

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08J 3/12

C08J 7/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03819145.8

[43] 公开日 2005年9月28日

[11] 公开号 CN 1675290A

[22] 申请日 2003.8.7 [21] 申请号 03819145.8

[30] 优先权

[32] 2002.8.9 [33] JP [31] 233635/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/010061 2003.8.7

[87] 国际公布 WO2004/014988 日 2004.2.19

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.7

[71] 申请人 日清纺绩株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 桥场俊文 早川和寿 工藤里美

佐藤香 佑藤贵哉 吉田浩

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

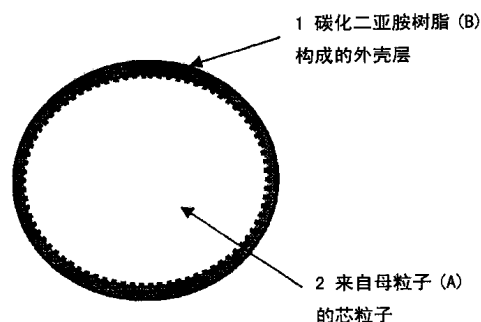
代理人 刘激扬

权利要求书2页 说明书70页 附图1页

[54] 发明名称 具有碳化二亚胺树脂层的复合粒子及其制造方法

[57] 摘要

一种复合粒子，使用碳化二亚胺树脂，在不对热塑性树脂等的母体粒子的形状变形的情况下，可容易地将粒子变化成固化粒子或者半固化粒子，进而可以活用碳化二亚胺基的本来的性能，是机械性和功能性优良的复合粒子，该复合粒子由具有可与碳化二亚胺基反应的官能团的母体粒子(A)和碳化二亚胺树脂(B)构成，其特征是母体粒子(A)的官能团和碳化二亚胺树脂(B)的碳化二亚胺基结合的同时，形成下述数学式[1]表示的平均厚度直径(L)在0.01~20 μm 范围内的由碳化二亚胺树脂(B)构成的外壳层。 $L = (L_2 - L_1) / 2$ [1] 式中， L_1 表示母体粒子的平均粒径， L_2 表示复合粒子的平均粒径。



ISSN 1008-4274

1.一种复合粒子，由母体粒子(A)和碳化二亚胺树脂(B)构成，该母体粒子(A)具有可与碳化二亚胺基反应的官能团，其特征是母体粒子(A)的官能团和碳化二亚胺树脂(B)的碳化二亚胺基结合的同时，形成以下述数学式[1]表示的平均厚度直径(L)在 0.01 ~ 20 μm 范围内的由碳化二亚胺树脂(B)构成的外壳层，

$$L = (L_2 - L_1)/2 \quad [1]$$

式中， L_1 表示母体粒子的平均粒径， L_2 表示复合粒子的平均粒径。

2.根据权利要求 1 所述的复合粒子，其特征是上述母体粒子(A)的形状为球状或基本为球状。

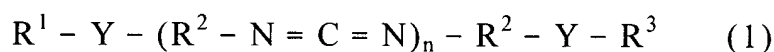
3.根据权利要求 1 所述的复合粒子，其特征是上述碳化二亚胺树脂(B)的分子链中的至少 1 个碳化二亚胺基与母体粒子(A)的官能团结合形成外壳层。

4.根据权利要求 1 所述的复合粒子，其特征是上述母体粒子(A)的官能团和碳化二亚胺树脂(B)的碳化二亚胺基的键是由氨基甲酸酰胺键、异脲键、脲键或硫脲键中选出的至少 1 种。

5.根据权利要求 1 所述的复合粒子，其特征是上述母体粒子(A)的官能团是由羟基、羧基、氨基或巯基中选择出的至少 1 种的活性氨基。

6.权利要求 1 所述的复合粒子，其特征是上述母体粒子(A)是热塑性树脂。

7.权利要求 1 所述的复合粒子，其特征是上述碳化二亚胺树脂(B)是用以下的化学式(1)表示的碳化二亚胺树脂，



式中, R^1 及 R^3 表示从具有可与异氰酸酯基反应的官能团的化合物中除去该官能团的氢或碳数 1~40 的有机残基, R^1 及 R^3 可以相同也可不同, R^2 表示从二异氰酸酯中除去异氰酸酯基的有机残基, 该二异氰酸酯可以是不同的种类; Y 表示由上述异氰酸酯基和可与上述异氰酸酯反应的官能团形成的键, n 表示平均聚合度, 其范围在 1~100; 另外, R^1-Y 及 $Y-R^3$ 也可以是直接表示碳化二亚胺化过程中的异氰酸酯基。

8. 根据权利要求 7 所述的复合粒子, 其特征是上述碳化二亚胺树脂(B)至少具有一种亲水性的链段, 而且是水溶性。

9. 一种权利要求 1~8 中任一项所述的复合粒子的制造方法, 其特征是, 包括第 1 工序, 在该第 1 工序中将具有可与碳化二亚胺基反应的官能团的母体粒子(A)和碳化二亚胺树脂(B)在从对前者是非溶剂而对后者是溶剂的有机溶剂或者水中选出的至少一种溶剂的存在下进行混合或者浸渍, 使得后者以充分的程度含浸在前者的表层部; 第 2 工序, 紧接着在第 2 工序中通过前者的官能团和后者的碳化二亚胺基的反应, 在母体粒子(A)的表面上形成由碳化二亚胺树脂(B)构成的外壳层包覆母体粒子(A)。

10. 根据权利要求 9 所述的复合粒子的制造方法, 其特征是上述母体粒子(A)是预先通过悬浮聚合、乳液聚合、分散聚合或者种子聚合法得到的粒子。

11. 根据权利要求 9 所述的复合粒子的制造方法, 其特征是在第 1 工序中, 在将碳化二亚胺树脂(B)溶解在从有机溶剂或者水中选出的至少一种溶剂得到的溶液中, 浸渍母体粒子(A)。

具有碳化二亚胺树脂层的复合粒子及其制造方法

技术领域

本发明涉及具有为碳化二亚胺树脂层的外壳层的复合粒子及其制造方法，更详细地是涉及由具有官能团的母体粒子(A)和碳化二亚胺树脂(B)构成，通过母体粒子(A)的官能团和碳化二亚胺树脂(B)的碳化二亚胺基的结合，形成由碳化二亚胺树脂构成的外壳层包覆母体粒子(A)表面的复合粒子，及其制造方法。

背景技术

一般，具有 $-N=C=N-$ 结构的碳化二亚胺化合物(或碳化二亚胺树脂)，利用碳化二亚胺基的高反应性，广泛地使用在含有酯基的化合物的耐水解稳定剂和、具有可与碳化二亚胺基反应的羧基的树脂的交联剂，例如，甲基丙烯酸树脂的交联剂。

另外，作为其碳化二亚胺树脂的应用，也在涂料、粘结剂、涂覆剂等的各种领域被实际使用着(例如，参照日本特开平 10-60272 号公报、日本特开平 10-30024 号公报等)。

可是，在使用这些含有碳化二亚胺组合物进行交联时，其大部分的被交联树脂是熔融树脂溶液，或者膏状树脂，或者乳化树脂，将粒子本身固化是非常费事、困难的。

如日本特开平 2000-155441 号公报所示，也进行了用熔融混炼机等通过与碳化二亚胺化合物的反应制作具有交联结构的聚烯烃系树脂粒子的研究，但是还没有发现在满足耐热性、耐药性，可活用碳化二亚胺树脂本来反应性能的合适粒子。

一般，制造聚合物粒子时，大致分为2种方法，即(I)将由公知的本体聚合法或溶液聚合法等得到的树脂通过粉碎，分级而得到目的粒子，或者(II)如悬浮聚合法、乳液聚合法、分散聚合法、滴液法，以这些为基础的种子聚合法等，在聚合阶段得到适度的(球状)粒子。

特别是为了得到固化粒子，两者几乎都是通过添加交联性乙烯系单体及聚合物提高耐热性、耐药性，或者，使用环氧树脂等的乙烯系以外的交联性单体及聚合物来提高耐热性及耐溶剂性。

此时，满足耐热性、耐溶剂性的有许多种，被实用在液晶用隔片或增强剂、改性剂等，但是使用碳化二亚胺树脂满足耐热性、耐溶剂性的粒子还没有。

进而，其中，应用种子聚合法等，也发现具有羧基、羟基、氨基等的反应性基的粒子，但是如(甲基)丙烯酸系树脂等那样的，由于对方的反应基有很多的羧基、羟基、氨基等的反应基，所以简单地与这些树脂的反应不充分，到目前具有充分活用反应性能的粒子及具有机械的、功能特性的粒子还没有实用化。

因此，本发明的目的在于提供一种复合粒子，其中，作为粒子的固化剂使用碳化二亚胺树脂，热塑性树脂等的母体粒子的形状不变形地而容易地将粒子变化成固化粒子或半固化粒子，进而，活用碳化二亚胺基本来具有的反应性能，而且是机械的、功能的特性优良的复合粒子。另外，在本说明书中，所说的固化是指通过交联等固化树脂、及降低热塑性，使性质成为稳定的状态。

发明内容

本发明者们为了克服上述以往技术的问题进行了锐意地研究结果发现，通过将含有可与碳化二亚胺基反应的基(例如羟基、氨基

基、羧基、巯基等)的热塑性树脂等的母体粒子,在对其母体粒子是非溶剂但是对碳化二亚胺树脂是溶剂的水或有机溶剂的存在下,与碳化二亚胺树脂混合、反应得到的复合粒子在母体粒子表面形成碳化二亚胺树脂层,母体粒子和碳化二亚胺树脂层结合,得到具有机械的、功能特性的复合粒子。本发明就是基于这些见解而完成的。

按照本发明的第1发明,提供一种复合粒子,是由具有可与碳化二亚胺基反应的官能团的母体粒子(A)和碳化二亚胺树脂(B)构成的复合粒子,其特征是母体粒子(A)的官能团和碳化二亚胺树脂(B)的碳化二亚胺基结合的同时,形成由下述数学式[1]表示的平均厚度直径(L)在0.01~20 μm范围内的碳化二亚胺树脂(B)构成的外壳层,

$$L = (L_2 - L_1)/2 \quad [1]$$

(式中, L_1 表示母体粒子的平均粒径, L_2 表示复合粒子的平均粒径。)

按照本发明的第2个发明所提供的复合粒子,其特征是在第1个发明中上述母体粒子(A)的形状为球状或基本为球状。

进而,按照本发明的第3个发明所提供的复合粒子,其特征是在第2个发明中上述碳化二亚胺树脂(B)的分子链中的至少1个碳化二亚胺基与母体粒子(A)的官能团结合形成外壳层。

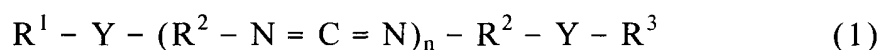
按照本发明的第4个发明所提供的复合粒子,其特征是在第1个发明中上述母体粒子(A)的官能团和碳化二亚胺树脂(B)的碳化二亚胺基的键是由氨基甲酰酰胺键、异脲键、脲键或硫脲键中选出的至少1种。

按照本发明的第5个发明所提供的复合粒子,其特征是在第1个发明中上述其特征是上述母体粒子(A)的官能团是由羟基、羧

基、氨基或巯基中出的至少 1 种的活性氨基。

按照本发明的第 6 个发明所提供的复合粒子,其特征是在第 1 个发明中上述母体粒子(A)是热塑性树脂。

按照本发明的第 7 个发明所提供的复合粒子,其特征是在第 1 个发明中上述碳化二亚胺树脂(B)是用以下的化学式(1)表示的碳化二亚胺树脂,



(式中, R^1 及 R^3 表示从具有可与异氰酸酯基反应的官能团的化合物除去该官能团的氢或碳数 1~40 的有机残基, R^1 及 R^3 可以相同也可以不同, R^2 表示从二异氰酸酯除去异氰酸酯基的有机残基, 该二异氰酸酯也可以是不同的种类; Y 表示用上述异氰酸酯基和与上述异氰酸酯反应得到的官能团形成的键, n 是平均聚合度, 在 1~100 的范围; 另外, $R^1 - Y$ 及 $Y - R^3$ 也可以是直接表示碳化二亚胺化过程中的异氰酸酯基。)

另外, 按照本发明的第 8 发明, 提供复合粒子, 其特征是在第 7 发明中, 上述碳化二亚胺树脂(B)具有至少 1 种亲水性链段, 而且是水溶性。

另一方面, 按照本发明的第 9 发明, 提供第 1~8 中任何 1 个发明的复合粒子的制造方法, 其特征是包括两个工序, 即第 1 工序, 在该第 1 工序中将具有可与碳化二亚胺基反应的官能团的母体粒子(A)和碳化二亚胺树脂(B), 在对前者是非溶剂而对后者是溶剂的有机溶剂或水选出的至少 1 种的溶剂存在下, 进行混合或浸渍, 使得后者以充分的程度含浸在前者的表层部; 第 2 工序, 紧接着在该第 2 工序中通过前者的官能团和后者的碳化二亚胺基的反应, 在母体粒子(A)的表面上形成由碳化二亚胺树脂(B)构成的外壳层包覆母体粒子(A)。

另外，按照本发明的第 10 发明，提供复合粒子的制造方法，其特征是在第 9 发明中，上述母体粒子(A)是预先通过悬浮聚合、乳液聚合、分散聚合或种子聚合法得到的粒子。

进而，按照本发明的第 11 发明，提供复合粒子的制造方法，其特征是在第 9 发明的第 1 工序中，在将碳化二亚胺树脂(B)溶解在从有机溶剂或水中选出至少 1 种溶剂而得到的溶液中，浸渍母体粒子(A)。

如上所述，本发明涉及复合粒子，由具有可与碳化二亚胺基反应的官能团的母体粒子(A)和碳化二亚胺树脂(B)构成，其特征是母体粒子(A)的官能团和碳化二亚胺树脂(B)的碳化二亚胺基结合的同时，形成平均厚度直径(L)在 $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ 的范围内的由碳化二亚胺树脂(B)构成的外壳层，以及其制造方法，但作为优选的实施方式是包含如下的内容。

(1)在第 1 发明中的复合粒子，其特征是，具有芯/壳结构。

(2)在第 1 发明中的复合粒子，其特征是，上述母体粒子(A)的平均粒径是 $0.01 \sim 10,000 \mu\text{m}$ 。

(3)在第 1 发明中的复合粒子，其特征是，上述母体粒子(A)具有 30 ~ 2000 当量的官能团。

(4)在第 1 发明中的复合粒子，其特征是，复合粒子是固化型反应性粒子或半固化粒子。

(5)在第 1 发明中的复合粒子，其特征是，在上述碳化二亚胺树脂(B)的分子链上具有从氨基甲酸酯键、硫尿烷键、尿素键、酰胺键或碳化二亚胺键中选出的至少 1 种的键基。

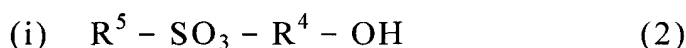
(6)在第 1 发明中的复合粒子，其特征是，具有从耐热性、耐溶剂性、耐药性、密合性、粘结性、接合性或溶液分散性中选出的至少 1 种特性。

(7)在第6发明中的复合粒子,其特征是,上述热塑性树脂是苯乙烯系聚合物、(甲基)丙烯酸系聚合物、其他的乙烯系聚合物的加成聚合的共聚物、氢转移聚合的聚合物、聚缩合的聚合物或加成缩合的聚合物中的任何1种。

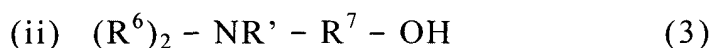
(8)在第7发明中的复合粒子,其特征是,上述碳化二亚胺树脂(B)具有50~1000当量的碳化二亚胺(-NCN-)基。

(9)在第7发明中的复合粒子,其特征是,上述碳化二亚胺树脂(B)的平均分子量是200~100,000。

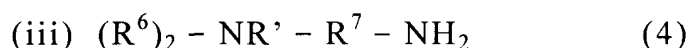
(10)在第8发明中的复合粒子,其特征是,上述亲水性链段是在上述化学式(1)中, R^1 或 R^3 是用以下的化学式(2)~(5)表示的残基的至少1种。



(式中, R^4 表示1~10的亚烷基、 R^5 表示碱金属)表示的至少具有1个反应性羟基的烷基磺酸盐的残基



(式中, R^6 表示碳数1~4的低级烷基、 R^7 表示碳数1~10的亚烷基或氧基亚烷基、 R' 表示来自季化剂的基)表示的二烷基氨基醇的残基的季盐



(式中, R^6 、 R^7 及 R' 表示与上述化学式(3)相同的基)表示的二烷基氨基烷基胺的残基季盐



(式中, R^8 表示碳数1~4的低级烷基、 R^9 表示氢原子或甲基、 m 表示2~30的范围)表示的至少具有1个反应性羟基的烷氧基封端的聚(亚烷基氧化物)的残基

(11)在第9发明中的复合粒子的制造方法,其特征是,上述母

体粒子(A)的形状是球状或基本为球状。

(12)在第9发明中的复合粒子的制造方法,其特征是,上述母体粒子(A)是热塑性树脂。

(13)在上述(12)的发明中的复合粒子的制造方法,其特征是,上述热塑性树脂是苯乙烯系聚合物、(甲基)丙烯酸系聚合物、其他的乙烯系聚合物的加成聚合的共聚物、氢转移聚合的聚合物、聚缩合的聚合物或加成缩合的聚合物中的任何1种。

(14)复合粒子的制造方法,其特征是在第9发明中,上述母体粒子(A)和碳化二亚胺树脂(B)的混合比是,相对于母体粒子(A)的官能团1当量,碳化二亚胺树脂(B)的碳化二亚胺基是0.1~20当量。

(15)复合粒子的制造方法,其特征是在第9发明中,上述母体粒子(A)的官能团是从羟基、羧基、氨基或巯基中选出的至少1个活性氢基。

(16)复合粒子的制造方法,其特征是在第9发明中,上述碳化二亚胺树脂(B)的平均分子量是200~100,000。

(17)复合粒子的制造方法,其特征是在第9发明中,上述碳化二亚胺树脂(B)具有至少1种亲水性链段,而且是水溶性。

(18)复合粒子的制造方法,其特征是在上述(17)发明中,亲水性链段是在上述化学式(1)中, R^1 或 R^3 是用上述化学式(2)~(5)表示的残基的至少1种。

(19)复合粒子的制造方法,其特征是在第9发明中,上述溶剂是水、水-低级醇混合物或甲苯中的任何1种。

(20)复合粒子的制造方法,其特征是在第9发明中,上述溶剂是从二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、甲基乙基酮(MEK)、甲基异丁基酮(MIBK)、丙酮、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二氯甲烷或者四氯乙烷中选出的至少1种的有机溶剂或水和、与从

二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、丙酮或者 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中选出的至少 1 种的亲水性溶剂的混合物。

(21)复合粒子的制造方法,其特征是在第 9 发明的第 1 工序中,除了母体粒子(A)和碳化二亚胺树脂(B)之外,进而添加从分散剂、抗氧化剂、稳定剂或乳化剂中选出的至少 1 种的化合物。

(22)复合粒子的制造方法,其特征是在第 9 发明的第 2 工序中,反应温度是 10 ~ 200℃。

(23)复合粒子的制造方法,其特征是在第 9 发明的第 2 工序中,反应时间是 1 ~ 24 小时。

(24)复合粒子的制造方法,其特征是在第 11 发明中,碳化二亚胺树脂(B)的溶液浓度,若用以下计算式计算时是 5 ~ 60 重量%。

$$\text{溶液浓度(重量\%)} = 100 \times (\text{总溶液} - \text{溶剂}) / \text{总溶液}$$

(25)交联剂、耐水解稳定剂、热塑性树脂固化剂、接合剂、涂覆剂或者涂料或液晶用隔片,其使用第 1 ~ 8 的任一项发明的复合粒子。

附图说明

图 1 是复合粒子的模式图。

实施发明的最佳方式

以下,每个项目地详细说明本发明。

1.复合粒子

本发明的复合粒子是由具有可与碳化二亚胺基反应的官能团的母体粒子(A)和在其表层部形成由碳化二亚胺树脂(B)组成的外壳层的复合粒子,其特征是母体粒子(A)和碳化二亚胺树脂(B),前者的官能团(即反应基)和后者的碳化二亚胺基的一部分结合的同

时,在母体粒子(A)表面上形成由碳化二亚胺树脂(B)构成的外壳层包覆母体粒子(A)的,此时,用下述数学式[1]表示的外壳层的平均厚度直径(L)在 0.01 ~ 20 μm 的范围。

$$L = (L_2 - L_1)/2 \quad [1]$$

(式中, L_1 表示母体粒子的平均粒径、 L_2 表示复合粒子的平均粒径。)

该复合粒子用概念的结构表示时,是如图 1 所示的结构。

在图 1 中,虚线内部是来自母体粒子(A)的芯粒子,表层部是由碳化二亚胺树脂(B)组成的外壳层。即为具有芯/壳结构的非球状或球状的粒子。

形成作为该碳化二亚胺树脂(B)层的外壳层的碳化二亚胺树脂(B)的碳化二亚胺基的一部分通过与母体粒子(A)的反应基反应而结合。在此,若 1 个分子中的碳化二亚胺基的至少 1 个与芯粒子的内部或表面结合,可进而提高所述的耐热性、耐溶剂性、密合性的功能。

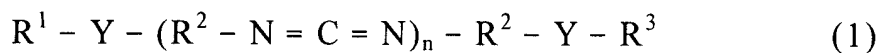
另外,若母体粒子(A)是热塑性树脂的粒子时,可根据碳化二亚胺树脂的种类,在表面上残留由碳化二亚胺树脂组成的外壳层的同时,固化内部,另外,也可仅固化母体粒子(A)的表面。

进而,根据碳化二亚胺树脂的种类,在母体粒子(A)的表面可适宜多加成碳化二亚胺基,也可自由地控制外壳层的厚度。

另外,复合粒子可以是固化了的反应粒子,也可以是半固化状态的反应粒子,即半固化反应粒子。

2.碳化二亚胺树脂(B)

本发明的上述复合粒子的碳化二亚胺树脂(B),可使用用下述的化学式(1)表示的碳化二亚胺树脂(或聚碳化二亚胺树脂)。

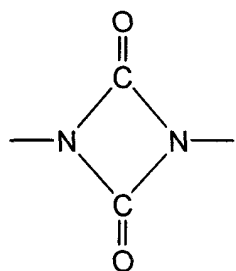


式中， R^1 及 R^3 表示从具有可与异氰酸酯基反应的官能团的化合物除去该官能团的氢或碳数1~40的有机残基， R^1 及 R^3 可以相同或也可以不同， R^2 表示从二异氰酸酯除去异氰酸酯基的有机残基，该二异氰酸酯也可以是不同的种类。Y是表示用上述异氰酸酯基和可与上述异氰酸酯反应的官能团形成的键。 n 是平均聚合度，是1~100的范围。另外， R^1-Y 及 $Y-R^3$ 也可以直接为碳化二亚胺化过程中的异氰酸酯基。

进而，若进行说明，在上述化学式(1)中， R^1 或 R^3 是由具有与异氰酸酯基反应的官能团或键的化合物表示的残基构成的一种以上的链段。

具有与其异氰酸酯基反应的官能团或键的代表例子，可举出如下：

- (a) 羟基 - OH(包括 H_2O)
- (b) 巯基 - SH
- (c) 氨基 - NH_2
- (d) 羧基 - COOH
- (e) 异氰酸酯基 - NCO
- (f) 氨基甲酸酯键 - $NHCOO-$
- (g) 尿素键 - $NHCONH-$
- (h) 酰胺键 - $NHCO-$
- (i) 碳化二亚胺键 - $NCN-$
- (j) 异氰酸酯二聚体键等。



进而，仅具体地举出与异氰酸酯基反应的代表的化合物：

(a)对于含有羟(-OH)基化合物，可举出(i)甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇等的1元醇类；(ii)乙二醇、丙二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、戊二醇、己二醇、辛二醇、1,4-丁二醇、二甘醇、三甘醇、一缩二丙二醇等的饱和或者不饱和的二醇类；(iii)甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂等的溶纤剂类；(iv)2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟丙基(甲基)丙烯酸酯、3-羟丙基(甲基)丙烯酸酯、4-羟丁基(甲基)丙烯酸酯等的(甲基)丙烯酸系单体；(v)聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯等的聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯系化合物类；(vi)羟乙基乙烯基醚、羟丁基乙烯基醚等的各种羟烷基乙烯基醚类；(vii)烯丙醇、2-羟乙基烯丙基醚等的各种烯丙基化合物类；(viii)正丁基缩水甘油基醚、2-乙基己基缩水甘油基醚等的烷基缩水甘油基醚类；(ix)聚乙二醇、聚丙二醇等的含有羟基高分子类。这些可单独使用，也可2种以上并用。

(b)对于含有巯基化合物，可举出(i)甲硫醇、乙硫醇、正-及异-丙硫醇、正-及异-丁硫醇、戊硫醇、己硫醇、庚硫醇、辛硫醇、壬硫醇、癸硫醇、环己硫醇等的脂肪族烷基单官能硫醇类；(ii)1,4-二硫杂-2-硫醇、2-(1-巯基甲基)-1,4-二噻烷、2-(1-巯基乙基)-1,4-二噻烷、2-(1-巯基丙基)-1,4-二噻烷、2-(巯基丁基)-1,4-二噻烷、四氢噻吩-2-硫醇、四氢噻吩-3-硫醇、吡咯烷-2-硫醇、吡咯烷-3-硫醇、四氢呋喃-2-硫醇、四氢呋喃-3-硫醇、哌啶-2-硫醇、哌啶-3-硫醇、哌啶-4-硫醇等的具有杂环的脂肪族硫醇类；(iii)2-巯基乙醇、3-巯基丙醇、硫代丙三醇等的具有羟基的脂肪族硫醇类；(iv)(甲

基)丙烯酸 2-巯基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-巯基-1-羧基乙酯、N-(2-巯基乙基)丙烯酰胺、N-(2-巯基-1-羧基乙基)丙烯酰胺、N-(2-巯基乙基)甲基丙烯酰胺、N-(4-巯基苯基)丙烯酰胺、N-(7-巯基萘基)丙烯酰胺、马来酸单 2-巯基乙基酰胺等的具有不饱和双键的化合物；(v)1,2-乙烷二硫醇、1,3-丙烷二硫醇、1,4-丁烷二硫醇、1,6-己烷二硫醇、1,8-辛烷二硫醇、1,2-环己烷二硫醇、乙二醇双硫乙醇酸酯、乙二醇双硫丙酸酯、丁二醇双硫乙醇酸酯、丁二醇双硫丙酸酯、三羟甲基丙烷三硫乙醇酸酯、三羟甲基丙烷三硫丙酸酯、季戊四醇四硫代乙醇酸酯、季戊四醇四硫丙酸酯、三(2-巯基乙基)异氰酸酯、三(3-巯基丙基)异氰酸酯等的脂肪族二硫醇类；(vi)1,2-苯二硫醇、1,4-苯二硫醇、4-甲基-1,2-苯二硫醇、4-丁基-1,2-苯二硫醇、4-氯-1,2-苯二硫醇等的芳香族二硫醇类；(vii)另外，含有具有巯基的聚乙烯醇改性体等的巯基的高分子类等。这些可以单独使用，也可以 2 种以上并用。

(c)对于含有氨基化合物，可举出(i)氨、甲胺、乙胺、正丙胺、异丙胺、一乙醇胺、正丙醇胺、异丙醇胺、苯胺、环己胺、正丁胺、正戊胺、正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬胺、正癸胺、正十一胺、正十二胺、正十三胺、正十四胺、正十五胺、正十六胺、正十七胺、正十八胺、正二十胺、氨基甲基三甲基硅烷、氨基甲基三乙基硅烷、氨基甲基三丙基硅烷、氨基乙基三甲基硅烷、氨基乙基三乙基硅烷、氨基乙基三丙基硅烷、氨基丙基三甲基硅烷、氨基丙基三乙基硅烷、氨基丙基三丙基硅烷、氨基甲基三甲氧基硅烷、氨基甲基三乙氧基硅烷、氨基甲基三丙氧基硅烷、氨基甲基二甲氧基硅烷、氨基甲基甲氧基二甲基硅烷、氨基甲基二乙氧基甲基硅烷、氨基甲基乙氧基二甲基硅烷、氨基甲基二甲氧基乙

基硅烷、氨基甲基甲氧基二乙基硅烷、氨基甲基二乙氧基乙基硅烷、氨基甲基乙氧基二乙基硅烷、氨基乙基二甲氧基甲基硅烷、氨基乙基甲氧基二甲基硅烷、氨基乙基二乙氧基甲基硅烷、氨基乙基乙氧基二甲基硅烷、氨基乙基二甲氧基乙基硅烷、氨基乙基甲氧基二乙基硅烷、氨基乙基二乙氧基乙基硅烷、氨基乙基乙氧基二乙基硅烷、氨基丙基二甲氧基甲基硅烷、氨基丙基甲氧基二甲基硅烷、氨基丙基二乙氧基甲基硅烷、氨基丙基乙氧基二甲基硅烷、氨基丙基二甲氧基乙基硅烷、氨基丙基乙氧基二乙基硅烷、氨基甲基苯基二甲基硅烷、二乙胺、二乙醇胺、二正丙醇胺、二异丙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺等的含有脂肪族或芳香族胺化合物；(ii)二甲基氨基乙基丙烯酸酯、二乙基氨基乙基丙烯酸酯、二甲基氨基甲基丙烯酸酯、二乙基氨基甲基丙烯酸酯、二丙烯酸酯和二乙胺的加成物、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和二乙胺的加成物等的烷基氨基丙烯酸酯类；(iii)(甲基)丙烯酰胺、 α -乙基(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、二丙酮(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基-p-苯乙烯磺酰胺、N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯、N-[2-(甲基)丙烯酰氧乙基]哌啶、N-[2-(甲基)丙烯酰基氧亚乙基]哌啶、N-[2-(甲基)丙烯酰氧乙基]吗啉、4-(N,N-二甲基氨基)苯乙烯、4-(N,N-二乙基氨基)苯乙烯、4-乙基吡啶、2-二甲基氨基乙基乙烯基醚、2-二乙基氨基乙基乙烯基醚、4-二甲基氨基丁基乙烯基醚、4-二乙基氨基丁基乙烯基醚及6-二甲基氨基己基乙烯基醚等的烷基氨基

烷基乙烯基醚类等。另外，也可举出(iv)含有氨基的高分子类等。这些可以单独使用，也可以2种以上并用。

(d)对于含有羧基化合物，可举出(i)甲酸、乙酸、丙酸、异戊酸、己酸等的饱和脂肪族一元羧酸类；(ii)草酸、丙二酸、琥珀酸等的饱和脂肪族二元羧酸类；(iii)2-丙烯酰氧基乙基琥珀酸、3-丙烯酰氧基丙基邻苯二甲酸等的具有酯基的有机羧酸类；(iv)苯甲酸、甲苯酸、水杨酸等的碳环羧酸类；(v)吡喃羧酸、噻吩羧酸、吡啶羧酸等杂环羧酸类；(vi)丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸、衣康酸单丁酯、马来酸单丁酯等各种的不饱和单乃至二羧酸类或不饱和二羟基酸类；(vii)醋酸酐、琥珀酸酐等的来自羧酸的酸酐类；(viii)聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸等的高分子羧酸类等。这些可以单独使用，也可以2种以上并用。

(e)对于含有异氰酸酯基化合物，可举出(i)环己基异氰酸酯、正癸基异氰酸酯、正十一烷基异氰酸酯、正十二烷基异氰酸酯、正十三烷基异氰酸酯、正十四烷基异氰酸酯、正十五烷基异氰酸酯、正十六烷基异氰酸酯、正十七烷基异氰酸酯、正十八烷基异氰酸酯、正二十烷基异氰酸酯、苯基异氰酸酯、萘基异氰酸酯等。另外，(ii)具有2个以上用于碳化二亚胺化树脂类的异氰酸酯基的异氰酸酯化合物等。这些可以单独使用，也可以2种以上并用。

另外，(f)~(j)的具有与异氰酸酯基反应的代表的键基的化合物可加热由上述(a)~(e)所述的化合物和各种异氰酸酯化合物(或催化剂存在下加热)进行聚合反应而得到。

另外，与异氰酸酯基反应的代表的化合物不限于上述(a)~(j)所述的，只要是具有与异氰酸酯基反应的官能团或键的化合物(例如具有酸酐类和具有不饱和双键的化合物)就没有特别限制，也可以2种以上并用。

另外,在上述化学式(1)中, R^1 或 R^3 只要是由具有上述(a)~(j)的官能团或键的化合物表示的残基, Y 的键可举出如下:

(a') 氨基甲酰键 -NHCOO-

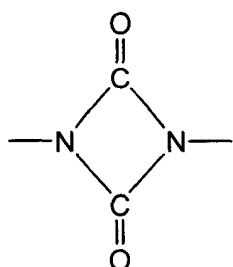
(b') 硫尿酸键 -NHCSO-

(c') 尿素键 -NHCONH-

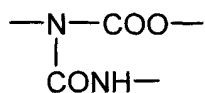
(d') 酰胺键 -NHCO-

(e') 碳化二亚胺键 -NCN- (催化剂下)

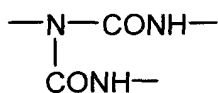
异氰酸酯二聚体键



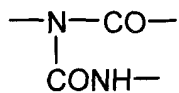
(f') 脲基甲酸酯键



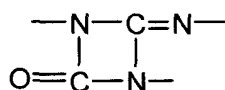
(g') 缩二脲键



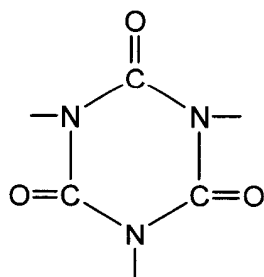
(h') 酰基尿素键



(i') 脲酮亚胺键



(j')异氰酸酯三聚体键等,



用上述化学式(1)表示的碳化二亚胺树脂的平均分子量是200~100,000、优选的是500~50,000、更优选的是600~10,000、最优选的是1000~5000。

另外,一个碳化二亚胺树脂分子中的碳化二亚胺基数是1~100个、优选的是2~80个、更优选的是3~50个,最优选的是4~30个。

另外,作为制造本发明的上述碳化二亚胺化合物(碳化二亚胺树脂)的原料的异氰酸酯,可举出具有至少2个异氰酸酯基的异氰酸酯,优选的是从二官能的异氰酸酯、六亚甲基亚甲基二异氰酸酯(简称为HDI)、加氢苯撑二甲基二异氰酸酯(H₆XDI)、苯撑二甲基二异氰酸酯(XDI)、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMHDl)、1,12-二异氰酸酯十二烷(DDI)、降冰片烷二异氰酸酯(NBDI)、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、四甲基苯撑二甲基二异氰酸酯(TMXDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,4,6-三异丙基苯基二异氰酸酯(TIDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、苯撑二异氰酸酯(TDI)、加氢苯撑二异氰酸酯(HTDI)等选出的1种或2种以上的异氰酸酯。

进而,为了制造本发明的碳化二亚胺化合物(碳化二亚胺树脂),首先,在碳化二亚胺化催化剂的存在下加热上述的异氰酸酯而制造。

作为该碳化二亚胺化催化剂，只要是可碳化二亚胺化的催化剂就没有特别限制，但优选的是有机磷系化合物、特别是在活性方面，优选的是磷氧化物类。

具体地可举出3-甲基-1-苯基-2-磷-1-氧化物、3-甲基-1-乙基-2-磷-1-氧化物、1,3-二甲基-2-磷-1-氧化物、1-苯基-2-磷-1-氧化物、1-乙基-2-磷-1-氧化物、1-甲基-2-磷-1-氧化物及这些的双键异构体，其中，优选的是工业上可得到的3-甲基-1-苯基-2-磷-1-氧化物。另外，碳化二亚胺化催化剂的添加时间，对于加热前、加热中、加热后等没有特别指定，但从安全观点看，优选的是比较低温时添加。

另外，如上所述，在制造本发明的碳化二亚胺化合物(碳化二亚胺树脂)时，首先，在碳化二亚胺化催化剂的存在下通过加热制造上述的异氰酸酯。此时，可在无催化剂下进行合成，也可在溶剂下进行。另外，在反应中途也可添加溶剂。此时，可以根据使用用途适宜选择。

作为其具体溶剂，可举出丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等的酮类；醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙酸乙酯、乙酸溶纤剂等的酯类；戊烷、2-甲基丁烷、正己烷、环己烷、2-甲基戊烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、庚烷、正辛烷、异辛烷、2,2,3-三甲基戊烷、癸烷、壬烷、环戊烷、甲基环戊烷、甲基环己烷、乙基环己烷、p-萘烷、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等的脂肪族或芳香族烃类；四氯化碳、三氯乙烯、氯苯、四溴乙烷等的卤代烃类；乙醚、二甲基醚、三噁烷、四氢呋喃等的醚类；甲缩醛、二乙基缩醛等的缩醛类；硝基丙烯、硝基苯、吡啶、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、乙腈等的含硫、氮有机化合物类等。在合成时，只要对于异氰酸酯基及碳化二亚胺基无妨碍就没有特别限制，可选

择适合聚合方法用途的溶剂。另外，这些可以单独使用，也可以2种以上并用。

进而，合成終了后，若用下述的水溶性链段等封止碳化二亚胺树脂末端时，也可使用以下的稀释剂作为稀释剂，除了上述溶剂之外，也可使用水、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、异戊醇、叔戊醇、1-己醇、2-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、2-乙基丁醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、2-辛醇、2-乙基-1-己醇、苜醇、环己醇等的醇类；甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、异丙基溶纤剂、丁基溶纤剂、二甘醇单丁基醚等的醚醇类等。这些可以单独使用，也可以2种以上并用。但是，在稀释时，由于碳化二亚胺基的反应性高，优选的是在比较低温下进行。

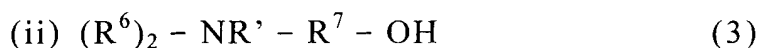
另一方面，近年，从环境考虑，对于本发明的碳化二亚胺化合物(碳化二亚胺树脂)，优选地也使用水溶性的碳化二亚胺。

这样的水溶性的碳化二亚胺，在上述化学式(1)中，例如， R^1 或 R^3 ，作为亲水性链段使用以下表示的残基的至少1种。



(式中， R^4 表示1~10的亚烷基、 R^5 表示碱金属)所表示的至少具有1个反应性羟基的烷基磺酸盐的残基。

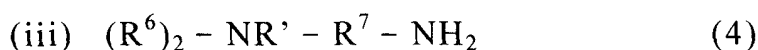
作为该烷基磺酸盐，例如可举出羟基乙磺酸钠和羟基丙磺酸钠等，优选的是羟基丙磺酸钠。



(式中， R^6 表示碳数1~4的低级烷基、 R^7 表示碳数1~10的亚烷基或氧基亚烷基、 R' 表示来自季化剂的基)所表示的二烷基氨基醇的残基的季盐。

作为该二烷基氨基醇，例如可举出 2-二甲基氨基乙醇、2-二乙基氨基乙醇、3-二甲基氨基-1-丙醇、3-二乙基氨基-1-丙醇、3-二乙基氨基-2-丙醇、5-二乙基氨基-2-丙醇、2-(二正丁基氨基)乙醇等，优选的是 2-二甲基氨基乙醇。

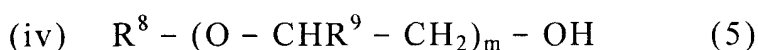
另外，作为季化剂，可举出二甲基硫酸或 p-甲苯磺酸甲酯等。



(式中， R^6 及 R^7 及 R' 表示与上述化学式(3)相同的基)所表示的二烷基氨基烷基胺的残基的季盐。

作为该二烷基氨基烷基胺，可举出 3-二甲基氨基-正丙胺、3-二乙基氨基-正丙胺、2(二乙基氨基)乙胺等，特别优选的是 3-二甲基氨基-正丙胺。

另外，作为季化剂，可举出二甲基硫酸和 p-甲苯磺酸甲酯等。



(式中， R^8 表示碳数 1~4 的低级烷基、 R^9 表示氢原子或甲基、 m 表示 2~30 的范围)所表示的、具有至少 1 个反应性羟基的烷氧基封端的聚(亚烷基氧化物)的残基。

作为该聚(亚烷基氧化物)，例如可举出聚(环氧乙烷)单甲基醚、聚(环氧乙烷)单乙基醚、聚(环氧乙烷·环氧丙烷)单甲基醚、聚(环氧乙烷·环氧丙烷)单乙基醚等，优选的是聚(环氧乙烷)单甲基醚。

3. 具有官能团的母体粒子(A)及其制作方法

本发明的具有官能团的、例如热塑性树脂的母体粒子(A)的制作方法，可举出具有可与碳化二亚胺基反应的官能团(具体地是羟基、羧基、氨基、硫醇基等的活性氢基等)的树脂及粒子的制作方法，例如可举出如下的方法：

(1) 将由一般的本体聚合、溶液聚合得到的溶液树脂粉碎、分级而得到树脂及粒子的方法

(2)由上述聚合法滴液而得到树脂及粒子(包括球状粒子)的方法

(3)通过在水溶液中进行的乳液或者悬浮聚合而得到树脂及粒子(包括球状粒子)的方法

(4)使上述(3)和种子法等组合而得到树脂及粒子的方法

(5)通过在与非水溶剂中或水的混合溶剂中的分散聚合法得到树脂及粒子(主要是球状)的方法

(6)使上述(5)和种子法等组合而得到树脂及粒子的方法

(7)通过挤出成型机等得到颗粒状的树脂及粒子或薄膜状树脂的方法

(8)由注射成型机等得到的成型品等。

但没有特别限制，只要是满足母体粒子(A)的官能团的量、树脂及粒径、成型品厚度等条件的组合物及粒子用任何方法制造都可以。

另外，在制作具有官能团的母体粒子(A)的方法中，由上述聚合法得到的粒子，即使是预先具有交联结构的粒子也没有特别的关系，另外，只要是在粒子表面及内部具有可与碳化二亚胺基反应的官能团的，无论金属粒子、无机粒子都可以作为母体粒子(A)用于本发明的复合粒子的制造中。

本发明的母体粒子(A)是具有与碳化二亚胺基反应的官能团，具体地是具有羟(-OH)基、羧(-COOH)基、氨(-NH₂)基、硫醇基(-SH)等的活性氢基的粒子。

上述的母体粒子，只要是热塑性树脂，其平均分子量，以重均计是1000~3,000,000左右，粒子只要是球状粒子，是3000~500,000左右就可以。但是，是固化性树脂时，其分子量分布不受此限制。

上述的热塑性树脂，例如可举出苯乙烯系聚合物、(甲基)丙烯酸系聚合物、其他的乙烯系聚合物的加成聚合的共聚物、氢转移聚合的聚合物、聚缩合的聚合物、加成缩合的聚合物等。

作为其主成分的可共聚的原料单体，其具体代表例子可举出 (i) 苯乙烯、o-甲基苯乙烯、m-甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、p-乙基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、p-正丁基苯乙烯、p-叔丁基苯乙烯、p-正己基苯乙烯、p-正辛基苯乙烯、p-正壬基苯乙烯、p-正癸基苯乙烯、p-正十二烷基苯乙烯、p-甲氧基苯乙烯、p-苯基苯乙烯、p-氯苯乙烯、3,4-二氯苯乙烯等的苯乙烯类；(ii) 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸月桂酸酯、丙烯酸硬脂酸酯、丙烯酸 2-氯乙基丙烯酸苯酯、 α -氯丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸月桂酸酯、甲基丙烯酸硬脂酸酯类的(甲基)丙烯酸酯类；(iii) 醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、丁酸乙烯酯等的乙烯酯类；(iv) 丙烯腈、甲基丙烯腈等的(甲基)丙烯酸衍生物；(v) 乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、乙烯基异丁基醚等的乙烯基醚类；(vi) 乙烯基甲基酮、乙烯基己基酮、甲基异丙烯基酮等的乙烯基酮类；(vii) N-乙烯基吡咯、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯烷酮等的 N-乙烯基化合物；(viii) 氟化乙烯、偏氟乙烯、四氟乙烯、六氟乙烯，或丙烯酸三氟乙酯、丙烯酸四氟丙烯等的具有氟烷基的(甲基)丙烯酸酯类等，这些可以单独使用，也可以 2 种以上并用。

作为具有可与碳化二亚胺基反应的官能团的、具有羧基的自由基聚合性单体或化合物，具体的代表例子可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸、衣康酸单丁酯、马来酸单丁酯等各种不饱和一元乃至二元羧酸类或不饱和二羟基酸类等，这些可以单独使用，也可以2种以上并用。

另外，作为具有可与碳化二亚胺基反应的官能团的羟基的自由基聚合性单体或化合物，具体的代表例子可举出2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、3-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、4-羟基丁基(甲基)丙烯酸酯等的(甲基)丙烯酸系单体、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯等的聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸系化合物类、羟乙基乙烯基醚、羟丁基乙烯基醚等的各种羟基烷基乙烯基醚类、烯丙基醇、2-羟基乙基烯丙基醚等的各种烯丙基化合物等，这些可以单独使用，也可以2种以上并用。

进而，作为具有羟基的聚合物，具体的代表例子可举出聚乙烯醇(PVA)等的完全皂化及部分皂化树脂、醋酸乙烯和其他的乙烯单体的共聚物组成的含有醋酸酯聚合物的皂化树脂等的含羟基的热塑性树脂，可以使用这些。

另外，作为具有可与碳化二亚胺基反应的官能团的氨基的自由基聚合性单体或化合物，具体的代表例子可举出(甲基)丙烯酰胺、 α -乙基(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、双丙酮(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基-p-苯乙烯磺酰胺、N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯、N-[2-(甲基)丙烯

酰氧乙基]哌啶、N-[2-(甲基)丙烯酰氧亚乙基]吡咯烷、N-[2-(甲基)丙烯酰氧乙基]吗啉、4-(N,N-二甲基氨基)苯乙烯、4-(N,N-二乙基氨基)苯乙烯、4-乙烯吡啶、2-二甲基氨基乙基乙烯基醚、2-二乙基氨基乙基乙烯基醚、4-二甲基氨基丁基乙烯基醚、4-二乙基氨基丁基乙烯基醚及6-二甲基氨基己基乙烯基醚等，这些可以单独使用，也可以2种以上并用。

进而，作为具有可与碳化二亚胺基反应的官能团的硫醇(巯基)基的自由基聚合性单体或化合物，具体的代表例子可举出2-丙烯-1-硫醇、3-丁烯-1-硫醇、4-戊烯-1-硫醇、(甲基)丙烯酸2-巯基乙酯、(甲基)丙烯酸2-巯基-1-羧基乙酯、N-(2-巯基乙基)丙烯酰胺、N-(2-巯基-1-羧基乙基)丙烯酰胺、N-(2-巯基乙基)甲基丙烯酰胺、N-(4-巯基苯基)丙烯酰胺、N-(7-巯基萘基)丙烯酰胺、马来酸单2-巯基乙基酰胺等具有不饱和双键的含硫(硫醇)基单体或化合物、四亚甲基二硫醇、六亚甲基二硫醇、八亚甲基二硫醇、十亚甲基二硫醇等的具有2官能团以上的化合物和含有可与硫醇(巯基)基反应的反应基，与有 $-C=C-$ 不饱和双键的单体有交联反应的化合物等，这些可以单独使用，也可以2种以上并用。另外，也可举出具有硫醇(巯基)基的聚乙烯醇改性体等的含有硫醇(巯基)基的热塑性树脂等。

另外，希望在共聚物中导入羧基或羟基或氨基或硫醇(巯基)基等的复合基时，也可通过并用含有上述各种反应基的单体作成多官能共聚物。进而，通过调整碳化二亚胺树脂的添加量或反应温度或条件可得到含有碳化二亚胺基的多官能树脂粒子。

另外，在制作交联性(固化型)的树脂或粒子时，根据使用的用途即使将具有多官能的不饱和双键的单体作为交联剂使用，也没有特别妨碍。

具体的代表的例子可举出，二乙烯基苯、二乙烯基萘等的芳香族二乙烯基化合物；乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、丙三醇丙烯氧二甲基丙烯酸酯、N,N-二乙烯基苯胺、二乙烯基醚、二乙烯基硫醚、二乙烯基磺化物等的化合物。这些可以单独使用，也可以2种以上并用。

另一方面，作为用于本发明的树脂及粒子制造，进行自由基聚合时使用的聚合引发剂，可使用公知的自由基聚合引发剂。

具体的代表的例子可举出过氧化苯甲酰、过氧化氢异丙苯、叔丁基氢过氧化物、过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵等的过氧化物、偶氮二异丁腈、偶氮甲基丁腈、偶氮异戊腈等的偶氮系化合物等。这些可以单独使用，也可以2种以上并用。

另外，在制作可与碳化二亚胺基反应的粒子时，可使用如上述的各种合成方法、聚合方法，但也可举出本体聚合等无溶剂的合成，在溶液聚合等类溶剂下的合成。

具体的聚合溶剂的代表例子可举出水、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、异戊醇、叔戊醇、1-己醇、2-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、2-乙基丁醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、2-辛醇、2-乙基-1-己醇、苄基醇、环己醇等的醇类；甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、异丙基溶纤剂、丁基溶纤剂、二甘醇单丁基醚等的醚醇类；丙酮、甲基乙基酮、甲基异

丁基酮、环己烷等的酮类；醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙酸乙酯、溶剂乙酯等的酯类；戊烷、2-甲基丁烷、正己烷、环己烷、2-甲基戊烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、庚烷、正辛烷、异辛烷、2,2,3-三甲基戊烷、癸烷、壬烷、环戊烷、甲基环戊烷、甲基环己烷、乙基环己烷、p-萘烷、二环己基、苯、甲苯、二甲苯、乙苯等的脂肪族或芳香族烃类；四氯化碳、三氯乙烯、氯苯、四溴乙烷等的卤代烃类；乙醚、二甲基醚、三噁烷、四氢呋喃等的醚类；甲醛缩二甲醇、二乙基缩醛等的缩醛类；甲酸、醋酸、丙酸等的脂肪酸类；硝基丙烯、硝基苯、二甲基胺、一乙醇胺、吡啶、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、乙腈等的含硫、氮有机化合物类等。对此没有特别限制，可适宜选择适合聚合方法的用途的溶剂。另外，这些可以单独使用，也可以2种以上并用。

进而，在制作粒子时，也可根据可使用的聚合方法适宜选择(高分子)分散剂、稳定剂、乳化剂及表面活性剂等。

关于这些，具体的代表的例子，作为分散剂或稳定剂可举出聚羟基苯乙烯、聚苯乙烯磺酸、乙烯基酚-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-乙烯基-酚(甲基)丙烯酸酯共聚物等的聚苯乙烯衍生物；聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚乙基(甲基)丙烯酸酯、聚丁基(甲基)丙烯酸酯等的聚(甲基)丙烯酸衍生物；聚甲基乙烯基醚、聚乙基乙烯基醚、聚丁基乙烯基醚、聚异丁基乙烯基醚等的聚乙烯基烷基醚衍生物；纤维素、甲基纤维素、醋酸纤维素、硝酸纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素等的纤维素衍生物；聚乙烯醇、聚乙烯丁缩醛、聚乙烯甲缩醛、聚醋酸乙烯等的聚醋酸乙烯衍生物；聚乙烯吡啶、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯亚胺、聚-2-甲基-2-噁唑啉等的含氮聚合物衍生物；聚氯乙烯、聚偏

氯乙烯等的聚卤化乙烯衍生物；聚二甲基硅氧烷等的聚硅氧烷衍生物等的各种疏水性或亲水性的分散剂、稳定剂。这些可以单独使用，也可以2种以上并用。

另外，作为乳化剂(表面活性剂)，可举出月桂基硫酸钠等的烷基硫酸酯盐、十二烷基苯磺酸钠等的烷基苯磺酸钠盐、烷基萘磺酸盐、脂肪酸盐、烷基磷酸盐、烷基磺基琥珀酸盐等的阴离子系乳化剂；烷基胺盐、季胺盐、烷基甜菜碱、氧化氨等的阳离子系乳化剂；聚氧化乙烯烷基醚、聚氧化乙烯烷基烯丙基醚、聚氧化乙烯烷基苯基醚、山梨糖醇酐脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、聚氧化乙烯脂肪酸酯等的非离子系乳化剂等。这些可以单独使用，也可以2种以上并用。

4.复合粒子的制作方法

作为本发明的复合粒子的制作方法，首先是制作含有可与碳化二亚胺基反应的官能团的树脂或粒子，在不溶解该树脂或粒子的溶剂下，向该溶剂添加可溶解碳化二亚胺树脂，加热、反应得到不使粒子形状变形，而具有与母体粒子结合的碳化二亚胺树脂组成的外壳层的复合粒子，换言之，其特征是包括2个工序，即第1工序是在对前者是非溶剂而对后者是溶剂的水或有机溶剂选出的至少1种溶剂存在下，将具有该官能团的母体粒子(A)和碳化二亚胺树脂(B)混合或浸渍，使得后者含浸到仅是前者的表层部或表层部和内部两区域的状态，接着进行第2工序，通过前者的母体粒子(A)的反应基和后者的碳化二亚胺树脂(B)的碳化二亚胺基的反应，在母体粒子(A)的表面形成可以包覆母体粒子(A)的由碳化二亚胺树脂(B)组成的外壳层。这样，可得到具有与母体粒子(A)的可反应的官能团结合的碳化二亚胺树脂组成的外壳层的复合粒子。

另外，在上述第1工序，除了母体粒子(A)和碳化二亚胺树脂(B)之外，根据需要，也可适宜选择分散剂、抗氧化剂、稳定剂或乳化剂等添加到溶剂中。

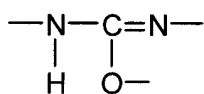
若举出具体的代表例子，分散剂、稳定剂或乳化剂是与上述的相同的，另外，作为抗氧化剂，可举出酚系抗氧化剂、硫系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、胺系抗氧化剂、羟基酮系抗氧化剂、羟基胺系抗氧化剂等。这些可以单独使用，也可以2种以上并用。

为了在母体粒子(A)的表面形成由碳化二亚胺树脂(B)组成的外壳层，必要的碳化二亚胺树脂(B)的碳化二亚胺基的含量，以碳化二亚胺当量表示是50~1000、优选的是80~800、更优选的是100~500、最优选的是200~400。

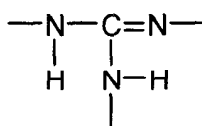
另外，为了在与母体粒子(A)结合的表面上形成外壳层，具有可与必要的碳化二亚胺基反应的官能团的母体粒子(A)，其官能团以当量计算是满足30~2000、优选的是以当量计算是50~1000、更优选的是以当量计算是50~900、最优选的是100~500。若当量超过2000时，与碳化二亚胺基的结合量降低，外壳层的形成不充分，作为复合粒子的功能降低。

另外，作为具有官能团的粒子，只要是含有可与碳化二亚胺基反应的羟基、羧基、氨基、硫醇基、环氧基、异氰酸酯基、碳化二亚胺基的粒子就没有任何特别限制，但其中，由于具有作为活性氢基的羧基、羟基、氨基、硫醇基的粒子与碳化二亚胺基容易反应得到牢固的键基，所以是理想的。具体的键基的例子如下所示。

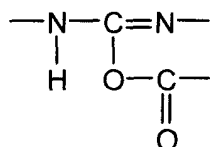
1) 碳化二亚胺基和羟基时是异脲键



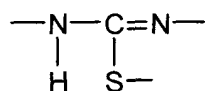
2) 碳化二亚胺基和氨基时是脒键



3) 碳化二亚胺基和羧基时是氨基甲酰胺键



4) 碳化二亚胺基和硫醇基时是硫脒键



另外，根据结合基的种类、催化剂、高加热化、高压化等的条件的变化，重排反应后也可变化成更牢固的结合基(例如酰胺键、酰基脒键等)。

另外，母体粒子(A)由于是在粒子表面具有可与碳化二亚胺基反应的反应基，所以本发明的母体粒子(A)，也包括金属粒子、无机粒子等的不具有可与碳化二亚胺基反应的反应基的粒子上进行表面处理，赋予可与碳化二亚胺基反应的反应基的粒子。

作为具有官能团的粒子的形状，优选的是球状或基本为球状，但也可以是异形粒子(非球状)。

另外，母体粒子(A)的粒径是 0.01 ~ 10,000 μm 的粒子、优选是 0.01 ~ 1,000 μm、更优选是 0.1 ~ 500 μm、最优选是 0.5 ~ 300 μm 的粒子。

另外，具有反应基的树脂，即使是薄膜状的组合物，只要其薄膜的厚度是上述粒径的范围可以固化，就可以形成由结合在组合物上的碳化二亚胺树脂构成的外壳层。

碳化二亚胺树脂的添加量，取决于固化量和可形成的外壳层的厚度及必要的碳化二亚胺基残量，但对于 1 当量的母体粒子的官能团，以当量计算是 1~20 的标准，优选的是以当量计算是 0.3~8，更优选的是以当量计算是 0.5~5。

在母体粒子(A)的反应基和碳化二亚胺树脂(B)的碳化二亚胺基的反应中，优选的是控制反应温度。反应温度，只要是母体粒子的官能团和碳化二亚胺基可进行化学反应的最低温度以上就可以，取决于母体粒子的官能团的种类、碳化二亚胺树脂的种类、溶剂的种类等，但合适的是 10~200℃ 的范围、优选的是 15~150℃、更优选的是 20~130℃、最优选的是 30~110℃ 的范围。

另外，母体粒子(A)中的反应基和碳化二亚胺基结合所需要的时间，只要是目的的固化反应大致終了所需要的时间就可以，很大程度取决于使用的碳化二亚胺树脂及添加量、树脂(粒子)内官能团种类、溶液的粘度及浓度等，例如在 40℃ 是 1~24 小时、优选的是 6~24 小时左右。

不溶解树脂或粒子而溶解碳化二亚胺树脂的溶剂是从水或有机溶剂选出的至少 1 种的溶剂，也可考虑使用的碳化二亚胺树脂及添加量、树脂(粒子)的种类及含有的官能团的种类、使用用途等，适宜地选择。

作为其具体的溶剂是水、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、异戊醇、叔戊醇、1-己醇、2-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、2-乙基丁醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、2-辛醇、2-乙基-1-己醇、苜醇、环己醇等的醇类；甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、异丙基溶纤剂、丁基溶纤剂、二甘醇单丁醚等的醚醇类；丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮

等的类；醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙酸乙酯、乙酸溶纤剂等的酯类；戊烷、2-甲基丁烷、正己烷、环己烷、2-甲基戊烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、庚烷、正辛烷、异辛烷、2,2,3-三甲基戊烷、癸烷、壬烷、环戊烷、甲基环戊烷、甲基环己烷、乙基环己烷、p-萘烷、二环己基、苯、甲苯、二甲苯、乙苯等的脂肪族或芳香族烃类；四氯化碳、三氯乙烯、氯苯、四溴乙烷等的卤化烃类；乙醚、二甲基醚、三噁烷、四氢呋喃等的醚类；甲缩醛、二乙基缩醛等的缩醛类；甲酸、乙酸、丙酸等的脂肪酸类；硝基丙烯、硝基苯、二甲基胺、一乙醇胺、吡啶、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、乙腈等的含硫、氮有机化合物类等。优选的是水、甲醇或乙醇等的碳数1~5的低级醇、水和低级醇的混合物、甲苯、二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、甲基乙基酮(MEK)、甲基异丁基酮(MIBK)、丙酮、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二氯甲烷或者四氯乙烯，进而，更优选的是水、甲醇或乙醇等的低级醇、水和甲醇或乙醇等的低级醇的混合物、水和二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、丙酮、与N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等的亲水性溶剂的混合物、甲苯等。这些没有特别限制，可以适宜选择适合于使用用途的溶剂。另外，这些可以单独使用，也可以2种以上并用。

当形成作为碳化二亚胺树脂层的外壳层时，固化反应时的溶液浓度，如下式所示，是1~60重量%、优选的是3~50重量%、更优选的是5~40重量%、最优选的是6~30重量%。

$$\text{溶液浓度(重量\%)} = 100 \times (\text{总溶液} - \text{溶剂}) / \text{总溶液}$$

用本发明的外壳层覆盖的复合粒子的外壳层的厚度，由碳化二亚胺树脂种类(原料异氰酸酯、分子量、末端改性等)及添加量、母体粒子的种类及添加量、合成条件等而决定，但可以作成0.01~

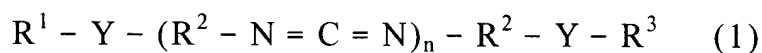
20 μm 的、优选的是 0.02 ~ 10 μm 的、更优选的是 0.05 ~ 8 μm 的、最优选的是 0.1 ~ 3 μm 的厚度的。

另外，根据用途可调整使用的碳化二亚胺树脂的种类、分子量、添加量、反应温度、使用的溶剂、具有由母体粒子含有的官能团量等得到的外壳层粒子的固化性能、外壳层的厚度等。

例如，在使用将芳香族系异氰酸酯作为原料的碳化二亚胺树脂时，由于具有高反应性，在比较低温下可容易得到交联密度高的粒子，进而从得到的碳化二亚胺树脂层的外壳层对粒子表面可给予高的粘结性(反应性)。

另外，若加大使用的碳化二亚胺树脂的分子量，或将一个分子中的碳化二亚胺基的量加多，则可使得到的外壳层的厚度变大，也可提高得到的粒子密合性、粘结性。

进而，上述的本发明的复合粒子的碳化二亚胺树脂，可使用由以下的化学式(1)表示的碳化二亚胺树脂(或聚碳化二亚胺树脂)，



式中，也可根据用 R^2 表示的有机残基的种类、碳化二亚胺基间中的分子长度改变反应性、交联密度等，通过适宜地选择可得到适合用途的复合粒子。

进而，根据用途使用的碳化二亚胺树脂可以是单一树脂，也可以将使用的异氰酸酯原料作成 2 种以上的复合碳化二亚胺树脂、混合 2 种以上单一碳化二亚胺树脂和复合碳化二亚胺树脂的混合碳化二亚胺树脂，也可得到复合粒子。

用本发明的外壳层覆盖的复合粒子的粒径分布，用下述式定义的粒径分布 CV 值(分散度)表示时，

$$\text{CV}(\%) = (\text{标准偏差} / \text{平均粒径}) \times 100$$

母体粒子(A)的 CV 值[MCV]和用碳化二亚胺树脂层的外壳层覆盖的复合粒子的 CV 值[CCV]是 $0.5 \leq [CCV]/[MCV] \leq 1.4$ 、优选的是 $0.6 \leq [CCV]/[MCV] \leq 1.3$ 、更优选的是 $0.7 \leq [CCV]/[MCV] \leq 1.2$ 、最优选的是 $0.8 \leq [CCV]/[MCV] \leq 1.1$ ，是满足这些范围的粒径分布。换言之，即使形成外壳层，只要粒径分布的分散少，只要母体粒子径整齐，具有外壳层的复合粒子也不损坏母体粒子形状而成为整齐的粒子。

另外，母体粒子(A)是球状粒子时，用本发明的外壳层覆盖的复合粒子的形状是在球的投影二维图中，满足如下条件的球状粒子。

$$1 \leq \text{长径/短径} \leq 1.2$$

另外，在本说明书中，用扫描电子显微镜(日立 S-2150，以下称为 SEM)以可测定的倍率(50~10,000 倍)照相，对于 1 个粒子随机地测定 15 次，测定长径及短径。将其随机地重复测定 $n = 100$ 次，满足上述式的定义成球状粒子。

另外，测定粒径的方法是用 SEM 以可测定的倍率(50~10,000 倍)照相，随机地测定 $n_1 = 500$ 个，测定平均粒径。

本发明的用外壳层包复的复合粒子，是通过将含有可与碳化二亚胺基反应的基(例如，羟基、氨基、羧基、硫醇基)的粒子，在该粒子是非溶剂，但对碳化二亚胺树脂是溶剂的水或有机溶剂的存在下与碳化二亚胺树脂混合、加热反应而得到，对于该性能方面，作为固化粒子的耐热性和耐溶剂性得到提高，另外还可以得到作为含有碳化二亚胺粒子的结合性和密合性、粘结性优良的效果。

为此，也可将热塑性树脂变换成固化树脂，另外，不仅是粒子表面，在粒子内部也可加成碳化二亚胺基，可进一步提高作为

复合粒子与其他的物质的耐热性、耐溶剂性、密合性、接合性、粘结性。

进而，若使用水溶性的聚碳化二亚胺时，粒子的分散性提高，通过将具有反应基染料或颜料与碳化二亚胺反应，可成为不掉色的着色。

由于保持这样的性能，复合粒子可在交联剂、耐水解稳定剂、热塑性树脂固化剂、弹性体的添加剂、互溶剂、粘结剂、涂层剂或者涂料、汽车领域或电气电子领域的加固材料或辅助材料或家具或建材等的广范围的各项领域中应用。另外，也可应用于液晶用隔片等。

进而，对于复合粒子的制造方法，可在用乳液聚合、悬浮聚合、分散聚合等合成的球状粒子中直接、简单地加入碳化二亚胺树脂，也可作为芯/壳粒子的用途使用。另外，由于用碳化二亚胺树脂溶液可使母体粒子表面形成碳化二亚胺树脂层，所以可多次再利用未反应的残存碳化二亚胺树脂，是经济上也是优良的制造方法。

实施例及比较例

使用碳化二亚胺树脂合成例、粒子合成例及实施例更详细地说明本发明，但本发明不受这些的限制。在以下中没有特别的声明时，“份”表示“重量份”，“水”是指“蒸馏水”。

《碳化二亚胺树脂的合成》

[碳化二亚胺树脂合成例 1]

将 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)1000g 和苯基异氰酸酯 238g 和碳化二亚胺化催化剂(3-甲基-1-苯基-2-磷-1-氧化物[在以下合成例中相同])2.5g 在甲苯 1018g 中混合，在 70℃下

反应 5 小时，得到碳化二亚胺树脂溶液(聚合度 = 5)(树脂浓度 50 重量%)。碳化二亚胺当量是 204/NCN。

[碳化二亚胺树脂合成例 2]

将 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)1200g 和碳化二亚胺化催化剂 6g 在 180℃下反应 21 小时，得到异氰酸酯末端 4,4'-二环己基甲烷碳化二亚胺树脂(聚合度 = 6)。在其中加入甲苯 1027.3g 得到碳化二亚胺树脂溶液(树脂浓度 50 重量%)。碳化二亚胺当量是 262/NCN。

[碳化二亚胺树脂合成例 3]

将 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)1100.4g 和二丁胺 51.7g 和碳化二亚胺化催化剂 5.5g 在 180℃下反应 36 小时，得到二丁基末端碳化二亚胺树脂(聚合度 = 20)。在其中加入甲苯 976.1g 得到碳化二亚胺树脂溶液(树脂浓度 50 重量%)。碳化二亚胺当量是 244/NCN。

[碳化二亚胺树脂合成例 4]

将 2,6-甲苯基二异氰酸酯(TDI)1000g 和聚合度 $m = 12$ 的聚氧化乙烯单甲基醚 402.3g 在 50℃下反应 1 小时后，加入碳化二亚胺化催化剂 10g，在甲苯 1165.2g 中在 85℃下反应 6 小时，得到甲基末端碳化二亚胺树脂溶液(聚合度 = 15)(树脂浓度 50 重量%)。碳化二亚胺当量是 216/NCN。

[碳化二亚胺树脂合成例 5]

将 m -四甲基苯二甲基二异氰酸酯(TMEDI)800g 和碳化二亚胺化催化剂 16g，在 180℃下反应 20 小时，得到异氰酸酯末端 m -四甲基苯二甲基碳化二亚胺树脂溶液(聚合度 = 5)。接着，将得到的碳化二亚胺 679.8g 和羟基丙烷磺酸钠 177.1g 在 100℃下反应 24 小时。在其中慢慢地加入蒸馏水 571.3g 得到黄褐色透明的碳化

二亚胺树脂溶液(树脂浓度 60 重量%)。碳化二亚胺当量是 314/NCN。

[碳化二亚胺树脂合成例 6]

将 m-四甲基苯二甲基二异氰酸酯(TMMDI)800g 和碳化二亚胺化催化剂 16g, 在 180℃下反应 26 小时, 得到异氰酸酯末端 m-四甲基苯二甲基碳化二亚胺树脂(聚合度 = 10)。接着, 将得到的碳化二亚胺 668.9g 和聚合度 m = 12 的聚氧化乙烯单甲基醚 333.9g 在 140℃下反应 6 小时。在其中慢慢地加入蒸馏水 668.5g 得到黄褐色透明的碳化二亚胺树脂溶液(树脂浓度 60 重量%)。碳化二亚胺当量是 336/NCN。

[碳化二亚胺树脂合成例 7]

将 2,6-甲苯基二异氰酸酯(TDI)800g 和聚合度 m = 8 的聚氧化乙烯单甲基醚 441.4g 在 50℃下初期反应 1 小时后, 加入碳化二亚胺化催化剂 8g, 在 85℃下反应 6 小时, 得到封端了的碳化二亚胺树脂(聚合度 = 7)。在其中慢慢地加入蒸馏水 709.6g 得到淡黄色透明的碳化二亚胺树脂溶液(树脂浓度 60 重量%)。碳化二亚胺当量是 265/NCN。

[碳化二亚胺树脂合成例 8]

将 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)800g 和碳化二亚胺化催化剂 4g 在 180℃下反应 45 小时, 得到异氰酸酯末端 4,4'-二环己基甲烷碳化二亚胺树脂(聚合度 = 15)。接着, 将得到的碳化二亚胺 674.0g 和聚合度 m = 15 的聚氧化乙烯单甲基醚 264.1g 在 140℃下反应 6 小时。在其中慢慢地加入蒸馏水 625.4g 得到淡黄色透明的碳化二亚胺树脂溶液(树脂浓度 60 重量%)。碳化二亚胺当量是 328/NCN。

表 1 表示了碳化二亚胺树脂的合成例 1~8 的归纳。

表 1

碳化二亚胺 合成例	原料二异 氰酸酯	碳化二亚胺 聚合度	封端链段 原料	NCN 当量	溶剂
合成例 1	MDI	5	苯基异氰酸酯	204	甲苯
合成例 2	HMDI	6	无(异氰酸酯)	262	甲苯
合成例 3	HMDI	20	二丁胺	244	甲苯
合成例 4	TDI	15	聚氧化乙烯单甲基醚	216	甲苯
合成例 5	TMXDI	5	羟基丙烷磺酸钠	314	水
合成例 6	TMXDI	10	聚氧化乙烯单甲基醚	336	水
合成例 7	TDI	7	聚氧化乙烯单甲基醚	265	水
合成例 8	TMDI	15	聚氧化乙烯单甲基醚	328	水

《母体粒子的制作例》

[制作粒子例 1](比较例 1)

在 500ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 70℃ 下加热约 18 小时。

苯乙烯	60.0 份
甲基丙烯酸	40.0 份
甲醇	100.0 份
偶氮 2-甲基丁腈(ABNE)	1.0 份

然后，放冷，将反应树脂溶液取到不锈钢制的盘中。接着，放到 60℃ 的干燥机中，干燥约 24 小时得到含有羧基树脂。使用公知的粉碎机、分级机得到母体粒子 1。

在测定该粒子的粒度分布(日机装マイクロトラック 9320HRA)时，得到以体积分布的平均粒径是 12.12 μm。另外，用 SEM(日立制 S-2150)观察形状时，是异形粒子群。另外，将该粒

子的一部分作为比较例 1。

[制作粒子例 2](比较例 2)

在 500ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 70℃ 下加热约 18 小时。

甲基丙烯酸甲酯	50.0 份
丙烯酸	50.0 份
甲醇	100.0 份
偶氮二异丁腈(AIBN)	4.0 份

然后，放冷，将反应树脂溶液放到不锈钢制的盘中。接着，放到 60℃ 的干燥机中，干燥约 24 小时得到含有羧基树脂。使用公知的粉碎机、分级机，得到母体粒子 2。

在测定该粒子的粒度分布(日机装マイクロトラック 9320HRA)时，得到以体积分布的平均粒径是 14.38 μm。另外，用 SEM(日立制 S-2150)观察形状时，是异形粒子群。另外，将该粒子的一部分作为比较例 2。

[制作粒子例 3](比较例 3)

使用公知的粉碎机、分级机，从聚乙烯醇(可乐丽制 PVA-210 部分皂化品)粗粒子得到母体粒子 3。

在测定该粒子的粒度分布(日机装マイクロトラック 9320HRA)时，得到以体积分布的平均粒径是 48.24 μm。另外，用 SEM(日立制 S-2150)观察形状时，是异形粒子群。另外，将该粒子的一部分作为比较例 3。

《球状粒子的制作例》

[制作粒子例 4](比较例 4)

在 500ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，用氮气置换溶解氧后，在搅拌机中氮气流下油浴温度 75℃ 下，加热约 15 小时，

得到苯乙烯 - 甲基丙烯酸共聚粒子溶液。

苯乙烯	48.2 份
甲基丙烯酸	20.6 份
甲醇	179.8 份
乙醇	29.9 份
水	59.8 份
偶氮 2 - 甲基丁腈(ABNE)	2.0 份
苯乙烯 - 甲基丙烯酸系共聚树脂溶液	75.0 份

(但是, 苯乙烯 - 甲基丙烯酸系共聚树脂溶液是苯乙烯: 甲基丙烯酸 2 - 羟基乙酯 = 2:8 的 40 重量%甲醇溶液。)

接着, 将该粒子溶液用公知的吸引过滤设备, 用水 - 甲醇混合液(3: 7)反复洗涤过滤 3 ~ 5 次左右, 真空干燥后得到母体粒子 4。用 SEM(日立制 S - 2150)观察该粒子的形状, 测定球状粒子指数时, 是 1.03 的球状的粒子群。另外, 测定粒径时, 平均粒径是 1.56 μm 。另外, 将该粉体粒子的一部分作为比较例 4。

[制作粒子例 5](比较例 5)

在 500ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物, 用氮气置换溶解氧后在搅拌机中氮气流下油浴温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 下加热约 15 小时, 得到苯乙烯 - 甲基丙烯酸共聚粒子溶液。

苯乙烯	48.2 份
甲基丙烯酸	20.6 份
甲醇	220.8 份
水	55.2 份
偶氮二异丁腈(AIBN)	1.6 份
苯乙烯 - 甲基丙烯酸系共聚树脂溶液	62.8 份

(但是, 苯乙烯 - 甲基丙烯酸系共聚树脂溶液是苯乙烯: 甲基

丙烯酸 2-羟基乙酯 = 2:8 的 40 重量%甲醇溶液。)

接着, 将该粒子溶液用公知的吸引过滤设备用水-甲醇混合液(3: 7)反复洗涤、过滤 3~5 次左右真空干燥后得到母体粒子 5。用 SEM(日立制 S-2150)观察该粒子的形状, 测定球状粒子指数时, 是 1.05 的球状粒子群。另外, 测定粒径时, 平均粒径是 5.82 μm 。另外, 将该粉体粒子的一部分作为比较例 5。

[制作粒子例 6](比较例 6)

在 500ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物, 用氮气置换溶解氧后在搅拌机中氮气流下油浴温度 80℃ 下加热约 15 小时, 得到苯乙烯-丙烯酸共聚粒子溶液。

苯乙烯	48.2 份
丙烯酸	20.6 份
甲醇	162.0 份
乙醇	54.0 份
水	54.0 份
偶氮 2-甲基丁腈(ABNE)	3.1 份
苯乙烯-甲基丙烯酸系共聚树脂溶液	60.0 份

(但是, 苯乙烯-甲基丙烯酸系共聚树脂溶液是苯乙烯: 甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 = 2:8 的 40 重量%甲醇溶液。)

接着, 将该粒子溶液用公知的吸引过滤设备用水-甲醇混合液(3: 7)重复洗涤、过滤 3~5 次左右真空干燥后得到母体粒子 6。用 SEM(日立制 S-2150)观察该粒子的形状, 测定球状粒子指数时, 是 1.07 的球状的粒子群。另外, 测定粒径时, 平均粒径是 12.91 μm 。另外, 将该粒子的一部分作为比较例 6。

[制作粒子例 7](比较例 7)

在 500ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物, 用氮气置换

溶解氧后在搅拌机中氮气流下油浴温度 62℃ 下加热约 15 小时,得到苯乙烯-甲基丙烯酸共聚粒子溶液。

苯乙烯	61.9 份
甲基丙烯酸	6.9 份
甲醇	90.3 份
偶氮二异丁腈(AIBN)	1.6 份
苯乙烯-甲基丙烯酸系共聚树脂溶液	90.7 份

(但是, 苯乙烯-甲基丙烯酸系共聚树脂溶液是苯乙烯: 甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 = 2:8 的 40 重量%甲醇溶液。)

接着, 将该粒子溶液用公知的吸引过滤设备用甲醇反复洗涤-过滤 3~5 次左右真空干燥后得到母体粒子 7。用 SEM(日立制 S-2150)观察该粒子的形状, 测定球状粒子指数时, 是 1.03 的球状粒子群。另外, 测定粒径时, 平均粒径是 6.83 μm。另外, 将该粒子的一部分作为比较例 7。

[制作粒子例 8](比较例 8)

在 1000ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物, 用氮气置换溶解氧后在搅拌机中氮气流下油浴温度 70℃ 下加热约 15 小时, 得到苯乙烯-甲基丙烯酸共聚粒子溶液。

苯乙烯	133.4 份
甲基丙烯酸	4.2 份
甲醇	180.6 份
偶氮二异丁腈(AIBN)	4.0 份
苯乙烯-甲基丙烯酸系共聚树脂溶液	181.4 份

(但是, 苯乙烯-甲基丙烯酸系共聚树脂溶液是苯乙烯: 甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 = 2:8 的 40 重量%甲醇溶液。)

接着, 将该粒子溶液用公知的吸引过滤设备用甲醇反复洗涤

- 过滤 3~5 次左右真空干燥后得到母体粒子 8。用 SEM(日立制 S-2150)观察该粒子的形状,测定球状粒子指数时,是 1.02 的球状粒子群。另外,测定粒径时,平均粒径是 4.43 μm 。另外,将该粒子的一部分作为比较例 8。

在表 2 中表示了这些制作粒子例 1~8 的归纳数据。

表 2

	粒子含有官能团	官能团当量	使用原料
制作粒子例 1	羧基	215/COOH	苯乙烯·甲基丙烯酸
制作粒子例 2	羧基	144/COOH	甲基丙烯酸甲酯·丙烯酸
制作粒子例 3	羟基	56/OH	PVA
制作粒子例 4	羧基	287/COOH	苯乙烯·甲基丙烯酸
制作粒子例 5	羧基	287/COOH	苯乙烯·甲基丙烯酸
制作粒子例 6	羧基	240/COOH	苯乙烯·丙烯酸
制作粒子例 7	羧基	860/COOH	苯乙烯·甲基丙烯酸
制作粒子例 8	羧基	2867/COOH	苯乙烯·甲基丙烯酸

《复合粒子的合成例》

[实施例 1]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物,在搅拌机中氮气流下油浴温度 35 $^{\circ}\text{C}$ 下加热约 15 小时,制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 1	8.0 份
合成例 1 的碳化二亚胺树脂溶液	60.0 份
甲苯	90.0 份

接着,使用公知的吸引过滤设备用甲苯反复洗涤、过滤 3~5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外,用富立叶变换红外分光

光度计(岛津制 FT-IR8200PC)测定该粒子时,在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 2]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物,在搅拌机中氮气流下油浴温度 55℃ 下加热约 15 小时,制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 1	8.0 份
合成例 2 的碳化二亚胺树脂溶液	78.0 份
甲苯	52.0 份

接着,使用公知的吸引过滤设备用甲苯反复洗涤-过滤 3~5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外,用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT-IR8200PC)测定该粒子时,在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 3]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物,在搅拌机中氮气流下油浴温度 50℃ 下加热约 15 小时,制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 1	5.0 份
合成例 5 的碳化二亚胺树脂溶液	48.0 份
水	39.0 份
甲醇	58.0 份

接着,使用公知的吸引过滤设备用水-甲醇混合溶液(3:7)重复洗涤-过滤 3~5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外,用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT-IR8200PC)测定该粒子时,在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 4]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 40℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 2	8.0 份
合成例 1 的碳化二亚胺树脂溶液	46.0 份
甲苯	69.0 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用甲苯反复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT-IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 5]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 50℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 2	5.0 份
合成例 2 的碳化二亚胺树脂溶液	72.0 份
甲苯	48.0 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用甲苯重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT-IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 6]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 45℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复

合粒子溶液。

母体粒子 2	5.0 份
合成例 7 的碳化二亚胺树脂溶液	62.0 份
水	61.0 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用水重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT - IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 7]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 90℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 3	2.0 份
合成例 1 的碳化二亚胺树脂溶液	52.2 份
甲苯	78.3 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用甲苯重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT - IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 8]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 105℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 3	2.0 份
合成例 2 的碳化二亚胺树脂溶液	112.0 份

甲苯 75.0 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用甲苯重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT - IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 9]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 50℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 4	6.0 份
合成例 5 的碳化二亚胺树脂溶液	54.7 份
水	43.7 份
甲醇	56.6 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用水 - 甲醇混合溶液(3: 7)重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT - IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 10]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 50℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 4	8.0 份
合成例 6 的碳化二亚胺树脂溶液	56.9 份
水	45.6 份
甲醇	68.3 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用水 - 甲醇混合溶液(3: 7)重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT - IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 11]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 40℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 4	6.0 份
合成例 7 的碳化二亚胺树脂溶液	69.3 份
水	55.3 份
甲醇	83.0 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用水 - 甲醇混合溶液(3: 7)重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT - IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 12]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 45℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 5	6.0 份
合成例 5 的碳化二亚胺树脂溶液	43.8 份
水	35.0 份
甲醇	52.6 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用水 - 甲醇混合溶液(3: 7)

重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT - IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 13]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 45℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 5	6.0 份
合成例 6 的碳化二亚胺树脂溶液	46.8 份
水	37.5 份
甲醇	56.2 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用水 - 甲醇混合溶液(3: 7)重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT - IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 14]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 35℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 5	7.0 份
合成例 7 的碳化二亚胺树脂溶液	32.3 份
水	25.9 份
甲醇	38.8 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用水 - 甲醇混合溶液(3: 7)重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用

富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT-IR8200PC)测定该粒子时,在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 15]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物,在搅拌机中氮气流下油浴温度 45℃ 下加热约 15 小时,制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 6	7.0 份
合成例 5 的碳化二亚胺树脂溶液	45.8 份
水	36.7 份
甲醇	55.0 份

接着,使用公知的吸引过滤设备用水-甲醇混合溶液(3:7)重复洗涤-过滤 3~5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外,用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT-IR8200PC)测定该粒子时,在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 16]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物,在搅拌机中氮气流下油浴温度 50℃ 下加热约 15 小时,制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 6	7.0 份
合成例 6 的碳化二亚胺树脂溶液	49.0 份
水	39.2 份
甲醇	58.8 份

接着,使用公知的吸引过滤设备用水-甲醇混合溶液(3:7)重复洗涤-过滤 3~5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外,用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT-IR8200PC)测定该粒子

时，在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 17]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 40℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 6	6.0 份
合成例 7 的碳化二亚胺树脂溶液	33.2 份
水	26.5 份
甲醇	39.8 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用水 - 甲醇混合溶液(3: 7)重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT - IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 18]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 45℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 1	9.0 份
合成例 3 的碳化二亚胺树脂溶液	41.0 份
甲苯	61.5 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用甲苯重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT - IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 19]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 40℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 2	8.0 份
合成例 4 的碳化二亚胺树脂溶液	48.0 份
甲苯	72.0 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用甲苯重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT - IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 20]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 50℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 4	15.0 份
合成例 8 的碳化二亚胺树脂溶液	68.6 份
水	102.9 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用水重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT - IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 21]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 50℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 5	12.0 份
合成例 8 的碳化二亚胺树脂溶液	54.8 份
水	109.6 份

接着,使用公知的吸引过滤设备用水重复洗涤-过滤 3~5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外,用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT-IR8200PC)测定该粒子时,在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 22]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物,在搅拌机中氮气流下油浴温度 45℃ 下加热约 15 小时,制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 6	12.0 份
合成例 8 的碳化二亚胺树脂溶液	54.7 份
水	109.3 份

接着,使用公知的吸引过滤设备用水重复洗涤-过滤 3~5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外,用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT-IR8200PC)测定该粒子时,在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 23]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物,在搅拌机中氮气流下油浴温度 55℃ 下加热约 15 小时,制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 7	12.0 份
合成例 5 的碳化二亚胺树脂溶液	29.3 份
水	38.2 份

甲醇 49.9 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用水 - 甲醇混合溶液(3: 7)重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT - IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 24]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 50℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 7	14.0 份
合成例 6 的碳化二亚胺树脂溶液	27.4 份
水	35.5 份
甲醇	46.5 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用水 - 甲醇混合溶液(3: 7)重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT - IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 25]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 40℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 7	16.0 份
合成例 7 的碳化二亚胺树脂溶液	32.9 份
水	42.6 份
甲醇	55.8 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用水 - 甲醇混合溶液(3: 7)重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT - IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

[实施例 26]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 50℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 7	16.0 份
合成例 8 的碳化二亚胺树脂溶液	20.3 份
水	101.7 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用水重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT - IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到碳化二亚胺基的吸收带峰。

《比较粒子的合成例》

[比较例 9]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 45℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 8	12.0 份
合成例 5 的碳化二亚胺树脂溶液	9.2 份
水	48.5 份
甲醇	52.2 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用水 - 甲醇混合溶液(3: 7)

重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT - IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到微量的碳化二亚胺基的吸收带峰。

[比较例 10]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 50℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 8	12.0 份
合成例 6 的碳化二亚胺树脂溶液	7.0 份
水	37.1 份
甲醇	39.9 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用水 - 甲醇混合溶液(3: 7)重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT - IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到微量碳化二亚胺基的吸收带峰。

[比较例 11]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 35℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 8	15.0 份
合成例 7 的碳化二亚胺树脂溶液	6.9 份
水	36.6 份
甲醇	39.4 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用水 - 甲醇混合溶液(3: 7)重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用

富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT-IR8200PC)测定该粒子时,在波长 2150(1/cm)前后得到微量碳化二亚胺基的吸收带峰。

[比较例 12]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物,在搅拌机中氮气流下油浴温度 50℃ 下加热约 15 小时,制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 8	15.0 份
合成例 8 的碳化二亚胺树脂溶液	5.7 份
水	62.9 份

接着,使用公知的吸引过滤设备用水重复洗涤-过滤 3~5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外,用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT-IR8200PC)测定该粒子时,在波长 2150(1/cm)前后得到微量碳化二亚胺基的吸收带峰。

[比较例 13]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物,在搅拌机中氮气流下油浴温度 50℃ 下加热约 15 小时,制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 8	10.0 份
合成例 8 的碳化二亚胺树脂溶液	7.6 份
水	83.8 份

接着,使用公知的吸引过滤设备用水重复洗涤-过滤 3~5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外,用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT-IR8200PC)测定该粒子时,在波长 2150(1/cm)前后得到微量碳化二亚胺基的吸收带峰。

[比较例 14]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 35℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 8	10.0 份
合成例 7 的碳化二亚胺树脂溶液	9.2 份
水	49.0 份
甲醇	52.6 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用水 - 甲醇混合溶液(3: 7)重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT - IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到微量碳化二亚胺基的吸收带峰。

[比较例 15]

在 300ml 的烧瓶中一次加入下述比例的混合物，在搅拌机中氮气流下油浴温度 50℃ 下加热约 15 小时，制作含有碳化二亚胺复合粒子溶液。

母体粒子 8	10.0 份
合成例 6 的碳化二亚胺树脂溶液	9.8 份
水	51.7 份
甲醇	55.7 份

接着，使用公知的吸引过滤设备用水 - 甲醇混合溶液(3: 7)重复洗涤 - 过滤 3 ~ 5 次左右真空干燥后得到复合粒子。另外，用富立叶变换红外分光光度计(岛津制 FT - IR8200PC)测定该粒子时，在波长 2150(1/cm)前后得到微量碳化二亚胺基的吸收带峰。

归纳实施例 1 ~ 26 和比较例 1 ~ 15 如表 3、4 所示。

表 3

实施例	碳化二亚胺化 原料二异氰酸酯	碳化二亚胺化 添加量(当量) (NCN/官能团)	反应温度 (°C)	碳化二亚胺树脂 溶剂
1	MDI	4	35	甲苯
2	HMDI	4	55	甲苯
3	TMXDI	4	50	水-甲醇混合
4	MDI	2	40	甲苯
5	HMDI	4	50	甲苯
6	TDI	4	45	水
7	MDI	3	90	甲苯
8	HMDI	6	105	甲苯
9	TMXDI	5	50	水-甲醇混合
10	TMXDI	5	50	水-甲醇混合
11	TDI	5	40	水-甲醇混合
12	TMXDI	4	45	水-甲醇混合
13	TMXDI	4	45	水-甲醇混合
14	TDI	3	35	水-甲醇混合
15	TMXDI	3	45	水-甲醇混合
16	TMXDI	3	50	水-甲醇混合
17	TDI	3	40	水-甲醇混合
18	HMDI	2	45	甲苯
19	TMXDI	2	40	甲苯
20	HMDI	2	50	水
21	HMDI	2	50	水
22	HMDI	2	45	水
23	TMXDI	4	55	水-甲醇混合
24	TMXDI	3	50	水-甲醇混合
25	TDI	4	40	水-甲醇混合
26	HMDI	2	50	水

表 4

比较例	碳化二亚胺化 原料二异氰酸酯	碳化二亚胺 添加量(当量) (NCN/官能团)	反应温度 (°C)	溶剂
1	母体粒子		-	-
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9	TMXDI	4	45	水-甲醇混合
10	TMXDI	3	50	水-甲醇混合
11	TDI	3	35	水-甲醇混合
12	HMDI	2	50	水
13	HMDI	4	50	水
14	TDI	6	35	水-甲醇混合
15	TMXDI	6	50	水-甲醇混合

[评价试验 1](粒子形状评价)

对于使用球状母体粒子的实施例粒子 9~17、20~26, 用 SEM 以可测定的倍率(50~10,000 倍)照相, 对于 1 个粒子随机地测定长径及短径 15 次, 将其随机重复测定 $n=100$ 次, 求出球状粒子指数(长径/短径)的平均值, 其算出结果如表 5 所示。

表 5

实施例	球状粒子指数 (长径/短径) 平均(母体粒子)	具有外壳层球状粒子指数 (长径/短径) 平均(实施例)	实施例 球状化
9	1.03	1.04	○
10	1.03	1.05	○
11	1.03	1.03	○
12	1.05	1.05	○
13	1.05	1.06	○
14	1.05	1.06	○
15	1.07	1.07	○
16	1.07	1.08	○
17	1.07	1.07	○
20	1.03	1.04	○
21	1.05	1.05	○
22	1.07	1.05	○
23	1.03	1.04	○
24	1.03	1.05	○
25	1.03	1.03	○
26	1.03	1.03	○

从评价试验 1(实施例粒子 9~17、20~26)的结果,只要母体粒子是球状粒子,就可确认具有由键形成的碳化二亚胺树脂层的外壳层的粒子也是球状粒子。

[评价试验 2](外壳层的平均厚度直径评价)

对于非球状粒子用粒径测定装置(日机装マイクロトラック 9320HRA)测定,求出平均粒径,对于球状粒子用 SEM 照相,随机地测定 $n1 = 500$ 次,测定平均粒径。然后,从下述的计算式求出外壳层的平均厚度直径(L)。其算出结果如表 6、7 所示。

粒子表面的外壳层的平均厚度直径(L)的计算式:

$$L = (L_2 - L_1)/2$$

式中, L_1 表示母体粒子(未添加碳化二亚胺树脂的粒子)的平均粒径、 L_2 表示添加了碳化二亚胺树脂的含有碳化二亚胺的复合粒子的平均粒径。

表 6

实施例	实施例粒子 平均粒径(μm)	母体粒子 平均粒径(μm)	外壳层 平均厚度直径(μm)
1	12.62	12.12	0.25
2	14.64	12.12	1.26
3	14.82	12.12	1.35
4	14.80	14.38	0.21
5	16.64	14.38	1.13
6	14.94	14.38	0.28
7	48.52	48.24	0.14
8	49.78	48.24	0.77
9	2.42	1.56	0.43
10	2.8	1.56	0.62
11	2.16	1.56	0.30
12	6.86	5.82	0.52
13	7.14	5.82	0.66
14	6.32	5.82	0.25
15	14.17	12.91	0.63
16	14.39	12.91	0.74
17	13.29	12.91	0.19
18	14.94	12.12	1.41
19	18.40	14.38	2.01
20	3.22	1.56	0.83
21	7.84	5.82	1.01
22	15.35	12.91	1.22
23	7.41	6.83	0.29
24	7.67	6.83	0.42
25	7.31	6.83	0.24
26	7.93	6.83	0.55

表 7

比较例	比较例粒子 平均粒径(μm)	母体粒子 平均粒径(μm)	外壳层 平均厚度直径(μm)
1	-	12.12	-
2	-	14.38	-
3	-	48.24	-
4	-	1.56	-
5	-	5.82	-
6	-	12.91	-
7	-	6.83	-
8	-	4.43	-
9	4.431	4.43	0.001
10	4.432	4.43	0.002
11	4.434	4.43	0.004
12	4.431	4.43	0.001
13	4.432	4.43	0.002
14	4.435	4.43	0.005
15	4.436	4.43	0.003

从评价试验 2(实施例粒子 1~26、比较例粒子 20~26)的结果可确认对于实施例粒子,形成由具有指定范围的厚度的碳化二亚胺树脂组成的外壳层,但对于比较例粒子,几乎不形成外壳层。

[评价试验 3](粒径分布评价)

对于可进行比较试验的现状粒子,对于母体粒子和实施例 9~17、20~26,用 SEM 照相,随机地测定 $n1 = 500$ 次,测定粒径。然后,求出用下述式定义的粒径分布 CV 值(分散度)表示时的制作球状粒子(母体粒子)的 CV 值和实施例粒子的 CV 值。

$$CV(\%) = (\text{标准偏差} / \text{平均粒径}) \times 100$$

另外,求出用下述式定义的、制作球状粒子(母体粒子)的 CV 值和实施例粒子的 CV 值的分散指数(D)。

分散指数(D) = 实施例粒子的 CV 值 / 制作球状粒子(母体粒子)的 CV 值

其结果如表 8 所示。

表 8

实施例	母体粒子 粒径分布 CV 值(%)	实施例粒子 粒径分布 CV 值(%)	分散指数(D) 实施例粒子 CV 值/ 母体粒子 CV 值
9	4.62	4.10	0.89
10	4.62	4.15	0.9
11	4.62	4.12	0.89
12	7.33	7.43	1.01
13	7.33	7.43	1.01
14	7.33	7.45	1.02
15	14.11	14.91	1.06
16	14.11	15.13	1.07
17	14.11	14.99	1.06
20	4.62	4.11	0.89
21	7.33	7.40	1.01
22	14.11	14.9	1.06
23	5.7	5.44	0.95
24	5.7	5.48	0.96
25	5.7	5.41	0.95
26	5.7	5.5	0.97

从评价试验 3(实施例粒子 9~17、20~26)的结果可确认,对于母体粒子的 CV 值和具有外壳层的实施例粒子的 CV 值,没有大的变化,可从分散指数(D)看出对相同或母体粒子以上尖锐地形成粒径分布。

[评价试验 4](耐溶剂性、溶液分散性评价)

在 300ml 的烧瓶中加入实施例 1~26 及比较例 1~15 的粒子各 1g 和下述的水及有机溶剂 100ml,在常温下搅拌 30 分钟后,用目视进行耐溶剂性、溶液分散性评价。另外,用 SEM(日立制 S-2150)确认形状。这些评价结果如表 9 所示。

表 9

评价实验 4	水		甲醇		乙醇		甲苯		DMF		THF		MEK		NMP		丙酮		二氯 甲烷			
	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM	目视	SEM		
实施例 1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
2	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
3	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
4	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
5	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
6	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
7	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
8	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
9	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
10	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
11	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
12	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
13	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
14	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
15	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
16	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
17	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
18	○	1	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	○	1
19	○	1	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
20	○	1	○	1	○	1	△	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
21	○	1	○	1	○	1	△	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
22	○	1	○	1	○	1	△	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
23	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
24	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
25	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
实施例 26	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
比较例 1	○	1	×	0	×	0	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	○	1
2	○	1	×	0	×	0	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
3	*	*	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
4	○	1	×	0	×	0	△	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
5	○	1	×	0	×	0	△	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
6	○	1	×	0	×	0	△	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
7	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
8	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
9	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
10	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
11	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
12	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
13	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
14	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0
比较例 15	○	1	○	1	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0	×	0

○：分散 △：一部分散 ×：溶解

1：母体粒子的形状 0：没有母体粒子的形状

*：常温 ○1 加温 × 0

从评价试验 4(实施例粒子 1~26、比较例粒子 1~15)的结果可确认,本发明的复合粒子是由母体粒子和碳化二亚胺树脂组成的新的结合基构成,只要是固化粒子(实施例粒子 1~17),耐溶剂性优良,即使是部分固化粒子(实施例 18~26)也具有与比较例粒子相同以上的性能。另外,对于不溶解的水及有机溶剂,溶液分散性是优良的。

[评价试验 5](耐热性评价)

将实施例 1~26 及比较例 1~15 的粒子各 1g 放入到铝盘中,在 180℃ 的干燥机中固化 1 小时后,确认铝盘的残存物(粒子)。另外,用 SEM(日立制 S-2150)确认粒子状态。这些评价结果如表 10 所示。

表 10

试验 5	目视	SEM	试验 5	目视	SEM
实施例 1	○	2	比较例 1	△	1
实施例 2	○	2	比较例 2	×	0
实施例 3	○	2	比较例 3	○	2
实施例 4	○	2	比较例 4	×	0
实施例 5	○	2	比较例 5	×	0
实施例 6	○	2	比较例 6	×	0
实施例 7	○	2	比较例 7	×	0
实施例 8	○	2	比较例 8	×	0
实施例 9	○	2	比较例 9	×	0
实施例 10	○	2	比较例 10	×	0
实施例 11	○	2	比较例 11	×	0
实施例 12	○	2	比较例 12	×	0
实施例 13	○	2	比较例 13	×	0
实施例 14	○	2	比较例 14	×	0
实施例 15	○	2	比较例 15	×	0
实施例 16	○	2			
实施例 17	○	2			
实施例 18	△	1			
实施例 19	△	1			
实施例 20	△	1			
实施例 21	△	1			
实施例 22	△	1			
实施例 23	×	0			
实施例 24	×	0			
实施例 25	×	0			
实施例 26	×	0			

○：粒子状 △：稍溶解 ×：溶解，板状

2：实施粒子的形状 1：变形粒子 0：没有粒子形状

从评价试验 5(实施例粒子 1~26、比较例粒子 1~15)的结果可确认,本发明的复合粒子由母体粒子和碳化二亚胺树脂组成的新的结合基构成,只要是固化粒子(实施例粒子 1~17),耐溶剂性优良,即使是部分固化粒子(实施例 18~26)也具有与比较例粒子相同以上的性能。

[评价试验 6](密合性、粘结性评价)

将由实施例 1~26 得到的粒子及比较例 1~15 得到的粒子各 0.5g 分散到水-甲醇(3:7)9.5g 溶液中,制作 5 重量%粒子溶液。接着,少量涂覆在滑动玻璃上,在 80℃的干燥机中干燥 1 小时。然后,距滑动玻璃 10cm 吹入 10 秒钟空气(2.0kgf/cm²)观察表面,进行密合性、粘结性评价。这些评价结果如表 11 所示。

表 11

试验 6	密合性/粒结性	试验 6	密合性/粒结性
实施例 1	□	比较例 1	×
实施例 2	○	比较例 2	△
实施例 3	○	比较例 3	×
实施例 4	□	比较例 4	△
实施例 5	○	比较例 5	×
实施例 6	□	比较例 6	×
实施例 7	□	比较例 7	×
实施例 8	○	比较例 8	×
实施例 9	○	比较例 9	×
实施例 10	○	比较例 10	△
实施例 11	□	比较例 11	×
实施例 12	○	比较例 12	×
实施例 13	○	比较例 13	△
实施例 14	□	比较例 14	×
实施例 15	○	比较例 15	△
实施例 16	○		
实施例 17	□		
实施例 18	○		
实施例 19	○		
实施例 20	○		
实施例 21	○		
实施例 22	○		
实施例 23	□		
实施例 24	○		
实施例 25	□		
实施例 26	○		

○：无剥离 □：部分剥离 △：一半以上剥离 ×：(几乎)剥离

从评价试验 6(实施例粒子 1~26、比较例粒子 1~15)的结果可确认,对于实施例粒子 1~26,密合性、粘结性优良,对于比较例粒子 1~15,得不到充分的密合性、粘结性。特别是如实施例 18~22、24、26 那样,使用将碳化二亚胺基作成 $n=10$ 以上的碳化二亚胺基的含量比较多、分子量也比较大的碳化二亚胺树脂时,即使是含有官能团少的母体粒子,只要是指定的官能团的范围,也可形成提高密合性、粘结性的充分的碳化二亚胺树脂层外壳层。

[评价试验 7](接合性、耐溶剂性评价)

将由实施例 1~26 得到的粒子及比较例 1~15 得到的粒子各 0.5g 分散到水-甲醇(3:7)溶液 9.5g 中,制作 5 重量%粒子溶液。接着,少量涂覆在施以含有氨基硅烷偶合剂涂层的滑动玻璃(コニング公司制)上,在 150℃ 的干燥机中进行 30 分钟的热处理。然后,将进行热处理了的滑动玻璃浸渍在四氢呋喃(THF)浴槽(5L)中 20 分钟,然后,自然干燥观察滑动玻璃表面的状态,进行接合性的评价。另外,对于有附着物的用 SEM 再次确认形状。这些评价结果如表 12 所示。

表 12

试验 7	目视附着物	SEM	试验 7	目视附着物	SEM
实施例 1	○	原形粒子	比较例 1	×	-
实施例 2	○	原形粒子	比较例 2	×	-
实施例 3	○	原形粒子	比较例 3	×	-
实施例 4	○	原形粒子	比较例 4	×	-
实施例 5	○	原形粒子	比较例 5	×	-
实施例 6	○	原形粒子	比较例 6	×	-
实施例 7	○	原形粒子	比较例 7	×	-
实施例 8	○	原形粒子	比较例 8	×	-
实施例 9	○	原形粒子	比较例 9	×	-
实施例 10	○	原形粒子	比较例 10	×	-
实施例 11	○	原形粒子	比较例 11	△	变形物
实施例 12	○	原形粒子	比较例 12	×	-
实施例 13	○	原形粒子	比较例 13	×	-
实施例 14	○	原形粒子	比较例 14	△	变形物
实施例 15	○	原形粒子	比较例 15	×	-
实施例 16	○	原形粒子			
实施例 17	○	原形粒子			
实施例 18	○	变形物			
实施例 19	○	变形物			
实施例 20	○	变形物			
实施例 21	○	变形物			
实施例 22	○	变形物			
实施例 23	○	变形物			
实施例 24	○	变形物			
实施例 25	○	变形物			
实施例 26	○	变形物			

目视附着物评价 ○：有附着物 △：有部分附着物 ×：没有(溶解或剥离)

从评价试验 7(实施例粒子 1~26、比较例粒子 1~15)的结果可确认,对于实施例粒子 1~26,接合性和耐溶剂性(耐药性)优良,对于比较例粒子 1~15,得不到充分的接合性、耐溶剂性(耐药性)。

从上述评价试验 1~7 的实施例和比较例的结果表明,从本发明的实施例 1~26,作为具有外壳层的复合(球状)粒子可得到交联性、耐热性、耐溶剂性、接合性、密合性、粘结性、溶液分散性中至少 1 种的效果。

另一方面,比较例 1~15 是没有粒子的耐热性、耐溶剂性的效果,另外,也得不到接合性、密合性、粘结性等的碳化二亚胺树脂本来的效果。

从这些结果表明,本发明的复合粒子是具有由母体粒子和碳化二亚胺树脂构成的新的结合基,可得到交联性、耐热性、耐溶剂性,而且具有新的碳化二亚胺树脂层即外壳层的粒子是可具有接合性、密合性、粘结性、溶液分散性的非常优良的复合粒子。

产业上的可利用性

本发明的复合粒子是具有官能团的母体粒子(A)和在其表层形成由碳化二亚胺树脂(B)组成的外壳层的复合粒子,母体粒子(A)和碳化二亚胺树脂(B),由于通过前者的官能团和后者的碳化二亚胺基的反应,成为结合了的粒子,残留的碳化二亚胺树脂在粒子表面形成外壳层,所以可具有耐热性、耐溶剂性,进而也具有接合性、密合性、粘结性也优良的性能。

由于复合粒子具有这样优良的性能,所以可在交联剂、耐水解稳定剂、热塑性树脂固化剂、弹性体的添加剂、互溶剂、接合剂、涂覆剂或者涂料、汽车领域或电气电子领域或者家具或建材的加固材料或辅助材料或液晶用隔片等广泛范围的各项领域中使用的。

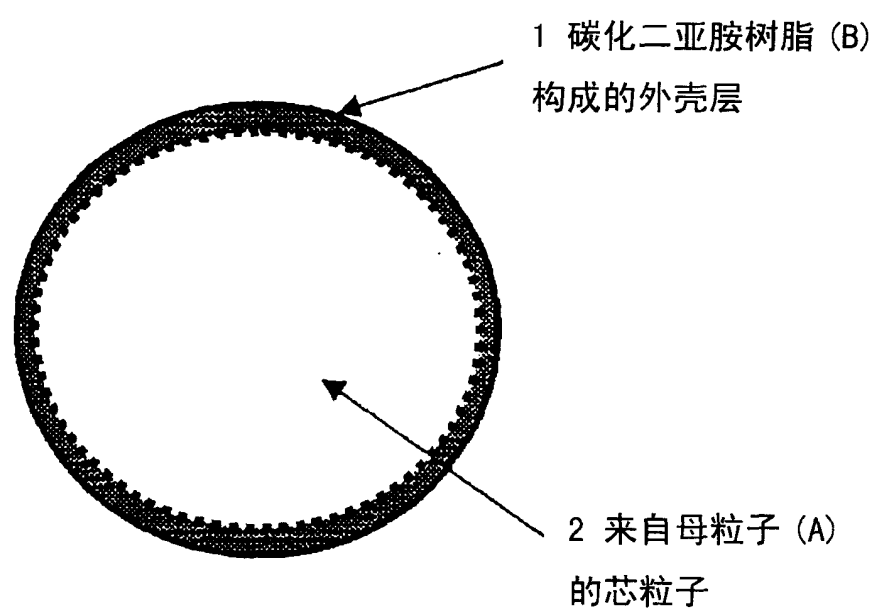


图 1