

(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
2016 年 11 月 24 日(24.11.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/185857 A1

(51) 国際特許分類:

<i>C08J 3/07</i> (2006.01)	<i>C09D 133/04</i> (2006.01)
<i>C08J 3/16</i> (2006.01)	<i>C09D 171/10</i> (2006.01)
<i>C08L 33/14</i> (2006.01)	<i>C09D 175/04</i> (2006.01)
<i>C08L 71/10</i> (2006.01)	<i>C09D 179/08</i> (2006.01)
<i>C08L 75/04</i> (2006.01)	<i>C09D 181/06</i> (2006.01)
<i>C08L 79/08</i> (2006.01)	<i>C09D 201/02</i> (2006.01)
<i>C08L 81/06</i> (2006.01)	<i>C25D 13/06</i> (2006.01)
<i>C09D 7/12</i> (2006.01)	

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/062353

(22) 国際出願日: 2016 年 4 月 19 日(19.04.2016)

(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 2015-100053 2015 年 5 月 15 日(15.05.2015) JP
特願 2015-100054 2015 年 5 月 15 日(15.05.2015) JP
特願 2015-227755 2015 年 11 月 20 日(20.11.2015) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5
番 5 8 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 奈良 早織(NARA Saori); 〒2908585 千葉県
市原市八幡海岸通 1 2 番地 D I C 株式会社
千葉工場内 Chiba (JP). 榎本 勇也(ENOMOTO
Yuya); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸 6 3 1 番地
D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 高橋
誠治(TAKAHASHI Masaharu); 〒2908585 千葉県市
原市八幡海岸通 1 2 番地 D I C 株式会社 千
葉工場内 Chiba (JP). 太田 克己(OTA Katsumi); 〒
5920001 大阪府高石市高砂一丁目 3 番地 D I

C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 中村 高光
(NAKAMURA Takamitsu); 〒5920001 大阪府高石市
高砂一丁目 3 番地 D I C 株式会社 堺工場内
Osaka (JP).

(74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目 7 番 2 0 号 D I C
株式会社内 Tokyo (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: RESIN DISPERSION, FINE PARTICLES AND METHODS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 樹脂分散体、微粒子、及びそれらの製造方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing an aqueous dispersion of at least one type of resin selected from among the group consisting of resins characterized by having a glass transition temperature of 100°C or higher, wherein resin particles hardly undergo sedimentation over a longer period of time. The present invention solves this problem by providing: a dispersion in which by coating a cationic group-containing organic polymer compound, by means of a base precipitation method, onto at least one type of resin particles selected from among the group consisting of resins characterized by having a glass transition temperature of 100°C or higher, the particles exhibit high dispersion stability even if present at a high concentration; and dispersed particles (fine particles) obtained from this dispersion.

(57) 要約: ガラス転移温度が 100°C 以上であることを特徴とする樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂の水分散体であって、樹脂粒子が、より長期にわたり沈降し難い分散体を提供することが本発明の課題である。本発明は、塩基析法によって、ガラス転移温度が 100°C 以上であることを特徴とする樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂粒子をカチオン性基含有有機高分子化合物により被覆することで、高濃度であっても分散安定性の高い該粒子からなる分散体、及びそれから得られる粉体粒子 (微粒子) を提供することにより上記課題を解決するものである。



WO 2016/185857 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂分散体、微粒子、及びそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、カチオン性基含有有機高分子化合物により被覆された樹脂粉体粒子（微粒子）及び該粒子からなる樹脂分散体、並びにそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] エンジニアリングプラスチックは、耐熱性、機械的強度、耐摩耗性に優れ、機械部品、自動車用部品、電子機器部品など、高性能と耐久性、安全性が求められる基幹部品においても金属材料を代替し、軽量化、低コスト化を実現している。

[0003] 一方で、エンジニアリングプラスチックは、粉体塗料及び水性塗料用途としての展開が注目されており、樹脂微粒子、分散液を得る手段として、いくつかの手法が提案されている。

[0004] 特許文献1では、ポリマーAとポリマーBと有機溶媒とを溶解混合した際に、ポリマーAを主成分とする溶液相と、ポリマーBを主成分とする溶液相の2相に相分離する系において、エマルションを形成させた後、ポリマーAの貧溶媒を接触させて、ポリマーAを析出させるポリマー微粒子の製造方法において、エマルションの形成を100℃以上の温度で実施することを特徴とする方法が提案されている。

[0005] 特許文献2では、特定のポリスルホンを衝撃型機械粉碎機にて8～24 μ mに凍結粉碎し、その後、粉碎した該ポリスルホンと純水、界面活性剤を混合し攪拌及び超音波分散して、水分散液が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開2012／043509号公報

特許文献2：特開2011－068862号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、塗料用途としては、調製時や塗工時の作業環境改善、有機溶剤の廃棄及び回収コスト削減の点から、前記特許文献1のような有機溶媒を分散媒とする塗料より、水を分散媒とする水性塗料が好ましいが、エンジニアリングプラスチックは水に溶解し難くその作製は容易でない。

また、いくつかの熱可塑性樹脂の水分散体を作製した例（前記特許文献2）があるものの、この方法では、樹脂を機械的粉碎後に、界面活性剤を使用して分散体化しているため、分散時の粒径が大きく、分散安定性の維持の観点から十分でないという問題があった。

さらに、これら塗料用途においては、分散体中の樹脂粒子を高濃度で含有する分散体を得ることが要求されている。

そこで、本発明の課題は、エンジニアリングプラスチックの水分散体であって、より長期に樹脂粒子が沈降し難い、分散安定性に優れた分散体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究した結果、塩基析法により、エンジニアリングプラスチックに分類される特定の樹脂の粒子をカチオン性基含有有機高分子化合物により被覆することで、分散安定性の高い、水媒体の樹脂分散体を得られ、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は、

『項1. ガラス転移温度が100℃以上であることを特徴とする樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂粒子と、カチオン性基含有有機高分子化合物と、塩基と、水性媒体とを含んでなる樹脂分散体において、前記樹脂粒子がカチオン性基含有有機高分子化合物により被覆されていることを特徴とする分散体。』

[0010] 項2. 前記カチオン性基含有有機高分子化合物の主骨格が、（メタ）アクリ

ル酸エステル樹脂、（メタ）アクリル酸エステルースチレン樹脂、（メタ）アクリル酸エステルーエポキシ樹脂、ビニル樹脂、ウレタン樹脂及びポリアミドイミド樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の有機高分子化合物であることを特徴とする項 1 に記載の分散体。

[0011] 項 3. 前記カチオン性基含有有機高分子化合物のアミン価が $40 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ であることを特徴とする項 1 又は項 2 に記載の分散体。

[0012] 項 4. 前記カチオン性基含有有機高分子化合物において、カチオン性基の中和に用いられる酸が無機酸、スルホン酸、カルボン酸及びビニル性カルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の酸であることを特徴とする項 1 に記載の分散体。

[0013] 項 5. 前記分散体中の樹脂粒子の分散粒径が $1 \mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする項 1 ～項 4 いずれか一項に記載の分散体。

[0014] 項 6 - 1. 前記項 1 ～ 6 いずれか一項に記載の分散体を、乾燥させて得られる粉体粒子（微粒子）。

項 6 - 2. 前記項 1 ～ 6 いずれか一項に記載の分散体の乾燥物である粉体粒子（微粒子）。

項 6 - 3. ガラス転移温度が 100°C 以上である樹脂の微粒子であって、該樹脂がカチオン性基含有有機高分子化合物で被覆されていることを特徴とする粉体粒子（微粒子）。

[0015] 項 7. ガラス転移温度が 100°C 以上であることを特徴とする樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂溶液とカチオン性基含有有機高分子化合物水溶液とを混合し、樹脂微粒子を形成させる工程（A）と、
工程（A）で得られた樹脂微粒子と塩基とを反応させて樹脂微粒子表面にカチオン性基含有有機高分子化合物を析出させてカチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子を沈殿させる工程（B）と、
工程（B）で得られたカチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子をろ別、洗浄し、含水カチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子ウェットケーキを得る工程（C）と、

工程（Ｃ）で得られた含水カチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子ウェットケーキと酸とを反応させてカチオン性基含有有機高分子化合物により被覆された樹脂粒子からなる分散体を得る工程（Ｄ）と、を含む樹脂分散体の製造方法。

[0016] 項８．ガラス転移温度が１００℃以上であることを特徴とする樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂溶液とカチオン性基含有有機高分子化合物水溶液とを混合し、樹脂微粒子を形成させる工程（Ａ）と、
工程（Ａ）で得られた樹脂微粒子と塩基とを反応させて樹脂微粒子表面にカチオン性基含有有機高分子化合物を析出させてカチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子を沈殿させる工程（Ｂ）と、
工程（Ｂ）で得られたカチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子をろ別、洗浄し、含水カチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子ウェットケーキを得る工程（Ｃ）と、
工程（Ｃ）で得られた含水カチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子ウェットケーキを乾燥してカチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粉体粒子を得る工程（Ｅ１）と、を含む樹脂粉体粒子の製造方法。

[0017] 項９．ガラス転移温度が１００℃以上であることを特徴とする樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂溶液とカチオン性基含有有機高分子化合物水溶液とを混合し、樹脂微粒子を形成させる工程（Ａ）と、
工程（Ａ）で得られた樹脂微粒子と塩基とを反応させて樹脂微粒子表面にカチオン性基含有有機高分子化合物を析出させてカチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子を沈殿させる工程（Ｂ）と、
工程（Ｂ）で得られたカチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子をろ別、洗浄し、含水カチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子ウェットケーキを得る工程（Ｃ）と、
工程（Ｃ）で得られた含水カチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子ウェットケーキと塩基とを反応させてカチオン性基含有有機高分子化合物により被覆された樹脂粒子からなる分散体を得る工程（Ｄ）と、

工程（D）で得られたカチオン性基含有有機高分子化合物により被覆された樹脂粒子からなる分散体を乾燥してカチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粉体粒子を得る工程（E 2）と、を含む樹脂粉体粒子の製造方法。

[0018] 項 1 0. 前記工程（A）の後に、工程（A）で得られた樹脂微粒子の分散液に対し、機械的粉砕を行うことを特徴とする項 7 に記載の樹脂分散体の製造方法。

[0019] 項 1 1. 前記工程（A）の後に、工程（A）で得られた樹脂微粒子の分散液に対し、機械的粉砕を行うことを特徴とする項 8 又は項 9 に記載の樹脂粉体粒子の製造方法。

[0020] 項 1 2 - 1. 前記項 1 ～ 5 いずれか一項に記載の分散体を用いてなる塗料。
項 1 2 - 2. 前記項 1 ～ 5 いずれか一項に記載のポリアリーレンスルフィド分散体を用いて得られた塗膜。』に関する。

[0021] また、本発明は、

『項 1 3. 前記樹脂が、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル及びポリフェニルスルホンからなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂である、前記項 1 に記載の分散体。

項 1 4. 前記樹脂が、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン及びポリフェニルスルホンからなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂である、前記項 1 に記載の分散体。

項 1 5. 前記樹脂が、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン及びポリフェニルスルホンからなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂である、前記項 1 に記載の分散体。

項 1 6. 前記樹脂が、ポリエーテルスルホンである、前記項 1 に記載の分散体。

項 1 7. 前記樹脂が、ポリフェニルスルホンである、前記項 1 に記載の分散体。』

に関する。

発明の効果

[0022] 本発明により、ガラス転移温度が100℃以上であることを特徴とする樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂粒子がカチオン性基含有有機高分子化合物で被覆されており、長期に優れた分散安定性を示す前記樹脂の水分散体を提供することができる。

また、本発明の分散体は、樹脂粒子を高濃度で含有させることが可能である。

このような効果を有する本発明の分散体は、塗料用途として好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明の樹脂分散液に含有される粒子は、ガラス転移温度が100℃以上であることを特徴とする樹脂が、カチオン性基含有有機高分子化合物を用いて、水性媒体中に微粒子として分散されたものである。樹脂微粒子の分散方法の詳細については後述する。

ここで、水性媒体としては、水単独であってもよく、水と水溶性溶媒からなる混合溶媒でもよい。

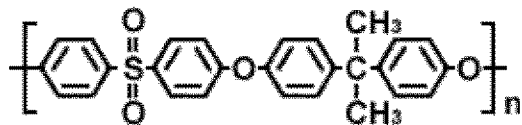
[0024] 本発明に使用可能な樹脂は、ガラス転移温度が100℃以上であることを特徴とする樹脂（以下、樹脂（X）と表記する場合がある）である。これらの樹脂は、市販品を用いてもよいし、公知の方法で合成して用いてもよい。

[0025] このような樹脂（X）として、たとえば、ポリスルホン（PSF）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリフェニルスルホン（PPSU）などが挙げられる。なかでも、より好ましくは、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホンが挙げられ、さらに好ましくは、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホンが挙げられる。

[0026] 本発明を詳述するために、本発明で用いる樹脂の具体例を以下説明するが、これらの説明は、本発明を限定する目的で記載されるものではない。

[0027] ポリスルホン（P S F）は、構成単位中にスルホニル基を有し、下記式：

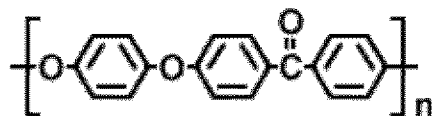
[0028] [化1]



[0029] で表される樹脂である。P S Fの市販品としては、B A S F社製のウルトラゾーン（登録商標） S-2010（U l t r a s o n S-2010）、ウルトラゾーン（登録商標） S-3010（U l t r a s o n S-3010）、ウルトラゾーン（登録商標） S-6010（U l t r a s o n S-6010）などが挙げられる。

[0030] ポリエーテルエーテルケトン（P E E K）は、ベンゼン環がエーテル結合とケトン結合を介して繋がる構成単位を有することを特徴とする、下記式：

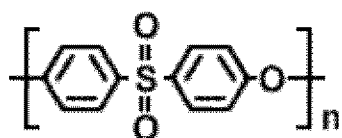
[0031] [化2]



[0032] で表される樹脂である。P E E Kの市販品としては、ビクトレックス社製のものなどが挙げられる。

[0033] ポリエーテルスルホン（P E S）は、構成単位中にスルホニル基を有し、下記式：

[0034] [化3]

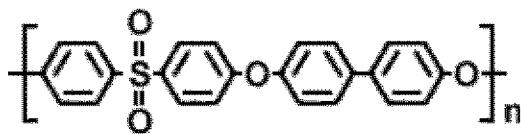


[0035] で表される樹脂である。P E Sの市販品としては、ソルベイアドバンストポリマー社製のユーデル（登録商標）シリーズ P-1700、ソルベイアド

バンストポリマー社製のレーデルAシリーズ（RADEL（登録商標）Aシリーズ）、BASF社製のウルトラゾーン（登録商標）Eシリーズ（Ultrason E-1010など）、住友化学社製のスミカエクセルシリーズ（スミカエクセル5003P、スミカエクセル4100Pなど）などが挙げられる。

[0036] ポリフェニルスルホン（PPSU）は、構成単位中にスルホニル基を有し、下記式：

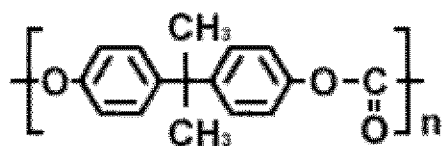
[0037] [化4]



[0038] で表される樹脂である。PPSUの市販品としては、ソルベイアドバンストポリマー社製のレーデルRシリーズ（RADEL（登録商標）Rシリーズ）、BASF社製のウルトラゾーン（登録商標）P-3010（Ultrason P-3010）等が挙げられる。

[0039] ポリカーボネートは、カーボネート基を有し、下記式：

[0040] [化5]

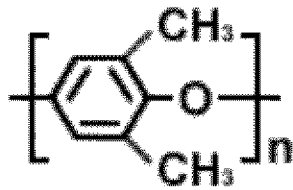


[0041] で表される樹脂である。ポリカーボネートの市販品としては、帝人化成（株）製のパンライト（登録商標）、三菱エンジニアリングプラスチック（株）製のユーピロン（登録商標）、住友ダウ（株）製のSDポリカ（登録商標）、ダウケミカル（株）製のカリバー（登録商標）等が挙げられる。

[0042] ポリフェニレンエーテル（PPE）は、下記式：

[0043]

[化6]



[0044] で表される樹脂である。PPEは他の樹脂とポリマーアロイを形成（変性PPE）することができ、本発明においてはポリスチレンとのポリマーアロイであるm-PPE等を用いることもできる。PPEの市販品としては、GE社製のノリル N1250等のノリル（登録商標、変性PPE）シリーズ、旭化成社製のザイロン（登録商標、変性PPE） X 9102等が挙げられる。

[0045] これらは、いずれもエンジニアリングプラスチックに分類される樹脂である。

[0046] [樹脂分散体の作製]

次に、本発明の樹脂分散体について詳細に説明する。本発明における樹脂分散体とは、上記樹脂（X）を溶解させた樹脂溶液と、カチオン性基含有有機高分子化合物の水溶液とを混合して樹脂（X）の微粒子を形成させる工程（A）（晶析工程）と、塩基によりカチオン性基含有有機高分子化合物を樹脂（X）微粒子の表面に析出させ被覆させる工程（B）（塩基析工程）と、カチオン性基含有有機高分子化合物被覆された樹脂（X）粒子をろ別し、水洗して含水カチオン性基含有有機高分子化合物被覆樹脂（X）粒子ウェットケーキを得る工程（C）（ウェットケーキ作製工程）と、得られたウェットケーキを塩基により中和して再分散、調整（工程（D）：分散体作製工程）して得られる樹脂（X）分散体のことである。

[0047] 樹脂（X）は、溶媒に溶解させたものを用いる。ここで後述する無機塩を加える場合もあるが、特に加えなくても良い。本発明に用いることのできる樹脂（X）の形態は特に問わないが、具体的に例示するならば粉体、顆粒、ペレット、繊維、フィルム、成形品等が挙げられる。操作性及び溶解に要す

る時間を短縮させる観点から、粉末、顆粒、ペレットが望ましい。これらの中でも特に粉体の樹脂（X）が好ましく用いられる。通常、樹脂（X）、溶媒を容器中に投入した後、溶解を行うが、容器へ投入する順序は問わない。

[0048] 容器は、高温下で使用する場合には、耐圧製容器を用いる方が好ましい。容器中の雰囲気は、空気雰囲気下、不活性ガス雰囲気下のいずれでも良いが、樹脂（X）と反応したり、樹脂（X）自身を劣化させるような雰囲気を避けるべきであるため、不活性ガス雰囲気下が好ましい。

ここでいう、不活性ガスとは、窒素ガス、二酸化炭素、ヘリウムガス、アルゴンガス、ネオンガス、クリプトンガス、キセノンガスなどが挙げられ、経済性、入手容易性を勘案して、窒素ガス、アルゴンガス、二酸化炭素ガスが望ましく、より好ましくは窒素ガス或いはアルゴンガスが用いられる。

[0049] 無機塩として、特に制限はないが、通常、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニアなどの塩化物、臭化物、炭酸塩、硫酸塩等が用いられる。具体的には、塩化ナトリウム、塩化リチウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アンモニウム等の塩化塩、臭化ナトリウム、臭化リチウム、臭化カリウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウム、臭化アンモニウム等の臭化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸アンモニウム等の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、硫酸マグネシウム、硫酸アンモニウム等の硫酸塩等が用いられるが、塩化ナトリウム、塩化リチウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アンモニウム等の塩化物が好ましい。これらは一種または二種以上で用いることができる。

無機塩を加える場合の樹脂（X）に対する無機塩の重量比率は、樹脂（X） 1 質量部に対して 0.1 ～ 10 質量部の範囲、好ましくは、0.5 ～ 5 質量部の範囲である。

[0050] 本発明で用いられる溶媒としては、樹脂（X）を溶解するものであれば特に制限はなく本発明の分散体を得ることができる。例えば、クロロホルム、

ブromoホルム、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、2, 6-ジクロロトルエン、1-クロロナフタレン、ヘキサフルオロイソプロパノール等のハロゲン系溶媒、N-メチル-2-ピロリジノン、N-エチル-2-ピロリジノン等のN-アルキルピロリジノン系溶媒、N-メチル-ε-カプロラクタム、N-エチル-ε-カプロラクタム等のN-アルキルカプロラクタム系溶媒、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、テトラメチルスルホン等の極性溶媒の中から選ばれる少なくとも一種の溶媒が挙げられる。好ましくは、N-メチル-2-ピロリドン、1-クロロナフタレン、o-ジクロロベンゼン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの中から選ばれる少なくとも一種の溶媒である。これらの中でも特に、作業性、水溶性を考慮するとN-メチル-2-ピロリドン、1-クロロナフタレン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが好ましく用いられる。

[0051] 溶媒に対する樹脂(X)の重量比率は、溶媒に樹脂(X)が溶解する限り特に制限はないが、溶媒100質量部に対して0.1~20質量部の範囲を例示することができ、好ましくは、0.1~10質量部であり、より好ましくは、0.1~5質量部である。ここで、樹脂(X)をより良く溶解させるために、混合した反応液を昇温させて行うこともできる。

[0052] また、反応液を攪拌してもしなくても良いが、好ましくは攪拌したほうが良く、これにより溶解に要する時間を短くすることができる。

[0053] 次に上記で得られた樹脂(X)溶解液を基に、本発明である樹脂(X)分散体及びそれから得られる粉体粒子の製造方法を、製造工程順に詳細に説明する。

[0054] [晶析工程] (工程A)

まず、予めカチオン性基含有有機高分子化合物水溶液を調整する。

[0055] また、前記カチオン性基含有有機高分子化合物の主骨格は、(メタ)アク

リル酸エステル樹脂、（メタ）アクリル酸エステルースチレン樹脂、（メタ）アクリル酸エステルーエポキシ樹脂、ビニル樹脂、ウレタン樹脂、ポリアミドイミド樹脂である。また、本発明で使用されるアカチオン性基含有有機高分子化合物は、単体でも上記カチオン性基含有有機高分子化合物を１種類以上混合してもよく、酸性の状態で溶解すれば、本発明の樹脂（X）分散体、樹脂（X）粉体粒子に使用することができる。

[0056] カチオン性基含有有機高分子化合物は、酸性水溶液中で完全に溶解させる。ここで使用する酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機の酸性物質、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸類、酢酸、ギ酸、シュウ酸、アクリル酸、メタクリル酸、アスコルビン酸、メルドラム酸等のカルボン酸類等の有機の酸性物質が好ましい。これらは一種または二種以上で用いることができる。また、カチオン性基含有有機高分子化合物を溶解するための酸量としては、樹脂を完全に溶解させるために、カチオン性基含有有機高分子化合物のアミン価に対して、70～300%がより好ましい。

また、カチオン性基含有有機高分子化合物のアミン価が40～300mg KOH/gのものを使用することが好ましい。

このようなカチオン性基含有有機高分子化合物は後述の製造例に記載の方法等で合成して用いても良いし、市販品を用いても良い。市販品の具体例としては、アクリディックWPL-430（DIC株式会社製）等が挙げられる。

[0057] さらに、本発明では、カチオン性基含有有機高分子化合物により、樹脂（X）の粒子の一部または表面全体を被覆しても、分散安定性に効果が得られる。そのため、樹脂（X）100質量部に対して、1質量部～200質量部を使用することが好ましい。中でも5質量部～150質量部になるように使用するのが、最も分散安定性が高くなるため好ましい。

[0058] 次に、調整したカチオン性基含有有機高分子化合物水溶液に上記で調整した樹脂（X）溶解液を注ぐことで、樹脂（X）分散液（晶析液）を得ること

ができる。この時点では本発明の目的物である「カチオン性基含有有機高分子化合物により被覆された樹脂（X）粒子の分散体」とは異なるものである。この晶析工程にける樹脂（X）の粒子状態については後述の通りである。

[0059] 調整したカチオン性基含有有機高分子化合物水溶液は、攪拌羽根等の攪拌機で高速攪拌された水流を作製することが好ましい。乱流、層流いずれでも構わないが、周速は速い方が晶析した粒子サイズを細かく出来るため好ましい。

[0060] 樹脂（X）の溶解液の注水速度は、遅いほど細かい粒子を形成し得る上で好適である。注水方法としては、調整したカチオン性基含有有機高分子化合物溶液を強攪拌した溶液に、直接注水する方法がある。ここで、カチオン性基含有有機高分子化合物溶液の攪拌は、微細な樹脂粒子を形成するために、強攪拌が好ましい。

また、樹脂（X）の溶解液を注ぎ終えた後に得られた樹脂（X）分散液（晶析液）に対して機械的粉碎を行うことにより分散させる工程〔分散工程〕を経ることもできる。これにより、より良好な分散安定性を保持することができる。ここで、機械的粉碎としては、後述する機械的粉碎装置の項目で述べた装置を用いる方法などが挙げられる。

[0061] この晶析工程にける樹脂（X）の粒子状態は、カチオン性基含有有機高分子化合物が樹脂（X）粒子の表層に存在しており、まだ強固に固着している状態ではないと思われる。カチオン性基含有有機高分子化合物末端の塩基性基が酸性物質とのイオン結合状態であるため、柔軟に樹脂（X）粒子の表層上に存在していると推測されるためである。後工程の塩基析工程で塩基により、カチオン性基含有有機高分子化合物の官能基の塩交換反応がおき、樹脂（X）表面に固着されるものである。

[0062] 〔塩基析工程〕（工程B）

上記工程で得られた水溶性樹脂が表層に存在する樹脂（X）粒子を、塩基によって塩基析出させ、カチオン性基含有有機高分子化合物により被覆された樹脂（X）粒子を沈殿させたスラリーを作製する工程である。

本工程は、無機塩を加えて行うこともできる。無機塩を用いる場合には、その種類に特に制限はないが、通常、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニアなどの塩化物、臭化物、炭酸塩、硫酸塩等が用いられる。具体的には、塩化ナトリウム、塩化リチウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アンモニウム等の塩化塩、臭化ナトリウム、臭化リチウム、臭化カリウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウム、臭化アンモニウム等の臭化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸アンモニウム等の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、硫酸マグネシウム、硫酸アンモニウム等の硫酸塩等が用いられるが、塩化ナトリウム、塩化リチウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アンモニウム等の塩化物が好ましい。これらは一種または二種以上で用いることができる。無機塩を用いる場合の樹脂（X）に対する無機塩の重量比率は、例えば、樹脂（X）1質量部に対して1～5質量部の範囲で用いることができる。

[0063] 塩基析出に使用される塩基としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等が挙げられ、中でも水酸化カリウムが好ましい。

[0064] 塩基濃度は、各種カチオン性基含有有機高分子化合物、各種樹脂（X）にもよるが、カチオン性基含有有機高分子化合物の末端置換基数による設定が必要で、塩基により系内のpHを11～13に調整する。

[0065] [ウェットケーキ作製工程]（工程C）

上記塩基析工程で得られたカチオン性基含有高分子化合物により被覆された樹脂（X）粒子を沈殿させたスラリーから、カチオン性基含有高分子化合物により被覆された樹脂（X）粒子をろ別し、ウェットケーキにする工程である。ろ別する方法としては、ろ過や遠心分離等、粒子と液体が分離可能であれば如何なる方法でも構わない。ろ別されたウェットケーキ中の水分量は、15～55%の範囲が好ましく、水分量が低すぎると後工程での再分散でほぐれにくくなり、再分散性が悪くなるため、好ましい水分量は、20～45%である。ウェットケーキは、残存する有機溶媒や、未析出の樹脂を洗浄

するため、イオン交換水、蒸留水、純水、水道水等で洗浄を行う。洗浄方法は、ウェットケーキ上から、洗浄溶媒をかけてろ過洗浄してもよいし、ウェットケーキを洗浄溶媒に再解膠して洗浄してもよい。

[0066] [分散体作製工程] (工程D)

上記ウェットケーキ作製工程で得られたウェットケーキを水にビーズミルや超音波分散機等で、再解膠し、前述した、無機の酸性物質、有機の酸性物質等でpHを3～6に調整して、樹脂(X)分散体を得ることができる。得られる分散体中の不揮発分は、15～40%である。

[0067] [樹脂(X)粉体粒子の作製] (工程E1及び工程E2)

さらに、本発明における樹脂(X)粉体粒子とは、上記工程Cで得られたウェットケーキあるいは、工程Dで得られた樹脂(X)分散体から水分を除去し、その後乾燥して得られるカチオン性基含有有機高分子化合物で被覆された樹脂(X)粉体粒子のことである。乾燥した後、各種粉碎装置で粉碎して、所望の粒子サイズに調整して使用することが可能である。

[0068] 後述の測定方法における分散粒径が1 μ m未満になるまで上記樹脂(X)粗粒子を分散させた樹脂(X)粗粒子懸濁液の機械的粉碎を行う。好ましくは分散粒径が500nm未満となるまで機械的粉碎を行う。

[機械的粉碎装置]

機械的粉碎装置として、市販の機械的粉碎装置を挙げることができる。特に樹脂(X)粗粒子を効率よく分散、粉碎し、粒径の小さな樹脂(X)微粒子の分散液を作製するために好適な機械的粉碎装置として、ボールミル装置、ビーズミル装置、サンドミル装置、コロイドミル装置、ディスパー分散攪拌装置、湿式微粒化装置(例えば、スギノマシン製のアルティマイザー、Hielscher社製の超音波分散機等)が挙げられるが、なかでもボールミル装置、ビーズミル装置、サンドミル装置、湿式微粒化装置、から選択される装置が好ましい。機械的粉碎の際の粉碎の力は一般に大きくなるほど、また粉碎時間が長くなるほど得られる微粒子の分散粒径は、小さくなる方向にあるが、これらが過度になると凝集が生じやすくなるので、適切な範囲に

制御される。例えばビーズミルではビーズ径やビーズ量の選択、周速の調整で、その制御が可能である。

[0069] 樹脂（X）微粒子分散液においても、場合によっては沈殿物を含む場合もある。その際には、沈殿部と分散部を分離して利用してもよい。分散液のみを得る場合には、沈殿部と分散部の分離を行えばよく、そのためには、デカンテーション、ろ過などを行えば良い。また、より粒径の細かい粒子まで必要な場合には、遠心分離などを行い、粒径の大きなものを完全に沈降させ、デカンテーションやろ過を行い、沈殿部分を除去すればよい。

[0070] 本発明で得られた樹脂（X）微粒子分散液は、通常24時間静置しても微粒子とカチオン性基含有有機高分子化合物水溶液とが分離しない。

[0071] このようにして得られた樹脂（X）微粒子分散液は、その特性から塗料、接着、ポリマーコンパウンド分野における有用な添加剤となる。

実施例

[0072] 以下、実施例を挙げることにより、本発明をより詳細に説明する。しかし、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0073] 後記する実施例、比較実施例で得た樹脂分散体の分散粒径及び沈降性の測定方法を記載する。

[0074] [分散粒径の測定]

得られた樹脂分散液を、「MT-3300EXII」（日機装社製のレーザードップラー式粒度分布計）を用いて測定したD50粒径を分散粒径とした。

[0075] [目視による沈降の確認]

得られた樹脂分散体を24時間静置させた際の上澄みを確認した。上澄みが透明である場合は「沈降あり」、上澄みが確認されない場合は「沈降なし」と判断した。

[0076] [カチオン性基含有有機高分子化合物の製造]

本明細書で用いられるカチオン性基含有有機高分子化合物の製造方法の一例を以下に記載するが、これら以外のカチオン性基含有有機高分子化合物に

についても同様の方法で製造することができる。

[0077] (製造例1) カチオン性基含有有機高分子化合物 (KR-1) の製造

攪拌装置、モノマー専用滴下装置、開始剤専用滴下装置、温度センサー、および上部に窒素導入装置を有する還流装置を取り付けた反応容器を有する自動重合反応装置 (重合試験機DSL-2AS型、轟産業 (株) 製) の反応容器にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMAc) 240部とイソブチルアルコール (iBuOH) 240部を仕込み、攪拌しながら反応容器内を窒素置換した。反応容器内を窒素雰囲気中に保ちながら80℃に昇温させた後、モノマー専用滴下装置より、スチレン240部、メタクリル酸メチル198.3部、メタクリル酸ジメチルアミノエチル360部、アクリル酸ブチル0.8部、アクリル酸イソブチル0.8部、メタクリル酸0.08部の混合液、および開始剤専用滴下装置より、「ABN-E (登録商標)」 (有効成分2,2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル、(株) 日本ファインケム製) 40.0部とPGMAc312部の混合液を5時間かけて滴下した。滴下終了2時間後に「パーブチルO (登録商標)」 (有効成分ペルオキシ2-エチルヘキサン酸t-ブチル、日油 (株) 製) 1.6部とPGMAc8.0部の混合液を添加した。その後同温度で4時間反応を継続させた後、不揮発分を50%に調整し、カチオン性基含有有機高分子化合物 (KR-1) のPGMAc/iBuOH溶液を得た (固形分アミン価160.8mg KOH/g)。

[0078] (実施例1)

・工程 (A) [晶析工程]

激しく攪拌させたカチオン性基含有有機高分子化合物水溶液 (カチオン性基含有有機高分子化合物 (KR-1) 1.58gと、2%塩酸 6.67gと、水 2500gを混合したもの) に、PPSU (BASF社製 Ultrason P-3010) 10gをN-メチル-2-ピロリドン 500gに180℃にて溶解させたPPSU溶液を投入し、金属メッシュ (目開き45μm) にて粗大粒子を除去することで、PPSU微粒子を含む分散液 (

晶析液)を得た。この操作を5回繰り返した。

[0079] ・工程(B) [塩基析工程]

前記工程(A)で得られたPPSU微粒子分散液に5%水酸化カリウムを75.4g添加し、カチオン性基含有有機高分子化合物をPPSU粒子表面に析出させて、塩基析スラリー(PPSU微粒子-カチオン性樹脂粒子)を得た。

[0080] ・工程(C) [ウェットケーキ作製工程]

前記工程(B)で得られた塩基析スラリーより水性媒体を吸引ろ過し、ろ集し、水洗・搾汁することで、不揮発分30%のカチオン性基含有有機高分子化合物被覆PPSUウェットケーキを得た。

[0081] ・工程(D) [微粒子分散体作製工程]

前記工程(C)で得られたウェットケーキ110gと10%酢酸4.13gと水40gを混合して得たスラリーを超音波分散機(hielscher製UP400S)にて60分間超音波照射し、不揮発分31%のPPSU分散体を得た。得られた分散体の分散粒径を、Microtrac-MT3300EX II(日機装株式会社製)で測定したところ、 $D_{50}=77\text{ nm}$ であった。また、一晩静置しても目視での沈殿はみられなかった(固液分離なし)。

[0082] (実施例2)

前記実施例1で用いたPPSUに代えて、ポリエーテルスルホン(PES)(BASF社製 Ultrason E-1010)を用いた以外は、実施例1と同様にして(実施例1と同様にカチオン性基含有有機高分子化合物としてはKR-1を使用)、不揮発分31%のPES分散体を得た。得られた分散体の分散粒径を、Microtrac-MT3300EX II(日機装株式会社製)で測定したところ、 $D_{50}=78\text{ nm}$ であった。また、一晩静置しても目視での沈殿はみられなかった(固液分離なし)。

[0083] (実施例3)

前記実施例1で用いたPPSUに代えて、ポリスルホン(PSF)(BA

SF社製 Ultrason S-2010)を用いた以外は、実施例1と同様にして(実施例1と同様にカチオン性基含有有機高分子化合物としてはKR-1を使用)、不揮発分30%のPSF分散体を得た。得られた分散体の分散粒径を、Microtrac-MT3300EX II(日機装株式会社製)で測定したところ、 $D_{50}=125\text{ nm}$ であった。また、一晚静置しても目視での沈殿はみられなかった(固液分離なし)。

[0084] (比較例1)

前記実施例1において、カチオン性基含有有機高分子化合物水溶液の代わりに、2%塩酸 6.67 gと、水 2500 gとを混合した水溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様の操作を実施したが、塩基析出せず、カチオン性基含有有機高分子化合物被覆PPSUウェットケーキを作製することができなかった。(PPSU分散体作製不可能)

[0085] (比較例2)

前記実施例1において、カチオン性基含有有機高分子化合物(KR-1) 1.58 gの代わりに、アセチレングリコール系非イオン性界面活性剤であるサーフィノール465(エアプロダクツアンドケミカルズ社製)を1.0 g使用した以外は、実施例1と同様の操作を実施したが、塩基析出せず、カチオン性基含有有機高分子化合物被覆PPSUウェットケーキを作製することができなかった。(PPSU分散体作製不可能)

[0086] (比較例3)

前記実施例2において、カチオン性基含有有機高分子化合物水溶液の代わりに、2%塩酸 6.67 gと、水 2500 gとを混合した水溶液を用いたこと以外は、実施例2と同様の操作を実施したが、塩基析出せず、カチオン性基含有有機高分子化合物被覆PPSUウェットケーキを作製することができなかった。(PES分散体作製不可能)

[0087] (比較例4)

前記実施例2において、カチオン性基含有有機高分子化合物(KR-1) 1.58 gの代わりに、アセチレングリコール系非イオン性界面活性剤で

あるサーフィノール465（エアープロダクツアンドケミカルズ社製）を1.0g使用した以外は、実施例2と同様の操作を実施したが、塩基析出せず、カチオン性基含有有機高分子化合物被覆PPSUウェットケーキを作製することができなかった。（PES分散体作製不可能）

[0088] [電着塗装評価]

本発明で得られる分散体は多くの用途展開が考えられる。以下では、その一例として、コーティング分野への展開について記載する。コーティング分野における一例として、電着塗装評価を行った。カチオン電着は、被塗物の溶出がないことから、腐食性に優れるコーティング方法の一種である。本発明の樹脂分散体を電着液として使用する場合、適宜、イオン交換水等で不揮発分を調整したり、必要に応じ各種添加剤を加えて使用したりすることができる。

実施例1～3で得た樹脂微粒子分散体をイオン交換水で不揮発分10%に調製した電着液をそれぞれ作製した。作製した電着液に陽極、陰極ともにアルミ板を浸して直流電源装置PB80-1B（TEXIO社製）にて100Vで通電した結果、電着塗装が可能であることを確認した。

産業上の利用可能性

[0089] 本発明のカチオン性基含有有機高分子化合物で被覆された樹脂粉体粒子及び該粒子からなる分散体は、長期に分散安定性に優れることから、塗料用途などにおいて好適に利用可能である。

請求の範囲

- [請求項1] ガラス転移温度が100℃以上であることを特徴とする樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂粒子と、カチオン性基含有有機高分子化合物と、塩基と、水性媒体とを含んでなる樹脂分散体において、前記樹脂粒子がカチオン性基含有有機高分子化合物により被覆されていることを特徴とする樹脂分散体。
- [請求項2] 前記カチオン性基含有有機高分子化合物の主骨格が、(メタ)アクリル酸エステル樹脂、(メタ)アクリル酸エステルースチレン樹脂、(メタ)アクリル酸エステルーエポキシ樹脂、ビニル樹脂、ウレタン樹脂及びポリアミドイミド樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の有機高分子化合物であることを特徴とする請求項1に記載の分散体。
- [請求項3] 前記カチオン性基含有有機高分子化合物のアミン価が40～300 mg KOH/gであることを特徴とする請求項1又は2に記載の分散体。
- [請求項4] 前記カチオン性基含有有機高分子化合物において、カチオン性基の中和に用いられる酸が無機酸、スルホン酸、カルボン酸及びビニル性カルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の酸であることを特徴とする請求項1に記載の分散体。
- [請求項5] 前記分散体中の樹脂粒子の分散粒径が1 μm未満であることを特徴とする請求項1～4いずれか一項に記載の分散体。
- [請求項6] ガラス転移温度が100℃以上である樹脂の微粒子であって、該微粒子がカチオン性基含有有機高分子化合物で被覆されていることを特徴とする微粒子。
- [請求項7] ガラス転移温度が100℃以上であることを特徴とする樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂溶液とカチオン性基含有有機高分子化合物水溶液とを混合し、樹脂微粒子を形成させる工程(A)と、

工程（Ａ）で得られた樹脂微粒子と塩基とを反応させて樹脂微粒子表面にカチオン性基含有有機高分子化合物を析出させてカチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子を沈殿させる工程（Ｂ）と、工程（Ｂ）で得られたカチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子をろ別、洗浄し、含水カチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子ウェットケーキを得る工程（Ｃ）と、工程（Ｃ）で得られた含水カチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子ウェットケーキと酸とを反応させてカチオン性基含有有機高分子化合物により被覆された樹脂粒子からなる分散体を得る工程（Ｄ）と、を含む樹脂分散体の製造方法。

[請求項8]

ガラス転移温度が100℃以上であることを特徴とする樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂溶液とカチオン性基含有有機高分子化合物水溶液とを混合し、樹脂微粒子を形成させる工程（Ａ）と、
工程（Ａ）で得られた樹脂微粒子と塩基とを反応させて樹脂微粒子表面にカチオン性基含有有機高分子化合物を析出させてカチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子を沈殿させる工程（Ｂ）と、
工程（Ｂ）で得られたカチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子をろ別、洗浄し、含水カチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子ウェットケーキを得る工程（Ｃ）と、
工程（Ｃ）で得られた含水カチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子ウェットケーキを乾燥してカチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粉体粒子を得る工程（Ｅ１）と、を含む樹脂粉体粒子の製造方法。

[請求項9]

ガラス転移温度が100℃以上であることを特徴とする樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂溶液とカチオン性基含有有機高分子化合物水溶液とを混合し、樹脂微粒子を形成させる工程（Ａ）と、
、

工程（Ａ）で得られた樹脂微粒子と塩基とを反応させて樹脂微粒子表面にカチオン性基含有有機高分子化合物を析出させてカチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子を沈殿させる工程（Ｂ）と、工程（Ｂ）で得られたカチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子をろ別、洗浄し、含水カチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子ウェットケーキを得る工程（Ｃ）と、工程（Ｃ）で得られた含水カチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粒子ウェットケーキと塩基とを反応させてカチオン性基含有有機高分子化合物により被覆された樹脂粒子からなる分散体を得る工程（Ｄ）と、工程（Ｄ）で得られたカチオン性基含有有機高分子化合物により被覆された樹脂粒子からなる分散体を乾燥してカチオン性基含有有機高分子により被覆された樹脂粉体粒子を得る工程（Ｅ２）と、を含む樹脂粉体粒子の製造方法。

- [請求項10] 前記工程（Ａ）の後に、工程（Ａ）で得られた樹脂微粒子の分散液に対し、機械的粉碎を行うことを特徴とする請求項７に記載の樹脂分散体の製造方法。
- [請求項11] 前記工程（Ａ）の後に、工程（Ａ）で得られた樹脂微粒子の分散液に対し、機械的粉碎を行うことを特徴とする請求項８又は９に記載の樹脂粉体粒子の製造方法。
- [請求項12] 請求項１～５いずれか一項に記載の分散体を用いてなる塗料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062353

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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)

C08J3/07, C08J3/16, C08L33/14, C08L71/10, C08L75/04, C08L79/08, C08L81/06, C09D7/12, C09D133/04, C09D171/10, C09D175/04, C09D179/08, C09D181/06, C09D201/02, C25D13/06

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 A	JP 2010-209344 A (Nippon Paper Chemicals Co., Ltd.), 24 September 2010 (24.09.2010), claims; paragraphs [0026] to [0027], [0030] to [0033], [0035]; examples & WO 2001/007518 A1 claims	1-6, 12 7-11
A	JP 2010-084137 A (Nippon Paper Chemicals Co., Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), (Family: none)	1-12
A	JP 2004-075820 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 11 March 2004 (11.03.2004), (Family: none)	1-12

☒ 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
10 June 2016 (10.06.16)

Date of mailing of the international search report
21 June 2016 (21.06.16)

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/JP2016/062353

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-037811 A (Goo Chemical Co., Ltd.), 22 February 1986 (22.02.1986), (Family: none)	1-12
P, A	WO 2015/178105 A1 (DIC Corp.), 26 November 2015 (26.11.2015), (Family: none)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062353

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*C08J3/07(2006.01)i, C08J3/16(2006.01)i, C08L33/14(2006.01)i,
C08L71/10(2006.01)i, C08L75/04(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i,
C08L81/06(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/04(2006.01)i,
C09D171/10(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i, C09D179/08(2006.01)i,
C09D181/06(2006.01)i, C09D201/02(2006.01)i, C25D13/06(2006.01)i*

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. 特別ページ参照

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（IPC））

Int.Cl. C08J3/07, C08J3/16, C08L33/14, C08L71/10, C08L75/04, C08L79/08, C08L81/06, C09D7/12, C09D133/04, C09D171/10, C09D175/04, C09D179/08, C09D181/06, C09D201/02, C25D13/06

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 A	JP 2010-209344 A（日本製紙ケミカル株式会社）2010.09.24, 請求 の範囲, 段落 0026-0027, 0030-0033, 0035, 実施例 & WO 2001/007518 A1 CLAIMS	1-6, 12 7-11
A	JP 2010-084137 A（日本製紙ケミカル株式会社）2010.04.15,（ファ ミリーなし）	1-12
A	JP 2004-075820 A（大日本インキ化学工業株式会社）2004.03.11,（ファ ミリーなし）	1-12

☒ 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

の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

10.06.2016

国際調査報告の発送日

21.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

加賀 直人

4 F

9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 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
A	JP 61-037811 A (互応化学工業株式会社) 1986.02.22, (ファミリーなし)	1-12
P A	WO 2015/178105 A1 (D I C株式会社) 2015.11.26, (ファミリーなし)	1-12

発明の属する分野の分類

C08J3/07(2006.01)i, C08J3/16(2006.01)i, C08L33/14(2006.01)i, C08L71/10(2006.01)i,
C08L75/04(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, C08L81/06(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i,
C09D133/04(2006.01)i, C09D171/10(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i,
C09D179/08(2006.01)i, C09D181/06(2006.01)i, C09D201/02(2006.01)i,
C25D13/06(2006.01)i