

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-1027

(P2017-1027A)

(43) 公開日 平成29年1月5日 (2017. 1. 5)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B 0 1 J 2/00 (2006.01)	B 0 1 J 2/00 A	4 G 0 0 4
B 0 1 J 3/00 (2006.01)	B 0 1 J 3/00 A	4 G 0 6 5
B 0 1 J 13/00 (2006.01)	B 0 1 J 13/00 B	
	B 0 1 J 2/00 B	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2016-113337 (P2016-113337)	(71) 出願人	000002288
(22) 出願日	平成28年6月7日 (2016. 6. 7)		三洋化成工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2015-117721 (P2015-117721)		京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1
(32) 優先日	平成27年6月10日 (2015. 6. 10)	(72) 発明者	金子 尚史
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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
		(72) 発明者	篠原 修一
			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
		(72) 発明者	山下 泰治
			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
		F ターム (参考)	4G004 AA00
			最終頁に続く

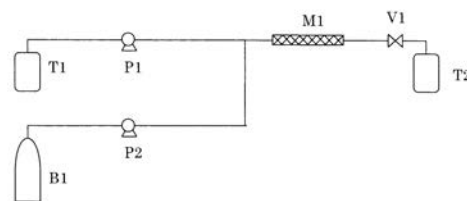
(54) 【発明の名称】 複合粒子及び分散体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】被覆物質と粒子との接着性に優れ、被覆物質が粒子から脱離しにくい、分散安定性に優れた複合粒子の製造方法を提供する。

【解決手段】単量体 (a 1)、無機物 (a 2) 及び無機物 (a 2) の前駆体 (a ' 0) からなる群から選ばれる 1 種以上と、粒子 (B) と、圧縮性流体 (F) とを混合物して、粒子 (B) の表面から内側に、単量体 (a 1)、無機物 (a 2) 及び無機物 (a 2) の前駆体 (a ' 0) からなる群から選ばれる 1 種以上が浸透した浸透層を形成する工程を含む複合粒子 (C) の製造方法。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

単量体 (a 1)、無機物 (a 2) 及び無機物 (a 2) の前駆体 (a' 0) からなる群から選ばれる 1 種以上と、粒子 (B) と、圧縮性流体 (F) とを混合物して、粒子 (B) の表面から内側に、単量体 (a 1)、無機物 (a 2) 及び無機物 (a 2) の前駆体 (a' 0) からなる群から選ばれる 1 種以上が浸透した浸透層を形成する工程を含む複合粒子 (C) の製造方法。

【請求項 2】

前記浸透層の単量体 (a 1)、無機物 (a 2) 及び無機物 (a 2) の前駆体 (a' 0) からなる群から選ばれる 1 種以上を反応する工程を含む請求項 1 に記載の複合粒子の製造方法。

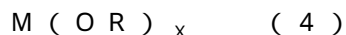
10

【請求項 3】

前記複合粒子が単量体 (a 1)、無機物 (a 2) 及び無機物 (a 2) の前駆体 (a' 0) からなる群から選ばれる 1 種以上を反応して得られた被覆物質 (A) により被覆された粒子である請求項 1 又は 2 に記載の複合粒子の製造方法。

【請求項 4】

無機物 (a 2) の前駆体 (a' 0) が、下記一般式 (4) で表される金属アルコキシド (a' 0 - 1) である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の複合粒子 (C) の製造方法。



[式中、M は金属原子、R はアルキル基、X は 1 ~ 4 の整数。]

20

【請求項 5】

X が金属原子 M の最大配位数よりも小さい数である請求項 4 に記載の複合粒子 (C) の製造方法。

【請求項 6】

混合物 (X) が、更に媒体 (M) を含む混合物である請求項 1 ~ 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 (B) の体積平均粒径が 10 nm 以上 100000 nm 以下であって、浸透層の厚みが粒子 (B) の体積平均粒径の 1 % 以上又は 1 nm 以上であり、かつ粒子 (B) の体積平均粒径の 50 % 以下である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の複合粒子 (C) の製造方法。

30

【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】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の製造方法で製造された複合粒子 (C) を含んでなる分散体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複合粒子及び分散体の製造方法に関するものである。

40

【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、被覆材料の溶解液もしくは溶液を噴霧する必要があるため 100 μm 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

50

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、被覆物質と粒子との接着性に優れ、被覆物質が粒子から脱離しにくい、分散安定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。

10

【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、単量体(a1)、無機物(a2)及び無機物(a2)の前駆体(a'0)からなる群から選ばれる1種以上と、粒子(B)と、圧縮性流体(F)とを混合物して、粒子(B)の表面から内側に、単量体(a1)、無機物(a2)及び無機物(a2)の前駆体(a'0)からなる群から選ばれる1種以上が浸透した浸透層を形成する工程を含む複合粒子(C)の製造方法である。

20

【発明の効果】

【0006】

本発明の製造方法により、被覆物質と粒子との接着性に優れ、脱落成分が発生しにくい、分散安定性に優れた複合粒子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】

30

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2MPa以上であることが好ましく、より好ましくは3MPa以上、さらに好ましくは4MPa以上である。圧力が高いほど構成成分が粒子(B)に浸透しやすくなる。

【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%以上であり、窒素等の不活性気体や、酸素等のモノマーの重合阻害性を有する気体を混合しても良い。

40

【0010】

混合物(X)における粒子(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℃、圧力0.5MPa)と二酸化炭素の臨界

50

点（温度 = 31、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】

単量体（a1）としては、以下の単量体が挙げられ、二種類以上併用しても良い。

（a1-1）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。

【0013】

（a1-2）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。

【0014】

（a1-3）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。

【0015】

（a1-4）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（a1-3）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。

【0016】

（a1-4-1）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（a1-3）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。

【0017】

（a1-4-2）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

10

20

30

40

50

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。

【 0 0 1 8 】

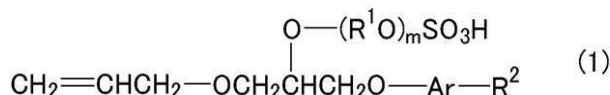
(a 1 - 5) スルホ基と重合性二重結合を有する単量体及びこれらの塩：

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 - 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 ~ 3 0 〕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 ~ 1 5 ）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 ~ 1 5 ）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、（ a 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を構成する塩として例示したものが挙げられる。

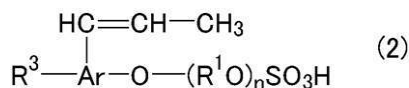
【 0 0 1 9 】

【 化 1 】



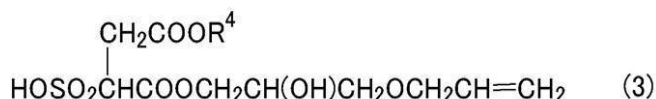
【 0 0 2 0 】

【 化 2 】



【 0 0 2 1 】

【 化 3 】



【 0 0 2 2 】

なお、一般式（ 1 ） ~ （ 3 ）中、 R^1 は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基であり、 R^1 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； R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 1 5 のアルキル基；m 及び n は、それぞれ独立に 1 ~ 5 0 の数；Ar はベンゼン環； R^4 は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 1 5 のアルキル基を示す。

【 0 0 2 3 】

(a 1 - 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

エート等)、(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、リン酸2-(メタクリロイルオキシ)エチル等。

なお、塩としては、(a1-4)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の挙げられる。

【0024】

(a1-7)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及び蔗糖アリルエーテル等。

10

【0025】

(a1-8)重合性二重結合を有する含窒素単量体：

(a1-8-1)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)アリルアミン、モルホリノエチル(メタ)アクリレート、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、クロチルアミン、N,N-ジメチルアミノスチレン、メチル- α -アセトアミノアクリレート、ビニルイミダゾール、N-ビニルピロール、N-ビニルチオピロリドン、N-アリールフェニレンジアミン、アミノカルバゾール、アミノチアゾール、アミノインドール、アミノピロール、アミノイミダゾール、アミノメルカプトチアゾール及びこれらの塩等。

20

(a1-8-2)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。

30

(a1-8-3)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。

(a1-8-4)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。

【0026】

(a1-9)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。

【0027】

(a1-10)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。

40

【0028】

(a1-11)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。

【0029】

(a1-12)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ブレン等。

【0030】

50

(a 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 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 [Mn = 300] モノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール (Mn = 500) モノアクリレート、メチルアルコール EO 10 モル付加物（メタ）アクリレート及びラウリルアルコール EO 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。

(a 1 - 1 3 - 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 3 - 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 3 - 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。

【0031】

(a 1 - 1 4) 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。

【0032】

(a 1 - 1 5) 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。

【 0 0 3 3 】

(a 1 - 1 6) 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 , 1 0 - 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。

【0034】

(a1 - 17) 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。

【0035】

(a1 - 18) 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

10

20

30

40

50

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）； $M_n = 100 \sim 10,000$ 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・EO 2 ～ 4 モル付加物及びビスフェノール A・PO 2 ～ 4 モル付加物等）；重量平均分子量（以下 M_w 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）； $M_w = 1,000 \sim 20,000$ のポリブタジエンジオール等。

【0036】

（a1 - 19）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。

【0037】

（a1 - 20）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、ウレイド基、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。

【0038】

（a1 - 21）チタン：

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、ウレイド基、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有機チタン化合物。

また、有機チタン化合物の具体例としては、トリメトキシチタン安息香酸、γ - メタクリロキシプロピルトリメトキシチタン、ビニルトリアセトキシチタン、ビニルトリメトキシチタン、γ - グリシドキシプロピルトリメトキシチタン、β - （3, 4 - エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシチタン、トリフルオロプロピルトリメトキシチタン、イソプロポキシチタントリイソステアレート、イソプロポキシチタンジメタクリレートイソステアレート、イソプロポキシチタントリドデシルベンゼンスルホネート、イソプロポキシチタントリスジオクチルフォスフェート、イソプロポキシチタントリ N - エチルアミノエ

10

20

30

40

50

チルアミナト等。

【 0 0 3 9 】

(a 1 - 2 2) ラクタム :

ϵ - カプロラクタム等。

【 0 0 4 0 】

単量体 (a 1) は、側鎖及び / 又は重合末端に官能基を有してもよい。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。

【 0 0 4 1 】

単量体 (a 1) は、上記以外の単量体を含含有していても良く、具体的には、リン酸 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、リン酸 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。

また、上記単量体が酸性基を有する場合には、金属塩となっても良い。

【 0 0 4 2 】

単量体 (a 1) を構成単量体とする (共) 重合体である場合には、後述する粒子 (B) の浸透層内部で単量体 (a 1) の重合が開始された (共) 重合体であっても、粒子 (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) と重合した (共) 重合体でもかまわない。

【 0 0 4 3 】

無機物 (a 2) としては、二酸化ケイ素、酸化チタン、シリコーン、白金 (P t) 、ルテニウム (R u) 、ロジウム (R h) 、パラジウム (P d) 、オスミウム (O s) 、イリジウム (I r) 、金 (A u) 、銀 (A g) 等及びこれらの化合物等が挙げられ、2種類以上併用しても良い。

無機物 (a 2) の前駆体 (a ' 0) としては、特に制限はないが、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラアリロキシシラン、テトラキス (2 - エチルブトキシ) シラン、テトラキス (2 - エチルヘキシルオキシ) シラン、テトラキス (2 - メトキシエトキシ) シラン等のアルコキシシラン、オルトチタン酸テトラメチル、オルトチタン酸テトラエチル、オルトチタン酸テトラプロピル、オルトチタン酸テトライソプロピル、オルトチタン酸テトラブチル、オルトチタン酸テトライソブチル、テトラキス (2 - エチルヘキシルオキシ) チタン、テトラキスステアリルオキシチタン等のチタンアルコキシド、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ーン、白金 (P t) 、ルテニウム (R u) 、ロジウム (R h) 、パラジウム (P d) 、オスミウム (O s) 、イリジウム (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 ($H_2 [P t C l_6] \cdot 6 H_2 O$) 、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、2種類以上併用しても良い。

【 0 0 4 4 】

無機物 (a 2) の前駆体 (a ' 0) は、反応性の観点から好ましくは下記一般式 (4)

10

20

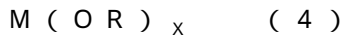
30

40

50

で表される金属アルコキシド (a ' 0 - 1) である。

【 0 0 4 5 】



[式中、Mは金属原子、Rはアルキル基、Xは1～4の整数。]

【 0 0 4 6 】

更に好ましくは、Xが金属原子Mの最大配位数よりも小さい数である。特に好ましい金属アルコキシド (a ' 0 - 1) の例としてはチタンアルコキシドが挙げられ、オルトチタン酸テトライソプロピル、オルトチタン酸テトラブチルが最も好ましい。

【 0 0 4 7 】

本発明に用いられる粒子 (B) としては、熱可塑性樹脂 (ポリスチレン等) 、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 (P T F E 等) 、固体炭素材料 (カーボンナノチューブ (C N T) 、ハードカーボン等) 、有機顔料、無機顔料、溶剤に溶解しない染料、フィラー、粘土鉱物 (モンモリロナイト等) 、医薬、開始剤、触媒、紫外線吸収剤、半導体からなる粒子等が挙げられ、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粒子 (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粒子 (B) であることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

また、粒子 (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。

【 0 0 4 9 】

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。

【 0 0 5 0 】

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) ～ (1 0) 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、イソブレン、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 - 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、アラルキル及びノ又はアルケニル) 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) カルボキシ基含有ビニルモノマー及びその塩 :

炭素数 3 ~ 3 0 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 ~ 2 4) 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 ~ 1 4 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 ~ 2 4 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。

10

20

30

40

50

(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、プロムスチレン、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、クロロブレン等。

(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

10

20

30

40

50

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。

【0051】

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。

【0052】

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（11）及び3価以上の価数のポリオール（12）が挙げられ、ポリカルボン酸としては、ジカルボン酸（13）及び3価以上の価数のポリカルボン酸（14）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。

【0053】

ジオール（11）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。

【0054】

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

10

20

30

40

50

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。

【 0 0 5 5 】

ジカルボン酸（ 1 3 ）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 ～ 2 0 のアルケニレンジカルボン酸及び炭素数 8 ～ 2 0 の芳香族ジカルボン酸である。

10

【 0 0 5 6 】

3 価以上（ 3 ～ 6 価又はそれ以上）の価数のポリカルボン酸（ 1 4 ）としては、炭素数 9 ～ 2 0 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。

【 0 0 5 7 】

なお、ジカルボン酸（ 1 3 ）又は 3 価以上の価数のポリカルボン酸（ 1 4 ）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。

20

【 0 0 5 8 】

ポリウレタン樹脂としては、ポリイソシアネート（ 1 5 ）と活性水素基含有化合物〔水、ポリオール〔前記ジオール（ 1 1 ）及び 3 価以上の価数のポリオール（ 1 2 ）〕、ジカルボン酸（ 1 3 ）、3 価以上の価数のポリカルボン酸（ 1 4 ）、ポリアミン（ 1 6 ）、ポリチオール（ 1 7 ）等〕との重付加物等が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

ポリイソシアネート（ 1 5 ）としては、炭素数（NCO 基中の炭素を除く、以下同様）6 ～ 2 0 の芳香族ポリイソシアネート、炭素数 2 ～ 1 8 の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数 4 ～ 1 5 の脂環式ポリイソシアネート、炭素数 8 ～ 1 5 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。

30

上記炭素数 6 ～ 2 0 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 ～ 1 8 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。

40

上記炭素数 4 ～ 1 5 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 ～ 1 5 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

50

ァネート基、ウレア基、ビユーレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物等が挙げられる。具体的には、変性MDI（ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、トリヒドロカルビルホスフェート変性MDI等）、ウレタン変性TDI等のポリイソシアネートの変性物及びこれらの2種以上の混合物〔例えば変性MDIとウレタン変性TDI（イソシアネート含有プレポリマー）との併用〕が含まれる。

これらのうちで好ましいものは炭素数6～15の芳香族ポリイソシアネート、炭素数4～12の脂肪族ポリイソシアネート、及び炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネートであり、特に好ましいものはTDI、MDI、HDI、水添MDI、及びIPDIである。

【0060】

10

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）。

20

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C1～C4アルキル基）を有する芳香族ポリアミン、例えば2，4 - 又は2，6 - トリレンジアミン等〕、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〕。

30

〔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（C4～C15）：

ピペラジン、N - アミノエチルピペラジン、1，4 - ジアミノエチルピペラジン、1，4 - ビス（2 - アミノ - 2 - メチルプロピル）ピペラジン等。

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。

40

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。

【0061】

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。

【0062】

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

50

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。

【0063】

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。

10

【0064】

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'-テトラグリシジルフエ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лмаレート、ジグリシジルスクシネート、ジグリシジルグルタレート、ジグリシジルアジペート、ジグリシジルピメレート等が挙げられる。グリシジル脂肪族アミンとしては、N,N,N',N'-テトラグリシジルヘキサメチレンジアミンが挙げられる。また、本発明において脂肪族系ポリエポキシ化合物としては、ジグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレートの(共)重合体も含む。これらのうち、好ましいのは、脂肪族系ポリエポキシ化合物及び芳香族系ポリエポキシ化合物である。ポリエポキシドは、2種以上併用しても差し支えない。

20

30

40

【0065】

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

50

香族ポリアミド等が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

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。

【 0 0 6 7 】

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 (P T F E)、テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (P F A)、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (F E P)、テトラフルオロエチレン - エチレン共重合体 (E T F E)、ポリビニリデンフルオライド (P V D F)、ポリクロロトリフルオロエチレン (P C T F E)、クロロトリフルオロエチレン - エチレン共重合体 (E / C T F E)、ポリビニルフルオライド (P V F)、パーフロロ環状重合体等が挙げられる。

10

【 0 0 6 8 】

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。

【 0 0 6 9 】

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。

20

【 0 0 7 0 】

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。

30

【 0 0 7 1 】

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。

【 0 0 7 2 】

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。

40

【 0 0 7 3 】

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、M O S、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。

【 0 0 7 4 】

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。

【 0 0 7 5 】

50

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。

【0076】

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。

【0077】

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。

【0078】

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。

【0079】

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。

【0080】

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。

【0081】

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。

【0082】

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。

【0083】

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。

【0084】

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。

【0085】

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。

【0086】

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。

【0087】

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。

【0088】

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。

【0089】

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

【0090】

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。

【0091】

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。

10

20

30

40

50

【0092】

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。

【0093】

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。

【0094】

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

【0095】

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。

10

【0096】

単量体（a1）、無機物（a2）及び無機物（a2）の前駆体（a'0）からなる群から選ばれる1種以上と、粒子（B）と、圧縮性流体（F）とを構成成分とする混合物（X）を用いてなる複合粒子（C）の製造方法において、単量体（a1）、無機物（a2）及び無機物（a2）の前駆体（a'0）からなる群から選ばれる1種以上と、粒子（B）と、圧縮性流体（F）とを構成成分とする混合物（X）を混合する方法としては、いかなる方法であってもよく、例えば粒子（B）を、単量体（a1）、無機物（a2）及び無機物（a2）の前駆体（a'0）からなる群から選ばれる1種以上と圧縮流体（F）との混合物に混合する前に、必要により粒子（B）を溶媒等に分散させても良い。

20

粒子（B）の分散の手段としては、ハイシアーマキサー、ホモミキサー、高圧ホモジナイザー、ボールミル、ビーズミル、超音波ホモジナイザー、高圧衝撃型分散装置、コロイドミル、薄膜旋回型高速ミキサー、並びに各種のスタティックミキサーおよびモーションレスミキサーなどが利用できる。複合粒子の製造工程において、粒子（B）が粉体及びその分散体の状態であることが被覆率の観点から好ましいため、分散手段としてはミキサー及びミルであることが好ましい。

【0097】

粒子（B）の表面から内側に単量体（a1）、無機物（a2）及び無機物（a2）の前駆体（a'0）からなる群から選ばれる1種以上とが浸透した浸透層を形成する工程とは、粒子（B）の表面から内側に単量体（a1）、無機物（a2）及び無機物（a2）の前駆体（a'0）からなる群から選ばれる1種以上とが浸透して、浸透したところに浸透層を形成する工程である。高粘度の分散体では、粒子（B）の表面から内側に単量体（a1）、無機物（a2）及び無機物（a2）の前駆体（a'0）からなる群から選ばれる1種以上の浸透が阻害される恐れがあり、低粘度の分散体では、粒子（B）への単量体（a1）、無機物（a2）及び無機物（a2）の前駆体（a'0）からなる群から選ばれる1種以上の浸透は促進しやすいが、分散状態の寿命が短くなりやすく、複合粒子（C）の組成が不均一になる恐れもあることから、粒子（B）の分散体の粘度は、 $20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $10\sim10,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ がより好ましい。また、大気中及び窒素等の不活性気体中や、酸素等のモノマーの重合阻害性を有する気体中で浸透した浸透層を形成する工程を実施してもよい。

30

40

【0098】

本発明において粒子（B）は、圧縮性流体（F）が表面から内部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（B）の表面から内側に単量体（a1）、無機物（a2）及び無機物（a2）の前駆体（a'0）からなる群から選ばれる1種以上が浸透した浸透層が形成される。

複合粒子（C）は、単量体（a1）、無機物（a2）及び無機物（a2）の前駆体（a'0）からなる群から選ばれる1種以上を反応して得られた被覆物質（A）により被覆された粒子であることが好ましい。

浸透層が単量体（a1）である場合、単量体（a1）を粒子（B）に浸透させ、重合反

50

応させることにより、粒子 (B) に単量体 (a 1) を構成単量体とする (共) 重合体が浸透した浸透層であっても良い。

浸透層が無機物 (a 2) の前駆体 (a' 0) である場合、無機物 (a 2) の前駆体 (a' 0) を粒子 (B) に浸透させ、反応させることにより、粒子 (B) に無機物 (a 2) が浸透した浸透層であっても良い。

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 (B) 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、最も好ましくは体積平均粒径の 8 % 以上又は 5 nm 以上である。粒子 (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 (B) の体積平均粒径の 50 % 以下であり、より好ましくは体積平均粒径の 35 % 以下であり、更に好ましくは体積平均粒径の 30 % 以下であり、最も好ましくは 25 % 以下である。

【0099】

なお、複合粒子 (C) の粒径、被覆物質 (A) を含まない粒子 (B) の粒径及び浸透層に含まれる被覆物質 (A) の存在範囲は粒子 100 個について走査透過型電子顕微鏡によって測定した値の平均値である。浸透層の厚みの算出方法としては、(浸透層の厚み) = (複合粒子 (C) の粒径) $\div$ 2 - { (被覆物質のみの層の厚み) + (被覆物質 (A) を含まない粒子 (B) の粒径) } $\div$ 2 } とする。ただし、被覆物質のみの層の厚みは 0 を含むものである。

また、粒子 (B) の体積平均粒径は、好ましくは 10 nm 以上 100000 nm 以下 (0.01 μ m 以上 100 μ m 以下)、更に好ましくは 10 nm 以上 10000 nm 以下 (0.01 μ m 以上 10 μ m 以下)、特に好ましくは 10 nm 以上 6000 nm 以下 (0.01 μ m 以上 6 μ m 以下) である。なお、粒子 (B) の体積平均粒径は、堀場製作所製粒子径測定装置 LB-550 で測定した値である。

【0100】

粒子 (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。

【0101】

浸透層形成の方法としては、単量体 (a 1)、無機物 (a 2) 及び無機物 (a 2) の前駆体 (a' 0) からなる群から選ばれる 1 種以上を粒子 (B) に圧縮性流体 (F)、又は必要により媒体 (M) を含む中で浸透させ、浸透層を形成すること、及び単量体 (a 1) (又は無機物 (a 2) の前駆体 (a' 0)) を圧縮性流体 (F)、又は必要により媒体 (M) 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。

【0102】

本発明の製造方法において、浸透層の単量体 (a 1)、無機物 (a 2) 及び無機物 (a 2) の前駆体 (a' 0) からなる群から選ばれる 1 種以上を反応する工程を含むことが好ましい。

【0103】

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。

【0104】

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、酸素等のラジカル重合阻害性を有する気体が挙げられる。二酸化炭素と気体の合計中の二酸化炭素の重量分率は、浸透層の形成の観点から好ましくは 70 重量 % 以上、更に好ましくは 80 重量 % 以

10

20

30

40

50

上、特に好ましくは90重量%以上である。

【0105】

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、ビルビン酸エステル、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。

10

【0106】

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。

【0107】

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。

20

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。

30

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、1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)、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。

40

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、リンタンゲ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。

50

加水分解性開始剤（D - 9）としては、水等が挙げられる。

【0108】

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。

【0109】

本発明の製造方法において、粒子（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。

10

【0110】

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、複合粒子（C）の重量に対し0.01～100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。

【0111】

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（B）、単量体（a1）及び圧縮性流体（F）を混合し、単量体（a1）を圧縮性流体（F）に溶解させ、単量体（a1）を粒子（B）に浸透させ、重合反応させることにより、粒子（B）が単量体（a1）を構成単量体とする（共）重合体を含む被覆物質（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。

20

〔2〕粒子（B）、単量体（a1）、媒体（M）及び圧縮性流体（F）を混合し、粒子（B）に単量体（a1）を浸透させ、重合反応させることにより、粒子（B）が単量体（a1）を構成単量体とする（共）重合体を含む被覆物質（A）により被覆された複合粒子（C2）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（B）、単量体（a1）及び圧縮性流体（F）を混合し、単量体（a1）を圧縮性流体（F）に溶解させ、単量体（a1）を粒子（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（B）が単量体（a1）を構成単量体とする（共）重合体を含む被覆物質（A）により被覆された複合粒子（C）を得ることができる。

30

〔4〕粒子（B）、単量体（a1）及び圧縮性流体（F）を混合し、単量体（a1）を溶解させ、単量体（a1）を粒子（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（B）が単量体（a1）を構成単量体とする（共）重合体を含む被覆物質（A）により被覆された複合粒子（C）を形成させ媒体を除去することにより、複合粒子を得ることができる。

〔5〕粒子（B）、開始剤（D）及び圧縮性流体（F）を混合し、開始剤（D）を混合物（X）に溶解させ、開始剤（D）を粒子（B）に浸透させ、浸透していない開始剤（D）を除去し、圧縮性流体（F）中に単量体（a1）を溶解させ、単量体（a1）を粒子（B）に浸透させ、重合反応させることにより、粒子（B）が単量体（a1）を構成単量体とする（共）重合体を含む被覆物質（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。

40

〔6〕粒子（B）、開始剤（D）及び圧縮性流体（F）を混合し、開始剤（D）を混合物（X）と溶解させ、開始剤（D）を粒子（B）に浸透させ、浸透していない開始剤（D）を除去し、圧縮性流体（F）中に単量体（a1）を溶解させ、単量体（a1）を粒子（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（B）が単量体（a1）を構成単量体とする（共）重合体を含む被覆物質（A）により被覆され

50

た複合粒子（Ｃ）を得ることができる。

〔７〕粒子（Ｂ）、開始剤（Ｄ）及び圧縮性流体（Ｆ）を混合し、開始剤（Ｄ）を混合物（Ｘ）に溶解させ、開始剤（Ｄ）を粒子（Ｂ）に浸透させ、浸透していない開始剤（Ｄ）を除去し、圧縮性流体（Ｆ）中に単量体（ a_1 ）及び媒体（Ｍ）を溶解させ、単量体（ a_1 ）を粒子（Ｂ）に浸透させ、重合反応させることにより、粒子（Ｂ）が単量体（ a_1 ）を構成単量体とする（共）重合体を含む被覆物質（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（Ｂ）、開始剤（Ｄ）及び圧縮性流体（Ｆ）を混合し、開始剤（Ｄ）を混合物（Ｘ）に溶解させ、開始剤（Ｄ）を粒子（Ｂ）に浸透させ、浸透していない開始剤（Ｄ）を除去し、圧縮性流体（Ｆ）中に単量体（ a_1 ）及び媒体（Ｍ）を溶解させ、単量体（ a_1 ）を粒子（Ｂ）に浸透させ、次いで圧縮性流体（Ｆ）を除去、単量体（ a_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（Ｂ）が（ a_1 ）を構成単量体とする（共）重合体を含む被覆物質（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（Ｂ）、開始剤（Ｄ）及び圧縮性流体（Ｆ）を混合し、開始剤（Ｄ）を混合物（Ｘ）に溶解させ、開始剤（Ｄ）を粒子（Ｂ）に浸透させ、浸透していない開始剤（Ｄ）を除去し、圧縮性流体（Ｆ）中に単量体（ a_1 ）を溶解させ、単量体（ a_1 ）を粒子（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 ）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（Ｂ）が単量体（ a_1 ）を構成単量体とする（共）重合体を含む被覆物質（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（Ｂ）、無機物（ a_2 ）の前駆体（ a'_0 ）及び圧縮性流体（Ｆ）を混合し、（ a'_0 ）を粒子（Ｂ）に浸透させ、反応させることにより、粒子（Ｂ）が無機物（ a_2 ）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（Ｂ）、開始剤（Ｄ）及び超臨界状態の二酸化炭素を混合し、開始剤（Ｄ）を粒子（Ｂ）に浸透させ、浸透していない開始剤（Ｄ）を除去し、圧縮性流体（Ｆ）中に単量体（ a_1 ）及び無機物（ a_2 ）を溶解又は分散させ、単量体（ a_1 ）を粒子（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 ）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（Ｂ）が単量体（ a_1 ）を構成単量体とする（共）重合体である有機物（ a_1 ）及び無機物（ a_2 ）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。

【０１１２】

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〔４〕～〔１０〕が好ましく、より好ましくは〔４〕、〔８〕及び〔９〕、特に好ましくは〔４〕及び〔９〕である。各製造方法において、単量体（ a_1 ）及び／又は無機物（ a_2 ）の一部の組成のみを粒子（Ｂ）に浸透させてもよく、また、任意の工程で単量体（ a_1 ）及び／又は無機物（ a_2 ）を追加し、重合させても良い。

【０１１３】

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。

【０１１４】

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ド（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。

【０１１５】

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、圧縮性流体（F）の取り出し用ノズル及び混合物（X）取り出し用のノズルを備えているのが好ましい。

【0116】

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、パイプミキサー、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。

【0117】

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B1から二酸化炭素ポンプP2を通じてラインブレンダーを行う装置内（スタティックミキサーM1）に導入し、二酸化炭素が液状又は超臨界状態となる圧力及び温度となるよう調整し、次いで混合物（X）を溶解槽T1から溶液ポンプP1を通じて液状又は超臨界状態の二酸化炭素に導入するのが好ましい。

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T2に通じるバルブV1を開くことによりラインブレンダー後の混合物（X）から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体を得られる。

【0118】

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分散体を得ることができる。

【0119】

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】

【0120】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定するものではない。

以下の記載において「部」は重量部を示す。

【0121】

<製造例1> [単量体（a-1）の調製]

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。

【0122】

<製造例2> [単量体（a-4）の調製]

ビーカー内に、アクリル酸20部、水酸化ナトリウム7.8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。

【0123】

<製造例3> [単量体（b-6）の調製]

ビーカー内に、リン酸2-（メタクリロイルオキシ）エチル21部、水酸化ナトリウム

10

20

30

40

50

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、単量体(b-6)を調製した。

【0124】

<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、体積平均粒径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7MPa、40℃で1時間攪拌して分散させつつ、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-1)が被覆した複合粒子(C-1)を作成した。体積平均粒径は333nmであった。浸透層の厚みは15nmであった。体積平均粒径は堀場製作所製粒子径測定装置LB-550で測定した(以下同様)。

10

【0125】

<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、体積平均粒径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時間攪拌して分散させつつ、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℃に昇温、2時間攪拌させ、取り出し用ノズルより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)が被覆した複合粒子(C-2)を作成した。体積平均粒径は336nmであった。浸透層の厚みは15nmであった。

20

【0126】

<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、体積平均粒径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時間攪拌して分散させつつ、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、取り出し用ノズルより取出した。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、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部を投入して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-1)の重合体を含む被覆物質(A-3)が被覆した複合粒子(C-3)を作成した。体積平均粒径は341nmであった。浸透層の厚みは17nmであった。

30

40

【0127】

<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、振動ミルによって1次体積平均粒径150nmに分散させた有機顔料ピグメントブルー15:3100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

50

有機顔料 100 部と単量体 (a - 4) 5 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、7 MPa、40 で 1 時間攪拌し粒子に単量体を浸透させた後、80、12 MPa 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) が被覆した複合粒子 (C - 4) を作成した。体積平均粒径は 176 nm であった。浸透層の厚みは 5 nm であった。

【0128】

< 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、振動ミルによって 1 次体積平均粒径 150 nm に分散させた有機顔料ピグメントブルー 15 : 3 100 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 で 1 時間攪拌し、有機顔料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、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、7 MPa、40 で 1 時間攪拌した粒子に単量体を浸透させた後、80、12 MPa 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) が被覆した複合粒子 (C - 5) を作成した。体積平均粒径は 176 nm であった。浸透層の厚みは 5 nm であった。

【0129】

< 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、体積平均粒径 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 で 1 時間攪拌して分散させつつ、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、取り出し用ノズルより内容物を取り出した。前記 PTFE 粒子 100 部、単量体 (b - 6) 5 部、単量体 (a - 6) としてリン酸 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、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 - 6) の重合体を含む被覆物質 (A - 6) が被覆した複合粒子 (C - 6) を作成した。体積平均粒径は 341 nm であった。浸透層の厚みは 15 nm であった。

【0130】

< 実施例 7 >

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、体積平均粒径 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、密閉して攪拌しながら二酸化炭素を供給し 7 MPa、40 で 1 時間攪拌して分散させつつ、CNT 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、CNT 粒子に浸透していない余剰の開始剤を取り除き、取り出し用ノズルより内容物を取り出した。前記 CNT 粒子 100 部、単量体 (a - 7) 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、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 - 7) の重合体を含む被覆物質 (A - 7) が被覆した複合粒子 (C - 7) を作成した。体積平

均粒径は385 nmであった。浸透層の厚みは17 nmであった。

【0131】

<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、体積平均粒径5000 nm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7 MPa、40℃で1時間攪拌して分散させつつ、ハードカーボン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、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、取り出し用ノズルより内容物を取出した。前記ハードカーボン粒子100部、単量体(a-8)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-8)の重合体を含む被覆物質(A-8)が被覆した複合粒子(C-8)を作成した。体積平均粒径は5500 nmであった。浸透層の厚みは17 nmであった。

10

【0132】

<実施例9>

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-9-1)として2, 6-ジアミノピリジン0.3部、単量体(a-9-2)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、振動ミルによって1次体積平均粒径が90 nmに分散された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出した。単量体(a-9-1)及び(a-9-2)の重合体を含む被覆物質(A-9)が被覆した顔料複合粒子(C-9)を作成した。体積平均粒径は101 nmであった。浸透層の厚みは7 nmであった。

20

【0133】

<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)としてイソホロンジイソシアネート1.3部、単量体(a-10-2)としてポリエチレングリコール(数平均分子量=500) 0.6部、振動ミルによって1次体積平均粒径が90 nmに分散された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、取り出し用ノズルより内容物を取出した。単量体(a-10-1)及び(a-10-2)の重合体を含む被覆物質(A-10)が被覆した複合粒子(C-10)を作成した。体積平均粒径は101 nmであった。浸透層の厚みは5 nmであった。

30

【0134】

<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、開始剤として水1部、単量体(a-11)としてトリフルオロプロピルトリメトキシシラン5部、振動ミルによって1次体積平均粒径が200 nmに分散された酸化チタン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、取り出し用ノズルより内容物を取出した。単量体(a-11)を含む被覆物質(A-11)が被覆した複合粒子(C-11)を作成した。体積平均粒径は226 nmであった。浸透層の厚みは4 nmであった。

40

【0135】

<実施例12>

50

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 - 1 1) 5 部、1 次体積平均粒径が 2 0 0 n m のモンモリロナイト 1 0 0 部を反応用耐圧容器の容積の 8 0 % 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、1 2 M P a、9 0 で 5 時間攪拌しつつ分散させた後、取り出し用ノズルより内容物を取り出した。単量体 (a - 1 1) を含む被覆物質 (A - 1 2) が被覆した複合粒子 (C - 1 2) を作成した。体積平均粒径は 2 2 3 n m であった。浸透層の厚みは 4 n m であった。

【0 1 3 6】

< 実施例 1 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、無機物 (a 2 - 1) としてメチルエチルケトンに分散された 1 次体積平均粒径が 1 3 n m の二酸化ケイ素 (固形分濃度 4 0 重量 %) 5 0 部、1 次体積平均粒径が 2 8 0 n m のポリスチレン粒子 1 0 0 部を反応用耐圧容器の容積の 8 0 % 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、1 2 M P a、9 0 で 5 時間攪拌しつつ分散させた後、取り出し用ノズルより内容物を取り出した。無機物 (a 2 - 1) を含む被覆物質 (A - 1 3) が被覆した複合粒子 (C - 1 3) を作成した。体積平均粒径は 2 9 5 n m であった。浸透層の厚みは 1 5 n m であった。

10

【0 1 3 7】

< 実施例 1 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、無機物 (a 2 - 2) としてイソプロパノールに分散された 1 次体積平均粒径が 6 n m の酸化チタン (固形分濃度 1 7 重量 %) 6 0 部、1 次体積平均粒径が 2 8 0 n m のポリスチレン粒子 1 0 0 部を反応用耐圧容器の容積の 8 0 % 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、1 2 M P a、9 0 で 5 時間攪拌しつつ分散させた後、取り出し用ノズルより内容物を取り出した。単量体 (a 2 - 2) を含む被覆物質 (A - 1 4) が被覆した複合粒子 (C - 1 4) を作成した。体積平均粒径は 3 0 0 n m であった。浸透層の厚みは 8 n m であった。

20

【0 1 3 8】

< 実施例 1 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、開始剤として水 1 部、単量体 (a ' 0 - 1 - 1) としてテトラメトキシシラン 2 0 部、1 次体積平均粒径が 2 8 0 n m のポリスチレン粒子 1 0 0 部を反応用耐圧容器の容積の 8 0 % 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、1 2 M P a、4 0 で 1 時間攪拌しつつ分散させた後、取り出し用ノズルより内容物を取り出した。温度計を備えた反応用耐圧容器に、得られた内容物 1 0 部とエタノール 9 0 部を仕込み、1 0 0 で 1 時間反応させ、単量体 (a ' 0 - 1) を含む被覆物質 (A - 1 5) が被覆した複合粒子 (C - 1 5) を作成した。体積平均粒径は 3 0 5 n m であった。浸透層の厚みは 2 5 n m であった。

30

【0 1 3 9】

< 実施例 1 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、開始剤として水 1 部、単量体 (a ' 0 - 1 - 2) としてオルトチタン酸テトラブチル 2 0 部、1 次体積平均粒径が 2 8 0 n m のポリスチレン粒子 1 0 0 部を反応用耐圧容器の容積の 8 0 % 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、1 2 M P a、4 0 で 1 時間攪拌しつつ分散させた後、取り出し用ノズルより内容物を取り出した。温度計を備えた反応用耐圧容器に、得られた内容物 1 0 部とエタノール 9 0 部を仕込み、1 0 0 で 1 時間反応させ、単量体 (a ' 0 - 2) を含む被覆物質 (A - 1 6) が被覆した複合粒子 (C - 1 6) を作成した。体積平均粒径は 3 0 0 n m であった。浸透層の厚みは 2 0 n m であった。

40

【0 1 4 0】

50

< 実施例 17 >

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、体積平均粒径 2500 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 時間攪拌して分散させつつ、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-17) が被覆した複合粒子(C-17) を作成した。体積平均粒径は 2700 nm であった。浸透層の厚みは 16 nm であった。

10

【0141】

< 実施例 18 >

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、体積平均粒径 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、60 で 1 時間攪拌して分散させつつ、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-18) が被覆した複合粒子(C-18) を作成した。体積平均粒径は 320 nm であった。浸透層の厚みは 140 nm であった。

20

【0142】

< 実施例 19 >

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、体積平均粒径 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、30 で 1 時間攪拌して分散させつつ、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-19) が被覆した複合粒子(C-19) を作成した。体積平均粒径は 320 nm であった。浸透層の厚みは 1 nm であった。

30

【0143】

< 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、体積平均粒径 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、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、6 torr、にて 10 時間減圧し溶媒を除去して複合粒子(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、体積平均粒径は 1078 nm であった。浸透層の厚みは 0 nm であった。

40

【0144】

< 比較例 2 >

1 次体積平均粒径 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、分散体を得た。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、分散体と開始剤として 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、6 torr、にて 10 時間減圧し溶媒を除去して複合粒子

50

(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、体積平均粒径は 660 nm であった。浸透層の厚みは 0 nm であった。

【0145】

< 比較例 3 >

1 次体積平均粒径 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 部と単量体 (a - 5) 5 部、酢酸エチル 100 部をサンドグライnder で 12 時間解砕し、分散体を得た。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、分散体 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複合粒子 (C' - 3) を作成した。粒径を測定するためにメタクリル酸 2 - (4 - モルホリニル) エチルと混合したが、粒子が凝集しており、体積平均粒径は 594 nm であった。浸透層の厚みは 0 nm であった。

10

【0146】

< 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、体積平均粒径 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、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複合粒子 (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、体積平均粒径は 954 nm であった。浸透層の厚みは 0 nm であった。

20

【0147】

< 比較例 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、体積平均粒径 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 - 7) 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複合粒子 (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、体積平均粒径は 957 nm であった。浸透層の厚みは 0 nm であった。

30

【0148】

< 比較例 6 >

体積平均粒径 450 nm のハードカーボン粒子 100 部と単量体 (a - 8) 5 部、酢酸エチル 100 部をサンドグライnder で 12 時間解砕し、分散体を得た。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、分散体 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複合粒子 (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、体積平均粒径は 979 nm であった。浸透層の厚みは 0 nm であった。

40

【0149】

< 比較例 7 >

1 次体積平均粒径が 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nder で 12 時間解砕し、分散体を得た。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、分散体と単量体 (a - 9 - 1) 0.3 部、単量体 (a - 9 - 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

50

して複合粒子 (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、体積平均粒径は 1 8 7 0 0 nm である。浸透層の厚みは 0 nm であった。

【0150】

< 比較例 8 >

1 次体積平均粒径が 9 0 nm である粒径 1 0 μm の有機顔料ピグメントブルー 1 5 : 3 を 1 0 0 部とアセトン 3 8 0 部をサンドグラインダーで 1 2 時間解砕し、分散体を得た。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、分散体と単量体 (a - 1 0 - 1) 1 . 3 部、単量体 (a - 1 0 - 2) 0 . 6 部を仕込み、9 0 で 5 時間攪拌して反応させた。その後アセトンを 5 0 、6 t o r r、にて 1 0 時間減圧し溶媒を除去して複合粒子 (C' - 8) 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、体積平均粒径は 6 3 8 nm であった。浸透層の厚みは 0 nm であった。

10

【0151】

< 比較例 9 >

1 次体積平均粒径が 2 0 0 nm の酸化チタン 1 0 0 部と、水 3 8 0 部をサンドグラインダーで 1 2 時間解砕し、分散体を得た。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、分散体と単量体 (a - 1 1) 5 部を仕込み、9 0 で 5 時間攪拌して反応させた。その後水を 1 2 0 、6 t o r r、にて 1 0 時間減圧し溶媒を除去して複合粒子 (C' - 9) を作成した。粒径を測定するために水と混合し水酸化ナトリウム水溶液で中和したが、粒子が凝集しており、体積平均粒径は 1 0 1 2 nm であった。浸透層の厚みは 0 nm であった。

20

【0152】

< 比較例 1 0 >

1 次体積平均粒径が 2 0 0 nm のモンモリロナイト 1 0 0 部と、水 3 8 0 部をサンドグラインダーで 1 2 時間解砕し、分散体を得た。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、分散体と単量体 (a - 1 1) 5 部を仕込み、9 0 で 5 時間攪拌して反応させた。その後水を 1 2 0 、6 t o r r、にて 1 0 時間減圧し溶媒を除去して複合粒子 (C' - 1 0) を作成した。粒径を測定するために水と混合し水酸化ナトリウム水溶液で中和したが、粒子が凝集しており、体積平均粒径は 1 0 6 7 nm であった。浸透層の厚みは 0 nm であった。

30

【0153】

< 比較例 1 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、体積平均粒径 3 0 0 nm の P T F E 粒子 1 0 0 部を、反応用耐圧容器の容積の 8 0 % 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 M P a、7 0 で 1 時間攪拌して分散させつつ、P T F E 粒子に開始剤及び単量体を浸透させた後、8 0 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内容物を取り出すことにより、複合粒子 (C' - 1 1) を作成した。応力増加により被覆層の割れ剥がれが見られ、粒子が凝集しており、体積平均粒径は 1 1 5 8 nm であった。浸透層の厚みは 1 5 0 nm であった。

40

【0154】

複合粒子 (C - 1) ~ (C - 1 9) 及び比較の複合粒子 (C' - 1) ~ (C' - 1 1) について下記のとおり分散体 (S - 1) ~ (S - 1 9) 及び比較の分散体 (S' - 1) ~ (S' - 1 1) を作成し、分散安定性試験を評価した結果を表 1 ~ 2 に示す。更に分散体 (S - 1 3) ~ (S - 1 6) 及び比較の分散体 (S' - 1) について耐熱性を評価した結果を表 3 に示す。

【0155】

< 分散安定性試験 >

50

複合粒子 (C - 1) ~ (C - 3)、(C - 6) ~ (C - 10)、(C - 17) ~ (C - 19) 及び比較の粒子 (C' - 1)、(C' - 4) ~ (C' - 8)、(C' - 11) 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、複合粒子 (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、複合粒子 (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、また、複合粒子 (C - 11)、(C - 12) 及び比較の粒子 (C' - 9)、(C' - 10) それぞれ 1 部をメチルエチルケトン 20 部に超音波で 3 分処理することで分散させ、また、複合粒子 (C - 13) 及び (C - 15) それぞれ 1 部とイオン交換水 20 部を配合し、1 重量 % 水酸化ナトリウム水溶液で pH 10 に調整することにより分散させ、
また、複合粒子 (C - 14) 及び (C - 16) それぞれ 1 部とイオン交換水 20 部を配合し、1 重量 % 水酸化ナトリウム水溶液で pH 9.1 に調整することにより分散させることで、分散体 (S - 1) ~ (S - 19) 及び比較の分散体 (S' - 1) ~ (S' - 11) を作成した。PP ネジ口試験管 [管直径 12 mm, 高さ 120 mm アズワン (株) 製] に分散体 (S - 1) ~ (S - 19) 及び比較の分散体 (S' - 1) ~ (S' - 11) をそれぞれ 5 g 仕込み、40 で 6 時間静置後の分散体の外観を評価し、体積平均粒径を堀場製作所製粒子径測定装置 LB - 550 で測定した。

10

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。

20

【0156】

さらに、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 12 mm, 高さ 120 mm アズワン (株) 製] に分散体 (S - 1) ~ (S - 19) 及び比較の (S' - 1) ~ (S' - 11) をそれぞれ 5 g 仕込み、TAITEC 製卓上小型振とう機 *in vitro shaker wave S I s l i m* で 24 時間振とうさせ、40 で 6 時間静置後の分散体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。

30

【0157】

また、耐熱性を評価するため、PP ネジ口試験管 [管直径 12 mm, 高さ 120 mm アズワン (株) 製] に分散体 (S - 13) ~ (S - 16) 及び比較の (S' - 1) をそれぞれ 5 g 仕込み、80 で 24 時間静置後の分散体の外観から耐熱性を評価した。

耐熱性

- : 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 5 % 未満。
- : 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。

40

【0158】

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
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	C-13	C-14	C-15
分散体	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10	S-11	S-12	S-13	S-14	S-15
粒子(B)の体積平均粒径(nm)	300	300	300	150	150	300	340	5000	90	90	200	200	280	280	280
複合粒子(C)の体積平均粒径(nm)	333	336	341	176	176	341	385	5500	101	101	226	223	295	300	305
分散安定性試験後の粒径(nm)	352	338	341	179	178	341	386	5500	107	108	232	232	306	310	323
浸透層の厚み(nm)	15	15	17	5	5	15	17	17	7	5	4	4	15	8	25
浸透層の厚み(%)	5.0	5.0	5.7	3.3	3.3	5.0	5.0	0.3	7.8	5.6	2.0	2.0	5.4	2.9	8.9
分散安定性試験結果	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
振とう下の分散安定性	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【 0 1 5 9 】

10

20

30

40

50

【 表 2 】

	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	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
粒子	C-16	C-17	C-18	C-19	C'-1	C'-2	C'-3	C'-4	C'-5	C'-6	C'-7	C'-8	C'-9	C'-10	C'-11
分散体	S-16	S-17	S-18	S-19	S'-1	S'-2	S'-3	S'-4	S'-5	S'-6	S'-7	S'-8	S'-9	S'-10	S'-11
粒子(B)の体積平均粒径(nm)	280	25000	300	300	300	100	150	300	340	450	90	90	200	200	300
複合粒子(C)の体積平均粒径(nm)	300	27000	320	223	1078	660	594	954	957	979	18700	638	1012	1067	1158
分散安定性試験後の粒径(nm)	305	27000	341	333	3300	7205	2357	4545	4559	4657	59400	4684	13600	13700	6239
浸透層の厚み(nm)	20	16	140	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	150
浸透層の厚み(%)	7.1	0.1	46.7	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50
分散安定性試験結果	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
振とう下の分散安定性	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

【 0 1 6 0 】

10

20

30

40

50

【表 3】

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例1
粒子	C-13	C-14	C-15	C-16	C'-1
分散体	S-13	S-14	S-15	S-16	S'-1
粒子(B)の体積平均粒径(nm)	280	280	280	280	300
複合粒子(C)の体積平均粒径(nm)	295	300	305	300	1078
耐熱試験後の粒径(nm)	318	323	332	310	5700
耐熱試験後の分散安定性	○	○	○	◎	×

10

【0161】

表1～3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複合粒子は、比較例の複合粒子と比べて、分散安定性及び耐熱性に優れることが明らかである。

【産業上の利用可能性】

【0162】

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体等を提供できる。

20

【符号の説明】

【0163】

T1：溶解槽（最高使用圧力20MPa、最高使用温度200℃、攪拌機つき）

T2：耐圧受け槽

B1：二酸化炭素ポンプ

P1：溶液ポンプ

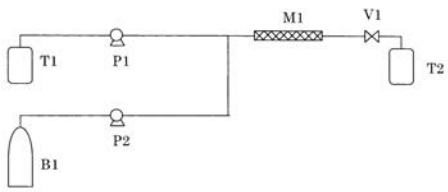
P2：二酸化炭素ポンプ

M1：スタティックミキサー（反応用耐圧容器）

V1：バルブ

30

【 図 1 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G065 AA03 AA05 AA06 AB01Y AB09X AB09Y AB13X AB13Y AB25Y AB28Y
AB29Y AB30Y AB38X BA15 BB01 BB03 CA11 DA06 EA01 EA03
EA10 FA01