

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成30年8月9日(2018.8.9)

【公開番号】特開2017-14385(P2017-14385A)

【公開日】平成29年1月19日(2017.1.19)

【年通号数】公開・登録公報2017-003

【出願番号】特願2015-132167(P2015-132167)

【国際特許分類】

C 0 8 F 2/22 (2006.01)

C 0 8 F 290/06 (2006.01)

C 0 8 F 283/01 (2006.01)

B 0 1 F 17/52 (2006.01)

B 0 1 F 17/54 (2006.01)

B 0 1 J 3/00 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 2/22

C 0 8 F 290/06

C 0 8 F 283/01

B 0 1 F 17/52

B 0 1 F 17/54

B 0 1 J 3/00 A

【手続補正書】

【提出日】平成30年6月28日(2018.6.28)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

微粒子の製造方法であって、

前記製造方法が、重合性単量体組成物を水系媒体中に分散し、ミニエマルション重合する工程を有し、

前記重合性単量体組成物が、

重量平均分子量が 400 以上 2000 以下のシロキサン構造を有するモノマー、

複数の重合性官能基を有するモノマー、および

イオン性基を有するモノマー、

を含有する

ことを特徴とする微粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記複数の重合性官能基を有するモノマーの重量平均分子量が、200 以上 2000 以下である請求項 1 に記載の微粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記重合性単量体組成物が、さらにポリエステルを含有する請求項 1 または 2 に記載の微粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記ポリエステルが、ラジカル重合性の不飽和炭素結合を有する請求項 3 に記載の微粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記重合性単量体組成物の質量を $W2$ とし、前記複数の重合性官能基を有するモノマーの質量を $W1$ としたとき、 $W1$ および $W2$ が、下記式 (1) を満たす請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の微粒子の製造方法。

$$0.005 \leq W1 / W2 \leq 0.08 \quad (1)$$

【請求項 6】

前記重合性単量体組成物の質量を $W2$ とし、前記イオン性基を有するモノマーの質量を $W3$ としたとき、 $W2$ および $W3$ が、下記式 (2) を満たす請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の微粒子の製造方法。

$$0.02 \leq W3 / W2 \leq 0.15 \quad (2)$$

【請求項 7】

シロキサン構造に由来するケイ素原子を含有する微粒子であって、

前記微粒子中のケイ素原子の含有量が、前記微粒子に対して 5.0 質量% 以上 15.0 質量% 以下であり、

水中で測定される前記微粒子の体積平均粒径 (nm) を Dwv (nm) とし、水中で測定される前記微粒子の個数平均粒径 (nm) を Dwn (nm) とし、溶剤 S 中で測定される前記微粒子の体積平均粒径 (nm) を Dsv (nm) としたとき、 Dwv 、 Dwn および Dsv が、下記式 (3) ～ (5) を満たし、

$$Dwv / Dwn \leq 1.5 \quad (3)$$

$$50 \text{ nm} \leq Dwv \leq 500 \text{ nm} \quad (4)$$

$$Dsv / Dwv \leq 1.5 \quad (5)$$

前記微粒子が、前記溶剤 S および疎水性溶剤 X に難溶または不溶であり、

前記溶剤 S が、アセトンおよびテトラヒドロフランの少なくとも一方であり、

前記疎水性溶剤 X が、超臨界状態もしくは液体状態の二酸化炭素、ヘキサンおよびヘキサデカンの少なくとも 1 つであることを特徴とする微粒子。

【請求項 8】

前記微粒子が、イオン性基を有するモノマーに由来する部位を有する請求項 7 に記載の微粒子。

【請求項 9】

前記微粒子が、ポリエステル部位を有する請求項 7 または 8 に記載の微粒子。

【請求項 10】

樹脂粒子の製造方法であって、

前記製造方法が、樹脂 R、溶剤 S および分散剤を含む混合物に、疎水性溶剤 X を添加および攪拌して、樹脂粒子を形成する工程を有し、

前記分散剤が、請求項 7 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の微粒子であり、

前記溶剤 S が、アセトンおよびテトラヒドロフランの少なくとも一方であり、

前記疎水性溶剤 X が、超臨界状態もしくは液体状態の二酸化炭素、ヘキサンおよびヘキサデカンの少なくとも 1 つであることを特徴とする樹脂粒子の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

本発明は、その一態様では、

微粒子の製造方法であって、

前記製造方法が、重合性単量体組成物を水系媒体中に分散し、ミニエマルジョン重合する工程を有し、

前記重合性単量体組成物が、

重量平均分子量が400以上2000以下のシロキサン構造を有するモノマー、

複数の重合性官能基を有するモノマー、および

イオン性基を有するモノマー、

を含有する

ことを特徴とする微粒子の製造方法に関する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

また、本発明は、他の態様によれば、

シロキサン構造に由来するケイ素原子を含有する微粒子であって、

前記微粒子中のケイ素原子の含有量が、前記微粒子に対して5.0質量%以上15.0質量%以下であり、

水中で測定される前記微粒子の体積平均粒径(nm)をDwv(nm)とし、水中で測定される前記微粒子の個数平均粒径(nm)をDwn(nm)とし、溶剤S中で測定される前記微粒子の体積平均粒径(nm)をDsv(nm)としたとき、Dwv、DwnおよびDsvが、下記式(3)～(5)を満たし、

$$Dwv/Dwn \leq 1.5 \quad (3)$$

$$50nm \leq Dwv \leq 500nm \quad (4)$$

$$Dsv/Dwv \leq 1.5 \quad (5)$$

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

前記微粒子が、前記溶剤Sおよび疎水性溶剤Xに難溶または不溶であり、

前記溶剤Sが、アセトンおよびテトラヒドロフランの少なくとも一方であり、

前記疎水性溶剤Xが、超臨界状態もしくは液体状態の二酸化炭素、ヘキサンおよびヘキサデカンの少なくとも1つである

ことを特徴とする微粒子に関する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

また、本発明は、別の態様によれば、

樹脂粒子の製造方法であって、

前記製造方法が、樹脂R、溶剤Sおよび分散剤を含む混合物に、疎水性溶剤Xを添加および攪拌して、樹脂粒子を形成する工程を有し、

前記分散剤が、上記本発明の微粒子であり、

前記溶剤Sが、アセトンおよびテトラヒドロフランの少なくとも一方であり、

前記疎水性溶剤Xが、超臨界状態もしくは液体状態の二酸化炭素、ヘキサンおよびヘキサデカンの少なくとも1つである

ことを特徴とする樹脂粒子の製造方法に関する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

本発明の微粒子は、上述したような製造方法によって製造することができる。このような製造方法で得られた微粒子は、以下のような特徴を有する。シロキサン構造に由来するケイ素原子を含有する微粒子であり、微粒子中のケイ素原子の含有量が、微粒子に対して5.0質量%以上15.0質量%以下であり、水中で測定される前記微粒子の体積平均粒径(nm)をDwv(nm)とし、水中で測定される前記微粒子の個数平均粒径(nm)をDwn(nm)とし、溶剤S中で測定される前記微粒子の体積平均粒径(nm)をDsv(nm)としたとき、Dwv、DwnおよびDsvが、下記式(3)～(5)を満たし、微粒子が、溶剤Sおよび疎水性溶剤Xに難溶または不溶である。

$$Dwv/Dwn \leq 1.5 \quad (3)$$

$$50nm \leq Dwv \leq 500nm \quad (4)$$

$$Dsv/Dwv \leq 1.5 \quad (5)$$

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

本発明の微粒子は、シロキサン構造に由来するケイ素原子を含有する。シロキサン構造は、下記式(1)で表わされるシロキサン結合による主骨格を持つ構造であり、疎水性溶剤Xに対して親和性を有する。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

微粒子のケイ素原子の含有量は、微粒子に対して5.0質量%以上15.0質量%以下である。ケイ素原子の含有量が5.0質量%より小さい場合、疎水性溶剤Xに対する親和性が小さ過ぎるため、微粒子が疎水性溶剤X中で分散剤として機能し難く、樹脂粒子が凝集しやすい。一方、ケイ素原子の含有量が15.0質量%より大きい場合、疎水性溶剤Xに対する親和性が大き過ぎるため、微粒子の耐溶剤性が低下しやすい。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

微粒子に含まれるケイ素原子の含有量は、従来公知の方法によって評価することができる。例えば、蛍光X線分析(XRF)法により評価することができる。詳しい測定方法については、以下に詳述する。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0079】

＜微粒子に含有されるケイ素原子の質量%の評価方法＞

微粒子に含まれるケイ素原子の質量分率は蛍光X線分析（XRF）法により測定する。微粒子をペレット状に形成し、波長分散型蛍光X線分析装置（ZSX100e；リガク社製）を用いて真空中において、FP法にて発生する特性X線のエネルギーを求めることにより微粒子に含まれる元素の原子比を測定する。この元素の原子比を質量比に換算することでケイ素原子の質量分率を算出する。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0102

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0102】

【表 2】

微粒子	ケイ素原子 含有量 (質量%)	D _{wv} /D _{wn}	D _{wv} (nm)	D _{sv} /D _{wv}	不溶分率(質量%)				
					溶剤S		疎水性溶剤X		
					アセトン	テトラヒドロフラン	二酸化炭素	ヘキサン	ヘキサデカン
1	11.0	1.05	172	0.96	85	82	99.1	98.9	99.1
2	11.6	1.43	205	0.93	86	83	99.2	98.6	99.1
3	9.8	1.25	185	1.45	55	52	95.9	95.3	95.9
4	11.0	1.23	185	1.35	68	64	96.3	96.3	96.2
5	11.0	1.24	182	1.41	52	51	95.4	95.2	95.4
6	11.0	1.19	179	1.40	59	56	95.6	95.3	95.6
7	11.0	1.23	182	1.43	51	51	95.4	95.4	95.4
8	9.8	1.20	196	1.30	58	56	95.5	95.4	95.3
9	11.0	1.20	193	1.46	62	59	95.8	95.8	95.8
10	11.3	1.18	196	1.36	70	67	97.0	96.4	96.9
11	11.0	1.15	165	1.30	60	57	95.6	95.6	95.6
12	11.0	1.16	188	1.40	53	51	95.4	95.3	95.4
13	11.0	1.37	380	0.85	80	76	98.5	98.2	98.5
14	11.0	1.48	480	0.80	87	84	99.6	99.6	99.4
15	11.0	1.20	165	1.40	65	62	96.2	96.2	96.0
16	11.0	1.18	170	1.25	54	51	95.6	95.1	95.3
17	11.0	1.20	163	0.85	63	60	96.0	95.8	96.0
18	11.0	1.16	150	0.70	54	51	95.5	95.2	95.4
19	5.5	1.12	173	1.03	70	66	97.0	96.8	96.9
20	14.5	1.16	180	1.46	53	51	95.4	95.3	95.4
21	0	1.90	600	0.89	89	86	99.8	99.5	99.6
22	11.0	1.30	186	1.60	28	25	85.3	85.3	85.3
23	11.0	1.26	190	1.48	45	42	92.0	92.0	92.0
25	12.1	1.10	130	1.97	溶解した。	溶解した。	溶解した。	溶解した。	溶解した。
26	17.8	1.16	175	2.09	溶解した。	溶解した。	溶解した。	溶解した。	溶解した。
27	12.2	2.15	1100	1.21	72	70	98.0	97.2	97.5
28	10.9	1.85	650	1.26	67	62	97.7	96.7	97.0