

(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2011-237790

(P2011-237790A)

(43) 公開日 平成23年11月24日(2011.11.24)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	365	2H005
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	384	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 47 頁)

(21) 出願番号 特願2011-88934 (P2011-88934) (22) 出願日 平成23年4月13日 (2011. 4. 13) (31) 優先権主張番号 特願2010-92669 (P2010-92669) (32) 優先日 平成22年4月13日 (2010. 4. 13) (33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(71) 出願人 000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 (72) 発明者 岡 昌明 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 泉 剛志 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 嘉村 光真 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 最終頁に続く
---	---

(54) 【発明の名称】 樹脂粒子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 定着性及び耐汚染性に優れる樹脂粒子を提供する。

【解決手段】 離型剤 (A)、結着樹脂 (B)、及びポリオレフィン樹脂 (a) にビニル系共重合体 (b) がグラフトした構造を有するグラフト重合体 (C) を含有する樹脂粒子 (D) であって、ポリオレフィン樹脂 (a) と離型剤 (A) の溶解度パラメータの差が $0 \sim 1.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であり、ポリオレフィン樹脂 (a) と離型剤 (A) の示差走査熱量計で測定した最大ピーク温度の差が $0 \sim 40$ であり、離型剤 (A) の示差走査熱量計で測定した最大ピーク温度が $45 \sim 80$ であることを特徴とする樹脂粒子 (D)。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

離型剤 (A)、結着樹脂 (B)、及びポリオレフィン樹脂 (a) にビニル系共重合体 (b) がグラフトした構造を有するグラフト重合体 (C) を含有する樹脂粒子 (D) であって、ポリオレフィン樹脂 (a) と離型剤 (A) の溶解度パラメータの差が $0 \sim 1.5$ (cal/cm^3)^{1/2} であり、ポリオレフィン樹脂 (a) と離型剤 (A) の示差走査熱量測定における最大ピーク温度の差が $0 \sim 40$ であり、離型剤 (A) の示差走査熱量測定における最大ピーク温度が $45 \sim 80$ であることを特徴とする樹脂粒子 (D)。

【請求項 2】

前記ポリオレフィン樹脂 (a) の示差走査熱量測定における最大ピーク温度が $30 \sim 90$ であり、かつ S P 値が $8.0 \sim 10.4$ (cal/cm^3)^{1/2} である請求項 1 記載の樹脂粒子 (D)。

【請求項 3】

前記ビニル系重合体 (b) の溶解度パラメータが $10.6 \sim 12.6$ (cal/cm^3)^{1/2} である請求項 1 又は 2 記載の樹脂粒子 (D)。

【請求項 4】

前記離型剤 (A) が、炭素数 $32 \sim 60$ のエステル系離型剤、炭素数 $32 \sim 64$ のエーテル系離型剤、炭素数 $32 \sim 60$ のケトン系離型剤、炭素数 $18 \sim 60$ のアミド系離型剤、炭素数 $28 \sim 60$ のカルボキシル系離型剤及び炭素数 $32 \sim 60$ のアルコール系離型剤、パラフィン系離型剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の樹脂粒子 (D)。

【請求項 5】

150 における貯蔵弾性率 G' が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ Pa・s である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の樹脂粒子 (D)。

【請求項 6】

105 における損失弾性率 G'' が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ Pa・s であり、 150 における貯蔵弾性率 G' が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ Pa・s である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の樹脂粒子 (D)。

【請求項 7】

前記結着樹脂 (B) が、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂及びエポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の樹脂粒子 (D)。

【請求項 8】

前記結着樹脂 (B) の軟化点と融解熱の最大ピーク温度 (T_a) との比 [軟化点 / (T_a)] が、 $0.8 \sim 1.55$ である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の樹脂粒子 (D)。

【請求項 9】

前記結着樹脂 (B) が、結晶性樹脂を (B) の重量に基づいて $5 \sim 100$ 重量% 含有する請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の樹脂粒子 (D)。

【請求項 10】

前記ポリオレフィン樹脂 (a) と D S C における最大ピーク温度の異なるポリオレフィン樹脂 (a') を使用したグラフト重合体 (C') をグラフト重合体 (C) の重量に基づいて $0.01 \sim 200$ 重量% 含有する請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の樹脂粒子 (D)。

【請求項 11】

樹脂 (E) 及び / 又は無機化合物を含有する微粒子 (F) を分散させた媒体 (W) と、結着樹脂 (B) 若しくはその有機溶剤溶液 (g1)、又は結着樹脂 (B) の前駆体 (B0) 若しくはその有機溶剤溶液 (g2) 中に離型剤 (A) 及びグラフト重合体 (C) を分散させた油性液 (G) とを混合し、(W) 中に (G) を分散させ、前駆体 (b0) 又はその溶剤溶液を用いる場合には、更に前駆体 (b0) を反応させて、媒体 (W) 中で (A)、(B) 及び (C) を含有する粒子 (H0) の表面に微粒子 (F) が付着した粒子 (H) の分散体を得た後、前記分散体から媒体 (W) 及び有機溶剤溶液を使用した場合には有機溶

10

20

30

40

50

剤を除去する工程を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の樹脂粒子 (D) の製造方法。

【請求項 12】

前記前駆体 (B0) が、反応性基を有するプレポリマー (α) と硬化剤 (β) で構成される請求項 11 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂粒子及びその製造方法に関する。更に詳しくは、各種用途に有用な樹脂粒子及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、樹脂粒子は、トナー、粉体塗料、電子部品製造用スパーサー、電子測定機器の標準粒子、ホットメルト接着剤、スラッシュ成形用樹脂及びその他成形材料等の様々な用途に使用され、樹脂粒子に要求される性能等は、各種用途によって異なる。

例えば、トナーに用いられる樹脂粒子には、低エネルギーでトナーを定着させる定着性が要求されていて、トナーの定着性を向上させるために、樹脂の熔融粘度を低くする手段が用いられている。しかし、低温でトナーを定着させる場合、トナー中の離型剤も低温で熔融し、トナー表面にブリードアウトさせる必要がある。そこで、低温で離型剤をブリードアウトさせるために、離型剤として融点が低く、熔融粘度が低い低分子量のパラフィンワックスを用いることが知られている (特許文献 1)。しかしながら、融点が低い離型剤を使用すると樹脂粒子中への離型剤の分散性が不十分となり、キャリア等に対する十分な耐汚染性が得られなかった。また、離型剤を所望の粒径で分散する目的で、微粒子として晶析させこれを粉碎する場合、晶析した微粒子の粒径が大きすぎると長時間の分散工程を必要とし、生産性が上がらないという課題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2000 - 321815 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、上記問題点に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、定着性、耐汚染性及び生産性に優れる樹脂粒子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者等は、上記の目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、本発明に到達した。即ち本発明は、離型剤 (A)、結着樹脂 (B)、及びポリオレフィン樹脂 (a) にビニル系共重合体 (b) がグラフトした構造を有するグラフト重合体 (C) を含有する樹脂粒子 (D) であって、ポリオレフィン樹脂 (a) と離型剤 (A) の溶解度パラメータ (以下、SP 値と略記する) の差が $0 \sim 1.5 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ であり、ポリオレフィン樹脂 (a) と離型剤 (A) の示差走査熱量測定 (以下、DSC と略記する) における最大ピーク温度の差が $0 \sim 40$ であり、離型剤 (A) の DSC における最大ピーク温度が $45 \sim 80$ であることを特徴とする樹脂粒子 (D)。; 及び樹脂 (E) 及び / 又は無機化合物を含有する微粒子 (F) を分散させた媒体 (W) と、結着樹脂 (B) 若しくはその有機溶剤溶液 (g1)、又は結着樹脂 (B) の前駆体 (B0) 若しくはその有機溶剤溶液 (g2) 中に離型剤 (A) 及びグラフト重合体 (C) を分散させた油性液 (G) とを混合し、(W) 中に (G) を分散させ、前駆体 (B0) 又はその溶剤溶液を用いる場合には、更に前駆体 (B0) を反応させて、媒体 (W) 中で (A)、(B) 及び (C) を含有する粒子

10

20

30

40

50

(H0)の表面に微粒子(F)が付着した粒子(H)の分散体を得た後、前記分散体から媒体(W)及び有機溶剤溶液を使用した場合には有機溶剤を除去する工程を含むことを特徴とする樹脂粒子(D)の製造方法である。

【発明の効果】

【0006】

本発明の樹脂粒子は、定着性、耐汚染性及び生産性に優れるといった効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明の樹脂粒子は、離型剤(A)、結着樹脂(B)及びグラフト重合体(C)を必須成分とする。

10

【0008】

本発明における離型剤(A)としては、以下の[1]～[7]の離型剤等が挙げられる。

[1] エステル系離型剤

炭素数36～60のモノエステル(直鎖又は分岐の1価脂肪酸と、直鎖又は分岐の1価アルコールのエステル)及び、炭素数36～60の2価以上のエステル(直鎖又は分岐の1価脂肪酸と多価アルコールのエステル及び多価カルボン酸と直鎖又は分岐の1価アルコールのエステル)。

【0009】

直鎖の1価脂肪酸としては、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ステアリン酸、エイコサン酸、ベヘン酸、ヘキサドコサン酸及びモンタン酸等が挙げられる。

20

【0010】

分岐の1価脂肪酸としては、イソブタン酸、イソペンタン酸、イソヘキサン酸、イソヘプタン酸、2-エチルヘキサン酸、イソノナン酸、イソデカン酸、2-プロピルヘプタン酸、イソドデカン酸、2-ブチルオクタン酸、イソテトラデカン酸、イソペンタデカン酸、イソヘキサデカン酸、イソステアリン酸、イソエイコサン酸、イソベヘン酸及びイソヘキサドコサン酸等が挙げられる。

【0011】

多価カルボン酸としては、炭素数4～36のアルカンジカルボン酸(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、オクタデカンジカルボン酸及びデシルコハク酸等)；炭素数6～40の脂環式ジカルボン酸[ダイマー酸(2量化リノール酸)等]、炭素数4～36のアルケンジカルボン酸(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のアルケニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸及びシトラコン酸等)；炭素数8～36の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、*t*-ブチルイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸及び4,4'-ビフェニルジカルボン酸等)、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸及びピロメリット酸等)等が挙げられる。

30

【0012】

直鎖の1価アルコールとしては、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ドデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ヘキサデカノール、ステアリルアルコール、エイコサノール及びベヘニルアルコール等が挙げられる。

40

【0013】

分岐の1価アルコールとしては、ヘキシルデカノール、イソステアリルアルコール、2-オクチルドデカノール、2-デシルテトラデカノール、2-ドデシルヘキサデカノール、2-テトラデシルオクタデカノール、2-テトラデシルエイコサノール、2-ヘキサデシルオクタデカノール及び2-ヘキサデシルエイコサノール等が挙げられる。

【0014】

多価アルコールとしては、炭素数2～36のアルキレングリコール(エチレングリコー

50

ル、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 11 - ウンデカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、1, 13 - トリデカンジオール、1, 14 - テトラデカンジオール、1, 18 - オクタデカンジオール、1, 20 - エイコサンジオール、1, 2 - プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカンジオール、ネオペンチルグリコール及び2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール等)、炭素数4 ~ 36の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及びポリテトラメチレンエーテルグリコール等)、炭素数4 ~ 36の脂環式ジオール(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)、上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)[エチレンオキサイド(以下、EOと略記する)、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1 ~ 30); 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)のAO(EO、PO及びBO等)付加物(付加モル数2 ~ 30); 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); 及びポリブタジエンジオール等が挙げられる。

10

【0015】

エステル系離型剤の具体例としては、ステアリン酸ステアリル、ステアリン酸ベヘニル、ステアリン酸エイコシル、ステアリン酸ベヘニル、エイコサン酸ステアリル、エイコサン酸ベヘニル、エイコサン酸エイコシル、エイコサン酸ベヘニル、ステアリン酸 - 2 - テトラデシルエイコシル、ステアリン酸 - 2 - ヘキサデシルオクタデシル、ステアリン酸 - 2 - ヘキサデシルエイコシル、エイコサン酸 - 2 - テトラデシルエイコシル、エイコサン酸 - 2 - ヘキサデシルオクタデシル、エイコサン酸 - 2 - ヘキサデシルエイコシル、ベヘン酸 - 2 - テトラデシルエイコシル、ベヘン酸 - 2 - ヘキサデシルオクタデシル及びベヘン酸 - 2 - ヘキサデシルエイコシル等が挙げられる。

20

【0016】

[2] エーテル系離型剤

炭素数36 ~ 64のジアルキルエーテル{一般式(1) $[R^1 - O - R^2]$ で表され、式中の R^1 と R^2 がそれぞれ直鎖又は分岐のアルキル基であるジアルキルエーテル}、及び炭素数36 ~ 60のアルキレングリコールビスアルキルエーテル{一般式(2) $[R^3 - (O - R^4)_n - O - R^5]$ で表され、 R^3 と R^5 がそれぞれ直鎖又は分岐のアルキル基であり、 R^4 が炭素数2 ~ 6のアルキレン基であり、 n が1 ~ 5の整数である、アルキレングリコールビスアルキルエーテル}等が挙げられる。

30

【0017】

エーテル系離型剤の具体例としては、ジステアリルエーテル、ステアリルエイコシルエーテル、ジエイコシルエーテル、エイコシルベヘニルエーテル、ジベヘニルエーテル、ステアリルテトラデシルオクタデシルエーテル、エイコシルテトラデシルオクタデシルエーテル、ベヘニルテトラデシルオクタデシルエーテル、ビス(テトラデシルオクタデシル)エーテル、ステアリルヘキサデシルエイコシルエーテル、エイコシルヘキサデシルエイコシルエーテル、ベヘニルヘキサデシルエイコシルエーテル及びビス(ヘキサデシルエイコシル)エーテル等が挙げられる。

40

【0018】

[3] ケトン系離型剤

炭素数32 ~ 60のジアルキルケトン{一般式(3) $[R^6 - C(=O) - R^7]$ で表され、式中の R^6 と R^7 がそれぞれ直鎖又は分岐のアルキル基であるジアルキルケトン}。ケトン系離型剤の具体例としては、ジステアリルケトン、ステアリルエイコシルケトン、ジエイコシルケトン、エイコシルベヘニルケトン、ジベヘニルケトン、ステアリルテトラデシルオクタデシルケトン、エイコシルテトラデシルオクタデシルケトン、ベヘニルテ

50

ラデシルオクタデシルケトン、ビス(テトラデシルオクタデシル)ケトン、ステアリルヘキサデシルエイコシルケトン、エイコシルヘキサデシルエイコシルケトン、ベヘニルヘキサデシルエイコシルケトン及びビス(ヘキサデシルエイコシル)ケトン等が挙げられる。

【0019】

[4] アミド系離型剤

炭素数28～60のモノアミド(直鎖又は分岐の1価脂肪酸と、直鎖又は分岐の1価アミンのアミド)、及び炭素数36～60の2価以上のアミド(直鎖又は分岐の1価脂肪酸と多価アミンのアミド、多価カルボン酸と直鎖又は分岐の1価アミンのアミド等)。

【0020】

直鎖又は分岐の1価脂肪酸としては、上記エステル系離型剤を構成する直鎖又は分岐の1価脂肪酸として例示したものと同様のものが挙げられる。

10

【0021】

直鎖の1価アミンとしては、エチルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン及びステアリルアミン等が挙げられる。

分岐の1価アミンとしては、イソプロピルアミン、t-ブチルアミン、イソペンチルアミン、イソヘキシルアミン、イソヘプチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、イソデシルアミン、イソドデシルアミン及びイソステアリルアミン等が挙げられる。

【0022】

アミド系離型剤の具体例としては、ステアリルアミド及びステアリルステアリルアミド等が挙げられる。

20

【0023】

[5] カルボキシル系離型剤

炭素数28～60の直鎖又は分岐の1価又は2価以上のカルボン酸等が挙げられる。具体例としては、モンタン酸、トリアコンタン酸及びヘキサトリアコンタン酸等が挙げられる。

【0024】

[6] アルコ-ル系離型剤

炭素数32～60の直鎖又は分岐の1価又は2価以上のアルコール等が挙げられる。具体例としては、2-ヘキサデシルオクタデカノール及び2-ヘキサデシルエイコサノール等が挙げられる。

30

【0025】

[7] パラフィン系離型剤

炭素数32～50のn-パラフィン、炭素数32～50のイソパラフィン、オレフィン(例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ヘキセン、1-ドデセン、1-オクタデセン及びこれらの混合物等)の(共)重合体[(共)重合により得られるもの及び熱減成型ポリオレフィンを含む]、及びポリメチレン(例えばサゾールワックス等のフィシャートロブシュワックス等)が挙げられる。なお、「(共)重合」は、重合又は共重合を表す。以下同様の表現を用いる。

【0026】

40

離型剤(A)のうち、定着性及び耐汚染性の観点から好ましいのは、炭素数36～60のエステル系離型剤、炭素数36～64のエーテル系離型剤及び炭素数32～60のケトン系離型剤、炭素数32～50のn-パラフィン又は炭素数32～50のイソパラフィンであるパラフィン系離型剤からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましいのは、炭素数14～36の直鎖のアルキレン基を有するエステル系離型剤及び/又は炭素数14～36の直鎖のアルキレン基を有するエーテル系離型剤である。

【0027】

本発明における離型剤(A)は、定着性の観点から、DSCにおける最大ピーク温度が45～80であり、好ましくは50～80であり、更に好ましくは55～80である。ここで、DSCとは、試料の温度を、プログラムに従って変化させながら吸熱量及び

50

発熱量を測定し、それらのデータを基に試料の融点やガラス転移点等を測定する方法のことである。

なお、本発明における最大ピーク温度とは、DSCにおいて、ピークが単一の場合はその温度を、またピークが複数ある場合は、ピーク面積が最大であるピークの温度を意味する。DSCは、JISK7121-1987の方法に準拠して、「DSC210」[セイコー電子工業(株)製]等の示差走査熱量計を用いて測定することができる。

【0028】

離型剤(A)の100における動粘度は、定着性の観点から、3~15cStが好ましく、更に好ましくは3~9cStである。なお、100における動粘度は、JISK2283の方法で測定することができる。

10

【0029】

離型剤(A)の5重量%減量温度は、揮発性の低減の観点から、280以上が好ましく、更に好ましくは300以上である。

5重量%減量温度とは、熱重量分析(Thermal gravimetry; TG)において、窒素流量:200mL/分、昇温速度:10/分の条件で、重量減少量が5重量%に到達したときの温度を意味する。

【0030】

100における動粘度が3~15cSt、5重量%減量温度が280以上、DSCにおける最大ピーク温度が45~80である離型剤としては、単独で各物性値を有する離型剤(A1)と、単独では各物性値を満たさないが(A1)と組み合わせることにより各物性値を満たす離型剤(A2)と(A1)との混合物が挙げられる。

20

【0031】

100における動粘度が3~15cSt、5重量%減量温度が280以上、融点が45~80である離型剤(A1)の具体例としては、ステアリン酸ステアリル、ステアリン酸ベヘニル、ステアリン酸エイコシル、ステアリン酸ベヘニル、エイコサン酸ステアリル、エイコサン酸ベヘニル、エイコサン酸エイコシル、エイコサン酸ベヘニル、ステアリン酸-2-テトラデシルエイコシル、ステアリン酸-2-ヘキサデシルオクタデシル、ステアリン酸-2-ヘキサデシルエイコシル、エイコサン酸-2-テトラデシルエイコシル、エイコサン酸-2-ヘキサデシルオクタデシル、エイコサン酸-2-ヘキサデシルエイコシル、ベヘン酸-2-テトラデシルエイコシル、ベヘン酸-2-ヘキサデシルオクタデシル、ベヘン酸-2-ヘキサデシルエイコシル、ジステアリルエーテル、ステアリルエイコシルエーテル、ジエイコシルエーテル、エイコシルベヘニルエーテル、ジベヘニルエーテル、ステアリルテトラデシルオクタデシルエーテル、エイコシルテトラデシルオクタデシルエーテル、ベヘニルテトラデシルオクタデシルエーテル、ビス(テトラデシルオクタデシル)エーテル、ステアリルヘキサデシルエイコシルエーテル、エイコシルヘキサデシルエイコシルエーテル、ベヘニルヘキサデシルエイコシルエーテル、ビス(ヘキサデシルエイコシル)エーテル、ジステアリルケトン、ステアリルエイコシルケトン、ジエイコシルケトン、エイコシルベヘニルケトン、ジベヘニルケトン、ステアリルテトラデシルオクタデシルケトン、エイコシルテトラデシルオクタデシルケトン、ベヘニルテトラデシルオクタデシルケトン、ビス(テトラデシルオクタデシル)ケトン、ステアリルヘキサデシルエイコシルケトン、エイコシルヘキサデシルエイコシルケトン、ベヘニルヘキサデシルエイコシルケトン及びビス(ヘキサデシルエイコシル)ケトン等が挙げられる。

30

40

【0032】

離型剤(A2)としては、パラフィンワックス(A21)、アルコール系離型剤(A22)並びに(A1)に含まれないエステル系離型剤、エーテル系離型剤、ケトン系離型剤、アミド系離型剤、カルボキシル系離型剤及びパラフィン系離型剤等が挙げられる。

【0033】

パラフィンワックス(A21)としては、オレフィン(例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ヘキセン、1-ドデセン、1-オクタデセン及びこれらの混合物等)の(共)重合体[(共)重合により得られるもの及び熱減成型ポリオレフィ

50

ンを含む]、及びポリメチレン(例えばサゾールワックス等のフィシャートロブシュワックス等)が挙げられる。これらのうち好ましいのは、平均炭素数32~50のパラフィンワックスである。なお、「(共)重合」は、重合又は共重合を表す。以下同様の表現を用いる。

【0034】

上記化合物以外の離型剤(A2)としては、天然ワックス(例えばカルナウバワックス、モンタンワックス、パラフィンワックス及びライスワックス等)、オレフィンの(共)重合体の酸素及び/又はオゾンによる酸化物、オレフィンの(共)重合体のマレイン酸変性物[例えばマレイン酸及びその誘導体(無水マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチル及びマレイン酸ジメチル等)変性物]、オレフィンと不飽和カルボン酸{(メタ)アクリル酸[「(メタ)アクリル酸」はアクリル酸又はメタクリル酸を表す。以下同様の表現を用いる。]、イタコン酸及び無水マレイン酸等}及び/又は不飽和カルボン酸アルキルエステル[(メタ)アクリル酸アルキル(アルキルの炭素数1~18)エステル及びマレイン酸アルキル(アルキルの炭素数1~18)エステル等]等との共重合体及び脂肪酸金属塩(ステアリン酸カルシウム等)が挙げられる。

10

【0035】

離型剤(A1)と離型剤(A2)を併用する場合、定着性及び耐汚染性の観点から、(A1)及び(A2)の総重量に対する(A2)の重量の比率{(A2)/[(A1)+(A2)]}は、好ましくは0.05~0.5であり、更に好ましくは0.1~0.4である。

20

【0036】

離型剤(A)として、定着性及び耐汚染性の観点から好ましいのは、(A1)及び(A1)と(A21)の併用であり、更に好ましいのは(A1)と(A21)の併用、特に好ましいのは(A1)と(A21)の併用であって、(A1)と(A21)の重量の合計量に対する(A21)の重量の比率{(A21)/[(A1)+(A21)]}が0.1~0.4であるものである。

【0037】

本発明における結着樹脂(B)としては、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂及びビニル樹脂等が挙げられる。

【0038】

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、その酸無水物又は低級アルキル(アルキル基の炭素数1~4)エステルとの重縮合物等が使用できる。重縮合反応には、公知の重縮合触媒等が使用できる。

30

ポリオールとしては、ジオール(11)、及び3~8価又はそれ以上のポリオール(12)が挙げられる。

ポリカルボン酸、その酸無水物又は低級アルキルエステルとしては、ジカルボン酸(13)、3~6価又はそれ以上のポリカルボン酸(14)、これらの酸無水物及び低級アルキルエステルが用いられる。

ポリオールとポリカルボン酸の比率は、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2/1~1/5、更に好ましくは1.5/1~1/4、特に好ましくは1/1.3~1/3である。

40

【0039】

ジオール(11)としては、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、Mnと略記する)=106~10,000のアルキレンエーテルグリコール(例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリテトラメチレンエーテルグリコール等);炭素数6~24の脂環式ジオール

50

(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); $M_n = 100 \sim 10,000$ の上記脂環式ジオールのAO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EO10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、ヒドロキノン及びレゾルシン等)のAO(EO、PO及びBO等)付加物(付加モル数2~100)(例えばビスフェノールA・EO2~4モル付加物及びビスフェノールA・PO2~4モル付加物等); 重量平均分子量(以下、 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が挙げられる。

10

これらのうち好ましいのは、アルキレングリコール及びビスフェノール類のAO付加物であり、更に好ましいのはビスフェノール類のAO付加物、及びビスフェノール類のAO付加物とアルキレングリコールとの混合物である。

【0040】

3~8価又はそれ以上のポリオール(12)としては、3~8価又はそれ以上の炭素数3~8の脂肪族多価アルコール(例えばグリセリン、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、ソルビタン及びソルビトール等); 炭素数25~50のトリスフェノール(例えばトリスフェノールPA等)のAO(炭素数2~4)付加物(付加モル数2~100)(例えばトリスフェノールPA・EO2~4モル付加物及びトリスフェノールPA・PO2~4モル付加物等); 重合度3~50のノボラック樹脂(例えばフェノールノボラック及びクレゾールノボラック等)のAO(炭素数2~4)付加物(付加モル数2~100)(フェノールノボラックPO2モル付加物及びフェノールノボラックEO4モル付加物); 炭素数6~30のポリフェノール(例えばピロガロール、フロログルシノール及び1,2,4-ベンゼントリオール等)のAO(炭素数2~4)付加物(付加モル数2~100)(ピロガロールEO4モル付加物); 及び重合度20~2,000の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[例えばスチレン、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステル等]との共重合物等}等が挙げられる。

20

これらのうち好ましいのは、脂肪族多価アルコール及びノボラック樹脂のAO付加物であり、更に好ましいのはノボラック樹脂のAO付加物である。

30

【0041】

ジカルボン酸(13)としては、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)等が挙げられる。

40

これらのうち好ましいのは、アルケンジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸であり、更に好ましいのは芳香族ジカルボン酸である。

3~6価又はそれ以上のポリカルボン酸(14)としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸(例えばトリメリット酸及びピロメリット酸等)等が挙げられる。

なお、ジカルボン酸(13)又は3~6価又はそれ以上のポリカルボン酸(14)の酸無水物としては、トリメリット酸無水物及びピロメリット酸無水物等が挙げられる。また、これらの低級アルキルエステルとしては、メチルエステル、エチルエステル及びイソプロピルエステル等が挙げられる。

【0042】

ポリウレタン樹脂としては、ポリイソシアネート(15)と活性水素含有化合物{水、

50

ポリオール〔前記ジオール(11)(ヒドロキシル基以外の官能基を有するジオールを含む)、及び3～8価又はそれ以上のポリオール(12)〕、ポリカルボン酸〔ジカルボン酸(13)、及び3～6価又はそれ以上のポリカルボン酸(14)〕、ポリオールとポリカルボン酸の重縮合により得られるポリエステルポリオール、炭素数6～12のラクTONの開環重合体、ポリアミン(16)、ポリチオール(17)及びこれらの併用等}の重付加物、並びにポリイソシアネート(15)と活性水素含有化合物を反応させてなる末端イソシアネート基プレポリマーと、前記プレポリマーのイソシアネート基に対して等量の1級及び/又は2級モノアミン(18)とを反応させて得られる、アミノ基含有ポリウレタン樹脂等が挙げられる。

ポリウレタン樹脂中のカルボキシル基の含有率は、好ましくは0.1～10重量%である。

【0043】

ポリイソシアネート(15)としては、炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)6～20の芳香族ポリイソシアネート、炭素数2～18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数8～15の芳香脂肪族ポリイソシアネート及びこれらのポリイソシアネートの変性物(ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基及びオキサゾリドン基含有変性物等)及びこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

【0044】

芳香族ポリイソシアネートとしては、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、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;ジアミノジフェニルメタンと少量(例えば5～20重量%)の3官能以上のポリアミンとの混合物〕のホスゲン化物:ポリアリルポリイソシアネート(PAPI)〕、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4',4"-トリフェニルメタントリイソシアネート、m-又はp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0045】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、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)、ドデカメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカルプロエート、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が挙げられる。

【0046】

脂環式ポリイソシアネートとしては、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)、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が挙げられる。

【0047】

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、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(TM XD I)及びこれらの混合物等が挙げられる。

ポリイソシアネートの変性物には、ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、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M

10

20

30

40

50

D I、カルボジイミド変性 M D I 及びトリヒドロカルビルホスフェート変性 M D I 等)、ウレタン変性 T D I 及びこれらの混合物 [例えば変性 M D I とウレタン変性 T D I (イソシアネート含有プレポリマー) との混合物] 等が挙げられる。

【0048】

ポリイソシアネート (15) のうちで好ましいのは、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、更に好ましいのは T D I、M D I、H D I、水添 M D I 及び I P D I である。

【0049】

ポリアミン (16) としては、炭素数 2 ~ 18 の脂肪族ポリアミン及び芳香族ポリアミン (炭素数 6 ~ 20) 等が挙げられる。

10

炭素数 2 ~ 18 の脂肪族ポリアミンとしては、脂肪族ポリアミン、これらのアルキル (炭素数 1 ~ 4) 又はヒドロキシアルキル (炭素数 2 ~ 4) 置換体、脂環式又は複素環含有脂肪族ポリアミン及び芳香環含有脂肪族アミン (炭素数 8 ~ 15) 等が挙げられる。

【0050】

脂肪族ポリアミンとしては、炭素数 2 ~ 12 の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 (炭素数 2 ~ 6) 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] 等が挙げられる。

20

【0051】

脂肪族ポリアミンのアルキル (炭素数 1 ~ 4) 又はヒドロキシアルキル (炭素数 2 ~ 4) 置換体としては、ジアルキル (炭素数 1 ~ 3) アミノプロピルアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサメチレンジアミン及びメチルイミノビスプロピルアミン等が挙げられる。

【0052】

脂環式又は複素環含有脂肪族ポリアミンとしては、炭素数 4 ~ 15 の脂環式ポリアミン { 1, 3 - ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、4, 4' - メチレンジシクロヘキサンジアミン (水添メチレンジアニリン) 及び 3, 9 - ビス (3 - アミノプロピル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン等 } 及び炭素数 4 ~ 15 の複素環式ポリアミン [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] 等が挙げられる。

30

芳香環含有脂肪族アミン (炭素数 8 ~ 15) としては、キシリレンジアミン及びテトラクロロ p - キシリレンジアミン等が挙げられる。

【0053】

芳香族ポリアミン (炭素数 6 ~ 20) としては、非置換芳香族ポリアミン、核置換アルキル基 (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) を有する芳香族ポリアミン、核置換電子吸引基 (C l、B r、I 及び F 等のハロゲン原子; メトキシ基及びエトキシ基等のアルコキシ基; 及びニトロ基等) を有する芳香族ポリアミン及び 2 級アミノ基を有する芳香族ポリアミン等が使用できる。

40

【0054】

非置換芳香族ポリアミンとしては、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、クルードジフェニルメタンジアミン (ポリフェニルポリメチレンポリアミン)、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、トリフェニルメタン - 4, 4', 4'' - トリアミン、ナフチレンジアミン及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0055】

核置換アルキル基 (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

50

素数 1 ~ 4 のアルキル基)を有する芳香族ポリアミンとしては、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が挙げられる。

10

20

30

40

【0056】

核置換電子吸引基(Cl、Br、I及びF等のハロゲン原子；メトキシ基及びエトキシ基等のアルコキシ基；及びニトロ基等)を有する芳香族ポリアミンとしては、メチレンビス - o - クロロアニリン、4 - クロロ - o - フェニレンジアミン、2 - クロロ - 1, 4 - フェニレンジアミン、3 - アミノ - 4 - クロロアニリン、4 - ブロモ - 1, 3 - フェニレンジアミン、2, 5 - ジクロロ - 1, 4 - フェニレンジアミン、5 - ニトロ - 1, 3 - フェニレンジアミン、3 - ジメトキシ - 4 - アミノアニリン；4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチル - 5, 5' - ジブロモ - ジフェニルメタン、3, 3' - ジクロロベンジジン、3, 3' - ジメトキシベンジジン、ビス(4 - アミノ - 3 - クロロフェニル)オキシド、ビス(4 - アミノ - 2 - クロロフェニル)プロパン、ビス(4 - アミノ - 2 - クロロフェニル)スルホン、ビス(4 - アミノ - 3 - メトキシフェニル)デカン、ビス(4 - アミノフェニル)スルフィド、ビス(4 - アミノフェニル)テルリド、ビス(4 - アミノフェニル)セレニド、ビス(4 - アミノ - 3 - メトキシフェニル)ジスルフィド、4, 4' - メチレンビス(2 - ヨードアニリン)、4, 4' - メチレンビス(2 - ブロモアニリン)、4, 4' - メチレンビス(2 - フルオロアニリン)及び4 - アミノフェニル - 2 - クロロアニリン等が挙げられる。

【0057】

2級アミノ基を有する芳香族ポリアミンとしては、上記非置換芳香族ポリアミン、核置換アルキル基を有する芳香族ポリアミン及び核置換電子吸引基を有する芳香族ポリアミンの - NH₂の一部又は全部が - NH - R' (R'はアルキル基であり、例えばメチル基及びエチル基等の炭素数1~4の低級アルキル基)で置換されたもの[例えば4, 4' - ジ(メチルアミノ)ジフェニルメタン及び1 - メチル - 2 - メチルアミノ - 4 - アミノベンゼン等]、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及び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：ポリエーテルポリアミン：

50

及び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が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

ポリチオール（ 1 7 ）としては、炭素数 2 ～ 3 6 のアルカンジチオール（エチレンジチオール、 1 , 4 - ブタンジチオール及び 1 , 6 - ヘキサンジチオール等）等が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

1 級及び / 又は 2 級モノアミン（ 1 8 ）としては、炭素数 2 ～ 2 4 のアルキルアミン（エチルアミン、 n - ブチルアミン及びイソブチルアミン等）等が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

エポキシ樹脂としては、ポリエポキシド（ 1 9 ）の開環重合物、ポリエポキシド（ 1 9 ）と活性水素含有化合物 { 水、ポリオール [前記ジオール（ 1 1 ）及び 3 ～ 8 価又はそれ以上のポリオール（ 1 2 ）]、ジカルボン酸（ 1 3 ）、3 ～ 6 価又はそれ以上のポリカルボン酸（ 1 4 ）、ポリアミン（ 1 6 ）及びポリチオール（ 1 7 ）等} との重付加物、及びポリエポキシド（ 1 9 ）とジカルボン酸（ 1 3 ）又は 3 ～ 6 価又はそれ以上のポリカルボン酸（ 1 4 ）の酸無水物との硬化物等が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

本発明に用いるポリエポキシド（ 1 9 ）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（ 1 9 ）として好ましいのは、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（ 1 9 ）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 6 5 ～ 1 , 0 0 0 であり、更に好ましくは 9 0 ～ 5 0 0 である。エポキシ当量が 1 , 0 0 0 以下であると、架橋構造が密になり硬化物の耐水性、耐薬品性及び機械的強度等の物性が向上し、一方、エポキシ当量が 6 5 未満のものを合成するのは困難である。

【 0 0 6 2 】

ポリエポキシド（ 1 9 ）の具体例としては、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及び脂肪族系ポリエポキシ化合物等が挙げられる。

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。

【 0 0 6 3 】

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、ビスフェノール B ジグリシジルエーテル、ビスフェノール A D ジグリシジルエーテル、ビスフェノール S ジグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノール A ジグリシジル、テトラクロロビスフェノール A ジグリシジルエーテル、カテキンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ピロガロールトリグリシジルエーテル、1 , 5 - ジヒドロキシナフタリンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、オクタクロロ - 4 , 4 ' - ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、テトラメチルビフェニルジグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフチルクレゾールトリグリシジルエーテル、トリス（ヒドロキシフェニル）メタントリグリシジルエーテル、ジナフチルトリオールトリグリシジルエーテル、テトラキス（4 - ヒドロキシフェニル）エタンテトラグリシジルエーテル、p - グリシジルフェニルジメチルトリアルビスフェノール A グリシジルエーテル、トリスメチル - t - ブチル - ブチルヒドロキシメタントリグリシジルエーテル、9 , 9 ' - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）フロオレンジグリシジルエーテル、4 , 4 ' - オキシビス（1 , 4 - フェニルエチル）テトラクレゾールグリシジルエーテル、4 , 4 ' - オキシビス（1 , 4 - フェニルエチル）フェニルグリシジルエーテル、ビス（ジヒドロキシナフタレン）テトラグリシジルエーテル、フェノール又はクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル体、リモネンフェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテ

ル体、ビスフェノール A 2 モルとエピクロロヒドリン 3 モルの反応から得られるジグリシジルエーテル体、フェノールとグリオキサール、グルタルアルデヒド、又はホルムアルデヒドの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体、及びレゾルシンとアセトンの縮合反応により得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体等が挙げられる。

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及び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及び 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。

また、前記芳香族系ポリエポキシ化合物としては、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の付加反応により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 AO 付加物のジグリシジルエーテル体等が挙げられる。

【0064】

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等が挙げられる。

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サイド、リモネンジオキサイド、ジシクロペンタジエンジオキサイド、ビス（2, 3 - エポキシシクロペンチル）エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル - 3', 4' - エポキシ - 6' - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル）アジベート、ビス（3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル）ブチルアミン及びダイマー酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。

また、前記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挙げられる。

【0065】

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等が挙げられる。

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、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル及びポリグリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体としては、ジグリシジルオキサレート、ジグリシジルマレート、ジグリシジルスクシネート、ジグリシジルグルタレート、ジグリシジルアジベート及び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等が挙げられる。

また、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及びグリシジル（メタ）アクリレートの（共）重合体等も挙げられる。

ポリエポキシド（19）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。なお、ポリエポキシド（19）は、2 種以上を併用することができる。

【0066】

10

20

30

40

50

ビニル樹脂は、ビニルモノマーを公知の重合触媒等を用いて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、以下の(1)～(10)等が挙げられる。

【0067】

(1) ビニル炭化水素：

(1-1) 脂肪族ビニル炭化水素：炭素数2～12のアルケン（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、ヘブテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン及び炭素数3～24の α -オレフィン等）；炭素数4～12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、1,6-ヘキサジエン及び1,7-オクタジエン等）。

(1-2) 脂環式ビニル炭化水素：炭素数6～15の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ブテン等）、炭素数5～12の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〕；及びテルペン（例えばピネン、リモネン及びインデン等）等。

(1-3) 芳香族ビニル炭化水素：スチレン；スチレンのハイドロカルビル（炭素数1～24のアルキル、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、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。

【0068】

(2) カルボキシル基含有ビニルモノマー及びそれらの塩：

炭素数3～30の不飽和モノカルボン酸〔例えば(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸及び桂皮酸等〕；炭素数3～30の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〕；及び炭素数3～30の不飽和ジカルボン酸のモノアルキル（炭素数1～24）エステル（例えばマレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノオクタデシルエステル、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、イタコン酸グリコールモノエーテル及びシトラコン酸モノエイコシルエステル等）等。

カルボキシル基含有ビニルモノマーの塩としては、例えばアルカリ金属塩（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、アミン塩及び4級アンモニウム塩等が挙げられる。

アミン塩としては、アミン化合物であれば特に限定されないが、例えば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）が挙げられる。4級アンモニウム塩としては、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が挙げられる。

カルボキシル基含有ビニルモノマーの塩としては、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、マレイン酸モノナトリウム、マレイン酸ジナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム、マレイン酸モノカリウム、アクリル酸リチウム、アクリル酸セシウム、アクリル酸アンモニウム、アクリル酸カルシウム及びアクリル酸アルミニウム等が挙げられる。

【0069】

(3) スルホ基含有ビニルモノマー及びそれらの塩：

炭素数2～14のアルケンスルホン酸（例えばビニルスルホン酸、(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（炭素数2～24）誘導体（例えば α -メチルスチレンスルホン酸等；炭素数5～18のスルホ（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

10

20

30

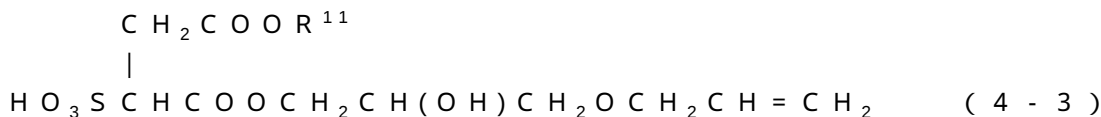
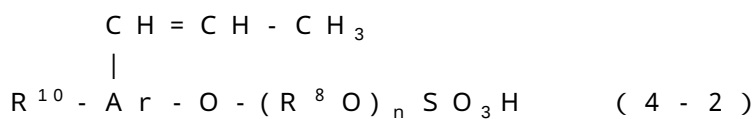
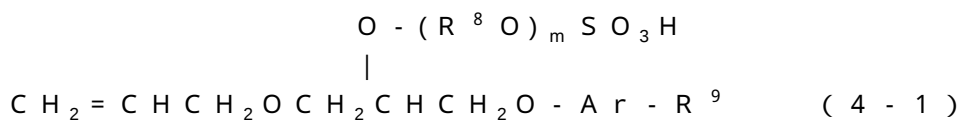
40

50

シプロパンスルホン酸等)；炭素数 5 ～ 18 のスルホ(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(炭素数 3 ～ 18)アリルスルホコハク酸(例えばプロピルアリルスルホコハク酸、ブチルアリルスルホコハク酸、2-エチルヘキシル-アリルスルホコハク酸等)；ポリ[n(重合度、以下同様) = 2 ～ 30]オキシアルキレン(オキシエチレン、オキシプロピレン及びオキシブチレン等。オキシアルキレンは単独又は併用でもよく併用の場合、付加形式はランダム付加でもブロック付加でもよい。)モノ(メタ)アクリレートの硫酸エステル[例えばポリ(n = 5 ～ 15)オキシエチレンモノメタクリレート硫酸エステル及びポリ(n = 5 ～ 15)オキシプロピレンモノメタクリレート硫酸エステル等]；下記一般式(4-1)～(4-3)で表される化合物；及びこれらの塩等が挙げられる。

なお、塩としては、(2)カルボキシル基含有ビニルモノマー及びそれらの塩で示した対イオン等が挙げられる。

【0070】



式中、 R^8 は炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基であり、 $\text{R}^8 \text{O}$ は単独でも 2 種以上を併用したものでよく、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^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に炭素数 1 ～ 15 のアルキル基； m 及び n は、それぞれ独立に 1 ～ 50 の数； Ar はベンゼン環； R^{11} は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 15 のアルキル基を表す。

【0071】

(4)ホスホノ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リン酸モノエステル(アルキル基の炭素数 1 ～ 24)(例えば 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェート及びフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート等)、(メタ)アクリロイルオキシアルキルホスホン酸(アルキル基の炭素数 1 ～ 24)(例えば 2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸等)。

なお、塩としては、(2)カルボキシル基含有ビニルモノマー及びそれらの塩で示した対イオン等が挙げられる。

【0072】

(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及び庶糖アリルエーテル等。

【0073】

10

20

30

40

50

(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、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。

10

(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、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。

(6-3) 炭素数3～10のニトリル基含有ビニルモノマー：

(メタ)アクリロニトリル、シアノスチレン及びシアノアクリレート等。

(6-4) 4級アンモニウムカチオンからなる基を含有するビニルモノマー：

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)アクリルアミド及びジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド等の3級アミノ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及び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。例えばジメチルジアリルアンモニウムクロライド及びトリメチルアリルアンモニウムクロライド等)。

20

(6-5) 炭素数8～12のニトロ基含有ビニルモノマー：

ニトロスチレン等。

【0074】

(7) 炭素数6～18の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)アクリレート及びp-ビニルフェニルフェニルオキサイド等。

30

【0075】

(8) 炭素数2～16の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、クロロスチレン、プロムスチレン、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。

【0076】

(9) ビニルエステル、ビニル(チオ)エーテル、ビニルケトン及びビニルスルホン：

(9-1) 炭素数4～16のビニルエステル：

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

40

50

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を有するビニルモノマー[ポリエチレングリコール($M_n = 300$)モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール($M_n = 500$)モノアクリレート、メチルアルコールEO10モル付加物(メタ)アクリレート及びラウリルアルコールEO30モル付加物(メタ)アクリレート等]、ポリ(メタ)アクリレート類[多価アルコール類のポリ(メタ)アクリレート:エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート及びポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等]等が挙げられる。

10

(9-2)炭素数3~16のビニル(チオ)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、ビニル-2-エチルメルカプトエチルエーテル、アセトキシスチレン及びフェノキシスチレン等が挙げられる。

(9-3)炭素数4~12のビニルケトン:

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が挙げられる。

20

(9-4)炭素数2~16のビニルスルホン:

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が挙げられる。

【0077】

(10)その他のビニルモノマー:

イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、及び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が挙げられる。

【0078】

ビニル樹脂のうち、ビニルモノマーを共重合したポリマー(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、2元又はそれ以上の個数で、任意の割合で共重合したポリマーが用いられ、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-(メタ)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及びスチレン-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。

30

【0079】

本発明における結着樹脂(B)のうち、定着性の観点から好ましいのは、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂及びエポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂である。

40

【0080】

本発明における結着樹脂(B)は、定着性の観点から、結晶性樹脂を含有することが好ましく、結晶性樹脂の含有率は(B)の重量に基づいて好ましくは10~100重量%であり、更に好ましくは35~100重量%であり、最も好ましくは71~100重量%である。なお、本発明において「結晶性」とは、軟化点と融解熱の最大ピーク温度(T_a)との比[軟化点/(T_a)]が0.8~1.55であり、DSCにおいて、階段状の吸熱量変化ではなく、明確な吸熱ピークを有することを指す。

【0081】

結着樹脂(B)の融解熱の最大ピーク温度(T_a)は、トナーの耐熱保存性の観点から

50

、40～100 が好ましく、更に好ましくは45～80、特に好ましくは50～70である。

【0082】

結着樹脂(B)の軟化点と融解熱の最大ピーク温度(T_a)との比[軟化点/(T_a)]は、定着性の観点から、上記の通り0.8～1.55が好ましく、更に好ましくは0.85～1.25、特に好ましくは0.9～1.19である。

【0083】

本発明において、軟化点及び融解熱の最大ピーク温度は、以下の方法で測定することができる。

<軟化点>

高化式フローテスター{例えば「CFT-500D」[(株)島津製作所製]}を用いて、1gの測定試料を昇温速度6 /分で加熱しながら、プランジャーにより1.96MPaの荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルから押し出して、「プランジャー降下量(流れ値)」と「温度」とのグラフを描き、プランジャーの降下量の最大値の1/2に対応する温度をグラフから読み取り、この値(測定試料の半分が流出したときの温度)を軟化点とする。

【0084】

<融解熱の最大ピーク温度>

示差走査熱量計{例えば「DSC210」[セイコー電子工業(株)製]}を用いて測定する。融解熱の最大ピーク温度の測定に供する試料を、前処理として、130 で溶融した後、130 から70 まで1.0 /分の速度で降温し、次に70 から10 まで0.5 /分の速度で降温する。ここで、一度示差走査熱量計により、昇温速度20 /分で昇温して吸発熱変化を測定して、「吸発熱量」と「温度」とのグラフを描き、このとき観測される20～100 にある吸熱ピーク温度を(T_{a*})とする。(T_{a*})が複数ある場合は、最も吸熱量が大きいピークの温度を(T_{a*})とする。最後に試料を[(T_{a*})-10] で6時間保管した後、{(T_{a*})-15} で6時間保管する。

次いで、上記試料を示差走査熱量計により、降温速度10 /分で0 まで冷却した後、昇温速度20 /分で昇温して吸発熱変化を測定して、同様のグラフを描き、吸発熱量の最大ピークに対応する温度を、融解熱の最大ピーク温度とする。

【0085】

本発明の樹脂粒子(D)は、グラフト重合体(C)を含有することにより、離型剤(A)を均一に分散させ、離型剤(A)が樹脂粒子(D)の表面に偏在する量を低減することができるため、耐汚染性が向上する。また、離型剤(A)を分散させる工程において、グラフト重合体(C)を共存させておくことと離型剤(A)の分散性を向上させるため、短時間で所望の粒径の離型剤を得ることができ、生産性を向上させることができる。

【0086】

離型剤(A)の体積平均粒径は、好ましくは1.0 μm 以下であり、更に好ましくは0.01～0.8 μm 、特に好ましくは0.05～0.6 μm である。離型剤(A)の体積平均粒径が1.0 μm 以下であると、樹脂粒子中の離型剤分散性が向上し、耐汚染性が向上する。

また、所望の粒径の離型剤を得る方法としては、湿式粉碎法、乾式粉碎法、気相法(PVD、CVD及び蒸発法)、ゾル-ゲル法、アルコキシド法、非水分散法、転相乳化法、乳化重合法、相分離法及びスプレードライ法等が挙げられる。これらのうち、粒径調整の容易さの観点から好ましいのは、湿式粉碎法及び乾式粉碎法であり、更に好ましいのは湿式粉碎法であり、特に好ましくはグラフト重合体を含有する溶剤中で離型剤を融解させた後に冷却することで離型剤を微粒子として晶析させ、その後湿式粉碎法により晶析した離型剤を分散する方法である。

【0087】

離型剤(A)の体積平均粒径は、一般に粒径測定に用いられる装置を用いて測定することができ、測定装置としては、「DT-1200」[日本ルフト(株)製]、「ゼータサ

10

20

30

40

50

イザー」[シスメックス(株)製]、「ELS-8000」[大塚電子(株)製]、「マルチサイザー3」(ベックマン・コールター社)、「SALD-2100」[(株)島津製作所製]及び「LA-920」[(株)堀場製作所製]等が挙げられる。これらのうち、体積平均粒径の範囲の観点から好ましいのは、光散乱法の原理に基づく測定装置(「ゼータサイザー」、「ELS-8000」、「SALD-2100」及び「LA-920」)であり、更に好ましいのは「LA-920」である。仮に、各測定装置間で測定した体積平均粒径に差異が生じた場合は、「LA-920」の測定値を採用する。

【0088】

グラフト重合体(C)は、ポリオレフィン樹脂(a)にビニル系共重合体(b)がグラフトした構造を有する。

ポリオレフィン樹脂(a)としては、オレフィンの重合体(a-1)、オレフィン類の重合体の酸化物(a-2)、オレフィン類の重合体の変性物(a-3)、及びオレフィン類と共重合可能な他の単量体との共重合体(a-4)等が挙げられる。

【0089】

(a-1)としては、炭素数2~12のオレフィン(エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ヘキセン及び1-ドデセン等)の(共)重合体が挙げられ、具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/1-ブテン共重合体及びプロピレン/1-ヘキセン共重合体等が挙げられる。

また、ポリオレフィン樹脂(a)は、ポリマー構造がポリオレフィンの構造を有していればよく、(a)を構成するモノマーが必ずしもオレフィン構造を有している必要はないため、例えば(a)としてポリメチレン(サゾールワックス、 α -オレフィン化合物及び酸化型ワックス等)等も使用することができる。

(a-2)としては、上記(a-1)の酸化物等が挙げられる。

(a-3)としては、上記(a-1)のマレイン酸誘導体(無水マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチル及びマレイン酸ジメチル等)付加物等が挙げられる。

(a-4)としては、不飽和カルボン酸[(メタ)アクリル酸、イタコン酸及び無水マレイン酸等]、不飽和カルボン酸アルキルエステル[(メタ)アクリル酸アルキル(炭素数1~18)エステル及びマレイン酸アルキル(炭素数1~18)エステル等]、その他炭素数4~16のビニルエステル(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ブタン酸ビニル、酪酸ビニル、ジアリルフタレート、ジアリルアジベート、イソプロベニルアセテート、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3~16のビニル(チオ)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、ビニル-2-エチルメルカプトエチルエーテル、アセトキシスチレン及びフェノキシスチレン等]、炭素数4~12のビニルケトン[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]等の単量体とオレフィン類との共重合体等が挙げられる。

【0090】

ポリオレフィン樹脂(a)のうち、好ましいのは(a-4)であり、更に好ましいのは、炭素数4~16のビニルエステル等の単量体とオレフィン類との共重合体である。

【0091】

離型剤(A)とポリオレフィン樹脂(a)とのSP値の差は0~1.5(cal/cm³)^{1/2}であり、樹脂粒子(D)の耐汚染性の観点から、好ましくは0~1.2(cal/cm³)^{1/2}、更に好ましくは、0~1.1(cal/cm³)^{1/2}、特に好ましくは0~1.0(cal/cm³)^{1/2}である。離型剤(A)とポリオレフィン樹脂

10

20

30

40

50

(a) との S P 値の差が 1.5 を超えると、離型剤 (A) の樹脂粒子 (D) 中への分散が不十分となり、耐汚染性が悪化する。なお、S P 値は、F e d o r s による方法 [P o l y m . E n g . S c i . 14 (2) 152 , (1974)] により計算することができる。

【 0 0 9 2 】

離型剤 (A) とポリオレフィン樹脂 (a) との D S C における最大ピーク温度の差は 0 ~ 40 であり、耐汚染性の観点から、好ましくは 0 ~ 25 、更に好ましくは 0 ~ 20 、特に好ましくは 0 ~ 15 である。離型剤 (A) とポリオレフィン樹脂 (a) との D S C における最大ピーク温度の差が 40 を超えると、離型剤 (A) の樹脂粒子 (D) 中への分散が不十分となり、耐汚染性が悪化する。なお、離型剤 (A) とポリオレフィン樹脂 (a) との D S C における最大ピーク温度の差とは、上記の D S C の方法で (A) と (a) それぞれの最大ピーク温度を測定し、その差の絶対値を意味する。

10

【 0 0 9 3 】

ポリオレフィン樹脂 (a) は、保存性及び粉体流動性の観点から好ましくは D S C における最大ピーク温度が 30 ~ 90 であり、かつ S P 値が 8.0 ~ 10.4 (c a l / c m³)^{1 / 2} である。更に好ましくは、(a) の D S C における最大ピーク温度が 40 ~ 90 であり、かつ S P 値が 8.5 ~ 10.0 (c a l / c m³)^{1 / 2} である。特に好ましくは、(a) の D S C における最大ピーク温度が 50 ~ 90 であり、かつ S P 値が 8.7 ~ 9.8 (c a l / c m³)^{1 / 2} である。

【 0 0 9 4 】

ポリオレフィン樹脂 (a) の軟化点は、離型性の観点から好ましくは 50 ~ 130 であり、更に好ましくは 60 ~ 120 、特に好ましくは 65 ~ 115 である。

20

【 0 0 9 5 】

ポリオレフィン樹脂 (a) の 160 における溶融粘度は、好ましくは 2 ~ 10 , 000 m P a · s であり、更に好ましくは 3 ~ 7 , 000 m P a · s 、特に好ましくは 5 ~ 4 , 500 m P a · s である。

【 0 0 9 6 】

ポリオレフィン樹脂 (a) の M n は、耐汚染性及び離型性の観点から、好ましくは 300 ~ 20 , 000 であり、更に好ましくは 350 ~ 15 , 000 、特に好ましくは 400 ~ 10 , 000 である。M w は、好ましくは 300 ~ 100 , 000 であり、更に好ましくは 350 ~ 60 , 000 、特に好ましくは 400 ~ 30 , 000 である。

30

なお、ポリオレフィン樹脂 (a) の M n 及び M w は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以下、G P C と略記する) を用いて測定することができる。

【 0 0 9 7 】

ビニル系共重合体 (b) としては、(b - 1) 単独重合体の S P 値が 10.6 ~ 12.6 (c a l / c m³)^{1 / 2} であるモノマーの単独重合体でもよいが、(b - 2) 単独重合体の S P 値が好ましくは 11.0 ~ 18.0 (c a l / c m³)^{1 / 2} であり、更に好ましくは 11.0 ~ 16.0 (c a l / c m³)^{1 / 2} であるビニル系モノマー (M A) と、単独重合体の S P 値が好ましくは 8.0 ~ 11.0 (c a l / c m³)^{1 / 2} であり、更に好ましくは 9.0 ~ 10.8 (c a l / c m³)^{1 / 2} であるモノマー (M B) との共重合体により好ましい。

40

【 0 0 9 8 】

(M A) としては、不飽和ニトリル系モノマー (M A 1) 及び α , β - 不飽和カルボン酸類 (M A 2) 等が挙げられる。

【 0 0 9 9 】

(M A 1) としては、(メタ) アクリロニトリル及びシアノスチレン等が挙げられる。これらのうち好ましいのは (メタ) アクリロニトリルである。(M A 2) としては、不飽和カルボン酸類及びその無水物 [(メタ) アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びその無水物等]、不飽和ジカルボン酸モノエステル類 (マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチル及びイタコン酸モノメチル等) 等が挙げられる。これらのうち好まし

50

いのは、(メタ)アクリル酸及び不飽和ジカルボン酸モノエステル類であり、更に好ましいのは、(メタ)アクリル酸及びマレイン酸モノエステル(マレイン酸モノメチル及びマレイン酸モノブチル等)である。

【0100】

(MB)としては、スチレン系モノマー(スチレン、 α -メチルスチレン、p-又はm-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-アセトキシスチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、フェニルスチレン及びベンジルスチレン等)、不飽和カルボン酸のアルキル(炭素数1~18)エステル[(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル及び(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル等]、ビニルエステル系モノマー(酢酸ビニル等)、ビニルエーテル系モノマー(ビニルメチルエーテル等)、ハロゲン元素含有ビニル系モノマー(塩化ビニル等)、ジエン系モノマー(ブタジエン及びイソプレン等)及びこれらの併用が挙げられる。これらのうち好ましいのは、スチレン系モノマー、不飽和カルボン酸アルキルエステル及びそれらの併用であり、更に好ましいのは、スチレン及びスチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルの併用である。

10

【0101】

ビニル系共重合体(b)のSP値は、離型剤(A)の分散性の観点から好ましくは10.6~12.6(cal/cm^3)^{1/2}であり、更に好ましくは10.6~12.0(cal/cm^3)^{1/2}、特に好ましくは10.7~11.8(cal/cm^3)^{1/2}、最も好ましくは10.8~11.5(cal/cm^3)^{1/2}である。

20

【0102】

ビニル系共重合体(b)のTg(ガラス転移点)は、好ましくは40~90であり、更に好ましくは45~80、特に好ましくは50~70である。Tgが40以上であれば保存性が良好となり、90以下であれば定着性が良好になる。

【0103】

ポリオレフィン樹脂(a)にビニル系共重合体(b)を構成するビニル系モノマーがグラフトした構造を有するグラフト重合体(C)は、グラフト構造を有するグラフト重合体の他、ポリオレフィン樹脂(a)自身やビニル系共重合体(b)自身を含んでいてもよい。構成するポリオレフィン樹脂(a)の成分は、グラフトされているもの又はされていないものを含めて、(C)の重量に基づいて好ましくは1~90重量%であり、更に好ましくは5~80重量%である。グラフト重合体(C)中のグラフト重合体は、例えば(C)をトルエンに加温して溶解した後、放冷し析出した未反応のポリオレフィン樹脂(a)を取り除いた後、トルエン溶液を大量のアセトンに滴下して析出したグラフト重合体を回収、乾燥させることで得られる。(C)の中のグラフト重合体の比率は、好ましくは1~70重量%である。

30

【0104】

本発明におけるグラフト重合体(C)の具体例としては、以下のポリオレフィン樹脂(a)、ビニル系共重合体(b)、及びポリオレフィン樹脂(a)にビニル系共重合体(b)を構成するビニル系モノマーがグラフトした構造を有するグラフト重合体(C)から構成されるもの等が挙げられる。

40

[1](a):酸化型ポリプロピレン

(b):スチレン/アクリロニトリル共重合体

[2](a):ポリエチレン/ポリプロピレン混合物

(b):スチレン/アクリロニトリル共重合体

[3](a):エチレン/プロピレン共重合体

(b):スチレン/アクリル酸/アクリル酸ブチル共重合体

[4](a):ポリプロピレン

(b):スチレン/アクリロニトリル/アクリル酸ブチル/マレイン酸モノブチル共重合体

[5](a):マレイン酸変性ポリプロピレン

50

- (b) : スチレン / アクリロニトリル / アクリル酸 / アクリル酸ブチル共重合体
- [6] (a) : マレイン酸変性ポリプロピレン
- (b) : スチレン / アクリロニトリル / アクリル酸 / アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル共重合体
- [7] (a) : ポリエチレン / マレイン酸変性ポリプロピレン混合物
- (b) : アクリロニトリル / アクリル酸ブチル / スチレン / マレイン酸モノブチル共重合体
- [8] (a) : ポリエチレン / 酢酸ビニル共重合体
- (b) : アクリロニトリル / アクリル酸ブチル / スチレン共重合体
- [9] (a) : 酸化型ワックス
- (b) : アクリロニトリル / アクリル酸ブチル / スチレン共重合体

10

【 0 1 0 5 】

グラフト重合体 (C) のテトラヒドロフラン (THF) 可溶分の GPC 測定で得られる Mn は、好ましくは 1,500 ~ 100,000 であり、更に好ましくは 2,500 ~ 50,000、特に好ましくは 2,800 ~ 20,000 である。Mw は、好ましくは 5,000 ~ 200,000 であり、更に好ましくは 6,000 ~ 100,000、特に好ましくは 7,000 ~ 50,000 である。

【 0 1 0 6 】

本発明におけるグラフト重合体 (C) の製法としては、例えば、まず、ポリオレフィン樹脂 (a) をトルエン及びキシレン等の溶剤に溶解又は分散させ、100 ~ 200 に加熱した後、(MA) 又は (MA) と (MB) の混合物をパーオキサイド系開始剤 (ベンゾイルパーオキサイド、ジ - t - ブチルパーオキサイド及び t - ブチルパーオキサイドベンゾエート等) とともに滴下重合後、溶剤を留去することにより得る方法が挙げられる。

20

【 0 1 0 7 】

上記重合体混合物の溶液を合成するために用いるパーオキサイド系開始剤の添加量は、生成した重合体混合物の重量に基づいて、好ましくは 0.2 ~ 10 重量% であり、更に好ましくは 0.5 ~ 5 重量% である。

【 0 1 0 8 】

樹脂粒子 (D) におけるグラフト重合体 (C) の含有率は、離型剤 (A) の重量に基づき、定着性の観点から好ましくは 0.01 ~ 100 重量% であり、更に好ましくは 0.05 ~ 80 重量%、特に好ましくは 0.1 ~ 70 重量% である。また、上記ポリオレフィン樹脂 (a) と DSC における最大ピーク温度の異なるポリオレフィン樹脂 (a') を使用したグラフト重合体 (C') を併用することもでき、(C') の含有率は、グラフト重合体 (C) に対して 0.01 ~ 500 重量% であり、更に好ましくは 0.05 ~ 400 重量%、特に好ましくは 0.1 ~ 300 重量% である。ポリオレフィン樹脂 (a') を併用することで、離型剤の晶析工程において晶析する離型剤の分散性が向上し、耐汚染性及び生産性が向上する。

30

【 0 1 0 9 】

ポリオレフィン樹脂 (a') としては、上記ポリオレフィン樹脂 (a) と同様のものが挙げられる。ポリオレフィン樹脂 (a) とポリオレフィン樹脂 (a') の DSC における最大ピーク温度の差は、好ましくは 10 ~ 100 であり、更に好ましくは 15 ~ 90、特に好ましくは 20 ~ 80 である。

40

【 0 1 1 0 】

本発明の樹脂粒子には、必要により、添加剤 (着色剤、荷電制御剤、流動化剤、充填剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ブロッキング防止剤、耐熱安定剤及び難燃剤等) を含有させることもできる。

【 0 1 1 1 】

着色剤としては、トナー用着色剤として使用されている染料、顔料等のすべてを使用することができる。具体的には、カーボンブラック、鉄黒、スーダンブラック SM、ファーストイエロー G、ベンジジンイエロー、ソルベントイエロー (21、77 及び 114 等)

50

、ピグメントイエロー（１２、１４、１７及び８３等）、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、パラニトアニリンレッド、トルイジンレッド、ソルベントレッド（１７、４９、１２８、５、１３、２２及び４８・２等）、ディスパースレッド、カーミンＦＢ、ピグメントオレンジＲ、レーキレッド２Ｇ、ローダミンＦＢ、ローダミンＢレーキ、メチルバイオレットＢレーキ、フタロシアニンブルー、ソルベントブルー（２５、９４、６０及び１５・３等）、ピグメントブルー、プリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエローＧＧ、カヤセットＹＧ、オラゾールブラウンＢ及びオイルピンクＯＰ等が挙げられ、これらは単独でも又は２種以上を混合してもよい。また、必要により磁性粉（鉄、コバルト及びニッケル等の強磁性金属の粉末、並びにマグネタイト、ヘマタイト及びフェライト等の化合物）を着色剤としての機能を兼ねて含有させることができる。着色剤の含有量は、樹脂粒子（Ｄ）１００部に対して、好ましくは０．１～４０部、更に好ましくは０．５～１０部である。磁性粉を用いる場合の含有量は、好ましくは２０～１５０部、更に好ましくは４０～１２０部である。なお、本発明における「部」は「重量部」を表し、以下同様の表現を用いる。

10

【０１１２】

着色剤の体積平均粒径は、特に限定されないが、好ましくは１．０μｍ以下、更に好ましくは０．０１～０．８μｍ、特に好ましくは０．０５～０．６μｍである。着色剤（Ｃ）の体積平均粒径が１．０μｍ以下であると、樹脂粒子中の顔料分散性が向上する。

また、所望の粒径の着色剤を得る方法としては、公知の技術でよく、特に限定はされない。例えば、湿式粉砕法、乾式粉砕法、気相法（ＰＶＤ、ＣＶＤ及び蒸発法）、ゾル-ゲル法、アルコキシド法、非水分散法、転相乳化法、乳化重合法、相分離法及びスプレードライ法等が挙げられる。これらのうち、粒径調整の容易さの観点から好ましいのは、湿式粉砕法及び乾式粉砕法であり、更に好ましいのは湿式粉砕法である。

20

【０１１３】

着色剤の体積平均粒径を測定する装置としては、離型剤（Ａ）の体積平均粒径を測定する装置として例示したものと同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。仮に、各測定装置間で測定した体積平均粒径に差異が生じた場合は、「ＬＡ－９２０」の測定値を採用する。

【０１１４】

荷電制御剤としては、ニグロシン染料、３級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料、４級アンモニウム塩、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体、４級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、銅フタロシアニン染料、サリチル酸金属塩、ベンジル酸のホウ素錯体、スルホン酸基含有ポリマー、含フッ素系ポリマー、ハロゲン置換芳香環含有ポリマー、サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体及びセチルトリメチルアンモニウムブロミド等が挙げられる。

30

【０１１５】

流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム及び炭酸バリウム等が挙げられる。

40

【０１１６】

本発明の樹脂粒子（Ｄ）中の成分の組成比は、樹脂粒子（Ｄ）の重量に基づき、離型剤（Ａ）が、好ましくは０．１～３０重量％、更に好ましくは０．５～２０重量％、特に好ましくは１～１０重量％；結着樹脂（Ｂ）が、好ましくは３０～９７重量％、更に好ましくは４０～９５重量％、特に好ましくは４５～９２重量％；グラフト重合体（Ｃ）が、好ましくは０．０１～３０重量％、更に好ましくは０．０５～２０重量％、特に好ましくは０．１０～５０重量％；着色剤が、好ましくは０．０５～６０重量％、更に好ましくは０．１～５５重量％、特に好ましくは０．５～５０重量％；添加剤のうち、荷電制御剤が、好ましくは０～２０重量％、更に好ましくは０．１～１０重量％、特に好ましくは０．５

50

～ 7.5 重量%；流動化剤が、好ましくは 0～10 重量%、更に好ましくは 0～5 重量%、特に好ましくは 0.1～4 重量%である。また、添加剤の合計含有率は、好ましくは 3～70 重量%、更に好ましくは 4～58 重量%、特に好ましくは 5～50 重量%である。

【0117】

本発明の樹脂粒子(D)は、必要に応じて、キャリアー粒子〔鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト、マグネタイト及び樹脂(アクリル樹脂及びシリコン樹脂等)により表面をコーティングしたフェライト等〕と混合して、電氣的潜像の現像剤として用いることができる。また、キャリアー粒子の代わりに、帯電ブレード等と摩擦させて、電氣的潜像を形成させることもできる。

電氣的潜像は、公知の熱ロール定着方法等によって、支持体(紙及びポリエステルフィルム等)に定着される。

【0118】

本発明の樹脂粒子(D)の105における損失弾性率 G'' は、定着性の観点から、好ましくは $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、更に好ましくは $2 \times 10^2 \sim 9 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、特に好ましくは $3 \times 10^2 \sim 8 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である

上記の G'' の条件を満たす樹脂粒子(D)は、(D)を構成する結着樹脂(B)中の結晶性成分の比率や結着樹脂(B)の分子量を調整すること等により得ることができる。例えば結着樹脂(B)中結晶性成分の比率を増加させると、 G'' の値は小さくなる。また結着樹脂(B)の分子量を増加させると G'' の値は大きくなる。結晶性成分としては、直鎖構造を有するポリオール及びポリイソシアネート等が挙げられる。

【0119】

本発明の樹脂粒子(D)の150における貯蔵弾性率 G' は、定着性の観点から、好ましくは $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、更に好ましくは $2 \times 10^2 \sim 9 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、特に好ましくは $3 \times 10^2 \sim 8 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。

上記の G' の条件を満たす樹脂粒子(D)は、(D)を構成する結着樹脂(B)中の結晶性成分の比率や結着樹脂(B)の分子量を調整すること等により得ることができる。例えば結着樹脂(B)中結晶性成分の比率を増加させると、 G' の値は小さくなる。また結着樹脂(B)の分子量を増加させると G' の値は大きくなる。結晶性成分としては、直鎖構造を有するポリオール及びポリイソシアネート等が挙げられる。

【0120】

本発明において、動的粘弾性測定値(貯蔵弾性率 G' 及び損失弾性率 G'')は、動的粘弾性測定装置「RDS-2」(Rheometric Scientific社製)を用いて周波数1Hzの条件下で測定することができる。

【0121】

本発明の樹脂粒子(D)は、公知の方法で製造することができるが、樹脂(E)及び/又は無機化合物を含有する微粒子(F)を分散させた媒体(W)と、結着樹脂(B)若しくはその有機溶剤溶液(g1)、又は結着樹脂(B)の前駆体(B0)若しくはその有機溶剤溶液(g2)中に離型剤(A)及びグラフト重合体(C)を分散させた油性液(G)とを混合し、(W)中に(G)を分散させ、媒体(W)中で(A)、(B)及び(C)を含有する粒子(H0)の表面に微粒子(F)が付着した粒子(H)の分散体を得た後、前記分散体から媒体(W)及び有機溶剤溶液を使用した場合には有機溶剤を除去する工程を含む方法が好ましい。

【0122】

上記方法に使用される微粒子(F)は、媒体(W)中で微粒子を形成することができ、また結着樹脂(B)に吸着するものであれば特に限定されない。

樹脂(E)としてはビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂及びポリカーボネート樹脂等が挙げられる。(E)としては、上記樹脂の2種以上を併用してもよい。これらのうち好ましいのは、定着性の観点から、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂及

10

20

30

40

50

びそれらの複合樹脂である。また、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂及びエポキシ樹脂としては、結着樹脂（Ｂ）と同様のものが挙げられる。

【０１２３】

無機化合物としては、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム及びリン酸三カルシウム等が挙げられ、これらのうち２種以上を併用してもよい。

【０１２４】

媒体（Ｗ）は、油性液（Ｇ）と相溶しなければ特に限定されないが、通常、水、有機溶剤（ｕ）及び液状又は超臨界状態の二酸化炭素等が挙げられる。また、媒体（Ｗ）は、油性液（Ｇ）と相溶しないよう、ＳＰ値を適宜調整するのが好ましい。

【０１２５】

上記の樹脂粒子（Ｄ）の製造方法においては、樹脂（Ｅ）が、媒体（Ｗ）中で微粒子（Ｆ）を形成する必要があるが、媒体（Ｗ）に完全に溶解していないことが必要である。そのため、媒体（Ｗ）が水である場合、ビニル系樹脂が共重合体である場合には、ビニル系樹脂を構成する疎水性モノマーと親水性モノマーの比率は、選ばれるモノマーの種類によるが、一般に疎水性モノマーが１０重量％以上であることが好ましく、３０重量％以上であることが更に好ましい。疎水性モノマーの比率が、１０重量％以下になるとビニル系樹脂が水溶性になり、粒子（Ｈ）の粒径均一性が損なわれる。ここで、親水性モノマーとは、水に任意の割合で溶解するモノマーをいい、疎水性モノマーとは、それ以外のモノマー（基本的に水に混和しないモノマー）をいう。

【０１２６】

微粒子（Ｆ）に用いる樹脂（Ｅ）の融解熱の最大ピーク温度（Ｔｄ）は、樹脂粒子（Ｄ）の粒径均一性、粉体流動性、保存時の耐熱性及び耐ストレス性の観点から、好ましくは０～３００であり、更に好ましくは２０～２５０、特に好ましくは４０～２００である。樹脂粒子（Ｄ）の分散体を作製する温度より（Ｔｄ）が低いと、合一を防止したり、分裂を防止したりする効果が小さくなり、樹脂粒子（Ｄ）の粒径の均一性を高める効果が小さくなる。なお、（Ｔｄ）は、ＤＳＣで求められる値である。

【０１２７】

微粒子（Ｆ）が水や分散時に用いる溶剤に対して溶解したり、膨潤したりするのを低減する観点から、樹脂（Ｅ）の分子量、ＳＰ値、結晶性及び架橋点間分子量等を適宜調整するのが好ましい。

【０１２８】

樹脂（Ｅ）のＭｎは、好ましくは２００～５００万であり、更に好ましくは２，０００～５００，０００である。ＳＰ値は、好ましくは $7 \sim 18 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ であり、更に好ましくは $8 \sim 14 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ である。樹脂（Ｅ）の融点（ＤＳＣで測定）は、好ましくは５０以上、更に好ましくは８０以上である。また、樹脂粒子（Ｄ）の耐熱性、耐水性、耐薬品性及び粒径の均一性等を向上させたい場合には、樹脂（Ｅ）に架橋構造を導入させてもよい。かかる架橋構造は、共有結合性、配位結合性、イオン結合性及び水素結合性等のいずれの架橋形態であってもよい。樹脂（Ｅ）に架橋構造を導入する場合の架橋点間分子量は、好ましくは３０以上、更に好ましくは５０以上である。

【０１２９】

樹脂（Ｅ）を微粒子（Ｆ）の分散液にする方法は、特に限定されないが、以下の〔１〕～〔８〕が挙げられる。

〔１〕ビニル系樹脂の場合において、モノマーを出発原料として、懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法及び分散重合法等の重合反応により、直接、微粒子（Ｆ）の分散液を製造する方法。

〔２〕ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂及びエポキシ樹脂等の重付加又は縮合系樹脂の場合において、前駆体（モノマー及びオリゴマー等）又はその溶剤溶液を適当な分散剤存在下で媒体中に分散させ、その後に加熱したり、硬化剤を加えて硬化させ微粒子（Ｆ）の分散体を製造する方法。

10

20

30

40

50

〔 3 〕 ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂及びエポキシ樹脂等の重付加又は重縮合系樹脂の場合において、前駆体（モノマー及びオリゴマー等）又はその溶剤溶液（液体であることが好ましい。加熱により液状化してもよい。）中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法。

〔 4 〕 あらかじめ重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合及び重縮合等いずれの重合反応様式であってもよい。以下の本項の重合反応についても同様。）により作製した樹脂を機械回転式又はジェット式等の微粉碎機を用いて粉碎し、次いで分級することによって樹脂粒子（F）を得た後、適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法。

〔 5 〕 あらかじめ重合反応により作製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を、霧状に噴霧することにより樹脂粒子（F）を得た後、前記樹脂粒子を適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法。

〔 6 〕 あらかじめ重合反応により作製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液に、貧溶剤を添加するか、又はあらかじめ溶剤に加熱溶解した樹脂溶液を冷却することにより樹脂粒子（F）を析出させ、次いで溶剤を留去して樹脂粒子を得た後、前記樹脂粒子を適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法。

〔 7 〕 あらかじめ重合反応により作製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を、適当な分散剤存在下で媒体中に分散させ、加熱又は減圧等により溶剤を除去する方法。

〔 8 〕 あらかじめ重合反応により作製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液中に、適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法。

【 0 1 3 0 】

上記〔 1 〕～〔 8 〕の方法において、併用する乳化剤又は分散剤としては、公知の界面活性剤（s）、水溶性ポリマー（t）等を用いることができる。また、乳化又は分散の助剤として有機溶剤（u）及び可塑剤（v）等を併用することができる。

界面活性剤（s）としては、特に限定されず、アニオン界面活性剤（s - 1）、カチオン界面活性剤（s - 2）、両性界面活性剤（s - 3）及び非イオン界面活性剤（s - 4）等が挙げられる。界面活性剤（s）は2種以上の界面活性剤を併用したものであってもよい。

【 0 1 3 1 】

アニオン界面活性剤（s - 1）としては、カルボン酸又はその塩、硫酸エステル塩、カルボキシメチル化物の塩、スルホン酸塩及びリン酸エステル塩等が挙げられる。

カチオン界面活性剤（s - 2）としては、4級アンモニウム塩型界面活性剤及びアミン塩型界面活性剤等が挙げられる。

両性界面活性剤（s - 3）としては、カルボン酸塩型両性界面活性剤、硫酸エステル塩型両性界面活性剤、スルホン酸塩型両性界面活性剤及びリン酸エステル塩型両性界面活性剤等が挙げられる。

非イオン界面活性剤（s - 4）としては、AO付加型非イオン界面活性剤及び多価アルコール型非イオン界面活性剤等が挙げられる。

これらの界面活性剤（s）の具体例としては、特開2002-284881号公報に記載のもの等が挙げられる。

【 0 1 3 2 】

水溶性ポリマー（t）としては、セルロース系化合物（例えばメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース及びそれらのケン化物等）、ゼラチン、デンプン、デキストリン、アラビアゴム、キチン、キトサン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド、アクリル酸（塩）含有ポリマー（ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸の水酸化ナトリウム部分中和物及びアクリル酸ナトリウム - アクリル酸エステル共重合体等）、スチレン - 無水マレイン酸共重合体の水酸化ナトリウム（部分）中和物、水溶性ポリウレタン（ポリエチレングリコール、及びポリカプロラクトンジオール等とポリイソシアネートの反応生成物等）等

が挙げられる。

【0133】

本発明に用いる有機溶剤（u）は、乳化分散の際に必要な応じて媒体（W）に加えても、被乳化分散体中〔離型剤（A）、結着樹脂（B）及び必要により着色剤を含む油性液（G）中〕に加えてもよい。

有機溶剤（u）の具体例としては、芳香族炭化水素系溶剤（トルエン、キシレン、エチルベンゼン及びテトラリン等）；脂肪族又は脂環式炭化水素系溶剤（n-ヘキサン、n-ヘプタン、ミネラルスピリット及びシクロヘキサン等）；塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、メチレンジクロライド、四塩化炭素、トリクロロエチレン及びパークロロエチレン等のハロゲン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテート及びエチルセロソルブアセテート等のエステル系又はエステルエーテル系溶剤；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ及びプロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ-n-ブチルケトン及びシクロヘキサノン等のケトン系溶剤；メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール及びベンジルアルコール等のアルコール系溶剤；ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶剤、N-メチルピロリドン等の複素環式化合物系溶剤、並びにこれらの2種以上の混合溶剤が挙げられる。

10

20

【0134】

可塑剤（v）は、乳化分散の際に必要な応じて媒体（W）中に加えても、被乳化分散体中〔離型剤（A）及び結着樹脂（B）を含む油性液（G）中〕に加えてもよい。

可塑剤（V）としては、以下のものが挙げられる。

（v1）フタル酸エステル（フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ブチルベンジル及びフタル酸ジイソデシル等）；

（v2）脂肪族2塩基酸エステル（アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル及びセバシン酸-2-エチルヘキシル等）；

（v3）トリメリット酸エステル（トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル及びトリメリット酸トリオクチル等）；

30

（v4）リン酸エステル（リン酸トリエチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル及びリン酸トリクレジル等）；

（v5）脂肪酸エステル（オレイン酸ブチル等）；

なお、可塑剤（v）は、2種以上を併用してもよい。

【0135】

微粒子（F）の体積平均粒径は、粒子（H0）の粒径よりも小さく、粒径均一性の観点から、粒径比〔微粒子（F）の体積平均粒径〕／〔粒子（H0）の体積平均粒径〕の値が0.001～0.3の範囲であるのが好ましい。かかる粒径比が、0.3より大きいと微粒子（F）が（H0）の表面に効率よく吸着しないため、得られる粒子（H）の粒度分布が広がる傾向がある。

40

【0136】

微粒子（F）の体積平均粒径は、所望の粒径の粒子（H）を得るのに適した粒径になるように、上記粒径比の範囲で適宜調整することができる。例えば、体積平均粒径1μmの粒子（H）を得たい場合には、好ましくは0.0005～0.3μm、特に好ましくは0.001～0.2μmの範囲、10μmの粒子（H）を得たい場合には、好ましくは0.005～3μm、特に好ましくは0.05～2μmの範囲、100μmの粒子（H）を得たい場合には、好ましくは0.05～30μm、特に好ましくは0.1～20μmである。なお、粒子（H）の体積平均粒径は、レーザー式粒度分布測定装置「LA-920」〔（株）堀場製作所製〕や「マルチサイザーIII」（コールター社製）等で測定することができる。

50

【 0 1 3 7 】

結着樹脂 (B) 1 0 0 部に対する媒体 (W) の使用量は、好ましくは 5 0 ~ 2 , 0 0 0 部、更に好ましくは 1 0 0 ~ 1 , 0 0 0 部である。5 0 部以上であれば離型剤 (A) の分散状態が良好であり、2 , 0 0 0 部以下であると経済的である。なお、上記及び以下において、部は重量部を意味する。

樹脂 (E) 及び / 又は無機化合物を含有する微粒子 (F) を分散させた媒体 (W) と、結着樹脂 (B) 若しくはその有機溶剤溶液 (g 1) 、又は、結着樹脂 (B) の前駆体 (B 0) 若しくはその有機溶剤溶液 (g 2) 中に離型剤 (A) 又は離型剤 (A) 及びグラフト重合体 (C) を分散させた油性液 (G) とを混合し、(W) 中に (G) を分散させ、媒体 (W) 中で (A) 及び (B) 、又は (A) 、(B) 及び (C) を含有する粒子 (H 0) の表面に微粒子 (F) が付着した粒子 (H) の分散体を得た後、前記油性液 (G) に着色剤を分散させない場合は前記分散体に着色剤を分散させる工程における分散には、以下の分散装置を用いることができる。

10

【 0 1 3 8 】

本発明で使用する分散装置は、一般に乳化機、分散機として市販されているものであれば特に限定されず、例えばホモジナイザー (I K A 社製) 、ポリトロン (キネマティカ社製) 、T K オートホモミキサー [特殊機化工業 (株) 製] 等のバッチ式乳化機、エバラマイルダー [(株) 荏原製作所製] 、T K フィルミックス、T K パイプラインホモミキサー [特殊機化工業 (株) 製] 、コロイドミル [神鋼バンテック (株) 製] 、ウルトラビスコムル (アイメックス製) 、スラッシャー、トリゴナル湿式微粉碎機 [三井三池化工機 (株) 製] 、キャピトロン (ユーロテック社製) 、ファインフローミル [太平洋機工 (株) 製] 等の連続式乳化機、マイクロフルイダイザー [みずほ工業 (株) 製] 、ナノマイザー (ナノマイザー社製) 、A P V ガウリン (ガウリン社製) 等の高圧乳化機、膜乳化機 [冷化工業 (株) 製] 等の膜乳化機、パイプロミキサー [冷化工業 (株) 製] 等の振動式乳化機、超音波ホモジナイザー (ブランソン社製) 等の超音波乳化機等が挙げられる。これらのうち粒径の均一性の観点から好ましいのは、A P V ガウリン、ホモジナイザー、T K オートホモミキサー、エバラマイルダー、T K フィルミックス及び T K パイプラインホモミキサーである。

20

【 0 1 3 9 】

結着樹脂 (B) を媒体 (W) に分散させる際、結着樹脂 (B) は液体であることが好ましい。結着樹脂 (B) が常温で固体である場合には、融点以上の高温下で液体の状態分散させたり、(B) の有機溶剤溶液を用いたり、(B) の前駆体 (B 0) 又はその有機溶剤溶液を用いてもよい。結着樹脂 (B) 若しくはその有機溶剤溶液 (g 1) 、又は前駆体 (B 0) 若しくはその有機溶剤溶液 (g 2) 及び油性液 (G) の粘度は、粒径均一性の観点から、好ましくは 1 0 ~ 5 万 m P a ・ s (B 型粘度計で測定) であり、更に好ましくは 1 0 0 ~ 1 万 m P a ・ s である。分散時の温度としては、好ましくは 0 ~ 1 5 0 (加圧下) であり、更に好ましくは 5 ~ 9 8 である。分散体の粘度が高い場合は、高温にして粘度を上記好ましい範囲まで低下させて、乳化分散を行うのが好ましい。

30

【 0 1 4 0 】

結着樹脂 (B) の有機溶剤溶液及び前駆体 (B 0) の有機溶剤溶液に用いる有機溶剤は、結着樹脂 (B) を常温又は加熱下で溶解し得る有機溶剤であれば特に限定されず、具体的には、有機溶剤 (u) と同様のものが挙げられる。好ましいものは樹脂 (B) の種類によって異なるが、結着樹脂 (B) との S P 値の差が 3 以下であることが好ましい。

40

【 0 1 4 1 】

前駆体 (B 0) としては、反応性基を有するプレポリマー (α) と硬化剤 (β) の組み合わせを用いることが好ましい。ここで「反応性基」とは、硬化剤 (β) と反応可能な基のことをいう。この場合、前駆体 (B 0) を反応させて結着樹脂 (B) を形成する方法としては、反応性基含有プレポリマー (α) 及び硬化剤 (β) 並びに必要により有機溶剤 (u) を含む油相を、媒体 (W) 中に分散させ、加熱により反応性基含有プレポリマー (α) と硬化剤 (β) を反応させて結着樹脂 (B) を含有する粒子 (H) を形成させる方法；

50

反応性基含有プレポリマー（ α ）又はその有機溶剤溶液を媒体（W）中に分散させ、ここに硬化剤（ β ）を加え反応させて、結着樹脂（B）を含有する粒子（H）を形成させる方法；反応性基含有プレポリマー（ α ）が水と反応して硬化するものである場合は、反応性基含有プレポリマー（ α ）又はその有機溶剤溶液を樹脂粒子（A）の媒体（W）に分散させることで水と反応させて、樹脂（B）を含有する粒子（H）を形成させる方法等が挙げられる。

【0142】

反応性基含有プレポリマー（ α ）が有する反応性基と、硬化剤（ β ）の組み合わせとしては、以下の〔1〕及び〔2〕等が挙げられる。

〔1〕反応性基含有プレポリマー（ α ）が有する反応性基が、活性水素化合物と反応可能な官能基（ $\alpha 1$ ）であり、硬化剤（ β ）が活性水素基含有化合物（ $\beta 1$ ）である組み合わせ。

〔2〕反応性基含有プレポリマー（ α ）が有する反応性基が活性水素含有基（ $\alpha 2$ ）であり、硬化剤（ β ）が活性水素含有基と反応可能な化合物（ $\beta 2$ ）である組み合わせ。

上記組合せ〔1〕において、活性水素化合物と反応可能な官能基（ $\alpha 1$ ）としては、イソシアネート基（ $\alpha 1 a$ ）、ブロック化イソシアネート基（ $\alpha 1 b$ ）、エポキシ基（ $\alpha 1 c$ ）、酸無水物基（ $\alpha 1 d$ ）及び酸ハライド基（ $\alpha 1 e$ ）等が挙げられる。これらのうち好ましいのは、（ $\alpha 1 a$ ）、（ $\alpha 1 b$ ）及び（ $\alpha 1 c$ ）であり、更に好ましいのは（ $\alpha 1 a$ ）及び（ $\alpha 1 b$ ）である。

ブロック化イソシアネート基（ $\alpha 1 b$ ）は、ブロック化剤によりブロックされたイソシアネート基のことをいう。

上記ブロック化剤としては、オキシム類（アセトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、ジエチルケトオキシム、シクロペンタノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム及びメチルエチルケトオキシム等）；ラクタム類（ γ -ブチロラクタム、 ϵ -カプロラクタム及び γ -バレロラクタム等）；炭素数1～20の脂肪族アルコール類（エタノール、メタノール及びオクタノール等）；フェノール類（フェノール、*m*-クレゾール、キシレノール及びニルフェノール等）；活性メチレン化合物（アセチルアセトン、マロン酸エチル及びアセト酢酸エチル等）；塩基性窒素含有化合物（N,N-ジエチルヒドロキシルアミン、2-ヒドロキシピリジン、ピリジンN-オキサイド及び2-メルカプトピリジン等）；及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

これらのうち好ましいのはオキシム類であり、更に好ましいのはメチルエチルケトオキシムである。

【0143】

反応性基含有プレポリマー（ α ）の構成単位としては、ポリエーテル（ αw ）、ポリエステル（ αx ）、エポキシ樹脂（ αy ）及びポリウレタン（ αz ）等が挙げられる。これらのうち好ましいのは、（ αx ）、（ αy ）及び（ αz ）であり、更に好ましいのは（ αx ）及び（ αz ）である。

ポリエーテル（ αw ）としては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリブチレンオキサイド及びポリテトラメチレンオキサイド等が挙げられる。

ポリエステル（ αx ）としては、ジオール（11）とジカルボン酸（13）の重縮合物、ポリラクトン（ ϵ -カプロラクトンの開環重合物）等が挙げられる。

エポキシ樹脂（ αy ）としては、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）とエピクロロヒドリンとの付加縮合物等が挙げられる。

ポリウレタン（ αz ）としては、ジオール（11）とポリイソシアネート（15）の重付加物、及びポリエステル（ αx ）とポリイソシアネート（15）の重付加物等が挙げられる。

【0144】

ポリエステル（ αx ）、エポキシ樹脂（ αy ）及びポリウレタン（ αz ）等に反応性基を含有させる方法としては、

〔1〕二以上の構成成分のうちの一つを過剰に用いることで構成成分の官能基を末端に残

10

20

30

40

50

存させる方法。

〔 2 〕二以上の構成成分のうちの一つを過剰に用いることで構成成分の官能基を末端に残存させ、更に残存した前記官能基と反応可能な官能基及び反応性基を含有する化合物を反応させる方法。

等が挙げられる。

上記方法〔 1 〕では、水酸基含有ポリエステルプレポリマー、カルボキシル基含有ポリエステルプレポリマー、酸ハライド基含有ポリエステルプレポリマー、水酸基含有エポキシ樹脂プレポリマー、エポキシ基含有エポキシ樹脂プレポリマー、水酸基含有ポリウレタンプレポリマー及びイソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマー等が得られる。

構成成分の比率は、例えば水酸基含有ポリエステルプレポリマーの場合、ポリオール成分とポリカルボン酸成分の比率が、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 であり、更に好ましくは 1 . 5 / 1 ~ 1 / 1、特に好ましくは 1 . 3 / 1 ~ 1 . 02 / 1 である。他の骨格、末端基のプレポリマーの場合も、構成成分が変わるだけで比率は同様である。

上記方法〔 2 〕では、上記方法〔 1 〕で得られたプレポリマーに、ポリイソシアネートを反応させることでイソシアネート基含有プレポリマーが得られ、ブロック化ポリイソシアネートを反応させることでブロック化イソシアネート基含有プレポリマーが得られ、ポリエポキシドを反応させることでエポキシ基含有プレポリマーが得られ、ポリ酸無水物を反応させることで酸無水物基含有プレポリマーが得られる。

官能基及び反応性基を含有する化合物の使用量は、例えば、水酸基含有ポリエステルにポリイソシアネートを反応させてイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーを得る場合、ポリイソシアネートの比率が、イソシアネート基〔 NCO 〕と、水酸基含有ポリエステルの水酸基〔 OH 〕の当量比〔 NCO 〕 / 〔 OH 〕として、好ましくは 5 / 1 ~ 1 / 1 であり、更に好ましくは 4 / 1 ~ 1 . 2 / 1、特に好ましくは 2 . 5 / 1 ~ 1 . 5 / 1 である。他の骨格、末端基を有するプレポリマーの場合も、構成成分が変わるだけで比率は同様である。

【 0 1 4 5 】

反応性基含有プレポリマー（ α ）中の 1 分子あたりに含有する反応性基は、好ましくは 1 個以上、更に好ましくは平均 1 . 5 ~ 3 個、特に好ましくは平均 1 . 8 ~ 2 . 5 個である。上記範囲にすることで、硬化剤（ β ）と反応させて得られる硬化物の分子量が高くなる。

反応性基含有プレポリマー（ α ）の Mn は、好ましくは 500 ~ 30,000 であり、更に好ましくは 1,000 ~ 20,000、特に好ましくは 2,000 ~ 10,000 である。

反応性基含有プレポリマー（ α ）の Mw は、好ましくは 1,000 ~ 50,000 であり、更に好ましくは 2,000 ~ 40,000、特に好ましくは 4,000 ~ 20,000 である。

反応性基含有プレポリマー（ α ）の粘度は、100 において、好ましくは 200 Pa · s 以下、更に好ましくは 100 Pa · s 以下である。200 Pa · s 以下にすることで、粒度分布の狭い樹脂粒子（ D ）が得られる点で好ましい。

【 0 1 4 6 】

活性水素基含有化合物（ β 1 ）としては、脱離可能な化合物でブロック化されていてもよいポリアミン（ β 1 a ）、ポリオール（ β 1 b ）、ポリメルカプタン（ β 1 c ）及び水等が挙げられる。これらのうち好ましいのは、（ β 1 a ）、（ β 1 b ）及び水であり、更に好ましいのは（ β 1 a ）及び水であり、特に好ましいのは、ブロック化されたポリアミン類及び水である。

（ β 1 a ）としては、ポリアミン（ 16 ）と同様のものが挙げられる。（ β 1 a ）として好ましいのは、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、キシリレンジアミン、イソホロレンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン及びこれらの混合物である。

【 0 1 4 7 】

($\beta 1 a$) が脱離可能な化合物でブロック化されたポリアミンである場合の例としては、前記ポリアミン類と炭素数 3 ~ 8 のケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等) から得られるケチミン化合物、炭素数 2 ~ 8 のアルデヒド化合物 (ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド等) から得られるアルジミン化合物、エナミン化合物及びオキサゾリジン化合物等が挙げられる。

【 0 1 4 8 】

ポリオール ($\beta 1 b$) としては、前記のジオール (1 1) 及び 3 ~ 8 価又はそれ以上のポリオール (1 2) と同様のものが挙げられる。これらのうち好ましいのは、ジオール (1 1) 単独、又はジオール (1 1) と少量のポリオール (1 2) の混合物である。

ポリメルカプタン ($\beta 1 c$) としては、エチレンジチオール、1, 4 - ブタンジチオール及び 1, 6 - ヘキサンジチオール等が挙げられる。

【 0 1 4 9 】

必要により、活性水素基含有化合物 ($\beta 1$) と共に反応停止剤 (βs) を用いることができる。反応停止剤を ($\beta 1$) と一定の比率で併用することにより、結着樹脂 (b) を所定の分子量に調整することが可能である。

反応停止剤 (βs) としては、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミン、モノエタノールアミン及びジエタノールアミン等) ; モノアミンをブロックしたもの (ケチミン化合物等) ; モノオール (メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール及びフェノール等) ; モノメルカプタン (ブチルメルカプタン及びラウリルメルカプタン等) ; モノイソシアネート (ラウリルイソシアネート及びフェニルイソシアネート等) ; 及びモノエポキシド (ブチルグリシジルエーテル等) 等が挙げられる。

【 0 1 5 0 】

上記組合せ [2] における反応性基含有プレポリマー (α) が有する活性水素含有基 ($\alpha 2$) としては、アミノ基 ($\alpha 2 a$)、水酸基 (アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基) ($\alpha 2 b$)、メルカプト基 ($\alpha 2 c$)、カルボキシル基 ($\alpha 2 d$) 及びそれらが脱離可能な化合物でブロック化された有機基 ($\alpha 2 e$) 等が挙げられる。これらのうち好ましいのは、($\alpha 2 a$)、($\alpha 2 b$) 及び ($\alpha 2 e$) であり、更に好ましいのは ($\alpha 2 b$) である。

アミノ基が脱離可能な化合物でブロック化された有機基としては、前記 ($\beta 1 a$) の場合と同様のものが挙げられる。

【 0 1 5 1 】

活性水素含有基と反応可能な化合物 ($\beta 2$) としては、ポリイソシアネート ($\beta 2 a$)、ポリエポキシド ($\beta 2 b$)、ポリカルボン酸 ($\beta 2 c$)、ポリ酸無水物 ($\beta 2 d$) 及びポリ酸ハライド ($\beta 2 e$) 等が挙げられる。これらのうち好ましいのは ($\beta 2 a$) 及び ($\beta 2 b$) であり、更に好ましいのは ($\beta 2 a$) である。

【 0 1 5 2 】

ポリイソシアネート ($\beta 2 a$) としては、ポリイソシアネート (1 5) と同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。

ポリエポキシド ($\beta 2 b$) としては、ポリエポキシド (1 8) と同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。

【 0 1 5 3 】

ポリカルボン酸 ($\beta 2 c$) としては、ジカルボン酸 ($\beta 2 c - 1$) 及び 3 価以上のポリカルボン酸 ($\beta 2 c - 2$) が挙げられ、これらのうち好ましいのは、($\beta 2 c - 1$) 単独及び ($\beta 2 c - 1$) と少量の ($\beta 2 c - 2$) の混合物である。

ジカルボン酸 ($\beta 2 c - 1$) としては、前記ジカルボン酸 (1 3) 及び前記 3 ~ 6 価又はそれ以上のポリカルボン酸 (1 4) と同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。

【 0 1 5 4 】

ポリカルボン酸無水物 ($\beta 2 d$) としては、ピロメリット酸無水物等が挙げられる。

ポリ酸ハライド類 ($\beta 2 e$) としては、前記 ($\beta 2 c$) の酸ハライド (酸クロライド、酸ブロマイド及び酸アイオダイド等) 等が挙げられる。

更に、必要により ($\beta 2$) と共に反応停止剤 (βs) を用いることができる。

【 0 1 5 5 】

硬化剤 (β) の比率は、反応性基含有プレポリマー (α) 中の反応性基の当量 [α] と、硬化剤 (β) 中の活性水素含有基 [β] の当量の比 [α] / [β] として、好ましくは $1/2 \sim 2/1$ であり、更に好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、特に好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。なお、硬化剤 (β) が水である場合は、水は2価の活性水素化合物として取り扱う。

10

【 0 1 5 6 】

反応性基含有プレポリマー (α) と硬化剤 (β) で構成される前駆体 ($B 0$) を媒体中で反応させた結着樹脂 (B) が、樹脂粒子 (D) の構成成分となる。反応性基含有プレポリマー (α) と硬化剤 (β) を反応させた結着樹脂 (B) の Mw は、好ましくは 3,000 以上、更に好ましくは 3,000 ~ 1,000 万、特に好ましくは 5,000 ~ 100 万である。

【 0 1 5 7 】

反応性基含有プレポリマー (α) と硬化剤 (β) との媒体での反応時に、反応性基含有プレポリマー (α) 及び硬化剤 (β) と反応しないポリマー [いわゆるデッドポリマー] を系内に含有させることもできる。この場合、結着樹脂 (B) は、反応性基含有プレポリマー (α) と硬化剤 (β) を媒体中で反応させて得られた樹脂と、反応させていない樹脂 (デッドポリマー) の混合物となる。

20

【 0 1 5 8 】

樹脂粒子 (D) を構成する任意成分である添加剤 (荷電制御剤、流動化剤、充填剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ブロッキング防止剤、耐熱安定剤及び難燃剤等) を樹脂粒子 (D) 中に添加する方法としては、媒体中で粒子 (H) の分散体を形成させる際に混合する方法、あらかじめ、結着樹脂 (B) 若しくはその有機溶剤溶液 ($g 1$)、又は結着樹脂 (B) の前駆体 ($B 0$) 若しくはその有機溶剤溶液 ($g 2$) と添加剤とを混合した後、媒体中にその混合物を加えて分散させる方法、並びに粒子 (H) を得た後に添加剤を混合 (外添) する方法等が挙げられる。

30

【 実施例 】

【 0 1 5 9 】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下の記載において、「 % 」は重量 % を示す。

【 0 1 6 0 】

< 製造例 1 > [離型剤 ($A 1$) の製造]

冷却管、温度計、攪拌機及び窒素導入管を備えた反応容器に、ベヘン酸 167 部、ステアリルアルコール 133 部及び縮合触媒としてチタニウムジヒドロキシビス (トリエタノールアミネート) 0.5 部を投入し、180 で窒素気流下に、生成する水を留去しながら2時間反応させ、更に5 ~ 20 mmHg の減圧下に3時間反応させた後、生成した樹脂を反応容器から取り出し、室温まで冷却後、粉碎して粒子化し離型剤 ($A 1$) を得た。

40

【 0 1 6 1 】

< 製造例 2 > [離型剤 ($A 2$) の製造]

冷却管、温度計、攪拌機及び窒素導入管を備えた反応容器に、アジピン酸 69 部、セチルアルコール 231 部及び縮合触媒としてチタニウムジヒドロキシビス (トリエタノールアミネート) 0.5 部を投入し、180 で窒素気流下に、生成する水を留去しながら2時間反応させ、更に5 ~ 20 mmHg の減圧下に3時間反応させた後、生成した樹脂を反応容器から取り出し、室温まで冷却後、粉碎して粒子化し離型剤 ($A 2$) を得た。

【 0 1 6 2 】

< 比較製造例 1 > [比較用離型剤 ($A' 1$) の製造]

50

冷却管、温度計、攪拌機及び窒素導入管を備えた反応容器に、ベヘン酸 127 部、分岐アルコール「Isofol 32」(Sasol 製) 173 部及び縮合触媒としてチタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート) 0.5 部を投入し、180 で窒素気流下に、生成する水を留去しながら 2 時間反応させ、更に 5 ~ 20 mmHg の減圧下に 3 時間反応させた後、生成した樹脂を反応容器から取り出し、室温まで冷却後、粉碎して粒子化し比較用離型剤(A'1)を得た。

【0163】

<製造例 3> [結着樹脂(B1)の製造]

冷却管、温度計、攪拌機及び窒素導入管を備えた反応容器に、ドデカン二酸 286 部、1,6-ヘキサンジオール 190 部及び縮合触媒としてチタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート) 1 部を投入し、180 で窒素気流下に、生成する水を留去しながら 8 時間反応させた。次いで 220 まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水を留去しながら 4 時間反応させ、更に 5 ~ 20 mmHg の減圧下に反応させ、生成した樹脂の Mw がおよそ 10,000 になった時点で反応容器から取り出し、室温まで冷却後、粉碎し粒子化し結着樹脂(b1)(結晶性重縮合ポリエステル樹脂)を得た。結着樹脂(b1)の融点は 66、Mn は 4,900、Mw は 10,000、水酸基価は 34 であった。

攪拌機及び温度計を備えた反応容器に、トリレンジイソシアネート 38 部及び MEK 100 部を投入し均一になるまで攪拌後、1,2-プロピレングリコール 14 部を投入し 80 で 2 時間反応させた。次いで末端にイソシアネート基を有する樹脂(B1')(ポリウレタン樹脂)の溶液を、酢酸エチル 130 部に樹脂(b1) 130 部を溶解させた溶液へ投入し 80 で 4 時間反応させ、結着樹脂(B1)の酢酸エチル溶液[結着樹脂(B1)溶液]を得た。溶剤を除いた後の結着樹脂(B1)の Ta は 64、Mn は 9,000、Mw は 34,000 であった。

【0164】

<製造例 4> [結着樹脂(B2)の製造]

冷却管、温度計、攪拌機及び窒素導入管を備えた反応容器に、セバシン酸 159 部、アジピン酸 11 部、1,4-ブタンジオール 108 部及び縮合触媒としてチタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート) 0.5 部を投入し、180 で窒素気流下に、生成する水を留去しながら 8 時間反応させた。次いで 225 まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水及び 1,4-ブタンジオールを留去しながら 4 時間反応させ、更に 5 ~ 20 mmHg の減圧下に反応させ、Mw がおよそ 10,000 になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化し、樹脂(b2)(結晶性重縮合ポリエステル樹脂)を得た。樹脂(b2)の融点は 57、Mn は 5,000、Mw は 11,000、水酸基価は 30 であった。

攪拌機及び温度計を備えた反応容器に、トリレンジイソシアネート 44 部及び酢酸エチル 100 部を投入し均一になるまで攪拌後、シクロヘキサジメタノール 32 部を投入し 80 で 2 時間反応させた。次いで末端にイソシアネート基を有する樹脂(B2')(ポリウレタン樹脂)の溶液を、酢酸エチル 140 部に樹脂(b2) 140 部を溶解させた溶液へ投入し 80 で 4 時間反応させ、結着樹脂(B2)の酢酸エチル溶液[結着樹脂(B2)溶液]を得た。溶剤を除いた後の結着樹脂(B2)の Ta は 55、Mn は 14,000、Mw は 28,000 であった。

【0165】

<製造例 5> [結着樹脂(B3)の製造]

攪拌機及び温度計を備えた反応容器に、1,4-ブタンジオール 66 部、1,6-ヘキサンジオール 86 部及び酢酸エチル 40 部を投入し均一になるまで攪拌後、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI) 248 部を投入し 80 で 5 時間反応させ、結着樹脂(b3)(結晶性ポリウレタン樹脂)の酢酸エチル溶液を得た。溶剤を除いた後の樹脂(b3)の融点は 57、Mn は 4,500、Mw は 9,700、水酸基価は 36 であった。

製造例 3 と同様にして得られた、末端にイソシアネート基を有するポリウレタン樹脂(

B 1') の溶液 1 5 2 部を、酢酸エチル 1 3 0 部に樹脂 (b 3) 1 3 0 部を溶解させた溶液へ投入し、8 0 で 4 時間反応させ、樹脂 (B 3) の酢酸エチル溶液を得た。溶剤を除いた後の樹脂 (B 3) の T a は 5 4 、M n は 1 2 , 0 0 0 、M w は 3 7 , 0 0 0 であった。

【 0 1 6 6 】

< 製造例 6 > [結着樹脂 (B 4) の製造]

冷却管、温度計、攪拌機、脱水装置及び窒素導入管を備えた反応容器に、ビスフェノール A の P O 2 モル付加物 8 0 部、ビスフェノール A の E O 2 モル付加物 6 7 0 部、イソフタル酸 2 8 4 部及びテトラブトキシチタネート 3 部を投入し、2 3 0 で窒素気流下に、生成する水を留去しながら 5 時間反応させた。次いで 5 ~ 2 0 mm H g の減圧下に反応させ、酸価が 2 になった時点で 1 8 0 に冷却し、無水トリメリット酸 3 0 部を加え、常圧密閉下 2 時間反応後取り出し、結着樹脂 (B 4) を得た。結着樹脂 (B 4) の (T g) は 4 4 、M n は 2 , 2 0 0 、M w は 4 , 6 0 0 であった。

冷却管、温度計及び攪拌機を備えた反応容器に、結着樹脂 (B 4) 2 5 0 部及び酢酸エチル 2 5 0 部を投入し、7 0 まで加温し攪拌して均一分散させ、更に室温まで冷却して [結着樹脂 (B 4) 溶液] を得た。

【 0 1 6 7 】

< 製造例 7 > [結着樹脂前駆体 (b 0) の作製]

攪拌機及び温度計を備えた反応容器に、ヒドロキシル価が 5 6 のポリカプロラクトンジオール「プラクセル L 2 2 0 A L」[ダイセル化学工業 (株) 製] 2 , 0 0 0 部を投入し 3 mm H g の減圧下、1 1 0 で 1 時間脱水した。次いで I P D I , 4 5 7 部を投入し、1 1 0 で 1 0 時間反応を行い末端にイソシアネート基を有する結着樹脂前駆体 (b 0) を得た。結着樹脂前駆体 (b 0) の遊離イソシアネート含量は 3 . 6 % であった。

冷却管、温度計及び攪拌機を備えた反応容器に、結着樹脂前駆体 (b 0) 2 5 0 部及び脱水した酢酸エチル 2 5 0 部を投入し、攪拌下 7 0 まで加温して均一に溶解させ、[結着樹脂前駆体 (b 0) 溶液] を得た。

【 0 1 6 8 】

< 製造例 8 > [グラフト重合体 (C 1) の製造]

攪拌機及び温度計を備えた耐圧反応容器に、キシレン 6 0 0 部、エチレン - 酢酸ビニル共重合体「ウルトラセン 8 A 5 6 A」{ D S C における最大ピーク温度 : 7 4 、S P 値 : 8 . 9 (c a l / c m ³) ^{1 / 2}、[東ソー (株) 製] } 6 0 0 部を投入し、窒素置換後、スチレン 1 , 9 9 2 部、アクリロニトリル 1 6 8 部、マレイン酸モノブチル 2 4 0 部、ジ - t - ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート 7 8 部及びキシレン 4 5 5 部の混合溶液を 1 7 5 で 3 時間で滴下して重合させ、更に同温度で 3 0 分間保持した。次いで脱溶剤を行い、グラフト重合体 (C 1) を得た [グラフト重合体 (C 1) のグラフト鎖の S P 値は 1 0 . 9 4 (c a l / c m ³) ^{1 / 2}、T g は 5 4 、M n は 2 , 7 0 0 、M w は 1 0 , 4 0 0 であった]。

【 0 1 6 9 】

< 製造例 9 > [グラフト重合体 (C 2) の製造]

製造例 8 において、エチレン - 酢酸ビニル共重合体「ウルトラセン 8 A 5 6 A」をエチレン - 酢酸ビニル共重合体「エバフレックス E V 5 5 0」{ D S C における最大ピーク温度 : 7 6 、S P 値 : 8 . 7 (c a l / c m ³) ^{1 / 2}、[三井・デュポン・ポリケミカル製] } に変更した以外は製造例 8 と同様にして、グラフト重合体 (C 2) を得た [グラフト重合体 (C 2) のグラフト鎖の S P 値は 1 0 . 9 4 (c a l / c m ³) ^{1 / 2}、T g は 5 9 、M n は 3 , 6 0 0 、M w は 1 1 , 5 0 0 であった]。

【 0 1 7 0 】

< 製造例 1 0 > [グラフト重合体 (C 3) の製造]

製造例 8 において、エチレン - 酢酸ビニル共重合体「ウルトラセン 8 A 5 6 A」をポリイソブチルアクリレート { D S C における最大ピーク温度 : 7 6 、S P 値 : 9 . 6 (c a l / c m ³) ^{1 / 2}、[B u l l e t i n o f t h e I n s t i t u t e f o r

Chemical Research, Kyoto University (1962), 40(3), P. 151-170に記載の方法で作製した}]に変更した以外は製造例8と同様にして、グラフト重合体(C3)を得た[グラフト重合体(C3)のグラフト鎖のSP値は $10.94(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、Tgは58、Mnは3,800、Mwは12,000であった]。

【0171】

<製造例11> [グラフト重合体(C4)の製造]

製造例8において、エチレン-酢酸ビニル共重合体「ウルトラセン8A56A」をエチレン-酢酸ビニル共重合体「エパフレックスEV250」{DSCにおける最大ピーク温度:70、SP値: $8.8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、[三井・デュボン・ポリケミカル製]}に変更した以外は製造例8と同様にして、グラフト重合体(C4)を得た[グラフト重合体(C4)のグラフト鎖のSP値は $10.94(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、Tgは58、Mnは3,400、Mwは10,800であった]。

10

【0172】

<製造例12> [グラフト重合体(C5)の製造]

製造例8において、エチレン-酢酸ビニル共重合体「ウルトラセン8A56A」を酸化型ワックス「ユニシッド350」{DSCにおける最大ピーク温度:89、SP値: $8.9(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、[東洋アドレ(株)製]}に変更した以外は製造例8と同様にして、グラフト重合体(C5)を得た[グラフト重合体(C5)のグラフト鎖のSP値は $10.94(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、Tgは55、Mnは2,900、Mwは10,900であった]。

20

【0173】

<製造例13> [グラフト重合体(C6)の製造]

製造例8において、エチレン-酢酸ビニル共重合体「ウルトラセン8A56A」を α -オレフィン「リニアレン2024」{DSCにおける最大ピーク温度:35、SP値: $8.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、[出光興産(株)製]}に変更した以外は製造例8と同様にして、グラフト重合体(C6)を得た[グラフト重合体(C6)のグラフト鎖のSP値は $10.94(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、Tgは52、Mnは3,400、Mwは11,000であった]。

30

【0174】

<製造例14> [グラフト重合体(C7)の製造]

製造例8において、エチレン-酢酸ビニル共重合体「ウルトラセン8A56A」をイソパラフィンワックス「EMW-0001」{DSCにおける最大ピーク温度:52、SP値: $8.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、[日本精錬(株)製]}に変更した以外は製造例8と同様にして、グラフト重合体(C6)を得た[グラフト重合体(C7)のグラフト鎖のSP値は $10.94(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、Tgは54、Mnは3,500、Mwは12,700であった]。

【0175】

<製造例15> [グラフト重合体(C8)の製造]

製造例8において、スチレン1,992部、アクリロニトリル168部、マレイン酸モノブチル240部をスチレン1,550部、アクリロニトリル220部、マレイン酸モノブチル200部、アクリル酸250部に変更した以外は製造例8と同様にして、グラフト重合体(C8)を得た[グラフト重合体(C8)のグラフト鎖のSP値は $11.51(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、Tgは59、Mnは3,200、Mwは10,500であった]。

40

【0176】

<製造例16> [グラフト重合体(C9)の製造]

製造例8において、スチレン1,992部、アクリロニトリル168部、マレイン酸モノブチル240部をスチレン1,500部、アクリロニトリル350部、マレイン酸モノブチル150部、アクリル酸250部に変更した以外は製造例8と同様にして、グラフト

50

重合体 (C 9) を得た[グラフト重合体 (C 9) のグラフト鎖の S P 値は $12.28 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ 、T g は 62° 、M n は $3,700$ 、M w は $13,500$ であった]。

【0177】

< 比較製造例 1 > [グラフト重合体 (C ' 1) の製造]

製造例 8 において、エチレン - 酢酸ビニル共重合体を低分子量ポリエチレン「サンワックス L E L - 400」{ D S C における最大ピーク温度: 135° 、S P 値: $8.3 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ 、[三洋化成工業 (株) 製]} に変更した以外は製造例 8 と同様にして、比較用のグラフト重合体 (C ' 1) を得た[比較用グラフト重合体 (C ' 1) のグラフト鎖の S P 値は $10.94 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ 、T g は 58° 、M n は $2,950$ 、M w は $11,500$ であった]。

10

【0178】

< 比較製造例 2 > [グラフト重合体 (C ' 2) の製造]

製造例 8 において、エチレン - 酢酸ビニル共重合体を低分子量ポリエチレン「サンワックス 151 P」{ D S C における最大ピーク温度: 113° 、S P 値: $8.3 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ 、[三洋化成工業 (株) 製]} に変更した以外は製造例 8 と同様にして、比較用のグラフト重合体 (C ' 2) を得た[比較用グラフト重合体 (C ' 2) のグラフト鎖の S P 値は $10.94 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ 、T g は 59° 、M n は $3,800$ 、M w は $10,700$ であった]。

20

【0179】

< 比較製造例 3 > [グラフト重合体 (C ' 3) の製造]

製造例 8 において、エチレン - 酢酸ビニル共重合体「ウルトラセン 8 A 5 6 A」を 1 - エイコセン { D S C における最大ピーク温度: 27° 、S P 値: $8.3 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ 、[東京化成 (株) 製]} に変更した以外は製造例 8 と同様にして、比較用のグラフト重合体 (C ' 3) を得た[比較用グラフト重合体 (C ' 3) のグラフト鎖の S P 値は $10.94 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ 、T g は 51° 、M n は $3,200$ 、M w は $11,500$ であった]。

【0180】

< 比較製造例 4 > [グラフト重合体 (C ' 4) の製造]

製造例 8 において、エチレン - 酢酸ビニル共重合体「ウルトラセン 8 A 5 6 A」を酸化ペトロラクタム C a 塩「O X - 0550」{ D S C における最大ピーク温度: 68° 、S P 値: $9.9 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ 、[東京化成 (株) 製]} に変更した以外は製造例 8 と同様にして、比較用のグラフト重合体 (C ' 4) を得た[比較用グラフト重合体 (C ' 4) のグラフト鎖の S P 値は $10.94 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ 、T g は 55° 、M n は $3,300$ 、M w は $10,200$ であった]。

30

【0181】

< 製造例 17 > [離型剤分散液 1 の製造]

(離型剤の晶析工程)

攪拌機及び温度計を備えた反応容器中に、離型剤 (A 1) 15 部、グラフト重合体 (C 1) 9 部及び酢酸エチル 85 部を投入し、 80° に加熱して均一に溶解し、1 時間で 30° まで冷却を行いワックスを微粒子状に晶析させた。

40

(離型剤の分散工程)

更に「L A - 920」で体積平均粒径を測定しながら「ウルトラビスコミル」(アイメックス製)で湿式粉碎し、体積平均粒径の変化がなくなった時点で分散工程を終了し、[離型剤分散液 1] を得た。晶析工程後及び分散工程後の体積平均粒子径の測定結果は表 1 に示す。

【0182】

< 製造例 18 > [離型剤分散液 2 の製造]

製造例 17 において、グラフト重合体 (C 1) をグラフト重合体 (C 2) に変更した以外は製造例 17 と同様にして、[離型剤分散液 2] を得た。

50

【 0 1 8 3 】

< 製造例 1 9 > [離型剤分散液 3 の製造]

製造例 1 7 において、グラフト重合体 (C 1) をグラフト重合体 (C 3) に変更した以外は製造例 1 7 と同様に、[離型剤分散液 3] を得た。

【 0 1 8 4 】

< 製造例 2 0 > [離型剤分散液 4 の製造]

製造例 1 7 において、グラフト重合体 (C 1) をグラフト重合体 (C 4) に変更した以外は製造例 1 7 と同様に、[離型剤分散液 4] を得た。

【 0 1 8 5 】

< 製造例 2 1 > [離型剤分散液 5 の製造]

製造例 1 7 において、グラフト重合体 (C 1) をグラフト重合体 (C 5) に変更した以外は製造例 1 7 と同様に、[離型剤分散液 5] を得た。

【 0 1 8 6 】

< 製造例 2 2 > [離型剤分散液 6 の製造]

製造例 1 7 において、グラフト重合体 (C 1) をグラフト重合体 (C 6) に変更した以外は製造例 1 7 と同様に、[離型剤分散液 6] を得た。

【 0 1 8 7 】

< 製造例 2 3 > [離型剤分散液 7 の製造]

製造例 1 7 において、グラフト重合体 (C 1) をグラフト重合体 (C 7) に変更した以外は製造例 1 7 と同様に、[離型剤分散液 7] を得た。

【 0 1 8 8 】

< 製造例 2 4 > [離型剤分散液 8 の製造]

製造例 1 7 において、グラフト重合体 (C 1) をグラフト重合体 (C 8) に変更した以外は製造例 1 7 と同様に、[離型剤分散液 8] を得た。

【 0 1 8 9 】

< 製造例 2 5 > [離型剤分散液 9 の製造]

製造例 1 7 において、グラフト重合体 (C 1) をグラフト重合体 (C 9) に変更した以外は製造例 1 7 と同様に、[離型剤分散液 9] を得た。

【 0 1 9 0 】

< 製造例 2 6 > [離型剤分散液 1 0 の製造]

製造例 1 7 において、グラフト重合体 (C 1) 9 部を、グラフト重合体 (C 1) 5 部及びグラフト重合体 (C ' 2) 4 部に変更した以外は製造例 1 7 と同様に、[離型剤分散液 1 0] を得た。

【 0 1 9 1 】

< 製造例 2 7 > [離型剤分散液 1 1 の製造]

製造例 1 7 において、グラフト重合体 (C 1) 9 部を、グラフト重合体 (C 1) 3 部及びグラフト重合体 (C ' 2) 6 部に変更した以外は製造例 1 7 と同様に、[離型剤分散液 1 1] を得た。

【 0 1 9 2 】

< 製造例 2 8 > [離型剤分散液 1 2 の製造]

製造例 1 7 において、グラフト重合体 (C 1) 9 部を、グラフト重合体 (C 1) 7 部及びグラフト重合体 (C ' 2) 2 部に変更した以外は製造例 1 7 と同様に、[離型剤分散液 1 2] を得た。

【 0 1 9 3 】

< 製造例 2 9 > [離型剤分散液 1 3 の製造]

製造例 1 7 において、グラフト重合体 (C 1) 9 部を、グラフト重合体 (C 1) 5 部及びグラフト重合体 (C ' 1) 4 部に変更した以外は製造例 1 7 と同様に、[離型剤分散液 1 3] を得た。

【 0 1 9 4 】

< 製造例 3 0 > [離型剤分散液 1 4 の製造]

10

20

30

40

50

製造例 17 において、グラフト重合体 (C 1) 9 部を、グラフト重合体 (C 1) 5 部及びグラフト重合体 (C 5) 4 部に変更した以外は製造例 17 と同様に、[離型剤分散液 14] を得た。

【 0 1 9 5 】

< 製造例 3 1 > [離型剤分散液 1 5 の製造]

製造例 17 において、離型剤 (A 1) を離型剤 (A 2) に変更した以外は製造例 17 と同様に、[離型剤分散液 1 5] を得た。

【 0 1 9 6 】

< 製造例 3 2 > [離型剤分散液 1 6 の製造]

製造例 17 において、離型剤 (A 1) を離型剤 (A 3) {ジステアリルケトン「ワックス K M」[日本化成 (株) 製]} に変更した以外は製造例 17 と同様に、[離型剤分散液 1 6] を得た。

【 0 1 9 7 】

< 製造例 3 3 > [離型剤分散液 1 7 の製造]

製造例 17 において、離型剤 (A 1) を離型剤 (A 4) {ジステアリルエーテル「N a c o l 1 8」[S a s o l 製]} に変更した以外は製造例 17 と同様に、[離型剤分散液 1 7] を得た。

【 0 1 9 8 】

< 製造例 3 4 > [離型剤分散液 1 8 の製造]

製造例 17 において、離型剤 (A 1) を離型剤 (A 5) {パラフィンワックス「H N P - 9」[日本精織 (株) 製]} に変更した以外は製造例 17 と同様に、[離型剤分散液 1 8] を得た。

【 0 1 9 9 】

< 比較製造例 5 > [比較用離型剤分散液 1 の製造]

製造例 17 において、グラフト重合体 (C 1) を比較用グラフト重合体 (C ' 1) に変更した以外は製造例 17 と同様に、[比較用離型剤分散液 1] を得た。

【 0 2 0 0 】

< 比較製造例 6 > [比較用離型剤分散液 2 の製造]

製造例 17 において、グラフト重合体 (C 1) を比較用グラフト重合体 (C ' 2) に変更した以外は製造例 17 と同様に、[比較用離型剤分散液 2] を得た。

【 0 2 0 1 】

< 比較製造例 7 > [比較用離型剤分散液 3 の製造]

製造例 17 において、離型剤 (A 1) を離型剤 (A ' 1) に変更した以外は製造例 17 と同様に、[比較用離型剤分散液 3] を得た。

【 0 2 0 2 】

< 比較製造例 8 > [比較用離型剤分散液 4 の製造]

製造例 17 において、離型剤 (A 1) を離型剤 (A ' 2) {ポリワックス 5 0 0、東洋アドレ (株) 製 } に変更した以外は製造例 17 と同様に、[比較用離型剤分散液 4] を得た。

【 0 2 0 3 】

< 比較製造例 9 > [比較用離型剤分散液 5 の製造]

製造例 17 において、グラフト重合体 (C 1) を比較用グラフト重合体 (C ' 3) に変更した以外は製造例 17 と同様に、[比較用離型剤分散液 5] を得た。

【 0 2 0 4 】

< 比較製造例 1 0 > [比較用離型剤分散液 6 の製造]

製造例 17 において、グラフト重合体 (C 1) を比較用グラフト重合体 (C ' 4) に変更した以外は製造例 17 と同様に、[比較用離型剤分散液 6] を得た。

【 0 2 0 5 】

< 製造例 3 5 > [着色剤分散液 1 の製造]

ピーカーに、銅フタロシアニン 2 0 部と着色剤分散剤「ソルスパーズ 2 8 0 0 0」[ア

10

20

30

40

50

ビシア（株）製〕４部及び酢酸エチル７６部を入れ、撹拌して均一分散させた後、ビーズミルによって銅フタロシアニンを微分散して、〔着色剤分散液１〕を得た。〔着色剤分散液１〕の「ＬＡ－９２０」で測定した体積平均粒径は０．３μｍであった。

【０２０６】

<製造例３６>〔微粒子分散液１の製造〕

撹拌機及び温度計を備えた反応容器に、水６８３部、メタクリル酸ＥＯ付加物硫酸エステルナトリウム塩「エレミノールＲＳ－３０」〔三洋化成工業（株）製〕１１部、スチレン１３９部、メタクリル酸１３８部、アクリル酸ブチル１８４部及び過硫酸アンモニウム１部を投入し、４００回転／分で１５分間撹拌したところ、白色の乳濁液が得られた。次いで、７５℃まで昇温し同温度で５時間反応させた。更に、１％過硫酸アンモニウム水溶液３０部を加え、７５℃で５時間熟成してビニル樹脂（スチレン－メタクリル酸－メタクリル酸ブチル－メタクリル酸ＥＯ付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液１〕を得た。〔微粒子分散液１〕の「ＬＡ－９２０」で測定した体積平均粒径は、０．１５μｍであった。

10

【０２０７】

<製造例３７>〔水相の製造〕

撹拌機を備えた容器に、水９５５部、製造例３６で得られた〔微粒子分散液１〕１５部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム水溶液「エレミノールＭＯＮ７」〔三洋化成工業（株）製〕３０部を投入後撹拌して、乳白色の液体〔水相１〕を得た。

20

【０２０８】

<製造例３８>〔硬化剤１の作製〕

撹拌機及び温度計を備えた反応容器に、エチレンジアミン５０部及びＭＩＢＫ５０部を投入し、５０℃で５時間反応させ、得られたケチミン化合物を〔硬化剤１〕とした。

【０２０９】

<実施例１>〔樹脂粒子（Ｄ１）の製造〕

ビーカーに、〔結着樹脂Ｂ１溶液〕６０部、〔離型剤分散液１〕２７部及び〔着色剤分散液１〕１０部を入れ、５０℃でＴＫオートホモミキサーを用いて８，０００ｒｐｍで撹拌し、均一に溶解、分散させて〔樹脂溶液〇１〕を得た。

ビーカーに、イオン交換水９７部、〔水相１〕１０．５部、カルボキシメチルセルロースナトリウム１部及びドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの４８．５％水溶液「エレミノールＭＯＮ－７」〔三洋化成工業（株）製〕１０部を入れ、均一に溶解した。次いで、２５℃でＴＫオートホモミキサーを用いて１０，０００ｒｐｍで撹拌しながら、〔樹脂溶液〇１〕７５部を投入し２分間撹拌した。次いでこの混合液を撹拌機及び温度調節機能を備えた反応容器に移し、３５℃に昇温して濃度が０．５％以下となるまで酢酸エチルを留去し、樹脂粒子の水性樹脂分散体（Ｙ－１）を得た。樹脂粒子を濾別し、４０℃×１８時間乾燥を行い、体積平均粒径が５．７μｍの樹脂粒子（Ｄ１）を得た。

30

【０２１０】

<実施例２>〔樹脂粒子（Ｄ２）の製造〕

実施例１において、〔離型剤分散液１〕を〔離型剤分散液２〕に変更した以外は実施例１と同様にして、体積平均粒径が５．６μｍの樹脂粒子（Ｄ２）を得た。

40

【０２１１】

<実施例３>〔樹脂粒子（Ｄ３）の製造〕

実施例１において、〔離型剤分散液１〕を〔離型剤分散液３〕に変更した以外は実施例１と同様にして、体積平均粒径が５．７μｍの樹脂粒子（Ｄ３）を得た。

【０２１２】

<実施例４>〔樹脂粒子（Ｄ４）の製造〕

実施例１において、〔離型剤分散液１〕を〔離型剤分散液４〕に変更した以外は実施例１と同様にして、体積平均粒径が５．７μｍの樹脂粒子（Ｄ４）を得た。

【０２１３】

<実施例５>〔樹脂粒子（Ｄ５）の製造〕

50

実施例 1 において、[離型剤分散液 1] を [離型剤分散液 5] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 7 μm の樹脂粒子 (D 5) を得た。

【 0 2 1 4 】

< 実施例 6 > [樹脂粒子 (D 6) の製造]

実施例 1 において、[離型剤分散液 1] を [離型剤分散液 6] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 8 μm の樹脂粒子 (D 6) を得た。

【 0 2 1 5 】

< 実施例 7 > [樹脂粒子 (D 7) の製造]

実施例 1 において、[離型剤分散液 1] を [離型剤分散液 7] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 6 μm の樹脂粒子 (D 7) を得た。

10

【 0 2 1 6 】

< 実施例 8 > [樹脂粒子 (D 8) の製造]

実施例 1 において、[離型剤分散液 1] を [離型剤分散液 8] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 8 μm の樹脂粒子 (D 8) を得た。

【 0 2 1 7 】

< 実施例 9 > [樹脂粒子 (D 9) の製造]

実施例 1 において、[離型剤分散液 1] を [離型剤分散液 9] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 9 μm の樹脂粒子 (D 9) を得た。

【 0 2 1 8 】

< 実施例 10 > [樹脂粒子 (D 10) の製造]

20

実施例 1 において、[離型剤分散液 1] を [離型剤分散液 10] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 6 μm の樹脂粒子 (D 10) を得た。

【 0 2 1 9 】

< 実施例 11 > [樹脂粒子 (D 11) の製造]

実施例 1 において、[離型剤分散液 1] を [離型剤分散液 11] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 7 μm の樹脂粒子 (D 11) を得た。

【 0 2 2 0 】

< 実施例 12 > [樹脂粒子 (D 12) の製造]

実施例 1 において、[離型剤分散液 1] を [離型剤分散液 12] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 7 μm の樹脂粒子 (D 12) を得た。

30

【 0 2 2 1 】

< 実施例 13 > [樹脂粒子 (D 13) の製造]

実施例 1 において、[離型剤分散液 1] を [離型剤分散液 13] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 8 μm の樹脂粒子 (D 13) を得た。

【 0 2 2 2 】

< 実施例 14 > [樹脂粒子 (D 14) の製造]

実施例 1 において、[離型剤分散液 1] を [離型剤分散液 14] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 6 μm の樹脂粒子 (D 14) を得た。

【 0 2 2 3 】

< 実施例 15 > [樹脂粒子 (D 15) の製造]

実施例 1 において、[離型剤分散液 1] を [離型剤分散液 15] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 8 μm の樹脂粒子 (D 15) を得た。

40

【 0 2 2 4 】

< 実施例 16 > [樹脂粒子 (D 16) の製造]

実施例 1 において、[離型剤分散液 1] を [離型剤分散液 16] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 7 μm の樹脂粒子 (D 16) を得た。

【 0 2 2 5 】

< 実施例 17 > [樹脂粒子 (D 17) の製造]

実施例 1 において、[離型剤分散液 1] を [離型剤分散液 17] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 6 μm の樹脂粒子 (D 17) を得た。

50

【 0 2 2 6 】

< 実施例 1 8 > [樹脂粒子 (D 1 8) の製造]

実施例 1 において、[離型剤分散液 1] を [離型剤分散液 1 8] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 6 μ m の樹脂粒子 (D 1 8) を得た。

【 0 2 2 7 】

< 実施例 1 9 > [樹脂粒子 (D 1 9) の製造]

実施例 1 において、[結着樹脂 B 1 溶液] を [結着樹脂 B 2 溶液] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 6 μ m の樹脂粒子 (D 1 9) を得た。

【 0 2 2 8 】

< 実施例 2 0 > [樹脂粒子 (D 2 0) の製造]

実施例 1 において、[結着樹脂 B 1 溶液] を [結着樹脂 B 3 溶液] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 6 μ m の樹脂粒子 (D 2 0) を得た。

【 0 2 2 9 】

< 実施例 2 1 > [樹脂粒子 (D 2 1) の製造]

実施例 1 において、結着樹脂 (B 1) 溶液 6 0 部を、結着樹脂 (B 4) 溶液 5 0 部、結着樹脂前駆体 (b 0) 溶液 1 0 部及び硬化剤 (1) 0 . 2 部に変更する以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 6 . 1 μ m の樹脂粒子 (D 2 1) を得た。

【 0 2 3 0 】

< 実施例 2 2 > [樹脂粒子 (D 2 2) の製造]

実施例 1 において、結着樹脂 (B 1) 溶液 6 0 部を、結着樹脂 (B 4) 溶液 2 5 部、結着樹脂前駆体 (b 0) 溶液 5 部、硬化剤 (1) 0 . 1 部、結晶性重縮合ポリエステル樹脂 (b 1) 1 5 部及び酢酸エチル 1 5 部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 9 μ m の樹脂粒子 (D 2 2) を得た。

【 0 2 3 1 】

< 実施例 2 3 > [樹脂粒子 (D 2 3) の製造]

実施例 1 において、結着樹脂 (B 1) 溶液 6 0 部を、結着樹脂 (B 4) 溶液 1 3 部、結着樹脂前駆体 (b 0) 溶液 2 部、硬化剤 (1) 0 . 0 4 部、結晶性重縮合ポリエステル樹脂 (b 1) 2 2 部及び酢酸エチル 2 2 部に変更する以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 8 μ m の樹脂粒子 (D 2 3) を得た。

【 0 2 3 2 】

< 比較例 1 > [樹脂粒子 (D ' 1) の製造]

実施例 1 において、[離型剤分散液 1] を [比較用離型剤分散液 1] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 8 μ m の樹脂粒子 (D ' 1) を得た。

【 0 2 3 3 】

< 比較例 2 > [樹脂粒子 (D ' 2) の製造]

実施例 1 において、[離型剤分散液 1] を [比較用離型剤分散液 2] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 9 μ m の樹脂粒子 (D ' 2) を得た。

【 0 2 3 4 】

< 比較例 3 > [樹脂粒子 (D ' 3) の製造]

実施例 1 において、[離型剤分散液 1] を [比較用離型剤分散液 3] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 8 μ m の樹脂粒子 (D ' 3) を得た。

【 0 2 3 5 】

< 比較例 4 > [樹脂粒子 (D ' 4) の製造]

実施例 1 において、[離型剤分散液 1] を [比較用離型剤分散液 4] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 6 μ m の樹脂粒子 (D ' 4) を得た。

【 0 2 3 6 】

< 比較例 5 > [樹脂粒子 (D ' 5) の製造]

実施例 1 において、[離型剤分散液 1] を [比較用離型剤分散液 5] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が 5 . 8 μ m の樹脂粒子 (D ' 5) を得た。

【 0 2 3 7 】

10

20

30

40

50

< 比較例 6 > [樹脂粒子 (D ' 6) の製造]

実施例 1 において、[離型剤分散液 1] を [比較用離型剤分散液 6] に変更した以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径が $5.8 \mu\text{m}$ の樹脂粒子 (D ' 6) を得た。

【 0 2 3 8 】

実施例 1 ~ 2 3 で得られた樹脂粒子 (D 1) ~ (D 2 3) と、比較例 1 ~ 6 で得られた (D ' 1) ~ (D ' 6) について、定着性及び耐汚染性を以下の方法で測定した。結果を表 1、2 に示す。

また、樹脂粒子 (D 1) ~ (D 2 3)、(D ' 1) ~ (D ' 6) の物性値と、それらを構成する離型剤 (A)、結着樹脂 (B) 及びグラフト重合体 (C) の物性値、離型剤分散液作成時の晶析工程後及び分散工程後の体積平均粒径と分散工程時間を表 1、2 に示す。

10

【 0 2 3 9 】

< 定着性 >

樹脂粒子を紙面上に $0.6 \text{ mg} / \text{cm}^2$ となるよう均一に載せる [このとき粉体を紙面に載せる方法は、熱定着機を外したプリンターを用いる (上記の重量密度で粉体を均一に載せることができるのであれば他の方法を用いてもよい)]。この紙を加圧ローラーに定着速度 (加熱ローラ周速) $213 \text{ mm} / \text{秒}$ 、定着圧力 (加圧ローラ圧) $5 \text{ kg} / \text{cm}^2$ の条件で通した時の MFT (最低定着温度)、ホットオフセット発生温度及び定着画像に光沢が発現した温度 (GLOSS) を目視評価で測定した。MFT 及び GLOSS が低いほど、定着性が良好であることを示す。ホットオフセット発生温度が高いほど、定着性が良好であることを示す。

20

【 0 2 4 0 】

< 耐汚染性 >

樹脂粒子 (D) 1 . 5 部とフェライトキャリア「F - 1 5 0」(パウダーテック社製) 1 3 . 5 部とを均一に混合し、ターブラシェーカミキサー (ウイリー・ア・バショッフエン社製) にセットし、回転数 90 rpm で 5 時間攪拌した。攪拌後の混合粉体 5 部を目開き $20 \mu\text{m}$ ステンレス金網上にのせ、下から掃除機で吸引してフェライトキャリアから樹脂粒子 (D) を除去した。次いで、フェライトキャリアにクロロホルム 5 0 部を加え 1 0 分間攪拌し、更に 1 0 分間静置した後の上澄み液の吸光度を測定し、耐汚染性を以下の評価基準で評価した。

[評価基準]

30

- ：透過率が 9 5 % 以上
- ：透過率が 9 0 % 以上 9 4 % 以下
- ：透過率が 8 0 % 以上 8 9 % 以下
- ×：透過率が 7 0 % 以上 7 9 % 以下
- ××：透過率が 6 9 % 以下

【 0 2 4 1 】

【表 1】

実施例														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
離型剤 (A)	離型剤の記号													
	SP値													
	DSCの最大ピーク温度 (°C)													
	100°C動粘度 (cSt)													
	5%熱減量温度 (°C)													
結着樹脂 (B)	樹脂の記号													
	軟化点 (°C)													
	軟化点／(Ta)													
	樹脂の記号													
	ポリオレフィン樹脂 (a)のSP値													
グラフト重合体 (C)	ポリオレフィン樹脂 (a)のDSCの最大ピーク温度 (°C)													
	ビニル系共重合体 (b)のSP値													
	Tg (°C)													
	Mn													
	Mw													
離型剤 (A)とポリオレフィン樹脂 (a)のSP値の差	離型剤 (A)とポリオレフィン樹脂 (a)のDSCの最大ピーク温度の差 (°C)													
	樹脂粒子の記号													
	体積平均粒径 (μm)													
	105°C損失弾性率 G' (Pa・s)													
	150°C貯蔵弾性率 G' (Pa・s)													
樹脂粒子 (D)	MFT (°C)													
	晶析工程後の離型剤の体積平均粒径 (μm)													
	分散工程後の離型剤の体積平均粒径 (μm)													
	離型剤の分散工程時間 (min)													
	ホットオフセット発生温度 (°C)													
生産性	GLOSS (°C)													
	◎													
	◎													
	◎													
	◎													
定着性	◎													
	◎													
	◎													
	◎													
	◎													

【表 2】

実施例															比較例					
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	1	2	3	4	5	6					
離型剤(A)	離型剤の記号																			
	SP値																			
	DSCの最大ピーク温度(℃)																			
	100℃動粘度(cSt)																			
	5%熱減量温度(℃)																			
結着樹脂(B)	樹脂の記号																			
	軟化点(℃)																			
	軟化点／(Ta)																			
	樹脂の記号																			
	ポリオレフィン樹脂(a)のSP値																			
グラフト重合体(C)	ポリオレフィン樹脂(a)のDSCの最大ピーク温度(℃)																			
	ビニル系共重合体(b)のSP値																			
	Tg(℃)																			
	Mn																			
	Mw																			
離型剤(A)とポリオレフィン樹脂(a)のSP値の差																				
離型剤(A)とポリオレフィン樹脂(a)のDSCの最大ピーク温度の差(℃)																				
樹脂粒子(D)	樹脂粒子の記号																			
	体積平均粒径(μm)																			
	105℃損失弾性率G ^{''} (Pa・s)																			
	150℃貯蔵弾性率G ['] (Pa・s)																			
	MFT(℃)																			
生産性	晶析工程後の離型剤の体積平均粒径(μm)																			
	分散工程後の離型剤の体積平均粒径(μm)																			
	離型剤の分散工程時間(min)																			
定着性	ホットオフセット発生温度(℃)																			
	GLOSS(℃)																			
耐汚染性																				

【産業上の利用可能性】

【 0 2 4 3 】

本発明の樹脂粒子は、定着性及び耐汚染性に優れるため、電子写真、静電記録及び静電印刷等に用いられるトナー、粉体塗料、液晶ディスプレイ等の電子部品製造用スプレー、電子測定機器の標準粒子、ホットメルト接着剤、スラッシュ成形用樹脂並びにその他成形材料等として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 有吉 知幸

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) 2H005 AA06 AB03 CA07 CA08 CA13 CA14 CA15 CA18 DA06 EA03
EA07 EA10