部磁場を0 Oeにする。その後、直流消磁を行った磁場方向とは逆方向に磁場を2000 Oe（159 kA/m）印加した後に0 Oeに戻した時の残留磁化を I_d （2000 Oe）、さらに2000 Oe + 2000 Oe（4000 Oe（318 kA/m））印加し、0 Oeに戻した時の残留磁化を I_d （4000 Oe）として、これらの動作を2000 Oe刻みに行き磁場を増加させる。一方、交流消磁からスタートする残留磁化 I_r （H）も2000 Oe刻みに上記同様の操作を行い測定する。残留磁化は、すべて大きさの絶対値（正の値）とし、印加磁界を10 kOe（796 kA/m）として残留磁化 I_r （ ∞ ）を測定し、下記式（1）により各磁場での ΔM を求め、その中で絶対値が最も大きな値を ΔM とした。

$$\Delta M = \{ I_d(H) + 2 I_r(H) - I_r(\infty) \} / I_r(\infty) \quad (1)$$

[0238] [SNR]

作製した各磁気テープに対して下記条件で磁気信号をテープ長手方向に記録し、MRヘッドで再生した。再生信号をシバソク製のスペクトラムアナライザーで周波数分析し、300 kfc iの出力と、0～600 kfc i範囲で積分したノイズとの比をSNRとした。

<記録再生条件>

記録：記録トラック幅 5 μ m、記録ギャップ 0.17 μ m、ヘッドBs 1.8 T

再生：再生トラック幅 0.4 μ m、sh-sh距離 0.08 μ m

記録波長：300kfi

[0239] [熱的安定性]

上記[SNR]の方法に準じて記録密度200kfcで記録再生を行った際の出力を初期値100%とし、2週間後の同一トラックの再生を行い、出力低下分を減磁率として百分率で表示した。

産業上の利用可能性

[0240] 本発明の粒子の製造方法により、分散質と圧縮流体中を混合する事で、一次粒子化を促進し、固体分散質が微細化された粒子を得ることができる。塗料、インキ、電子回路、研磨材、化粧品、食品、医薬品その他の各種の用途に好適である。

符号の説明

[0241] T1：溶解槽（最高使用圧力20MPa、最高使用温度200℃、攪拌機つき）

T2：耐圧受け槽

B1：二酸化炭素ポンプ

P1：溶液ポンプ

P2：二酸化炭素ポンプ

M1：スタティックミキサー（反应用耐圧容器）

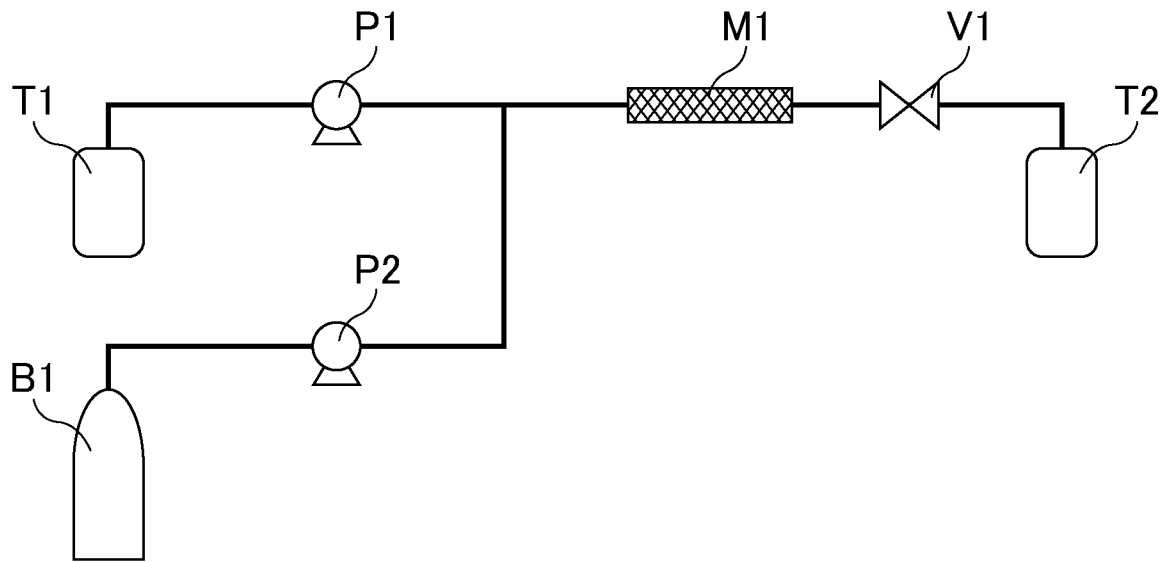
V1：バルブ

請求の範囲

- [請求項1] 物質（A）を含む固体原料（B）と圧縮性流体（F）とを構成成分とする混合物（X）を体積膨張させる工程を含む、物質（A）を含む粒子（P）の製造方法であって、物質（A）が体積膨張直前の混合物（X）中で溶融していない及び／又は溶解していないことを特徴とする粒子（P）の製造方法。
- [請求項2] 前記混合物（X）が更に媒体（M）を含んでなる請求項1に記載の粒子（P）の製造方法。
- [請求項3] 媒体（M）が水、溶剤（S）、モノマー、及びポリマーからなる群から選ばれる1種以上を含む請求項2に記載の粒子（P）の製造方法。
- [請求項4] 前記混合物（X）が更に粒子化助剤（D）を含んでなる請求項1～3のいずれかに記載の粒子（P）の製造方法。
- [請求項5] 粒子化助剤（D）が前記混合物（X）中で液状である請求項4に記載の粒子（P）の製造方法。
- [請求項6] 圧縮性流体（F）が超臨界二酸化炭素、亜臨界二酸化炭素、又は液体二酸化炭素である請求項1～5のいずれかに記載の粒子（P）の製造方法。
- [請求項7] 物質（A）が無機物である請求項1～6のいずれかに記載の粒子（P）の製造方法。
- [請求項8] 物質（A）が金属元素及び／又は非金属元素を含む無機物からなる請求項7に記載の粒子（P）の製造方法。
- [請求項9] 物質（A）が有機物である請求項1～6のいずれかに記載の粒子（P）の製造方法。
- [請求項10] 物質（A）が融点を有する請求項9に記載の粒子（P）の製造方法。
- [請求項11] 物質（A）がガラス転移点を有する請求項9又は10に記載の粒子（P）の製造方法。
- [請求項12] 物質（A）が着色剤である請求項9～11のいずれかに記載の粒子（P）の製造方法。

- [請求項13] 固体原料（B）が空隙を有する請求項1～12のいずれかに記載の粒子（P）の製造方法。
- [請求項14] 前記混合物（X）の重量に基づいて重合禁止剤の含有量が1000 ppm以下である請求項1～13のいずれかに記載の粒子（P）の製造方法。
- [請求項15] 請求項1～14のいずれかに記載の製造方法により製造された粒子（P）。
- [請求項16] 請求項1～14のいずれかに記載の製造方法により製造された粒子（P）を含む分散体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082902

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J19/00(2006.01)i, B01J3/00(2006.01)i, C08J3/12(2006.01)i, C09B67/02(2006.01)i, C09B67/46(2006.01)i, C09D17/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J19/00, B01J3/00, C08J3/12, C09B67/02, C09B67/46, C09D17/00, B02C19/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-115778 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 16 June 2011 (16.06.2011), claims 1, 3; paragraphs [0009], [0011], [0017], [0020], [0023] to [0024], [0027] (Family: none)	1-16
X	JP 2011-246629 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 08 December 2011 (08.12.2011), claims 1, 5; paragraphs [0008], [0016] to [0022] (Family: none)	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 March 2015 (11.03.15)

Date of mailing of the international search report
24 March 2015 (24.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082902

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-154056 A (Kao Corp.), 16 July 2009 (16.07.2009), claim 1; paragraphs [0007], [0011] to [0017], [0050], [0061] to [0062], [0064] (Family: none)	1-16
X A	JP 2005-139428 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 02 June 2005 (02.06.2005), claims 1, 3, 4; paragraphs [0008], [0013], [0015] to [0019], [0023] to [0024] (Family: none)	1-6, 9-16 7, 8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B01J19/00(2006.01)i, B01J3/00(2006.01)i, C08J3/12(2006.01)i, C09B67/02(2006.01)i, C09B67/46(2006.01)i, C09D17/00(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B01J19/00, B01J3/00, C08J3/12, C09B67/02, C09B67/46, C09D17/00, B02C19/18			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 5 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	JP 2011-115778 A（三洋化成工業株式会社）2011.06.16, 請求項 1, 3, 段落 0009, 段落 0011, 段落 0017, 段落 0020, 段落 0023-0024, 段落 0027（ファミリーなし）	1-16	
X	JP 2011-246629 A（三洋化成工業株式会社）2011.12.08, 請求項 1, 5, 段落 0008, 段落 0016-0022（ファミリーなし）	1-16	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 1 1 . 0 3 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 2 4 . 0 3 . 2 0 1 5	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 宮部 裕一 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8	4 Q 3 8 4 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-154056 A (花王株式会社) 2009. 07. 16, 請求項 1, 段落 0007, 段落 0011-0017, 段落 0050, 段落 0061-0062, 段落 0064 (ファミリーなし)	1-16
X A	JP 2005-139428 A (積水化学工業株式会社) 2005. 06. 02, 請求項 1, 3, 4, 段落 0008, 段落 0013, 段落 0015-0019, 段落 0023-0024 (ファミリーなし)	1-6, 9-16 7, 8