

(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 2015/087984 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) C09C 3/00 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/082895
- (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 2013-255867 2013 年 12 月 11 日(11.12.2013) JP
特願 2014-144266 2014 年 7 月 14 日(14.07.2014) 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 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 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 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 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 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 3 6 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: MANUFACTURING METHOD FOR COMPOSITE PARTICLE, COMPOSITE PARTICLE, AND DISPERSION

(54) 発明の名称: 複合粒子の製造方法、複合粒子及び分散体

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a manufacturing method for a composite particle in which the adhesiveness between a coating material and a solid raw-material is excellent. The manufacturing method for this composite particle (C) forms the composite particle (C) using a mixture (X) the structural components of which are a solid raw-material (B), a compressible fluid (F), and a coating material (A), wherein the manufacturing method is characterized by including a step for crushing the solid raw-material (B) and a step for coating using the coating material (A).

(57) 要約: 本発明の目的は、被覆物質と固体原料の接着性に優れた複合粒子の製造法を提供することであって、本発明の複合粒子 (C) の製造方法は、固体原料 (B) と圧縮性流体 (F) と被覆物質 (A) とを構成成分とする混合物 (X) を用いてなる複合粒子 (C) の製造方法であって、固体原料 (B) を解砕する工程と被覆物質 (A) を用いて被覆する工程を含むことを特徴とする。



WO 2015/087984 A1

明 細 書

発明の名称：複合粒子の製造方法、複合粒子及び分散体

技術分野

[0001] 本発明は、複合粒子の製造方法、複合粒子及び分散体に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、乳化重合を利用した被覆法はエマルションの表面で皮膜を形成できるため、有機高分子の被覆法として広く利用されているが、この被覆方法は溶液にしか適用できないため、固体粒子への皮膜形成には適用できない。また、固体粒子を被覆する方法として、被覆材料を粉体ヘスプレーコートする方法も知られているが、被覆材料の熔融液もしくは溶液を噴霧する必要があるため100 μ m未満の粒子の被覆には適用できない。そこで、固体粒子と反応する反応性基を持つ被覆物質を添加する被覆法も検討されているが、作成に時間がかかる上に、固体表面近傍に存在する分子しか反応できず、また反応自体も可逆反応であるため、原理的に固体粒子と結合していない成分が発生するので、皮膜成分の脱落が発生していた。（特許文献1）

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第5378503号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、上記従来技術の問題点を解決することを目的とする。すなわち、本発明は、被覆物質と固体原料の接着性に優れた複合粒子の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、以下のことを見出した。本発明は、固体原料（B）と圧縮性流体（F）と被覆物質

(A) とを構成成分とする混合物 (X) を用いてなる複合粒子 (C) の製造方法であって、固体原料 (B) を解砕する工程と被覆物質 (A) を用いて被覆する工程を含む複合粒子 (C) の製造方法である。

発明の効果

[0006] 本発明により、被覆物質と固体原料の接着性に優れ、脱落成分が発生しにくい複合粒子の製造方法を提供することができる。

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複合粒子 (C) の作成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。

本発明に用いられる圧縮性流体 (F) は、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、更に好ましくは液体二酸化炭素、亜臨界二酸化炭素又は超臨界二酸化炭素が好ましい。なお、圧縮性流体とは、常温で常圧以上の圧力により圧縮されている流体のことを意味する。

混合物 (X) において、圧縮性流体 (F) の圧力は 2 MPa 以上であることが好ましく、より好ましくは 3 MPa 以上、さらに好ましくは 4 MPa 以上である。圧力が高いほど圧縮性流体 (F) が固体原料 (B) に浸透して、固体原料を粉砕しやすくなる。

[0009] 圧縮性流体と他の物質の合計中の圧縮性流体 (F) 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、特に好ましくは 90 重量%以上である。

[0010] 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。

圧縮性流体と混合物との体積割合は、混合物 (X) / 圧縮性流体 (F) が 0.25 以上、より好ましくは 0.5 以上、特に好ましくは 0.7 以上である。

。

[0011] 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）。

媒体の溶解性、不活性性及び拡散性の観点から、例えば超臨界二酸化炭素、亜臨界二酸化炭素、又は液体二酸化炭素等が挙げられる。

[0012] 被覆物質（A）は、有機物（a1）及び／又無機物（a2）を含む。

有機物（a1）としては、単量体（a11）を構成単量体とする（共）重合体等が挙げられる。

無機物（a2）としては、下記に記載の無機物及びその前駆体（a'0）等が挙げられる。

また、被覆物質（A）は有機物（a1）と無機物（a2）との複合物質であってもよく、単量体（a11）が無機物（a2）を含む無機物含有単量体であってもよい。

[0013] 単量体（a11）としては、特に制限はないが、例えば以下の例が挙げられ、二種類以上併用しても良い。

（a11-1）重合性二重結合を有する脂肪族炭化水素：

重合性二重結合を有する鎖状炭化水素：アルケン（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、ドデセン及びオクタデセン等）；炭素数4～30のアルカジエン（例えばブタジエン、イソプレン、1，4-ペンタジエン、1，5-ヘキサジエン及び1，7-オクタジエン等）。

重合性二重結合を有する環状炭化水素：モノ又はジシクロアルケン（例えばシクロヘキセン、ビニルシクロヘキセン及びエチリデンビシクロヘプテン

等) 及びモノ又はジシクロアルカジエン [例えば (ジ) シクロペンタジエン等] 等。

[0014] (a 1 1 - 2) 重合性二重結合を有する芳香族炭化水素 :

スチレン ; スチレンのハイドロカルビル (炭素数 1 ~ 30 のアルキル、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、ジビニルキシレン及びトリビニルベンゼン等) ; 及びビニルナフタレン等。

[0015] (a 1 1 - 3) カルボキシル基と重合性二重結合を有する単量体 :

不飽和モノカルボン酸 {例えば (メタ) アクリル酸 [「(メタ) アクリル」は、アクリル又はメタクリルを意味する。]、クロトン酸、イソクロトン酸及び桂皮酸等} ; 不飽和ジカルボン酸 (無水物) [例えば (無水) マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、(無水) シトラコン酸及びメサコン酸等] ; 不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル (例えばマレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノデシルエステル、フマル酸モノエチルエステル、イタコン酸モノブチルエステル及びシトラコン酸モノデシルエステル等) 等。

[0016] (a 1 1 - 4) カルボキシル基と重合性二重結合を有する単量体の塩 :

上記 (a 1 1 - 3) カルボキシル基と重合性二重結合を有する単量体のアルカリ金属塩 (ナトリウム塩及びカリウム塩等)、アルカリ土類金属塩 (カルシウム塩及びマグネシウム塩等)、アンモニウム塩及びアミン塩等。

[0017] (a 1 1 - 4 - 1) カルボキシル基と重合性二重結合を有する単量体のアンモニウム塩又はアミン塩 :

上記 (a 1 1 - 3) カルボキシル基と重合性二重結合を有する単量体の 1 級アミン塩 (エチルアミン塩、ブチルアミン塩及びオクチルアミン塩等)、2 級アミン (ジエチルアミン塩及びジブチルアミン塩等)、3 級アミン (ト

リエチルアミン塩及びトリブチルアミン塩等)、4級アンモニウム塩(テトラエチルアンモニウム塩、トリエチルラウリルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩及びトリブチルラウリルアンモニウム塩等)、より具体的にはアクリル酸アンモニウム、メタクリル酸2-(4-モルホリニル)エチル等。

[0018] (a 1 1-4-2) カルボキシル基と重合性二重結合を有する単量体のアルカリ金属又はアルカリ土類金属:

アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、マレイン酸モノナトリウム、マレイン酸ジナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム、マレイン酸モノカリウム、アクリル酸リチウム、アクリル酸セシウム、アクリル酸カルシウム及びアクリル酸アルミニウム等。

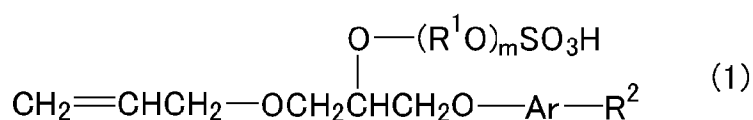
[0019] (a 1 1-5) スルホ基と重合性二重結合を有する単量体及びこれらの塩:

アルケンスルホン酸(例えばビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸及びメチルビニルスルホン酸等); スチレンスルホン酸及びこのアルキル誘導体(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(例えばスルホプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシー-3-(メタ)アクリロキシプロピルスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエタンスルホン酸及び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等); スルホ(ヒドロキシ)アルキル(メタ)アクリルアミド[例えば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)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及び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等]; アルキルアリルスルホコハク酸(例えばプロピルアリルスルホコハク酸、ブチルアリルスルホコハク酸、2-エチルヘキシル-アリルスルホコハク酸等); ポリ[n(重合度。以下同様。)=2~30]オキシアルキレン(オキシエチレン、オキシプロピレン及びオキシブチレン等。オキシアルキレンは単独又は併用でもよく、併用する場合、付加形

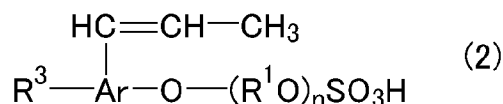
式はランダム付加でもブロック付加でもよい。)モノ(メタ)アクリレート
の硫酸エステル[例えばポリ(n=5~15)オキシエチレンモノメタクリ
レート硫酸エステル及びポリ(n=5~15)オキシプロピレンモノメタク
リレート硫酸エステル等];下記一般式(1)~(3)で表される化合物;
及びこれらの塩等。

なお、塩としては、(a11-4)カルボキシル基と重合性二重結合を有
する単量体の塩を構成する塩として例示したものが挙げられる。

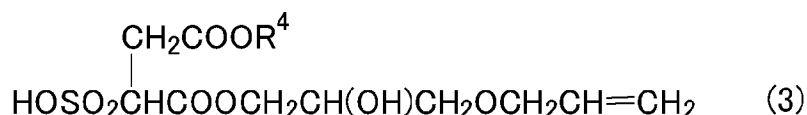
[0020] [化1]



[0021] [化2]



[0022] [化3]



[0023] なお、一般式(1)~(3)中、R¹は炭素数2~4のアルキレン基であり、R¹が複数ある場合、1種でも2種以上でもよく、2種以上を併用した場合は、結合形式はランダムでもブロックでもよい;R²及びR³は、それぞれ独立に炭素数1~15のアルキル基;m及びnは、それぞれ独立に1~50の数;Arはベンゼン環;R⁴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。

[0024] (a11-6)ホスホノ基と重合性二重結合を有する単量体及びその塩:

(メタ)アクリロイルオキシアルキルリン酸モノエステル(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及びフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート等)、(メタ)アクリロイルオキシアルキルホスホン酸(例えば2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸等)。より

具体的には、りん酸 2-（メタクリロイルオキシ）エチル等。

なお、塩としては、（a 1 1-4）カルボキシル基と重合性二重結合を有する単量体を構成する塩として例示したもの挙げられる。

[0025] （a 1 1-7）ヒドロキシル基と重合性二重結合を有する単量体：

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릴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及び蔗糖ア릴エーテル等。

[0026] （a 1 1-8）重合性二重結合を有する含窒素単量体：

（a 1 1-8-1）アミノ基と重合性二重結合を有する単量体：

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릴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及びこれらの塩等。

（a 1 1-8-2）アミド基と重合性二重結合を有する単量体：

（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及びN-ビニルピロリドン等。

(a 1 1 - 8 - 3) ニトリル基と重合性二重結合を有する単量体：

(メタ) アクリロニトリル、シアノスチレン及びシアノアクリレート等。

(a 1 1 - 8 - 4) ニトロ基と重合性二重結合を有する単量体：

ニトロスチレン等。

[0027] (a 1 1 - 9) ラクタム基と重合性二重結合を有する単量体：

N-ビニルカプロラクタム等。

[0028] (a 1 1 - 1 0) ラクトン基と重合性二重結合を有する単量体：

γ -ブチロラクトン (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等。

[0029] (a 1 1 - 1 1) エポキシ基と重合性二重結合を有する単量体：

グリシジル (メタ) アクリレート及びp-ビニルフェニルフェニルオキサイド等。

[0030] (a 1 1 - 1 2) ハロゲン元素と重合性二重結合を有する単量体：

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、クロロスチレン、ブロムスチレン、ジクロロスチレン、クロロメチルスチレン、テトラフルオロスチレン及びクロロプレン等。

[0031] (a 1 1 - 1 3) 重合性二重結合を有するエステル、重合性二重結合を有するエーテル、重合性二重結合を有するケトン及び重合性二重結合を有する含硫黄化合物：

(a 1 1 - 1 3 - 1) 重合性二重結合を有するエステル：

酢酸ビニル、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 (メタクリル酸ベンジル)、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 (メタクリル酸メチル)、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) アクリレート及びエイコシル (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、分枝鎖又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、分枝鎖又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及び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と重合性二重結合を有する単量体 [ポリエチレングリコール [$M_n=300$] モノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール ($M_n=500$) モノアクリレート、メチルアルコールEO10モル付加物 (メタ) アクリレート及び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) アクリレート及びポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等] 等。より具体的には、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メタクリル酸メチルと2- (パーフルオロヘキシル) エチルメタクリレートとの反応物等。

(a11-13-2) 重合性二重結合を有するエーテル:

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、アセトキシスチレン及びフェノキシスチレン等。

(a 1 1-1 4-3) 重合性二重結合を有するケトン：

ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン及びビニルフェニルケトン等。

(a 1 1-1 4-4) 重合性二重結合を有する含硫黄化合物：

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、ビニルエチルスルホン、ジビニルスルホン及びジビニルスルホキサイド等。

[0032] (a 1 1-1 5) イソシアネート基又はブロックイソシアネート基と重合性二重結合を有する単量体：

2-イソシアナトエチルメタクリレート、2-イソシアナトエチルアクリレート、メタクリル酸2-(O-[1'-メチルプロピリデンアミノ]カルボキシアミノ)エチル、2-[(3,5-ジメチルピラゾリル)カルボニルアミノ]エチルメタクリレート、1,1-(ビスアクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート等。

[0033] (a 1 1-1 6) エポキシ基を有する単量体：

モノ及びポリエポキシドとして、芳香族系エポキシ化合物、複素環系エポキシ化合物、脂環族系エポキシ化合物及び脂肪族系エポキシ化合物等。

芳香族系ポリエポキシ化合物として、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。より具体的には、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル。

[0034] (a 1 1-1 7) アミノ基を有する単量体：

鎖状脂肪族モノアミンとして、メチルアミン、エーテルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエタノールアミン等。

鎖状脂肪族ジアミンとして、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及びヘ

キサメチレンジアミン等) 及びポリアルキレンポリアミン [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及びペンタエチレンヘキサミン等] 等。

環状脂肪族モノアミンとして、シクロヘキシルアミン等。

環状脂肪族ポリアミンとして、脂環式ジアミン {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) 及び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} 及び複素環式ジアミン [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、及び1, 4-ビス (2-アミノ-2-メチルプロピル) ピペラジン等] 等。

芳香族モノアミンとして、非置換芳香族モノアミン、4- (3-アミノエチル) ピリジン、アルキル基 (メチル基、エチル基、n-又はイソプロピル基及びブチル基等の炭素数1~4のアルキル基) を有する芳香族モノアミン等。

芳香族ジアミンとして、非置換芳香族ジアミン、アルキル基 (メチル基、エチル基、n-又はイソプロピル基及びブチル基等の炭素数1~4のアルキル基) を有する芳香族ジアミン等。

非置換芳香族モノアミンとして、アニリン等。

非置換芳香族ジアミンとして、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、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、ナフチレンジアミン及びこれらの混合物等。

アルキル基 (メチル基、エチル基、n-又はイソプロピル基及びブチル基等の炭素数1~4のアルキル基) を有する芳香族モノアミンとして、トルイジン、エチルアニリン、イソプロピルアニリン、tert-ブチルアニリン

、tert-ペンチルアニリン等。

アルキル基（メチル基、エチル基、n-又はイソプロピル基及びブチル基等の炭素数1～4のアルキル基）を有する芳香族ジアミンとして、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-ジエチル-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-ジエチル-2,5-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、1,4-ジブチル-2,5-ジアミノベンゼン、2,4-ジアミノメシチレン、1,3,5-トリエチル-2,4-ジアミノベンゼン、1,3,5-トリイソプロピル-2,4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3,5-ジエチル-2,4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3,5-ジエチル-2,6-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、2,6-ジイソプロピル-1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジブチル-1,5-ジアミノナフタレン、3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン、3,3',5,5'-テトライソプロピルベンジジン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトライソプロピル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラブチル-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、3,5-ジイソプロピル-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'-テトライソプロピル-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及びこれらの混合物等。

[0035] (a 1 1-1 8) イソシアネート基を有する単量体：

モノイソシアネートとして、芳香族モノイソシアネート、脂肪族モノイソシアネート、これらのモノ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及びオキサゾリドン基含有変性物等）及びこれらの2種以上の混合物等。

ジイソシアネートとして、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、これらのジ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及びオキサゾリドン基含有変性物等）及びこれらの2種以上の混合物等。

芳香族ジイソシアネートとして、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、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）、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及びこれらの混合物等。

脂肪族ジイソシアネートとして、鎖状脂肪族ジイソシアネート並びにジイソシアヌ酸イソホロン等の環状脂肪族ジイソシアネート等。

鎖状脂肪族ジイソシアネートとして、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（HDI）、ドデカメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、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及びこれらの混合物等。

環状脂肪族ジイソシアネートとして、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-又は2,6-ノルボルナレンジイソシアネート及びこれらの混合物等。

ジイソシアネートの変性物として、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及び/又はオキサゾリドン基を含有する変性物等が用いられ、変性MDI (ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI及び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及びこれらの混合物 [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) との混合物] 等。

[0036] (a11-19) ジオール :

炭素数2~30のアルキレングリコール (例えば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及び2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール等) ; 数平均分子量 (以下 M_n と略記する) = 106~10,000のアルキレンエーテルグリコール (例えば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及びポリテトラメチレンエーテルグリコール等) ; 炭素数6~24の脂環式ジオール (例えば1,4-シクロヘキサジメタノール及び水素添加ビスフェノールA等) ; M_n = 100~10,000の前記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) 付加物 (付加モル数2~100) [例えば

1, 4-シクロヘキサジメタノールのエチレンオキサイド（以下EOと略記する）10モル付加物等]；炭素数15～30のビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールS等）又は炭素数12～24のポリフェノール（例えばカテコール、ハイドロキノン及びレゾルシン等）のAO[EO、プロピレンオキサイド（以下POと略記する）及び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2～100）（例えばビスフェノールA・EO2～4モル付加物及びビスフェノールA・PO2～4モル付加物等）；重量平均分子量（以下Mwと略記する）＝100～5,000のポリラクトンジオール（例えばポリ-ε-カプロラクトンジオール等）；Mw＝1,000～20,000のポリブタジエンジオール等。

[0037] (a11-20) カルボン酸：

モノカルボン酸として、炭素数4～32のアルカンジカルボン酸；炭素数4～32のアルケンジカルボン酸；炭素数8～40の分岐アルケンカルボン酸；炭素数12～40の分岐アルカンカルボン酸；炭素数8～20の芳香族カルボン酸等。

ジカルボン酸として、炭素数4～32のアルカンジカルボン酸（例えばコハク酸、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及びオクタデカンジカルボン酸等）；炭素数4～32のアルケンジカルボン酸（例えばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸及びメサコン酸等）；炭素数8～40の分岐アルケンジカルボン酸[例えばダイマー酸、アルケニルコハク酸（ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸及びオクタデセニルコハク酸等）]；炭素数12～40の分岐アルカンジカルボン酸[例えばアルキルコハク酸（デシルコハク酸、ドデシルコハク酸及びオクタデシルコハク酸等）]；炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸（例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸及びナフタレンジカルボン酸等）等。

[0038] (a11-21) シラン：

アルコキシシラン、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、（メタ）アクリ

ロイル基、アミノ基、イソシアヌレート基、ウレイド機、メルカプト基、スルフィド基、イソシアネート基、カルボキシル基等の置換基を有するシランカップリング剤。

また、シランカップリング剤の具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等。

[0039] (a 1 1-2 2) ラクタム：

ϵ -カプロラクタム等。

[0040] 有機物 (a 1) としては、側鎖及び／又は重合末端に官能基 (a 1 2) を有してもよい。導入する官能基に特に制限はないが、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、酸性基、塩基性基、水酸基、疎水性基、親水性基、ハロゲン基等が挙げられる。

[0041] 有機物 (a 1) が単量体 (a 1 1) を構成単量体とする (共) 重合体である場合には、後述する固体原料 (B) の浸透層内部で単量体 (a 1 1) の重合が開始された (共) 重合体であっても、固体原料 (B) の外部から重合が開始された後、重合途中もしくは末端で粒子内部の単量体 (a 1 1) と重合した (共) 重合体でもかまわない。

[0042] 無機物 (a 2) としては、下記に記載の無機物及びその前駆体 (a' 0) 等が挙げられ、二種類以上併用しても良い。

無機物としては、シリコン、白金 (Pt)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir)、金 (Au)、銀 (Ag) 等及びこれらの化合物等が挙げられる。

前駆体 (a' 0) としては、特に制限はないが、ケイ石還元体、白金塩、ルテニウム塩、ロジウム塩、パラジウム塩、オスミウム塩、イリジウム塩、金塩、銀塩等の金属塩及びシリコン、白金 (Pt)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、オスミウム (Os)、イリジウム

ム（I r）、金（A u）、銀（A g）等の錯体、化合物又は合金等が用いられてもよい。

前記金属の塩又は錯体としては、すなわち、前記貴金属の塩として、塩化物、臭化物、ヨウ化物等のハロゲン化物や、水酸化物、硫化物、硫酸塩、硝酸塩、カリウム複合酸化物、アンモニウム複合酸化物、ナトリウム複合酸化物等の複合酸化物等が好適に用いられる。前記金属の錯体として、アンミン錯体、シアノ錯体、ハロゲノ錯体、ヒドロキシ錯体等が好適に用いられる。例えば、前記無機物の例としてはジメチルジクロロシラン、前記金属として白金を用いる態様においては、塩化白金六水和物（ $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、白金（I V）塩化物、白金（I I）臭化物、白金（I I）硫化物、テトラクロロ白金（I I）酸カリウム、テトラクロロ白金（I I）酸アンモニウム、テトラクロロ白金（I V）酸ナトリウム六水和物、白金（I I）ヘキサフルオロアセチルアセトナト錯体、白金（I I）アセチルアセトナト錯体等が挙げられる。

[0043] 無機物含有単量体としては、りん酸2-（メタクリロイルオキシ）エチルの金属塩やアリルスルホン酸の金属塩等が挙げられる。より具体的には、りん酸2-（メタクリロイルオキシ）エチルと、水酸化ナトリウムと、塩化ルテニウム（I I I）との反応物等が挙げられる。

[0044] 本発明に用いられる固体原料（B）としては、熱可塑性樹脂、エンジニアリングプラスチック、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、固体炭素材料、有機顔料、無機顔料、溶剤に溶解しない染料、フィラー、医薬、開始剤、触媒、紫外線吸収剤、半導体等が挙げられ、圧縮性流体（F）との混合物を形成した際に、圧縮性流体（F）又は必要により溶媒との混合物に浸透又は固体原料（B）表層へ浸透するものであれば、これらに限定されず、非晶性、多結晶、多孔質体又は欠損が存在する固体原料（B）であることが好ましい。

[0045] また、固体原料（B）の形状としては、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。

[0046] 熱可塑性樹脂としては、特に制限はないが、例えばビニル樹脂、ポリウレ

タン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、又は該熱可塑性樹脂を微架橋した樹脂、又は熱可塑性樹脂を海成分、硬化樹脂を島成分とするポリマーブレンドが挙げられ、2種以上を併用してもよい。

[0047] 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、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(ジ)シクロペンタジエン等；テルペン類、例えばピネン等。

(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、2,4-ジメチルスチレン等；及びビニルナフタレン。

(2) カルボキシル基含有ビニルモノマー及びその塩：

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なら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。

(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；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、及び硫酸エステルもしくはスルホン酸基含有ビニルモノマー；ならびこれらの塩等。

（４） 燐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）燐酸モノエステル、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、上記（２）～（４）の塩（有機酸の塩）としては、例えばアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム塩、マグネシウム塩等）、アンモニウム塩、アミン塩もしくは４級アンモニウム塩が挙げられる。

（５） ヒドロキシ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。

（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）等。

(6-5) ニトロ基含有ビニルモノマー：ニトロスチレン等。

(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。

(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。

(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、オクタデシル（メタ）アクリレート、エイコシル（メタ）アクリ

レート、ベヘニル（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10モル付加物（メタ）アクリレート、ラウリルアルコールエチレンオキサイド30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等。

（9-3）ビニルケトン、例えばビニルメチルケトン等。

（10）その他のビニルモノマー：

テトラフルオロエチレン、フルオロアクリレート、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。

[0048] 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-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、（メタ）アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、スチレン-（メタ）アクリル酸、ジビニルベンゼン

共重合体、スチレン-スチレンスルホン酸-（メタ）アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。

[0049] 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（その酸無水物、その低級アルキルエステルを含む）との重縮合物等が挙げられる。ポリオールとしてはジオール（1 1）及び3価以上の価数のポリオール（1 2）が挙げられ、ポリカルボン酸としては、ジカルボン酸（1 3）及び3価以上の価数のポリカルボン酸（1 4）が挙げられる。

ポリオールとポリカルボン酸の反応比率は、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 / 1、更に好ましくは1.5 / 1 ~ 1 / 1、とくに好ましくは1.3 / 1 ~ 1.02 / 1である。

[0050] ジオール（1 1）としては、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）；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）；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）；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）；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等）付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等）付加物；その他、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）、ポリブタジエンジオール等が挙げられる。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及びビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェ

ノール類のアルキレンオキサイド付加物、及びこれと炭素数2～12のアルキレングリコールとの併用である。

[0051] 3価以上のポリオール(12)としては、3～8価又はそれ以上の価数の多価脂肪族アルコール(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、ソルビトール等)；トリスフェノール類(トリスフェノールPA等)；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)；上記トリスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物；上記ノボラック樹脂のアルキレンオキサイド付加物、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。

[0052] ジカルボン酸(13)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデセニルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸等)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸等)；炭素数8以上の分岐アルキレンジカルボン酸[ダイマー酸、アルケニルコハク酸(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)、アルキルコハク酸(デシルコハク酸、ドデシルコハク酸、オクタデシルコハク酸等)]；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のアルケニレ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。

[0053] 3価以上(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。

[0054] なお、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)としては、上述のものの酸無水物又は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。

[0055] ポリウレタン樹脂としては、ポリイソシアネート(15)と活性水素基含

有化合物 {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} との重付加物等が挙げられる。

[0056] 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、ビュレット基、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。

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)、2, 4'-又は4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 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 (HDI) 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) 等が挙げられる。

上記炭素数2~15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、とくに好ましいものはTDI、MDI、HDI、水添MDI、及びIPDIである。

[0057] ポリアミン（16）の例としては、下記のものが挙げられる。

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、テトラメチレンジアミン、及び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。

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等；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C 1～C 4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-トリレンジアミン等〕、及びこれらの異性体の種々の割合の混合物。

〔2〕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*-クロロアニリン等〕。

〔3〕2級アミノ基を有する芳香族ポリアミン〔上記（4）～（6）の芳香族ポリアミンの-NH₂の一部又は全部が-NH-R'（R'はメチル、エチル等の低級アルキル基）で置換したもの〕、例えば〔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〕。

複素環式ポリアミン（C 4～C 15）：

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。

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。

[0058] ポリチオール（17）としては、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が挙げられる。

[0059] エポキシ樹脂としては、ポリエポキシド（18）の開環重合物、ポリエポキシド（18）と活性水素基含有化合物〔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（１８）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。

[0060] ポリエポキシド（１８）としては、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（１８）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（１８）のエポキシ当量（エポキシ基１個当たりの分子量）は、好ましくは６５～１０００であり、更に好ましくは９０～５００である。エポキシ当量が１０００以下であると、架橋構造が密になり硬化物の耐水性、耐薬品性、機械的強度等の物性が向上し、一方、エポキシ当量が６５以上のものは、合成するのが容易である。

[0061] ポリエポキシド（１８）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ポリエポキシ化合物として、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と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、ジグリシジルマレート、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。ポリエポキシドは、2種以上併用しても差し支えない。

[0062] エンジニアリングプラスチックとしては、特に制限はないが、例えばポリアセタール、ナイロン、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンオキシド、ポリブチレンテレフタレート、超高分子量ポリエチレン、メチルペンテンポリマー、ビニルアルコール共重合体、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、芳香族ポリアミド等が挙げられる。

[0063] シリコーン樹脂としては、特に制限はないが、例えばシラン類、シリコーンゴム、シリケート等が挙げられる。

[0064] フッ素樹脂としては、特に制限はないが、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体（ETFE）、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、クロロトリフルオロエチレンーエチレン共重合体（E/C TFE）、ポリビニルフルオライド（PVF）、パーフロロ環状重合体等が挙げられる。

[0065] 固体炭素材料として活性炭、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、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、ナノチューブ、グラフェン、グラファイト、ダイヤモンド等が挙げられる。

[0066] 無機顔料としては、例えば、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、ベンガラ、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、ウルトラマリンプルー、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、マイカ等が挙げられる。

[0067] 有機顔料としては、例えば、アゾ系、アゾメチン系、ポリアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノン系、インジゴ系、チオインジゴ系、キノフタロン系、ベンツイミダゾロン系、イソインドリン系、イソインドリノン系顔料等が挙げられる。具体的には、ピグメントブルーが挙げられる。

[0068] 溶剤に溶解しない染料としては、例えば、アゾ系、アントラキノン系、インジゴ系、フタロシアニン系、カルボニル系、キノンイミン系、メチン系、

キノリン系、ニトロ系等が挙げられる。

[0069] フィラーとしては、特に制限はないが、例えば、補強用フィラー、ガスバリアフィラー、軽量化フィラー、導電性フィラー、磁性付与フィラー、熱伝導性フィラー、圧電性フィラー、制振性フィラー、遮音性フィラー、摺動性フィラー、断熱性フィラー、電磁波吸収フィラー、光散乱性フィラー、難燃性フィラー、高屈折フィラー、熱線輻射性フィラー、放射線吸収フィラー、紫外線吸収フィラー、吸湿性フィラー、脱臭性フィラー、アンチブロッキングフィラー、吸油フィラー、及び吸水フィラー等が挙げられる。引き裂き強度や耐熱性に優れた様々な機能性フィラー分散樹脂等に用いることができる。

[0070] 補強用フィラーとしては、例えば、ウォラストナイト、チタン酸カリウム、ゾノトライト、石膏繊維、アルミボレート、MOS、アラミド繊維、各種ファイバー系、カーボンファイバー（炭素繊維）、グラスファイバー（ガラス繊維）、タルク、マイカ、モンモリロナイト、ガラスフレーク、及びポリオキシベンゾイルウイスキー等が挙げられる。

[0071] ガスバリアフィラーとしては、例えば、合成マイカ系、及びクレー等が挙げられる。

[0072] 軽量化フィラーとしては、例えば、シリカバルーン、ガラスバルーン、及びシラスバルーン等が挙げられる。

[0073] 導電性フィラーとしては、例えば、カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、金属粉、金属繊維、及び金属箔等が挙げられる。

[0074] 磁性付与フィラーとしては、例えば、ネオジウム、フェライト系、磁性酸化鉄、サマコバ（Sm-Co）、及びNd-Fe-B等が挙げられる。

[0075] 熱伝導性フィラーとしては、例えば、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、グラフェン、鉄、及びアルミナ等が挙げられる。

[0076] 圧電性フィラーとしては、例えば、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、及びポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。

[0077] 制振性フィラーとしては、例えば、マイカ、黒鉛、チタン酸カリウム、ゾ

ノトライト、炭素繊維、及びフェライト等が挙げられる。

[0078] 遮音性フィラーとしては、例えば、鉄粉、鉛粉、及び硫酸バリウム等が挙げられる。

[0079] 摺動性フィラーとしては、例えば、黒鉛、六方晶BN、硫化モリブデン、テトラフルオロエチレン粉、及びタルク等が挙げられる。

[0080] 断熱性フィラーとしては、例えば、ガラスバルーン、及びシラスバルーン等が挙げられる。

[0081] 電磁波吸収フィラーとしては、例えば、フェライト、黒鉛、木炭粉、CMC、CNT、及びPZT等が挙げられる。

[0082] 光散乱性フィラーとしては、例えば、酸化チタン、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、アルミ粉、及びマイカ等が挙げられる。

[0083] 難燃性フィラーとしては、例えば、酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硼酸亜鉛、赤燐、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、ドーソナイト、及びメラミン等が挙げられる。

[0084] 高屈折フィラーとしては、例えば、酸化チタン、酸化セリウム、及び酸化ジルコニウム等が挙げられる。

[0085] 熱線輻射性フィラーとしては、例えば、酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、MOS、アルミナ、及び木炭粉末等が挙げられる。

[0086] 放射線吸収フィラーとしては、例えば、鉛粉、硫酸バリウム、及びタンゲステン等が挙げられる。

[0087] 紫外線吸収フィラーとしては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、及び酸化鉄等が挙げられる。

[0088] 吸湿性フィラーとしては、例えば、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、及びシリカゲル等が挙げられる。

[0089] 脱臭性フィラーとしては、例えば、ゼオライト、及び活性白土等が挙げられる。

[0090] アンチブロッキングフィラーとしては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、及びポリテトラフルオロエチレン等が挙げられる。

[0091] 吸油フィラーとしては、例えば、毬藻状炭酸カルシウム、及び毬藻状ゾノトライト等が挙げられる。

[0092] 吸水性フィラーとしては、例えば、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、シリカゲル、ポリピニルアルコール、及びポリアクリル酸（塩）等が挙げられる。

[0093] 本発明において固体原料（B）が解砕されてなる粒子（P）は、圧縮性流体（F）が表面へ浸透できる性質を有することが好ましく、非結晶性、多結晶性、欠損又は多孔質であることがより好ましい。複合粒子（C）では、粒子（P）の表面から内側に被覆物質（A）が浸透した浸透層が形成される。圧縮性流体（F）が浸透できれば特に制限はないが、被覆物質の密着性の観点から浸透層の厚みの下限は、好ましくは粒子（P）の体積平均粒径の1%以上又は1 nm以上、更に好ましくは体積平均粒径の5%以上又は3 nm以上、かつ体積平均粒径の100%未満であり、最も好ましくは体積平均粒径の8%以上又は5 nm以上、かつ体積平均粒径の100%未満である。固体原料（B）の物性の観点から、浸透層の厚みの上限は、好ましくは、粒子（P）の体積平均粒径の100%未満であり、より好ましくは体積平均粒径の70%以下であり、更に好ましくは体積平均粒径の50%以下であり、最も好ましくは30%以下である。

なお、体積平均粒子径及び浸透層に含まれる被覆物質（A）の存在範囲は粒子を原子間力顕微鏡又は走査透過型電子顕微鏡で測定できる。浸透層の厚みの算出方法としては、（複合粒子（C）の粒径）－{（被覆物質の層の厚み）＋（被覆物質（A）を含まない固体原料（B））}とする。ただし、被覆物質の層の厚みは0を含むものである。

[0094] 固体原料（B）が解砕されてなる粒子（P）の体積平均粒径は、好ましくは0.01 μm 以上100 μm 未満、更に好ましくは0.01 μm 以上10 μm 未満、特に好ましくは0.01 μm 以上6 μm 未満である。

[0095] 固体原料（B）と圧縮性流体（F）の混合比としては、（F）／（B）が、好ましくは0.01以上100以下、より好ましくは0.02以上50以下

、更に好ましくは0.02以上25以下である。また生産性の観点から、特に好ましくは0.02以上5以下である。

[0096] 浸透層形成の方法としては、固体原料（B）に被覆物質（A）を圧縮性流体（F）、又は必要により溶剤を含む中で浸透させ、浸透層を形成すること、及び被覆物質（A）の単量体（a11）（又は前駆体（a0））を圧縮性流体（F）、又は必要により溶剤を含む中で浸透させ、浸透後又は同時に反応させるによって浸透層を形成することが挙げられる。

[0097] 本発明において混合物（X）は、少なくとも固体原料と圧縮性流体（F）と被覆物質（A）とから構成され、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）を調製するために溶媒等の媒体（M）が併用されてもかまわない。また、圧縮性流体（F）として二酸化炭素を用いる場合には、圧縮性流体（F）における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。

[0098] 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。

[0099] 本発明における媒体（M）としては、特に制限はないが、常温常圧で液体であり、例えばケトン溶剤（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）、重合性溶剤（アクリル酸、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル等）水、及びこれらの混合

物、並びに低分子化合物溶解液、及び高分子化合物溶解液等が挙げられる。

[0100] 本発明で用いる開始剤（D）としては、圧縮性流体（F）又は媒体（M）との混合物に可溶であれば特に制限はないが、以下の化合物等が挙げられる。

[0101] 開始剤（D）：

光重合開始剤（D-1）としては、アセトフェノン誘導体、アシルフォスフィンオキサイド誘導体、チタノセン誘導体等、及びこれらの併用が挙げられる。

アセトフェノン誘導体としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ジメチルベンジルケタール、メチルベンゾイルフォーマート、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンが挙げられる。

アシルフォスフィンオキサイド誘導体としては、例えば、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド、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が挙げられる。

チタノセン誘導体としては、例えば、ビス(η^5 -2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウムが挙げられる。

熱重合開始剤（D-2）としては、アゾ系重合開始剤（例えばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリル、及びアゾビスシアノ吉草酸）

、及び有機過酸化物系重合開始剤〔例えばベンゾイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン〕等が挙げられる。

酸発生剤(D-3)としては、オニウム塩系熱酸発生剤、スルホニウム塩系光酸発生剤、ヨードニウム塩系光酸発生剤、ジアゾスルホン酸系光酸発生剤、トリフェニルスルホニウム系光酸発生剤等が挙げられる。

塩基発生剤(D-4)としては、グアニジウム誘導体、イミダゾール誘導体、ピペリジン誘導体、カーバメート誘導体等が挙げられる。

酸化性開始剤(D-5)としては、過硫酸カリウム、過塩素酸ナトリウム等が挙げられる。

還元性開始剤(D-6)としては、リボフラビン、アスコルビン酸等が挙げられる。

酸性開始剤(D-7)としては、塩酸、リンタングステン酸等が挙げられる。

塩基性開始剤(D-8)としては、水酸化ナトリウム、ピリジン等が挙げられる。

加水分解性開始剤(D-9)としては、水等が挙げられる。

[0102] なお、上記被覆物質(A)は、複数の異なる種類を混合してなる混合物であってもよい。これにより、各被覆物質(A)を適宜選択することで目的に応じた表面処理を複数種類、粒子表面に施すことができる。したがって、例えば、目的に応じた官能基を複数種類、粒子表面に導入することができる。

[0103] 本発明の製造方法において、固体原料(B)と共に、必要により、本発明の効果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、充填剤等〕を用いても差し支えない。

[0104] 分散剤としては特に限定はなく、公知のものを使用することができる。分散安定剤の添加量は、分散安定性の観点から、固体原料の重量に対し0.0

1～100重量%が好ましく、更に好ましくは0.02～50重量%、特に好ましくは0.03～30重量%である。分散安定剤の好ましい重量平均分子量の範囲は100～10万であり、更に好ましくは200～5万、特に好ましくは500～3万である。この範囲内にすると、分散安定効果が向上する。

[0105] 本発明において、以下の製造方法のいずれかであることが好ましい。

(1) 前記混合物(X)を体積膨張すると共に、固体原料(B)を解砕して粒子(P)とする際に粒子(P)を被覆物質(A)によって被覆する工程を含む複合粒子(C)の製造方法である。

(2) 前記混合物(X)を体積膨張させ、固体原料(B)が解砕されてなる粒子(P)を、被覆物質(A)を用いて被覆する工程を含む複合粒子(C)の製造方法である。

(3) 被覆物質(A)によって被覆された固体原料(B)を含む前記混合物(X)を体積膨張させ、固体原料(B)を解砕し、粒子(P)が被覆物質(A)によって被覆された複合粒子(C)を製造する工程を含む複合粒子(C)の製造方法である。

[0106] これらの方法では、固体原料(B)と圧縮性流体(F)を混合し、圧縮性流体(F)を固体原料(B)内部に浸透させ、これを体積膨張する事で、固体原料(B)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。

[0107] 複合粒子(C)を得る方法としては、次の〔1〕～〔14〕の方法等が挙げられる。

〔1〕 粒子(P)又は固体原料(B)と単量体(a11)を圧縮性流体(F)と混合し、単量体(a11)を圧縮性流体(F)に溶解させ、単量体(a11)を粒子(P)又は固体原料(B)に浸透させ、重合反応させることにより、粒子(P)又は固体原料(B)が単量体(a11)を構成単量体とする(共)重合体である有機物(a1)を含む被覆物質(A)により被覆された複合粒子(C)を形成させ、圧縮性流体(F)を除去することにより複合

粒子を得ることができる。

〔2〕粒子（P）又は固体原料（B）、単量体（a 1 1）及び媒体（M）を圧縮性流体（F）と混合し、粒子（P）又は固体原料（B）に単量体（a 1 1）を浸透させ、重合反応させることにより、粒子（P）又は固体原料（B）が単量体（a 1 1）を構成単量体とする（共）重合体である有機物（a 1 1）を含む被覆物質（A）により被覆された複合粒子（C 2）を形成させ、次いで圧縮性流体（F）と必要により媒体（M）を除去することにより複合粒子を得ることができる。

〔3〕粒子（P）又は固体原料（B）と単量体（a 1 1）を圧縮性流体（F）と混合し、単量体（a 1 1）を圧縮性流体（F）に溶解させ、単量体（a 1 1）を粒子（P）又は固体原料（B）に浸透させ、次いで圧縮性流体（F）を除去し、重合反応させることにより、粒子（P）又は固体原料（B）が（a 1 1）を構成単量体とする（共）重合体である有機物（a 1 1）を含む被覆物質（A）により被覆された複合粒子（C）を形成させ、複合粒子を得ることができる。

〔4〕粒子（P）又は固体原料（B）と単量体（a 1 1）を圧縮性流体（F）中に混合し、単量体（a 1 1）を溶解させ、単量体（a 1 1）を粒子（P）又は固体原料（B）に浸透させ、媒体（M）を混合後、次いで圧縮性流体（F）を除去し、重合反応させることにより、粒子（P）又は固体原料（B）が単量体（a 1 1）を構成単量体とする（共）重合体である有機物（a 1 1）を含む被覆物質（A）により被覆された複合粒子（C）を形成させ、複合粒子を得ることができる。

〔5〕粒子（P）又は固体原料（B）と開始剤（D）を圧縮性流体（F）と混合し、開始剤（D）を混合物（X）に溶解させ、開始剤（D）を粒子（P）又は固体原料（B）に浸透させ、浸透されていない開始剤（D）を除去し、圧縮性流体（F）中に単量体（a 1 1）を溶解させ、単量体（a 1 1）を粒子（P）又は固体原料（B）に浸透させ、重合反応させることにより、粒子（P）又は固体原料（B）が単量体（a 1 1）を構成単量体とする（共）

重合体である有機物（a 1）を含む被覆物質（A）により被覆された複合粒子（C）を形成させ、次いで圧縮性流体（F）を除去することにより得ることができる。

〔6〕粒子（P）又は固体原料（B）と開始剤（D）を圧縮性流体（F）と混合し、開始剤（D）を混合物（X）と溶解させ、開始剤（D）を粒子（P）又は固体原料（B）に浸透させ、浸透されていない開始剤（D）を除去し、圧縮性流体（F）中に単量体（a 1 1）を溶解させ、単量体（a 1 1）を粒子（P）又は固体原料（B）に浸透させ、次いで圧縮性流体（F）を除去、重合反応させることにより、粒子（P）又は固体原料（B）が単量体（a 1 1）を構成単量体とする（共）重合体である有機物（a 1）を含む被覆物質（A）により被覆された複合粒子（C）を形成させ、複合粒子を得ることができる。

〔7〕粒子（P）又は固体原料（B）と開始剤（D）を圧縮性流体（F）と混合し、開始剤（D）を混合物（X）に溶解させ、開始剤（D）を粒子（P）又は固体原料（B）に浸透させ、浸透されていない開始剤（D）を除去し、圧縮性流体（F）中に単量体（a 1 1）及び媒体（M）を溶解させ、単量体（a 1 1）を粒子（P）又は固体原料（B）に浸透させ、重合反応させることにより、粒子（P）又は固体原料（B）が単量体（a 1 1）を構成単量体とする（共）重合体である有機物（a 1）を含む被覆物質（A）により被覆された複合粒子（C）を形成させ、次いで圧縮性流体（F）及び必要に応じて媒体（M）を除去することにより複合粒子を得ることができる。

〔8〕粒子（P）又は固体原料（B）と開始剤（D）を圧縮性流体（F）と混合し、開始剤（D）を混合物（X）に溶解させ、開始剤（D）を粒子（P）又は固体原料（B）に浸透させ、浸透されていない開始剤（D）を除去し、圧縮性流体（F）中に単量体（a 1 1）及び媒体（M）を溶解させ、単量体（a 1 1）を粒子（P）又は固体原料（B）に浸透させ、次いで圧縮性流体（F）を除去、単量体（a 1 1）を重合反応させ、必要に応じて媒体（M）を除去することにより、粒子（P）又は固体原料（B）が（a 1 1）を構

成単量体とする（共）重合体である有機物（a 1）を含む被覆物質（A）により被覆された複合粒子（C）を形成させ、複合粒子を得ることができる。

〔9〕粒子（P）又は固体原料（B）と開始剤（D）を圧縮性流体（F）と混合し、開始剤（D）を混合物（X）に溶解させ、開始剤（D）を粒子（P）又は固体原料（B）に浸透させ、浸透されていない開始剤（D）を除去し、圧縮性流体（F）中に単量体（a 1 1）を溶解させ、単量体（a 1 1）を粒子（P）又は固体原料（B）に浸透させ、媒体（M）を混合後、次いで圧縮性流体（F）を除去、単量体（a 1 1）を重合反応させ、必要に応じて媒体（M）を除去することにより、粒子（P）又は固体原料（B）が単量体（a 1 1）を構成単量体とする（共）重合体である有機物（a 1）を含む被覆物質（A）により被覆された複合粒子（C）を形成させ、複合粒子を得ることができる。

〔10〕粒子（P）又は固体原料（B）と有機物（a 1）を圧縮性流体（F）中に混合し、有機物（a 1）を溶解させ、有機物（a 1）を粒子（P）又は固体原料（B）に浸透させることにより、粒子（P）又は固体原料（B）が有機物（a 1）を含む被覆物質（A）により被覆された複合粒子（C）を形成させ、次いで圧縮性流体（F）を除去することにより複合粒子を得ることができる。

〔11〕粒子（P）又は固体原料（B）が分散された、圧縮性流体（F）中に、有機物（a 1）及び媒体（M）を溶解させ、有機物（a 1）を粒子（P）又は固体原料（B）に浸透させることにより、粒子（P）又は固体原料（B）が有機物（a 1）を含む被覆物質（A）により被覆された複合粒子（C）を形成させ、次いで圧縮性流体（F）及び必要に応じて媒体（M）を除去することにより複合粒子を得ることができる。

〔12〕粒子（P）又は固体原料（B）、官能基（a 1 2）を有する有機物（a 1）及び媒体（M）を圧縮性流体（F）と混合し、有機物（a 1）を粒子（P）又は固体原料（B）に浸透させることにより、粒子（P）又は固体原料（B）が有機物（a 1）を含む被覆物質（A）により被覆された複合粒

子（C）を形成させ、次いで圧縮性流体（F）及び必要に応じて媒体（M）を除去することにより複合粒子を得ることができる。

〔13〕粒子（P）又は固体原料（B）と無機物（a2）の前駆体（a'0）を圧縮性流体（F）と混合し、（a'0）を粒子（P）又は固体原料（B）に浸透させ、反応させることにより、粒子（P）又は固体原料（B）が無機物（a2）を含む被覆物質（A）により被覆された複合粒子（C）を形成させ、次いで圧縮性流体（F）を除去することにより複合粒子をすることができる。

〔14〕粒子（P）又は固体原料（B）と開始剤（D）を超臨界状態の二酸化炭素と混合し、開始剤（D）を粒子（P）又は固体原料（B）に浸透させ、浸透されていない開始剤（D）を除去し、圧縮性流体（F）中に単量体（a11）及び無機物（a2）を溶解又は分散させ、単量体（a11）を粒子（P）又は固体原料（B）に浸透させ、媒体（M）を混合後、次いで圧縮性流体（F）を除去、単量体（a11）を重合反応させ、必要に応じて媒体（M）を除去することにより、粒子（P）又は固体原料（B）が単量体（a11）を構成単量体とする（共）重合体である有機物（a1）及び無機物（a2）を含む被覆物質（A）により被覆された複合粒子（C）を形成させ、複合粒子を得ることができる。

[0108] 製造方法としては粒子の物性の観点及び設備コストの観点から〔1〕～〔9〕及び〔12〕～〔13〕が好ましく、より好ましくは〔5〕～〔9〕及び〔12〕～〔13〕、更に好ましくは〔5〕及び〔8〕、〔9〕、〔12〕特に好ましくは〔9〕及び〔12〕である。

[0109] 重合方法としては公知の方法を利用でき、特に制限はないが、例えば熱重合、紫外線又は電子線等を照射する活性エネルギー線を照射する重合、マイクロ波等を利用した重合、酸化剤又は還元剤を利用した重合、酸又は塩基を利用した重合等が利用できる。

[0110] 混合物（X）もしくは複合粒子（C）から液状又は超臨界状態の二酸化炭素を除去する工程において、釜内の二酸化炭素を減圧すること又は釜内の内

容物と二酸化炭素を同時に取出すことが好ましく、内容物の凝集を緩和する観点より、内容物と共存する二酸化炭素の単位時間内における圧力変化量が多いこと観点から、釜内の二酸化炭素を減圧又は釜内の内容物と二酸化炭素を同時に取り出すことがより好ましい。

[0111] 混合物（X）と液状又は超臨界状態の二酸化炭素の混合は、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が、連続式混合方式であるラインブレンダー（インライン混合）方法が、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特に好ましい。

[0112] 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、二酸化炭素が液状又は超臨界状態となる圧力及び温度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、混合物（X）取り出し用のノズルを備えているのが好ましい。

[0113] ラインブレンダー方法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、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に耐え得るものでなければならない。

ラインブレンダー方法に用いる装置の出口には、耐圧容器と同様の、混合物（X）取り出し用のノズルを備えているのが好ましい。

[0114] このようなラインブレンダー方法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複合粒子（C）の作成に用いる実験装置のフローチャートである。

混合物（X）と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B 1 から二酸化炭素ポンプP 2 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M 1）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T 1 から溶液ポンプP 1 を通じて液状又は超臨界状態の二酸化炭素に導入するのが好ましい。

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T 2に通じるバルブV 1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、分散質が重合性単量体中に分散された分散液が得られる。

[0115] 上記の粒子の製造方法で得られた複合粒子（C）を、更に樹脂及び／又は溶媒に分散させることにより粒子分散体を得ることができる。

[0116] 樹脂及び溶媒としては特に限定はなく、公知のものを使用することができ、必要に応じた添加剤を添加することができる。

実施例

[0117] 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するものではない。

以下の記載において「部」は重量部を示す。

[0118] <製造例1> [単量体（a-1）の調整]

ビーカー内に、メタクリル酸メチル10部と2-（パーフルオロヘキシル）エチルメタクリレート10部をマグネチックスターラーで攪拌し、単量体（a-1）を調製した。

[0119] <製造例2> [単量体（a-4）の調整]

ビーカー内に、アクリル酸20部、NaOH7.8部、水200部を氷浴で冷却しながらマグネチックスターラーで攪拌し、単量体（a-4）を調製した。

[0120] <製造例3> [無機物含有単量体（b-6）の調整]

ビーカー内に、りん酸 2-（メタクリロイルオキシ）エチル 21 部、水酸化ナトリウム 4 部、水 100 部を氷浴で冷却しながらマグネチックスターラーで攪拌し、塩化ルテニウム（III）20 部を混合し、逆相カラムで精製後に脱水することで、無機物含有単量体（b-6）を調整した。

[0121] <製造例 4> [有機物（a-7）の調整]

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、テレフタル酸 265 部、ビスフェノール A の PO 付加物：ニューポール BP-2P（三洋化成工業製：PO 2 モル付加物）765 部、重合触媒としてチタニウムジイソプロポキシビストリエタノールアミネート 3 部を入れ、210℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら 5 時間反応させた後、5～20 mmHg の減圧下に反応させ、酸価が 2 以下になるまで反応させた。次いで、無水トリメリット酸 25 部を加え、常圧下で 1 時間反応させた後、ポリエステル（酸価：1、水酸基価：79）を取出した。反応相中に、このポリエステル 140 部とジイソシアン酸イソホロン 44 部を窒素下 80℃で 24 時間反応させた後、4-（3-アミノエチル）ピリジン 13 部を 80℃、0.5 時間反応させ、取出し、有機物（a-7）を調整した。

[0122] <実施例 1>

攪拌棒、取り出し用ノズル及び温度計を備えた反応用耐圧容器に、開始剤として 2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルヴァレロニトリル）0.5 部、粒径 300 nm の PTFE 粒子 100 部を、反応用耐圧容器の容積の 80% まで仕込み、密閉して内部の空気を二酸化炭素で置換後、単量体（a-1）5 部を反応用耐圧容器へ投入した。二酸化炭素を供給して 7 MPa、40℃で 1 時間攪拌し PTFE 粒子に開始剤及び単量体を浸透させた後、80℃に昇温、2 時間攪拌させ重合し、反応用耐圧容器内の圧力を維持しつつ、取り出し用ノズルより二酸化炭素を含む内容物を取出すことにより、単量体（a-1）の重合体を含む被覆物質（A-1）が被覆した粒子（C-1）を作成した。粒径は 303 nm であった。浸透層は粒子表面から 15 nm であった。

[0123] <実施例 2>

攪拌棒、取り出し用ノズル及び温度計を備えた反応用耐圧容器に、開始剤として 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルヴァレロニトリル) 0.5 部、粒径 300 nm の PTFE 粒子 100 部を、反応用耐圧容器の容積の 80 % まで仕込み、密閉して攪拌しながら二酸化炭素を供給し 7 MPa、40 °C で 1 時間攪拌し、PTFE 粒子に開始剤を浸透させた。7 MPa で二酸化炭素をフローし、PTFE 粒子に浸透していない余剰の開始剤を取り除いた。単量体 (a-1) 5 部を反応用耐圧容器に投入し、1 時間攪拌し、PTFE 粒子に単量体を浸透させ、80 °C に昇温、2 時間攪拌させ、反応用耐圧容器内の圧力を維持しつつ、取り出し用ノズルより二酸化炭素を含む内容物を取り出すことにより、単量体 (a-1) の重合体を含む被覆物質 (A-2) が被覆した粒子 (C-2) を作成した。粒径は 305 nm であった。浸透層は粒子表面から 15 nm であった。

[0124] <実施例 3>

攪拌棒、取り出し用ノズル及び温度計を備えた反応用耐圧容器に、開始剤として 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルヴァレロニトリル) 0.5 部、粒径 300 nm の PTFE 粒子 100 部を、反応用耐圧容器の容積の 80 % まで仕込み、密閉して攪拌しながら二酸化炭素を供給し 7 MPa、40 °C で 1 時間攪拌し、PTFE 粒子に開始剤を浸透させた。7 MPa で二酸化炭素をフローし、PTFE 粒子に浸透していない余剰の開始剤を取り除き、反応用耐圧容器内の圧力を維持しつつ、取り出し用ノズルより二酸化炭素を含む内容物を取り出した。前記 PTFE 粒子 100 部、単量体 (a-1) 5 部を反応用耐圧容器に投入し、密閉して空気を二酸化炭素で置換後に攪拌しながら二酸化炭素を供給し、7 MPa、40 °C で 1 時間攪拌し粒子に単量体を浸透させ、大気圧に減圧した。酢酸エチル 80 部を投入して 80 °C に昇温、2 時間攪拌し、溶媒を除去することにより単量体 (a-1) の重合体を含む被覆物質 (A-3) が被覆した粒子 (C-3) を作成した。粒径は 310 nm であった。浸透層は粒子表面から 17 nm であった。

[0125] <実施例4>

攪拌棒、取り出し用ノズル及び温度計を備えた反応用耐圧容器に、開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルヴァレロニトリル) 0.5部、1次粒径150nmである粒径10 μ mの有機顔料ピグメントブルー15:3を100部を、反応用耐圧容器の容積の80%まで仕込み、有機顔料粒子に開始剤を浸透させた。7MPaで二酸化炭素をフローし、有機顔料粒子に浸透していない余剰の開始剤を取り除き、反応用耐圧容器内の圧力を維持しつつ、取り出し用ノズルより二酸化炭素を含む内容物を取り出した。前記有機顔料100部と単量体(a-4)100部を反応用耐圧容器に投入し密閉して内部の空気を二酸化炭素で置換後、7MPa、40℃で1時間攪拌し粒子に単量体を浸透させた後、80℃、12MPaで2時間攪拌することで重合させ、反応用耐圧容器内の圧力を維持しつつ、取り出し用ノズルより二酸化炭素を含む内容物を取り出し、溶媒を除去することにより、単量体(a-4)の重合体を含む被覆物質(A-4)が被覆した粒子(C-4)を作成した。粒径は160nmであった。浸透層は5nmであった。

[0126] <実施例5>

攪拌棒、取り出し用ノズル及び温度計を備えた反応用耐圧容器に、開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルヴァレロニトリル) 0.5部、1次粒径150nmである粒径10 μ mの有機顔料ピグメントブルー15:3を100部を、反応用耐圧容器の容積の80%まで仕込み、密閉して攪拌しながら二酸化炭素を供給し7MPa、40℃で1時間攪拌し、有機顔料粒子に開始剤を浸透させた。7MPaで二酸化炭素をフローし、有機顔料粒子に浸透していない余剰の開始剤を取り除き、反応用耐圧容器内の圧力を維持しつつ、取り出し用ノズルより二酸化炭素を含む内容物を取り出した。前記有機顔料粒子100部と単量体(a-5)としてメタクリル酸2-(4-モルホリニル)エチル5部を反応用耐圧容器に投入した。密閉して内部の空気を二酸化炭素で置換後、7MPa、40℃で1時間攪拌した粒子に単量体を浸透させた後、80℃、12MPaで2時間攪拌することで重合させ、反応

用耐圧容器内の圧力を維持しつつ、取り出し用ノズルより二酸化炭素を含む内容物を取り出すことにより、単量体（a-5）の重合体を含む被覆物質（A-5）が被覆した粒子（C-5）を作成した。粒径は160nmであった。浸透層は5nmであった。

[0127] <実施例6>

攪拌棒、取り出し用ノズル温度計を備えた反応用耐圧容器に、開始剤として2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルヴァレロニトリル）0.5部、粒径300nmのPTFE粒子100部を、反応用耐圧容器の容積の80%まで仕込み、密閉して攪拌しながら二酸化炭素を供給し7MPa、40℃で1時間攪拌し、PTFE粒子に開始剤を浸透させた。7MPaで二酸化炭素をフローし、PTFE粒子に浸透していない余剰の開始剤を取り除き、反応用耐圧容器内の圧力を維持しつつ、取り出し用ノズルより二酸化炭素を含む内容物を取り出した。前記PTFE粒子100部、無機物含有単量体（b-6）5部、単量体（a-6）としてりん酸2-（メタクリロイルオキシ）エチル5部を反応用耐圧容器に投入し、密閉して空気を二酸化炭素で置換後に攪拌しながら二酸化炭素を供給し、7MPa、40℃で1時間攪拌し粒子に単量体を浸透させ、大気圧に減圧した。酢酸エチル80部を反応用耐圧容器に投入し、80℃に昇温、2時間攪拌し、溶媒を除去することにより単量体（a-6）の重合体を含む被覆物質（A-6）が被覆した粒子（C-6）を作成した。粒径は310nmであった。浸透層は粒子表面から15nmであった。

[0128] <実施例7>

攪拌棒、取り出し用ノズル及び温度計を備えた反応用耐圧容器に、有機物（a-7）10部、1次粒径150nmである粒径10μmの有機顔料ピグメントブルー15：3を100部、THF200部を、反応用耐圧容器の容積の80%まで仕込み、密閉して内部の空気を二酸化炭素で置換後、二酸化炭素を供給して15MPa、70℃で1時間攪拌し有機物を浸透させた後、反応用耐圧容器内の圧力を維持しつつ、取り出し用ノズルより二酸化炭素を

含む内容物を取出すことにより有機物（a-7）の重合体を含む被覆物質（A-7）が被覆した粒子（C-7）を作成した。粒径は158nmであった。浸透層は粒子表面から15nmであった。

[0129] <実施例8>

攪拌棒、取り出し用ノズル温度計を備えた反応用耐圧容器に、開始剤として2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルヴァレロニトリル）0.5部、粒径340nmのCNT粒子100部を、反応用耐圧容器の容積の80%まで仕込み、密閉して攪拌しながら二酸化炭素を供給し7MPa、40℃で1時間攪拌し、CNT粒子に開始剤を浸透させた。7MPaで二酸化炭素をフローし、CNT粒子に浸透していない余剰の開始剤を取り除き、反応用耐圧容器内の圧力を維持しつつ、取り出し用ノズルより二酸化炭素を含む内容物を取出した。前記CNT粒子100部、単量体（a-8）としてメタクリル酸ベンジル5部を反応用耐圧容器に投入し、密閉して空気を二酸化炭素で置換後に攪拌しながら二酸化炭素を供給し、7MPa、40℃で1時間攪拌し、粒子に単量体を浸透させ、大気圧に減圧した。酢酸エチル80部を反応用耐圧容器に投入し、80℃に昇温、2時間攪拌し、溶媒を除去することにより単量体（a-8）の重合体を含む被覆物質（A-8）が被覆した粒子（C-8）を作成した。粒径は350nmであった。浸透層は粒子表面から17nmであった。

[0130] <実施例9>

攪拌棒、取り出し用ノズル温度計を備えた反応用耐圧容器に、開始剤として2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルヴァレロニトリル）0.5部、粒径5000nmのハードカーボン粒子100部を、反応用耐圧容器の容積の80%まで仕込み、密閉して攪拌しながら二酸化炭素を供給し7MPa、40℃で1時間攪拌し、ハードカーボン粒子に開始剤を浸透させた。7MPaで二酸化炭素をフローし、ハードカーボン粒子に浸透していない余剰の開始剤を取り除き、反応用耐圧容器内の圧力を維持しつつ、取り出し用ノズルより二酸化炭素を含む内容物を取出した。前記ハードカーボン粒子100部、単

量体（a-9）としてメトキシポリエチレングリコールメタクリレート（日立化成株式会社製 FA-400M）5部を反応用耐圧容器に投入し、密閉して空気を二酸化炭素で置換後に攪拌しながら二酸化炭素を供給し、7 MPa、40℃で1時間攪拌し、粒子に単量体を浸透させ、大気圧に減圧した。酢酸エチル80部を反応用耐圧容器に投入し、80℃に昇温、2時間攪拌し、溶媒を除去することにより単量体（a-9）の重合体を含む被覆物質（A-9）が被覆した粒子（C-9）を作成した。粒径は5000 nmであった。浸透層は粒子表面から17 nmであった。

[0131] <実施例10>

攪拌棒、取り出し用ノズル及び温度計を備えた反応用耐圧容器に、開始剤且つ単量体（a-10-1）として2,6-ジアミノピリジン0.3部、単量体（a-10-2）としてポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（数平均分子量=600）1.8部、1次体積平均粒径（D50）が90 nmである体積平均粒径（D50）10 μmの有機顔料ピグメントブルー15:3を100部を反応用耐圧容器の容積の80%まで仕込み、密閉して内部の空気を二酸化炭素で置換した後、二酸化炭素を供給して、12 MPa、100℃で3時間攪拌した後、反応用耐圧容器内の圧力を維持しつつ、取り出し用ノズルより二酸化炭素を含む内容物を取り出した。単量体（a-10-1）及び（a-10-2）の重合体を含む被覆物質（A-10）が被覆した顔料粒子（C-10）を作成した。粒径は92 nmであった。粒径浸透層は7 nmであった。

[0132] <実施例11>

攪拌棒、取り出し用ノズル及び温度計を備えた反応用耐圧容器に、開始剤且つ単量体（a-11-1）としてイソホロンジイソシアネート1.3部、単量体（a-11-2）としてポリエチレングリコール（数平均分子量=500）0.6部、1次体積平均粒径（D50）が90 nmである体積平均粒径（D50）10 μmの有機顔料ピグメントブルー15:3を100部を反応用耐圧容器の容積の80%まで仕込み、密閉して内部の空気を二酸化炭素で

置換した後、二酸化炭素を供給して、12 MPa、90℃で5時間攪拌した後、反応用耐圧容器内の圧力を維持しつつ、取り出し用ノズルより二酸化炭素を含む内容物を取り出した。単量体(a-11-1)及び(a-11-2)の重合体を含む被覆物質(A-11)が被覆した顔料粒子(C-11)を作成した。粒径は92 nmであった。浸透層は5 nmであった。

[0133] <実施例12>

攪拌棒、取り出し用ノズル及び温度計を備えた反応用耐圧容器に、開始剤として水1部、単量体(a-12)としてトリフルオロプロピルトリメトキシシラン5部、1次体積平均粒径(D50)が200 nmの酸化チタン100部を反応用耐圧容器の容積の80%まで仕込み、密閉して内部の空気を二酸化炭素で置換した後、二酸化炭素を供給して、12 MPa、90℃で5時間攪拌した後、反応用耐圧容器内の圧力を維持しつつ、取り出し用ノズルより二酸化炭素を含む内容物を取り出した。単量体(a-12)を含む被覆物質(A-12)が被覆した顔料粒子(C-12)を作成した。粒径は205 nmであった。浸透層は4 nmであった。

[0134] <実施例13>

攪拌棒、取り出し用ノズル及び温度計を備えた反応用耐圧容器に、開始剤として水1部、単量体(a-12)としてトリフルオロプロピルトリメトキシシラン5部、1次体積平均粒径(D50)が200 nmのモンモリロナイト100部を反応用耐圧容器の容積の80%まで仕込み、密閉して内部の空気を二酸化炭素で置換した後、二酸化炭素を供給して、12 MPa、90℃で5時間攪拌した後、反応用耐圧容器内の圧力を維持しつつ、取り出し用ノズルより二酸化炭素を含む内容物を取り出した。単量体(a-12)を含む被覆物質(A-13)が被覆したモンモリロナイト(C-13)を作成した。粒径は203 nmであった。浸透層は4 nmであった。

[0135] <比較例1>

攪拌棒、取り出し用ノズル及び温度計を備えた反応用耐圧容器に、開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルヴァレロニトリル)0.5部

、粒径300nmのPTFE粒子100部を、反応用耐圧容器の容積の80%まで仕込み、被覆物質単量体(a-1)5部、トルエン400部を反応用耐圧容器に投入し、密閉して内部の空気を二酸化炭素で置換後、80℃に昇温し、2時間攪拌して重合させた。その後トルエンを80℃、6torr、にて10時間減圧し溶媒を除去して粒子(C'-1)を作成した。粒径を測定するためにテトラヒドロフランと混合したが、粒子が凝集しており、粒径は980nmであった。浸透層は0nmであった。

[0136] <比較例2>

1次粒径150nmである粒径10μmの有機顔料ピグメントブルー15:3を100部と単量体(a-4)20部をサンドグラインダーで12時間解砕し、分散液を得た。攪拌棒、取り出し用ノズル及び温度計をセットした反応用耐圧容器に、分散液と開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヴァレロニトリル)0.5部、トルエン400部を導入、空気を二酸化炭素で置換後、80℃に昇温で2時間攪拌して重合させた。その後トルエンを80℃、6torr、にて10時間減圧し溶媒を除去して粒子(C'-2)を作成した。粒径を測定するために水と混合したが、粒子が凝集しており、粒径は600nmであった。浸透層は0nmであった。

[0137] <比較例3>

1次粒径150nmである粒径10μmの有機顔料ピグメントブルー15:3を100部と単量体(a-5)5部、酢酸エチル100部をサンドグラインダーで12時間解砕し、分散液を得た。攪拌棒、取り出し用ノズル及び温度計をセットした反応用耐圧容器に、分散液205部と開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヴァレロニトリル)0.5部を導入、空気を二酸化炭素で置換後、80℃に昇温で2時間攪拌して重合させた。その後酢酸エチルを80℃、6torr、にて10時間減圧し溶媒を除去して粒子(C'-3)を作成した。粒径を測定するために酢酸エチルと混合したが、粒子が凝集しており、粒径は540nmであった。浸透層は0nmであった。

[0138] <比較例 4>

攪拌棒、取り出し用ノズル及び温度計を備えた反応用耐圧容器に、開始剤として 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルヴァレロニトリル) 0.5 部、粒径 300 nm の PTFE 粒子 100 部を、反応用耐圧容器の容積の 80% まで仕込み、無機物含有単量体 (b-6) 5 部、単量体 (a-6) 5 部、酢酸エチル 400 部を反応用耐圧容器に投入し、密閉して内部の空気を二酸化炭素で置換後、80℃に昇温し、2 時間攪拌して重合させた。その後酢酸エチルを 80℃、6 torr、にて 10 時間減圧し溶媒を除去して粒子 (C'-4) を作成した。粒径を測定するためにテトラヒドロフランと混合したが、粒子が凝集しており、粒径は 870 nm であった。浸透層は 0 nm であった。

[0139] <比較例 5>

1 次粒径 150 nm である粒径 10 μm の有機顔料ピグメントブルー 15 : 3 を 100 部と有機物 (a-7) 10 部、酢酸エチル 100 部をサンドグラインダーで 12 時間解砕し、分散液を得た。その後酢酸エチルを 80℃、6 torr、にて 10 時間減圧し溶媒を除去して粒子 (C'-5) を作成した。粒径を測定するためにテトラヒドロフランと混合したが、粒子が凝集しており、粒径は 670 nm であった。浸透層は 0 nm であった。

[0140] <比較例 6>

攪拌棒、取り出し用ノズル及び温度計を備えた反応用耐圧容器に、開始剤として 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルヴァレロニトリル) 0.5 部、粒径 340 nm の CNT 粒子 100 部を、反応用耐圧容器の容積の 80% まで仕込み、単量体 (a-8) 5 部、酢酸エチル 400 部を反応用耐圧容器に投入し、密閉して内部の空気を二酸化炭素で置換後、80℃に昇温し、2 時間攪拌して重合させた。その後酢酸エチルを 80℃、6 torr、にて 10 時間減圧し溶媒を除去して粒子 (C'-6) を作成した。粒径を測定するためにテトラヒドロフランと混合したが、粒子が凝集しており、粒径は 890 nm であった。浸透層は 0 nm であった。

[0141] <比較例 7>

攪拌棒、取り出し用ノズル及び温度計を備えた反応用耐圧容器に、開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルヴァレロニトリル) 0.5 部、粒径 340 nm の CNT 粒子 100 部を、反応用耐圧容器の容積の 80% まで仕込み、単量体(a-8) 5 部、酢酸エチル 400 部を反応用耐圧容器に投入し、密閉して内部の空気を二酸化炭素で置換後、80℃に昇温し、2 時間攪拌して重合させた。その後酢酸エチルを 80℃、6 torr、にて 10 時間減圧し溶媒を除去して粒子(C'-7)を作成した。粒径を測定するためにテトラヒドロフランと混合したが、粒子が凝集しており、粒径は 890 nm であった。浸透層は 0 nm であった。

[0142] <比較例 8>

粒径 450 nm のハードカーボン粒子 100 部と単量体(a-9) 5 部、酢酸エチル 100 部をサンドグラインダーで 12 時間解砕し、分散液を得た。攪拌棒、取り出し用ノズル及び温度計をセットした反応用耐圧容器に、分散液 205 部と開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルヴァレロニトリル) 0.5 部を導入、空気を二酸化炭素で置換後、80℃に昇温で 2 時間攪拌して重合させた。その後酢酸エチルを 80℃、6 torr、にて 10 時間減圧し溶媒を除去して粒子(C'-8)を作成した。粒径を測定するために酢酸エチルと混合したが、粒子が凝集しており、粒径は 560 nm であった。浸透層は 0 nm であった。

[0143] <比較例 9>

1 次体積平均粒径(D50)が 90 nm である粒径 10 μm の有機顔料ピグメントブルー 15:3 を 100 部、アセトン 380 部をサンドグラインダーで 12 時間解砕し、分散液を得た。攪拌棒、取り出し用ノズル及び温度計をセットした反応用耐圧容器に、分散液と単量体(a-10-1) 0.3 部、単量体(a-10-2) 1.8 部を仕込み、100℃で 3 時間攪拌して反応させた。その後アセトンを 50℃、6 torr、にて 10 時間減圧し溶媒を除去して顔料粒子(C'-9)を作成した。粒径を測定するためにテトラヒ

ドロフランと混合したが、粒子が凝集しており、粒径は17000nmである。浸透層は0nmであった。

[0144] <比較例10>

1次体積平均粒径(D50)が90nmである粒径10 μ mの有機顔料ピグメントブルー15:3を100部とアセトン380部をサンドグラインダーで12時間解砕し、分散液を得た。攪拌棒、取り出し用ノズル及び温度計をセットした反応用耐圧容器に、分散液と単量体(a-11-1)としてイソホロンジイソシアネート1.3部、単量体として(a-11-1)としてポリエチレングリコール(数平均分子量=500)0.6部を仕込み、90℃で5時間攪拌して反応させた。その後アセトンを50℃、6torr、にて10時間減圧し溶媒を除去して顔料粒子(C'-10)を作成した。粒径を測定するためにテトラヒドロフランと混合したが、粒子が凝集しており、粒径は580nmであった。浸透層は0nmであった。

[0145] <比較例11>

1次体積平均粒径(D50)が200nmの酸化チタン100部と、水380部をサンドグラインダーで12時間解砕し、分散液を得た。攪拌棒、取り出し用ノズル及び温度計をセットした反応用耐圧容器に、分散液と単量体(a-12)としてトリフルオロプロピルトリメトキシシラン5部を仕込み、90℃で5時間攪拌して反応させた。その後水を120℃、6torr、にて10時間減圧し溶媒を除去して顔料粒子(C'-11)を作成した。粒径を測定するためにテトラヒドロフランと混合したが、粒子が凝集しており、粒径は920nmであった。浸透層は0nmであった。

[0146] <比較例12>

1次体積平均粒径(D50)が200nmのモンモリロナイト100部と、水380部をサンドグラインダーで12時間解砕し、分散液を得た。攪拌棒、取り出し用ノズル及び温度計をセットした反応用耐圧容器に、分散液と単量体(a-12)としてトリフルオロプロピルトリメトキシシラン5部を仕込み、90℃で5時間攪拌して反応させた。その後水を120℃、6torr

r、にて10時間減圧し溶媒を除去してモンモリロナイト（C' - 12）を作成した。粒径を測定するためにテトラヒドロフランと混合したが、粒子が凝集しており、粒径は970nmであった。浸透層は0nmであった。

[0147] 分散安定性試験を下記の評価方法で評価した。結果を表1～表2に示す。

[0148] <分散安定性試験>

粒子（C - 1）～（C - 3）、（C - 6）～（C - 13）及び比較の粒子（C' - 1）、（C' - 4）～（C' - 12）それぞれ1部をテトラヒドロフラン20部に超音波で3分処理することで分散させ、また、粒子（C - 4）及び比較粒子（C' - 2）それぞれ1部を水20部に超音波で3分処理することで分散させ、また、粒子（C - 5）及び比較粒子（C' - 3）それぞれ1部をメタクリル酸2 - （4 - モルホリニル）エチル20部に超音波で3分処理することで分散させることで、分散液（S - 1）～（S - 13）及び比較の粒子（S' - 1）～（S' - 12）を作成した。PPネジ口試験管〔管直径12mm、高さ120mm アズワン（株）製〕に分散液（S - 1）～（S - 13）及び比較の（S' - 1）～（S' - 12）をそれぞれ5g仕込み、超音波で3分処理することで分散させ、40℃で6時間静置後の分散液の外観を評価し、粒子径を堀場製作所製粒子径測定装置LB - 550で測定した。

分散安定性試験結果

○：試験後粒子の沈降が見られず、試験前後の粒子径の変化が10%未満。

△：試験後粒子の沈降が見られるが、試験前後の粒子径の変化が10%未満。

×：試験後粒子の沈降が見られ、試験前後の粒子径の変化が10%以上。

[0149] また、密着性の効果をより明確にするため、PPネジ口試験管〔管直径12mm、高さ120mm アズワン（株）製〕に分散液（S - 1）～（S - 13）及び比較の（S' - 1）～（S' - 12）をそれぞれ5g仕込み、TAITEC製卓上小型振とう機*in vitro shaker wave*

S l s l i mで24時間振とうさせ、40℃で6時間静置後の分散液の外観から振とう下の分散安定性を評価した。

振とう下の分散安定性

○：試験後粒子の沈降が見られず、試験前後の粒子径の変化が10%未満。
。

△：試験後粒子の沈降が見られるが、試験前後の粒子径の変化が10%未満。

×：試験後粒子の沈降が見られ、試験前後の粒子径の変化が10%以上。

[0150]

[0151] [表2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
粒子	C'-1	C'-2	C'-3	C'-4	C'-5	C'-6	C'-7	C'-8	C'-9	C'-10	C'-11	C'-12
分散液	S'-1	S'-2	S'-3	S'-4	S'-5	S'-6	S'-7	S'-8	S'-9	S'-10	S'-11	S'-12
粒径 (nm)	980	600	540	870	670	890	890	560	17000	580	920	970
分散安定性試験後の粒径 (nm)	3000	6550	2143	4132	3253	4234	4234	3474	54000	4258	12430	12530
分散安定性試験結果	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
振とう下の分散安定性	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

[0152] 表1～2に示したように、実施例に記載の本発明の製造方法により製造さ

れた粒子は、比較例の粒子と比べて、分散安定性に優れることが明らかである。

産業上の利用可能性

[0153] 本発明の製造方法により、少なくとも固体原料中に被覆物質を浸透させることで、粒子の表面で被覆物質と一体化させることができ、従来の被覆物質で覆われた粒子と比較して物性面で優れた粒子を得ることができる。被覆物質によって固体表面が被覆されているため、有機溶媒存在下においては、分散質の極性に依存せず分散剤を適切に選択可能であり、粒子の分散安定性又は再分散性にすぐれた分散液等を提供できる。

また被覆物質として反応性官能基を有するものを使用することで、被覆物質で被覆された粒子表面の被覆物質と有機分子を反応させた粒子複合体を形成させることができる。

符号の説明

[0154] T 1 : 溶解槽（最高使用圧力 2 0 M P a、最高使用温度 2 0 0℃、攪拌機つき）

T 2 : 耐圧受け槽

B 1 : 二酸化炭素ポンプ

P 1 : 溶液ポンプ

P 2 : 二酸化炭素ポンプ

M 1 : スタティックミキサー（反应用耐圧容器）

V 1 : バルブ

請求の範囲

- [請求項1] 固体原料（B）と圧縮性流体（F）と被覆物質（A）とを構成成分とする混合物（X）を用いてなる複合粒子（C）の製造方法であって、固体原料（B）を解砕する工程と被覆物質（A）を用いて被覆する工程を含むことを特徴とする複合粒子（C）の製造方法。
- [請求項2] 前記混合物（X）から圧縮性流体（F）を除去する工程を有する請求項1に記載の複合粒子（C）の製造方法。
- [請求項3] 前記混合物（X）を体積膨張すると共に、固体原料（B）を解砕して粒子（P）とする際に粒子（P）を被覆物質（A）によって被覆する工程を含む請求項1又は2に記載の複合粒子（C）の製造方法。
- [請求項4] 前記混合物（X）を体積膨張させ、固体原料（B）が解砕されてなる粒子（P）を、被覆物質（A）を用いて被覆する工程を含む請求項1又は2に記載の複合粒子（C）の製造方法。
- [請求項5] 被覆物質（A）によって被覆された固体原料（B）を含む前記混合物（X）を体積膨張させ、固体原料（B）を解砕し、粒子（P）が被覆物質（A）によって被覆された複合粒子（C）を製造する工程を含む請求項1又は2に記載の複合粒子（C）の製造方法。
- [請求項6] 粒子（P）の表面から内側に被覆物質（A）が浸透した浸透層を形成する工程を含む請求項3～5のいずれかに記載の複合粒子（C）の製造方法。
- [請求項7] 粒子（P）の体積平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 未満であって、前記浸透層の厚みが粒子（P）の体積平均粒径の1%以上又は 1nm 以上であり、かつ粒子（P）の体積平均粒径の100%未満である請求項6に記載の複合粒子（C）の製造方法。
- [請求項8] 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1～7のいずれかに記載の複合粒子（C）の製造方法。
- [請求項9] 被覆物質（A）が有機物（a1）及び／又は無機物（a2）を含む

請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の複合粒子 (C) の製造方法。

[請求項10] 有機物 (a 1) が、単量体 (a 1 1) を構成単量体とする (共) 重合体である請求項 9 に記載の複合粒子 (C) の製造方法。

[請求項11] 単量体 (a 1 1) を粒子 (P) 又は固体原料 (B) に浸透させ、重合反応させることにより、粒子 (P) 又は固体原料 (B) が単量体 (a 1 1) を構成単量体とする (共) 重合体を含む被覆物質 (A) によって被覆される工程を含む請求項 1 0 に記載の複合粒子 (C) の製造方法。

[請求項12] 有機物 (a 1) を粒子 (P) 又は固体原料 (B) に浸透させ、粒子 (P) 又は固体原料 (B) が有機物 (a 1) を含む被覆物質 (A) によって被覆される工程を含む請求項 9 又は 1 0 に記載の複合粒子 (C) の製造方法。

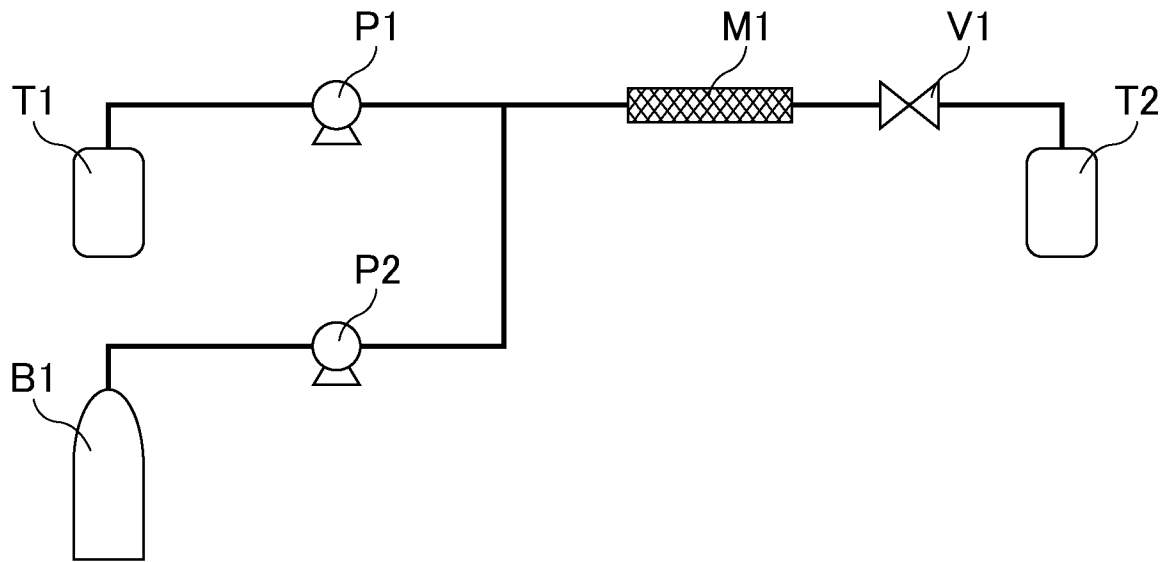
[請求項13] 無機物 (a 2) の前駆体 (a' 0) を粒子 (P) 又は固体原料 (B) に浸透させ、反応させることにより、粒子 (P) 又は固体原料 (B) が無機物 (a 2) を含む被覆物質 (A) によって被覆される工程を含む請求項 9 に記載の複合粒子 (C) の製造方法。

[請求項14] 更に媒体 (M) を用いる請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の複合粒子 (C) の製造方法。

[請求項15] 請求項 1 ～ 1 4 のいずれかに記載の製造方法で製造された複合粒子 (C) 。

[請求項16] 請求項 1 5 に記載の複合粒子 (C) を含んでなる分散体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082895

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/44(2006.01)i, C08F2/00(2006.01)i, C09C3/00(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)

C08F2/00-2/60, C08J3/00-3/28, C08L1/00-101/14, C09C3/00-3/12

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 2004-168843 A (Nihon University), 17 June 2004 (17.06.2004), claims 1, 2; paragraphs [0016], [0021] to [0026] (Family: none)	1-16
A	JP 2011-26540 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 10 February 2011 (10.02.2011), claims 1 to 8 (Family: none)	1-16
A	JP 2013-137535 A (Canon Inc.), 11 July 2013 (11.07.2013), claims 1 to 11; paragraph [0278] (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
06 March 2015 (06.03.15)

Date of mailing of the international search report
17 March 2015 (17.03.15)

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/JP2014/082895

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 2008-530338 A (Dow Corning Corp.), 07 August 2008 (07.08.2008), claims 1 to 26 & US 2008/0085983 A1 & WO 2006/088571 A1 & CN 101120026 A	1-16
A	JP 2009-167409 A (National University Corporation Shizuoka University), 30 July 2009 (30.07.2009), claims 1 to 20 & US 2009/0162770 A1	1-16
A	JP 2004-51937 A (Nihon University), 19 February 2004 (19.02.2004), claims 1, 2; paragraphs [0022] to [0033] (Family: none)	1-16
A	JP 2009-149723 A (National University Corporation Shizuoka University), 09 July 2009 (09.07.2009), claims 1 to 16 & US 2009/0162770 A1	1-16
A	US 2011/0171789 A1 (Pinon Technologies, Inc.), 14 July 2011 (14.07.2011), claims 1 to 69; fig. 2, 8 & WO 2003/003982 A2	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C08F2/00(2006.01)i, C09C3/00(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. C08F 2/00-2/60, C08J 3/00-3/28, C08L 1/00-101/14, C09C 3/00-3/12

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 2004-168843 A（学校法人日本大学） 2004.06.17, 請求項 1, 2, 【0 0 1 6】, 【0 0 2 1】 - 【0 0 2 6】 （ファミリーなし）	1-16
A	JP 2011-26540 A（三洋化成工業株式会社） 2011.02.10, 請求項 1 - 8（ファミリーなし）	1-16
A	JP 2013-137535 A（キヤノン株式会社） 2013.07.11, 請求項 1 - 1 1, 【0 2 7 8】（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

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

0 6 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 7 . 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）

久保田 英樹

4 J

3 7 7 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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 2008-530338 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 2008.08.07, 請求項 1 - 2 6 & US 2008/0085983 A1 & WO 2006/088571 A1 & CN 101120026 A	1-16
A	JP 2009-167409 A (国立大学法人静岡大学) 2009.07.30, 請求項 1 - 2 0 & US 2009/0162770 A1	1-16
A	JP 2004-51937 A (学校法人日本大学) 2004.02.19, 請求項 1, 2, 【0022】 - 【0033】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2009-149723 A (国立大学法人静岡大学) 2009.07.09, 請求項 1 - 1 6 & US 2009/0162770 A1	1-16
A	US 2011/0171789 A1 (Pinon Technologies, Inc.) 2011.07.14, 請求の範囲 1 - 6 9, 図 2, 図 8 & WO 2003/003982 A2	1-16